

# О проявлении сегнетоэлектрического фазового перехода в сверхтонких пленках поливинилиденфторида

© А.Р. Гейвандов, С.Г. Юдин, В.М. Фридкин, С. Дюшарм\*

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук,  
119333 Москва, Россия

\* Университет Небраска, штат Линкольн, США

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

(Поступила в Редакцию 5 октября 2004 г.)

Методом линейной и нелинейной диэлектрической спектроскопии исследованы температурные зависимости диэлектрических свойств сверхтонких пленок поливинилиденфторида, полученных методом Ленгмюра–Блоджетт. Показано, что в сверхтонких ленгмюровских пленках поливинилиденфторида проявляется сегнетоэлектрический фазовый переход первого рода, который можно связать с взаимодействием между спонтанной поляризацией и поверхностями, ограничивающими пленку. По мере увеличения толщины пленки влияние поверхностей уменьшается, сегнетоэлектрический фазовый переход сдвигается в высокотемпературную область и перестает наблюдаться, когда температурная область перехода оказывается выше температуры плавления.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 03-02-17288, 04-02-16466), Международной ассоциацией европейских сообществ (Internation Association, грант N 03-51-39-67); программой ОФН РАН „Новые материалы и структуры“.

## 1. Введение

На основании многочисленных экспериментальных данных считалось, что исследование сегнетоэлектрического фазового перехода в поливинилиденфториде (ПВДФ) невозможно, так как в объемных образцах (пленках с толщиной более 100 nm) до гипотетического перехода в сегнетоэлектрическую фазу имеет место плавление [1–3]. В работе [4] было показано, что при переходе к сверхтонким пленкам Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) [5] на основе сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом (ВДФ/ТрФЭ) состава 70/30 толщиной менее 5 nm область сегнетоэлектрического фазового перехода смещается в сторону более низких температур. Известно [3,4], что пленки „чистого“ ПВДФ обладают меньшей спонтанной поляризацией по сравнению с сополимерами (такими, например, как ВДФ/ТрФЭ). Это объясняется низкой кристалличностью пленок ПВДФ (содержание сегнетоэлектрической  $\beta$ -фазы приблизительно равно 50%). Мы полагаем, что с уменьшением толщины пленок ПВДФ увеличивается влияние граничных поверхностей на свойства образца. Дело в том, что приповерхностные слои сегнетоэлектрика ведут себя иначе, чем материал в объеме. Поскольку в тонких пленках приграничные слои вносят больший вклад в исследуемые характеристики образца, чем в толстых пленках, свойства образца в целом изменяются. Таким образом, именно в тонких пленках открывается возможность исследования сегнетоэлектрического фазового перехода в пленках, приготовленных из чистого ПВДФ. Отметим, что до сих пор сегнетоэлектрический фазовый переход наблюдался лишь в сополимерах (таких, например, как ВДФ/ТрФЭ) различных составов (от 37/63 до 73/27) [2–4].

В настоящей работе методами линейной и нелинейной диэлектрической спектроскопии (НДС) исследованы температурные зависимости диэлектрических свойств сегнетоэлектрических пленок ПВДФ, приготовленных методом ЛБ.

## 2. Получение образцов и эксперимент

Молекула ПВДФ состоит из мономерных звеньев ( $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ ). При этом общая молекулярная масса полимерной цепи приблизительно равна  $10^5$ . Для получения пленок ЛБ из ПВДФ была использована установка, описанная в [6]. Предварительно готовился раствор с концентрацией 0.01–0.02 wt.% ПВДФ в ацетоне. Монослой ПВДФ переносился с поверхности воды методом Ленгмюра–Шеффера [5] (горизонтальный лифт) на стеклянные подложки с напыленными в вакууме алюминиевыми электродами шириной 1 mm. Пленки ПВДФ наносились при поверхностном давлении  $\pi = 1.5-3 \text{ mN/m}$  и температуре 17–19°C. Количество переносов слоев (от 5 до 36) варьировалось в зависимости от требуемой толщины пленок. Толщина одного монослоя, которую можно оценить исходя из размеров молекулы ПВДФ, равна 0.5 nm [4]. Однако известно, что в процессе переноса на поверхности подложки оказывается пленка большей толщины. Так, измерение емкости показывает, что толщина одного переносимого слоя превышает расчетную в 2–3 раза [7]. После нанесения слоев напылялся верхний алюминиевый электрод так, чтобы площадь перекрытия электродов была  $1 \pm 0.0025 \text{ mm}^2$ .

