

# Фазовый переход в сегнетоэлектрических нанокристаллах сополимера поливинилиденфторида с трифторэтиленом

© К.А. Верховская, А.А. Плаксеев, Н.Д. Гаврилова\*, Р.В. Гайнутдинов, А.М. Лотонов\*, О.А. Лысова, 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

(Поступила в Редакцию 25 февраля 2009 г.)

Исследования диэлектрической дисперсии проведены для нанокристаллов сополимера поливинилиденфторида с трифторэтиленом состава 70/30. Обнаружено, что фазовый переход в сегнетоэлектрических нанокристаллах имеет место при  $T = 100^\circ\text{C}$ . Наблюдается широкий температурный гистерезис, что указывает на наличие фазового перехода первого рода.

Работа поддержана INTAS (грант N 1000008-8091) и РФФИ (№ 08-02-00600, 09-02-00096).

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

## 1. Введение

В 1995 г. была разработана методика получения сверхтонких пленок сегнетоэлектрического сополимера поливинилиденфторида с трифторэтиленом П(ВДФ/ТрФЭ) по технологии Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) [1]. Было показано, что сегнетоэлектричество существует в двух монослоях (МС) сополимера [2], а в дальнейшем сегнетоэлектрическое переключение наблюдалось в одном монослое [3]. Эти результаты показали, что в сегнетоэлектрическом сополимере П(ВДФ/ТрФЭ) критическая толщина отсутствует [4]. Первые нанокристаллы были получены с использованием ультратонких ЛБ-пленок (1–5 МС) путем их отжига на воздухе в параэлектрической фазе при температуре  $125^\circ\text{C}$  в течение 5 h [5,6]. Перекристаллизация при отжиге ЛБ-пленки сополимера приводила к росту нанокристаллов толщиной 10–20 nm и диаметром 100–200 nm [5–7]. Эти размеры зависят от состава сополимера и количества монослоев, а также от температуры отжига. Методом электронной дифракции были определены параметры решетки нанокристалла, которые соответствовали пространственной группе  $C_2^3$  моноклинной сингонии, не противоречившей существованию сегнетоэлектричества (ось 2 — особое полярное направление) [7]. Наличие сегнетоэлектрических свойств в нанокристаллах было подтверждено измерениями гистерезиса емкости  $C(V)$  в форме „бабочки“ [5] и изучением времен переключения нанокристаллов методом Мерца [8]. В последнее время исследования по переключению одного нанокристалла были выполнены с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) в пьезоэлектрическом режиме, был обнаружен доменный механизм переключения, ограниченный скоростью образования зародышей. При изучении кинетики переключения ультратонких ЛБ-пленок сополимера с помощью АСМ также были обнаружены доменный характер переключе-

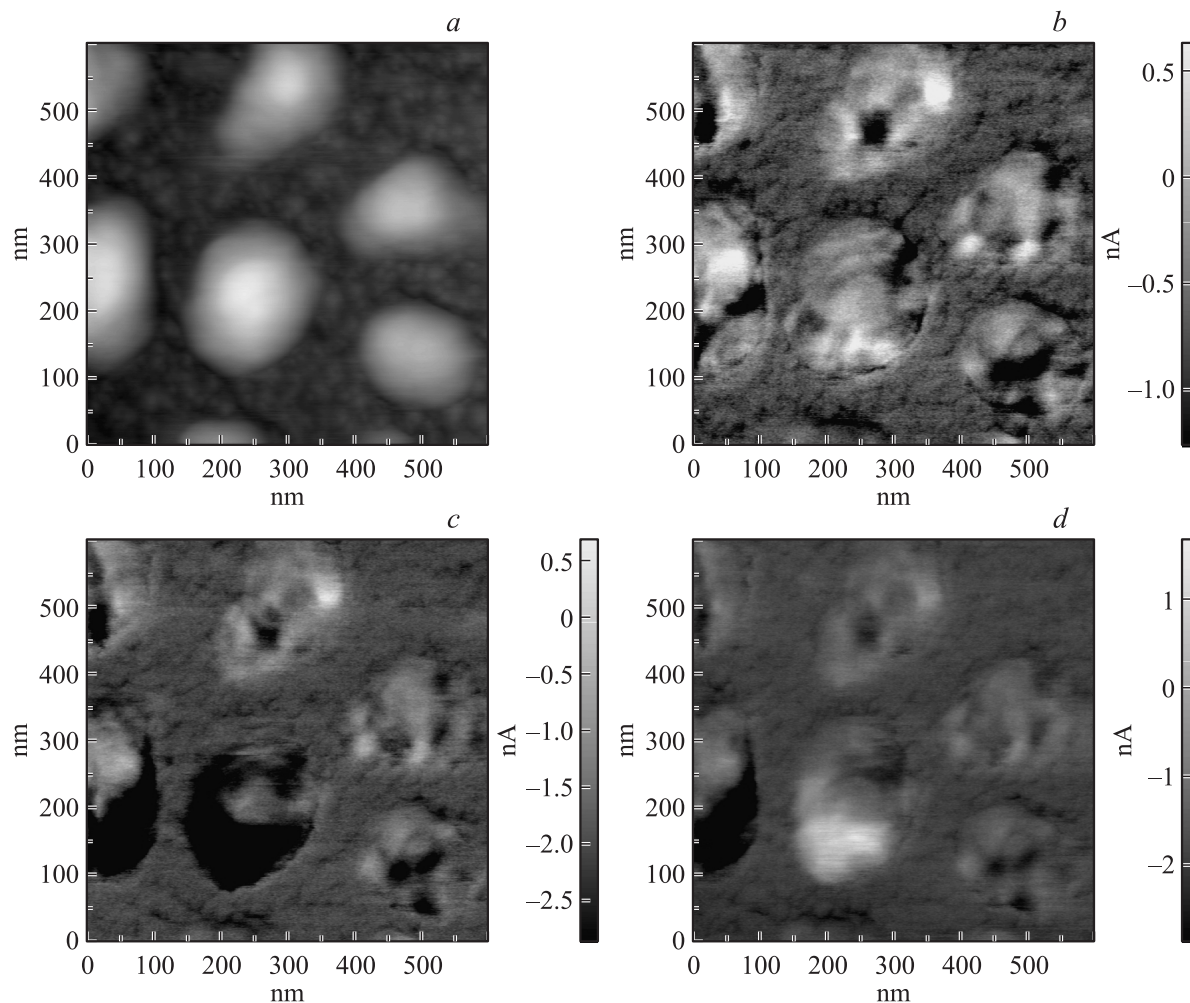
ния и существование нанодоменов [9]. В отличие от ЛБ-пленок сополимера П(ВДФ/ТрФЭ) фазовый переход в нанокристаллах не был исследован. В настоящей работе для его изучения был использован метод диэлектрической дисперсии.

## 2. Методика эксперимента

Ультратонкие пленки сополимера П(ВДФ/ТрФЭ) были приготовлены горизонтальным методом Ленгмюра–Шеффера путем переноса молекулярных слоев сополимера, формируемых на поверхности воды, на поверхность стекла с напылением в качестве электрода алюминием (нижний электрод). Пленки ЛБ получены из раствора сополимера в циклогексаноне с концентрацией 1.8 wt.%. В технологии ЛБ в зависимости от условий приготовления возможны случаи, когда переносится не один монослой, а несколько. Методом атомно-силовой микроскопии была оценена толщина пленки при одном переносе, она составляла 2 nm [10].

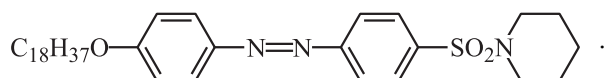
Для получения нанокристаллов ЛБ-пленка в 2 МС была отожжена при  $T = 139^\circ\text{C}$  в течение 6 h. С помощью АСМ проводилась оценка размеров нанокристаллов: толщина 20 nm и диаметр 200 nm. Измерения были выполнены на сканирующем зондовом микроскопе SOLVER P47 (NT-MDT, Москва) с использованием зондов (марки CSC38/MicroMash, Эстония). Проводились исследования топографии поверхности в контактом режиме АСМ (рис. 1, а), а также качественное изучение распределения заряда поверхности нанокристалла методом микроскопии пьезоэлектрического отклика (рис. 1, б). Рис. 1, с, д демонстрируют переключение нанокристаллов при смене напряжения на зонде с  $-10\text{ V}$  на  $+10\text{ V}$ .