Измерение электрических свойств ЛБ-пленок ПВДФ осуществлялось на автоматизированной установке. Для генерации и детектирования электрических сигналов

была использована звуковая карта компьютера. При этом измерительная система представляла собой набор виртуальных приборов (генератор, синхронный детектор, цифровой осциллограф и др.), реализованных в компьютерной программе PhysLab [6]. В установке имелся термостат, в котором температура регулировалась с помощью элемента Пельтье и измерялась платиновым термосопротивлением. Изменение температуры образца осуществлялось в интервале от 30 до 185°C.

Для исследования диэлектрических свойств пленок ЛБ из ПВДФ в работе был использован метод НДС, принципы которого подробно изложены в [8,9].

Метод НДС основан на фазочувствительных измерениях первой и высших гармоник тока, протекающего через образец, когда на него подается гармоническое напряжение. Поэтому для измерения тока применена схема синхронного детектирования [8]. При этом образец, который в общем случае можно представить в виде параллельно соединенных емкости и сопротивления, подключается последовательно с нагрузочным сопротивлением, с которого детектор регистрирует напряжение, пропорциональное току. Опорный сигнал для синхронного детектирования подается со второго канала генератора.

При приложении к образцу синусоидального напряжения  $U(t) = U_0 \sin(\omega t)$  суммарный ток в измерительной электрической цепи определяется соотношением

$$I = \frac{U_0 \sin \omega t}{R} + \omega U_0 C_0 \cos(\omega t) + \omega U_0^2 \sin(2\omega t) \frac{dC}{dU}, \quad (1)$$

где  $\omega = 2\pi f$  — круговая частота,  $U_0$  — амплитуда напряжения  $U$ , прикладываемого к образцу,  $t$  — время,  $f$  — частота синусоидального напряжения. Первое слагаемое обратно пропорционально омическому сопротивлению образца  $R$ . Второе слагаемое пропорционально емкости образца  $C$ :  $C_0 = C(U = 0)$ . Эти составляющие легко разделяются синхронным детектированием, так как имеют взаимный фазовый сдвиг, равный 90°. Третье слагаемое отражает нелинейный вклад, который связан с сегнетоэлектрическими свойствами исследуемого объекта.

При изучении сегнетоэлектричества удобно ввести величины, определяемые через отношения Фурье-компонент [8], измеряемых синхронным детектором. В том случае, когда четвертая и пятая гармоники тока пренебрежимо малы (на уровне шума), интермодуляционные вклады в первые три гармоники незначительны и можно записать

$$A_2 = \frac{-\sqrt{2}\Phi_{2x}}{2\left(\sqrt{2}\Phi_{1y} - \omega\varepsilon_0 \frac{U_0 S}{d}\right)^3} \frac{U_0}{d} (\omega S)^2, \quad (2)$$

$$A_3 = \frac{\sqrt{2}\Phi_{3y}}{3\left(\sqrt{2}\Phi_{1y} - \omega\varepsilon_0 \frac{U_0 S}{d}\right)^4} \frac{U_0}{d} (\omega S)^3, \quad (3)$$

$$A_4 = \frac{\sqrt{2}\Phi_{4x}}{15\left(\sqrt{2}\Phi_{1y} - \omega\varepsilon_0 \frac{U_0 S}{d}\right)^5} \frac{U_0}{d} (\omega S)^4, \quad (4)$$

$$A_5 = \frac{-2\sqrt{2}\Phi_{5y}}{5\left(\sqrt{2}\Phi_{1y} - \omega\varepsilon_0 \frac{U_0 S}{d}\right)^6} \frac{U_0}{d} (\omega S)^5, \quad (5)$$