Для проведения диэлектрических измерений на пленку с нанокристаллами наносились изолирующие несе-



**Рис. 1.** Нанокристаллы, выращенные из ЛБ-пленки сополимера толщиной в два монослоя. *a* — изображение топографии поверхности, полученное с помощью АСМ; *b* — изображение того же участка поверхности, полученное методом микроскопии пьезоэлектрического отклика; *c, d* — переключение нанокристалла в АСМ при  $-10$  и  $+10$  В соответственно.

гнетозлектрические слои азокрасителя МЭЛ-26 с помощью метода ЛБ [11]. На приготовленный таким способом образец № 1 напылялся верхний алюминиевый электрод. Структурная формула азокрасителя МЭЛ-26 имеет следующий вид:



Измерения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости образца № 1 были выполнены в частотном диапазоне  $10^3-10^7$  Hz и температурном интервале  $20-110^\circ$  на спектрометре Novocontrol Technologies. На образец подавалось измерительное напряжение  $0.8$  V. При измерениях пленка находилась в термостате в атмосфере газообразного азота. Температура стабилизировалась с точностью  $\approx 0.01^\circ$ . Образец № 2, представляющий собой три слоя азокрасителя МЭЛ-26, был измерен в тех же частотном и температурном диапазонах.

Известно, что для ЛБ-пленок П(ВДФ/ТрФЭ) состава 70/30 температура фазового перехода при нагревании равна  $T = 105^\circ\text{C}$ , при охлаждении  $70^\circ\text{C}$ , т.е. температурный гистерезис составляет  $35^\circ\text{C}$ . При фазовом переходе структура полимера меняется. Транс-транс (ТТТТ)-полярная конфигурация переходит в неполярную транс-гош (ТГТГ<sup>-</sup>)-структуру [12,13].

### 3. Результаты и обсуждение

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

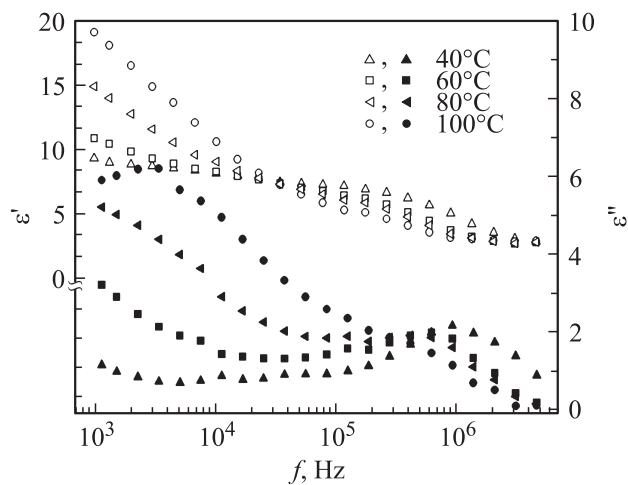
$$\varepsilon^* = \varepsilon(\infty) + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + \omega^2\tau^2} - i\frac{\Delta\varepsilon\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2},$$

где  $\varepsilon(0)$  и  $\varepsilon(\infty)$  — статическая и высокочастотная диэлектрические проницаемости,  $\Delta\varepsilon = \varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)$  — глубина дисперсии,  $\omega = 2\pi f$  — круговая частота,  $\tau$  — время релаксации. Время релаксации  $\tau$  определялось по

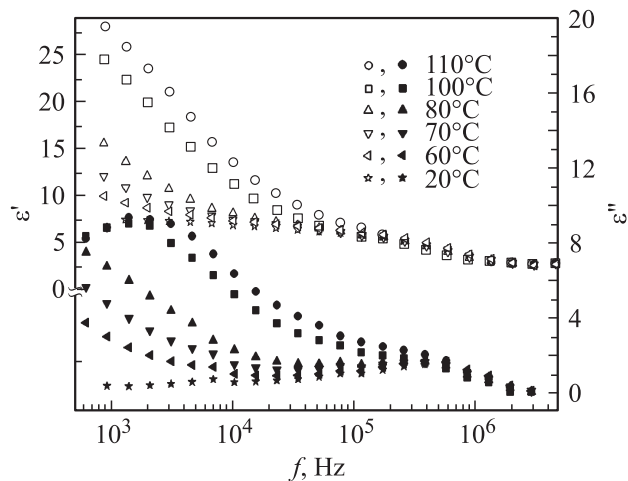
формуле  $\tau = 1/2\pi f_m$ , где  $f_m$  — частота, при которой наблюдается пик  $\epsilon''$ .