где  $S$  — площадь пересечения электродов,  $d$  — толщина пленки,  $\varepsilon_0 \cong 8.85 \cdot 10^{-12}$  F/m,  $\Phi_{1y}$ ,  $\Phi_{2x}$ ,  $\Phi_{3y}$ ,  $\Phi_{4x}$ ,  $\Phi_{5y}$  — эффективные значения  $x$ - и  $y$ -Фурье-компонент, регистрируемых синхронным детектором, от первой до пятой гармоники. Напомним, что  $x$ -компоненте соответствует сигнал, синфазный опорному сигналу (который пропорционален  $\sin(k\omega t)$ , где  $k$  — номер гармоники), в то время как  $y$ -компонента пропорциональна  $\cos(k\omega t)$ , т.е. имеет фазовый сдвиг по отношению к опорному сигналу, равный 90°. Величины  $A_k$  ( $k = 2, 3, 4, 5$ ) получены в приближении бесконечного сопротивления образцов.

Удобство измеряемых величин становится очевидным, когда проясняется их взаимосвязь с коэффициентами Ландау–Гинзбурга в уравнении свободной энергии сегнетоэлектрика [10]

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

$$\alpha = \alpha_0(T - T_0),$$

где  $\alpha_0$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  — температурно-независимые коэффициенты,  $T_0$  — температура Кюри,  $E$  — амплитуда напряженности электрического поля,  $P$  — поляризация. Как было показано в [8], для однородно поляризованного сегнетоэлектрика величины (2)–(5) могут быть выражены следующим образом:

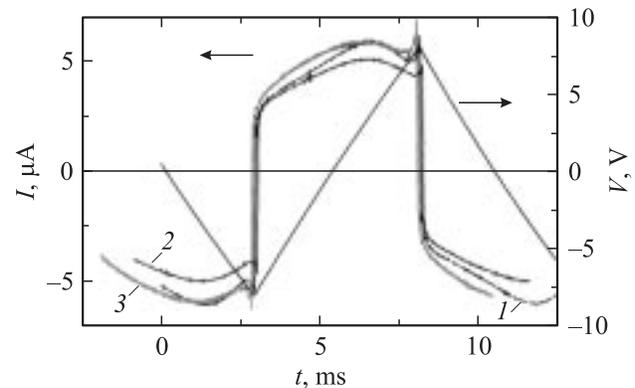
$$A_2 = P_s(3\beta + 10\gamma P_s^2), \quad (7)$$

$$A_3 = \beta + 10\gamma P_s^2, \quad (8)$$

$$A_4 = \gamma P_s, \quad (9)$$

$$A_5 = \gamma, \quad (10)$$

где  $P_s$  — спонтанная поляризация.



**Рис. 1.** Осциллограммы тока (слева) для различных температур при приложении к образцу напряжения треугольной формы с амплитудой  $U_0 = 14$  V и частотой  $f = 96$  Hz.  $T = 35$  (1), 57 (2) и 88°C (3).

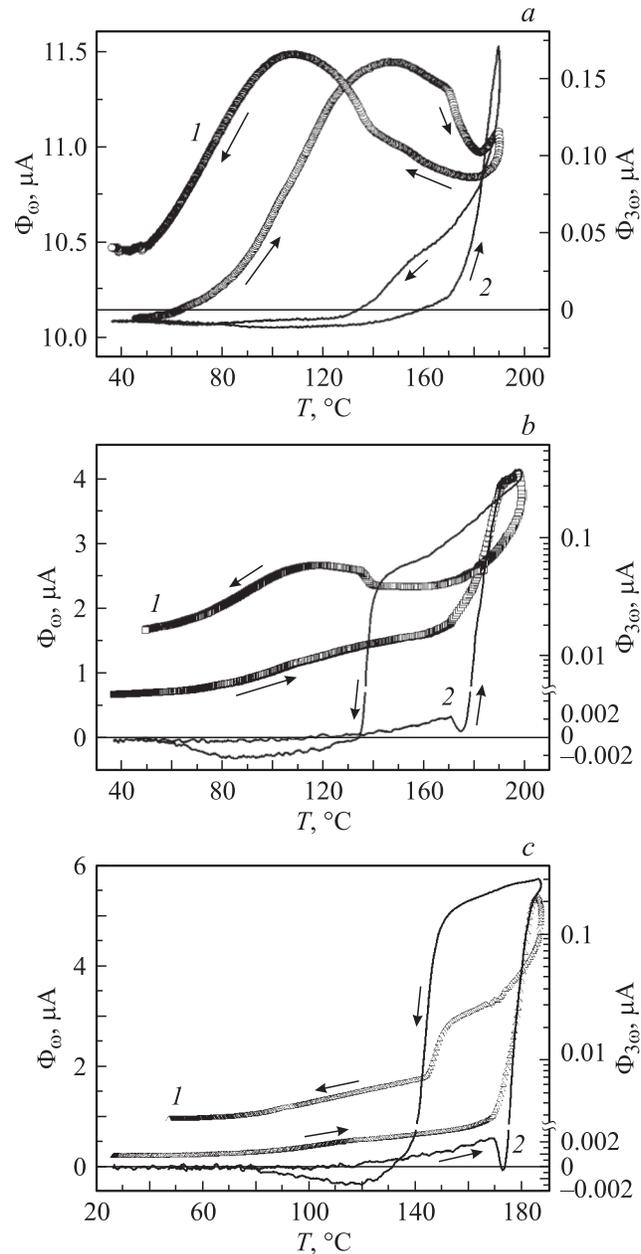
Нетрудно увидеть, что величина  $A_3$  связана с коэффициентом  $\beta$ , который совместно с коэффициентом  $\gamma$  определяет род фазового перехода. Известно, что при  $\beta > 0$  и  $\gamma \geq 0$  формула (6) описывает фазовый переход второго рода, а при  $\beta < 0$  и  $\gamma > 0$  — первого рода. Таким образом, в случае фазового перехода первого рода существует температура, при которой  $A_3$  может принимать нулевое значение, а также менять знак.

Помимо метода НДС для подтверждения переключения поляризации в пленках был использован классический метод Мерца [11], когда к образцу прикладывается переменное напряжение треугольной формы, а отклик тока измеряется как напряжение на нагрузочном сопротивлении, подключенном последовательно с образцом. При этом на фоне емкостного и резистивного токовых вкладов ток отклика содержит характерные нелинейные вклады, связанные с переключением спонтанной поляризации (рис. 1).

### 3. Обсуждение результатов

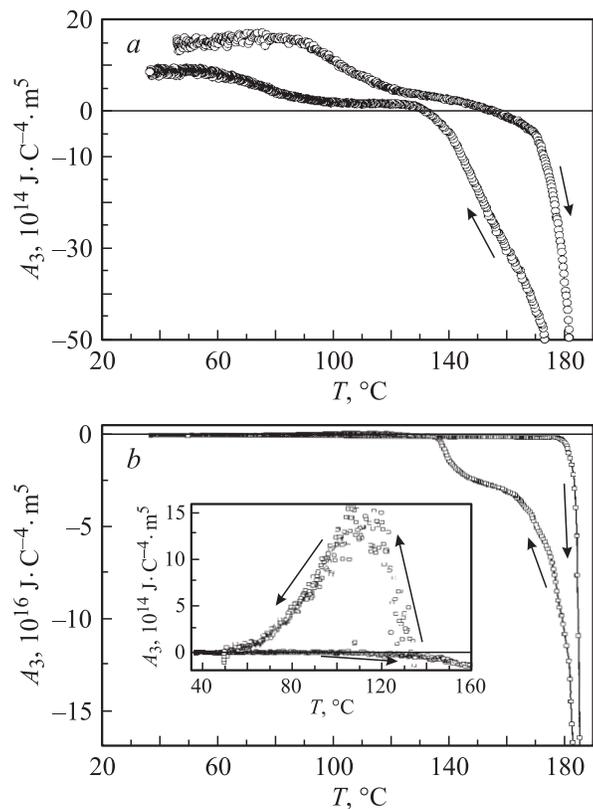
Полученные ЛБ-пленки ПВДФ обладают сегнетоэлектрическими свойствами. Это подтверждается наблюдением характерных токовых откликов, полученных с помощью метода Мерца [11] (рис. 1).

На рис. 2 показаны зависимости первой и третьей гармоник тока от температуры. Наличие температурного гистерезиса диэлектрической проницаемости в 5-слойной ЛБ-пленке ПВДФ (кривая 1 на рис. 2, *a*) указывает на фазовый переход первого рода, подобный переходу, наблюдавшемуся в пленках ЛБ из сополимера ВДФ/ТрФЭ 70/30 [12]. Однако в то время как амплитуда первой гармоники тока в пленках сополимера ВДФ/ТрФЭ 70/30 изменялась в 1.5–2 раза в процессе нагрева и охлаждения, в 5-слойной пленке чистого ПВДФ изменение не превышает 10%. С увеличением толщины ЛБ-пленки ПВДФ до 10 слоев (кривая 1 на рис. 2, *b*) температурный гистерезис становится менее выраженным, а максимумы смещаются в сторону более высоких температур. Например, максимум при 147°C (рис. 2, *a*, нагрев) сдвигается к 160°C (рис. 2, *b*, нагрев), а максимум при 108°C (рис. 2, *a*, охлаждение) сдвигается к 119°C (рис. 2, *b*, охлаждение). Дальнейший рост толщины ЛБ-пленки ПВДФ до 36 слоев сопровождается смещением сегнетоэлектрического фазового перехода в высокотемпературную область, так что он фактически попадает в область плавления и становится виртуальным. Эти экспериментальные данные мы объясняем тем, что с уменьшением толщины пленки вклад в свободную энергию, вызванный поверхностным взаимодействием, становится более существенным на фоне вклада от объемной части образца. Сдвиг фазового перехода в область более низких температур происходит за счет взаимодействия поляризации с поверхностью. Поскольку поверхностное взаимодействие локализовано, можно говорить о „поверхностно-индуцированном“ фазовом пере-



**Рис. 2.** Температурные зависимости на первой (1) и третьей (2) гармониках тока для пленок ПВДФ толщиной 5 (*a*), 10 (*b*) и 36 слоев (*c*).  $U = 0.5$  В,  $f = 1$  кГц. Стрелки соответствуют нагреву и охлаждению образца. Правая шкала на частях *b* и *c* разделена на линейную (вблизи нуля) и логарифмическую.

ходе, относящемся к тонким приповерхностным слоям. Таким образом, в сверхтонких пленках чистого ПВДФ проявляется суперпозиция двух сегнетоэлектрических фазовых переходов: поверхностно-индуцированного и объемного. Для поверхностно-индуцированного фазового перехода характерна температура Кюри, лежащая ниже температуры плавления ( $T_m \approx 168$ – $170^{\circ}\text{C}$ ), в то время как в объемных образцах сегнетоэлектрический фазовый переход не может наблюдаться, так как он ожи-



**Рис. 3.** Температурные зависимости коэффициента  $A_3$  для пленок ПВДФ толщиной 5 (*a*) и 10 слоев (*b*).  $U = 0.5$  В,  $f = 1$  kHz. Стрелки соответствуют нагреву и охлаждению образца. На вставке увеличен масштаб коэффициента  $A_3$ .

дается в области температур, где происходит плавление, что и отмечалось в ряде работ [1,3].

Существование фазового перехода первого рода подтверждается и выраженной сменой знака токового отклика на третьей гармонике (кривая 2 на рис. 2, *a*) при температурах  $156^\circ\text{C}$  (нагрев) и  $132^\circ\text{C}$  (охлаждение), так как, согласно (3) и (8), смена знака возможна только при  $\beta < 0$ . Однако уже в 10- и 36-слойных пленках ЛБ трудно судить о смене знака третьей гармоники (рис. 2, *b,c*) в ходе нагрева. При температурах ниже  $100^\circ\text{C}$  измеряемый сигнал очень слабый. Заметим, что правая шкала на рис. 2, *b,c* разделена на линейную (вблизи нулевого сигнала) и логарифмическую (область положительного отклика). Лишь охлаждение 10- и 36-слойных пленок позволяет зафиксировать выраженную смену знака в окрестности  $T = 132^\circ\text{C}$ . Таким образом, при измерении третьей гармоники токового отклика мы вновь наблюдаем описанное выше изменение баланса между поверхностно-индуцированным и объемным сегнетоэлектрическими фазовыми переходами с ростом толщины пленки.

На рис. 3, *a* и *b* соответственно представлены температурные зависимости величины  $A_3$  для 5- и 10-слойных пленок ПВДФ. Величина  $A_3$  выражается через первую и третью гармоники тока и является более наглядной

с точки зрения описания сегнетоэлектрических свойств однородного образца (см. (3) и (8)). Для 5-слойной пленки условие  $A_3 = 0$  реализуется при температуре  $156^\circ\text{C}$  (нагрев) и при  $132^\circ\text{C}$  (охлаждение). В параэлектрической фазе, где  $P_s = 0$ , величина  $A_3$ , согласно однородной модели (8), должна принимать отрицательное значение, не зависящее от температуры. Так, в пленках ЛБ сополимера ВДФ/ТрФЭ 70/30 выше температуры перехода  $T \cong 110^\circ\text{C}$  действительно наблюдалось [8], что величина  $A_3$  в параэлектрической фазе меньше нуля, а зависимость  $A_3(T)$  слабая (кривая параллельна оси абсцисс) и изменяет знак лишь при охлаждении до  $70^\circ\text{C}$ . В нашем случае для 5-слойной ЛБ-пленки ПВДФ (рис. 3, *a*) наблюдается слабая зависимость  $A_3(T)$  в температурных областях 120–150°C (при нагревании) и 130–90°C (при охлаждении). Несмотря на то что  $A_3 > 0$ , мы относим данные температурные области к параэлектрическому состоянию приповерхностных частей пленки (поверхностно-индуцированный сегнетоэлектрический фазовый переход). Тот факт, что в этих областях  $A_3 > 0$ , мы объясняем положительным фоном, создаваемым объемной частью пленки, находящейся в сегнетоэлектрическом состоянии. Именно из-за преобладающего фона от объемной части пленки анализ поверхностно-индуцированного сегнетоэлектрического фазового перехода становится затруднительным (рис. 3, *b*). Таким образом, лишь в 5-слойной ЛБ-пленке ПВДФ зависимость  $A_3(T)$  содержит особенности, характерные для поверхностно-индуцированного сегнетоэлектрического фазового перехода, которые не проявляются в более толстых пленках.

Экспериментальные данные можно качественно интерпретировать в рамках квазиоднородной модели с учетом неполярной части поверхностной энергии. В рамках подхода, изложенного в [9], неполярный вклад в поверхностную энергию записывается следующим образом:

$$W_2 = \frac{1}{2} W_{2m} (P_i n_{e,i})^2, \quad (11)$$

где  $W_{2m}$  — амплитуда поверхностной энергии,  $P_i$  — компоненты вектора спонтанной поляризации (индекс  $i$  соответствует пространственным направлениям  $x, y, z$ ),  $n_{e,i}$  — компоненты единичного вектора  $\mathbf{n}_e$ , ориентированного вдоль выделенного („легкого“) направления на поверхности. Понятие выделенного направления (легкой оси) вводится по аналогии с описанием поверхностного взаимодействия (сцепления) в теории жидких кристаллов [13]. Легкая ось соответствует экстремальным значениям поверхностного взаимодействия. Например, в частном случае изотропной поверхности подложки единственным выделенным направлением является нормаль к поверхности  $n_s$ , тогда  $\mathbf{n}_e \equiv \mathbf{n}_s$ . Известно, что вблизи поверхности всегда присутствует электрическое поле с пространственным распределением, зависящим от симметричных свойств этой поверхности. Квадратичная поверхностная энергия отражает неполярное взаимодействие этого поля с вектором поляризации.

Рассмотрим свободную энергию плоского однородного сегнетоэлектрического домена, когда вектор легкой оси  $\mathbf{n}_e$  направлен вдоль нормали к поверхности  $\mathbf{n}_s$ . Плотность свободной энергии однородного сегнетоэлектрика с учетом неполярного поверхностного взаимодействия записывается следующим образом:

$$F = \frac{1}{2} \alpha P_z^2 + \frac{1}{4} \beta P_z^4 + \frac{1}{6} \gamma P_z^6 - E_z P_z - [W_{2m,s1} P_z^2 \delta(0) + W_{2m,s2} P_z^2 \delta(z-d)], \quad (12)$$

где  $P_z$  и  $E_z$  —  $z$ -компоненты вектора спонтанной поляризации и вектора электрического поля соответственно (ось  $z$  направлена вдоль нормали к поверхности),  $\delta(z)$  — дельта-функция, отражающая локализацию поверхностного взаимодействия,  $W_{2m,s1} P_z^2 \delta(0) + W_{2m,s2} P_z^2 \delta(z-d)$  — сумма квадратичных поверхностных энергий, локализованных в окрестности двух поверхностей, ограничивающих пленку толщиной  $d$ . Очевидно, что сумма квадратичных поверхностных энергий, описывающая неполярное взаимодействие между поверхностью и вектором поляризации  $P_z$ , модифицирует коэффициент  $\alpha$ . Знак перед этой суммой может быть как положительным, так и отрицательным в зависимости от того, какая (нормальная или планарная) ориентация вектора поляризации предпочтительна для конкретной поверхности. Нами выбран знак минус, чтобы при положительных значениях  $W_{2m}$  ориентация поляризации вдоль нормали к поверхности была более выгодной. Соответственно в зависимости от знака  $W_{2m}$  температура поверхностно-индуцированного фазового перехода может либо увеличиваться, либо уменьшаться. Измерение зависимости первого коэффициента Ландау  $\alpha$  от толщины пленки в более однородных пленках ЛБ из сополимера ВДФ/ТрФЭ 70/30 позволит оценить количественно квадратичное поверхностное взаимодействие.

Таким образом, в настоящей работе методом НДС впервые показано, что с уменьшением толщины пленки начинает наблюдаться сегнетоэлектрический фазовый переход, который отсутствует в объемных образцах. Для описания этого поверхностно-индуцированного фазового перехода предлагается качественная теоретическая модель, основанная на модели Ландау–Гинзбурга с учетом поверхностного взаимодействия.

Авторы благодарны С.П. Палто за помощь в работе и полезные дискуссии.

## Список литературы

- [1] The Applications of Ferroelectric Polymers / Ed. T.T. Wang, J.M. Herbert, A.M. Glass. Chapman and Hall, N.Y. (1988). 304 p.
- [2] K. Koga, H. Ohigashi. J. Appl. Phys. **59**, 2142 (1986).
- [3] T. Furukawa, M. Date, E. Fukada. Ferroelectrics **57**, 63 (1980).
- [4] A.V. Bune, V.M. Fridkin, S. Ducharme, L.M. Blinov, S.P. Palto, A.V. Sorokin, S.G. Yudin, A.T. Zlatkin. Nature **391**, 274 (1998).
- [5] J. Langmuir, V. Schaffer. J. Chem. Soc. **59**, 2400 (1937).
- [6] С.П. Палто. Автореф. докт. дис. Ин-т кристаллографии РАН, М. (1998). 52 с.
- [7] Л.М. Блинов, В.М. Фридкин, С.П. Палто, А.В. Буне, П.А. Даубен, С. Дюшарм. УФН **170**, 3, 247 (2000).
- [8] С.П. Палто, Г.Н. Андреев, Н.Н. Петухова, С.Г. Юдин, Л.М. Блинов. ЖЭТФ **117**, 5, 1003 (2000).
- [9] А.Р. Гейвандов, С.П. Палто, С.Г. Юдин, Л.М. Блинов. ЖЭТФ **126**, 1, 99 (2004).
- [10] В.Л. Гинзбург. ЖЭТФ **19**, 36 (1949).
- [11] W.J. Merz. J. Appl. Phys. **27**, 938 (1956).
- [12] С.П. Палто, А.М. Лотонов, К.А. Верховская, Г.Н. Андреев, Н.Д. Гаврилова. ЖЭТФ **117**, 2, 342 (2000).
- [13] R. Barberi, I. Dozov, M. Giocondo, M. Iovane, Ph. Martinot-Lagarde, D. Stoescu, S. Tonchev, L.V. Tsonev. Eur. Phys. J. B **6**, 83 (1998).