На рис. 2 приведены частотные зависимости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  для нанокристаллов (образец № 1) для различных температур при нагревании. Следует отметить, что время релаксации  $\tau = 1.6 \cdot 10^{-7}$  с, что соответствует значениям  $\tau$  для ЛБ-пленок в 10–30 МС.

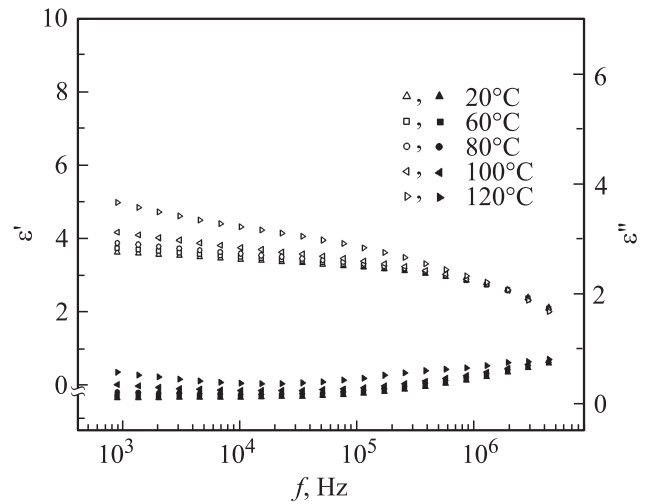
Как видно из рис. 2, частотные зависимости согласуются с релаксационной функцией в теории Дебая и аналогичны зависимостям  $\epsilon'(f)$  и  $\epsilon''(f)$  в ЛБ-пленках при температурах существования сегнетоэлектрической фазы. Поскольку дипольные группы  $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$  жестко связаны с основной полимерной цепью и ориентированы перпендикулярно оси цепи, движения диполей вызваны поворотом молекулярных цепей. При нагревании интенсивность максимума  $\epsilon''$  уменьшается и наблюдается смещение  $f_m$  в сторону низких частот. При



**Рис. 2.** Частотные зависимости  $\epsilon'$  (светлые символы) и  $\epsilon''$  (темные символы) для нанокристаллов П(ВДФ/ТрФЭ) при различных температурах в процессе нагрева (образец № 1).



**Рис. 3.** Частотные зависимости  $\epsilon'$  (светлые символы) и  $\epsilon''$  (темные символы) для нанокристаллов П(ВДФ/ТрФЭ) при различных температурах в процессе охлаждения (образец № 1).



**Рис. 4.** Частотные зависимости  $\epsilon'$  (светлые символы) и  $\epsilon''$  (темные символы) для трех слоев азокрасителя МЭЛ-26 при нагревании.

температуре  $100^\circ\text{C}$  характер частотных зависимостей  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  значительно изменяется. Появляется другой релаксационный максимум  $\epsilon''$  на частоте  $2.5 \cdot 10^3$  Hz. Как видно из рис. 3, на котором представлены результаты измерения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  в режиме охлаждения, низкочастотная аномалия сохраняется в интервале температур от  $110$  до  $70^\circ\text{C}$ , т.е. в температурной области гистерезиса, соответствующего фазовому переходу первого рода. Высокочастотный максимум  $\epsilon''$  при  $f = 8 \cdot 10^5$  Hz, характеризующий релаксацию диполей в сегнетоэлектрической фазе, проявляется снова при дальнейшем охлаждении при температурах от  $70$  до  $20^\circ\text{C}$ .

На рис. 4 приведена частотная дисперсия несегнетоэлектрических слоев азокрасителя МЭЛ-26 при разных температурах, которая указывает на отсутствие аномалий в области частот  $10^3 - 10^7$  Hz.

#### 4. Заключение

Следует отметить, что ранее для ультратонких ЛБ-пленок толщиной  $2$  nm наблюдалось появление в параэлектрической фазе двух процессов различной амплитуды. Два процесса сохранялись при охлаждении в температурной области гистерезиса, когда имеет место сосуществование сегнетоэлектрической и параэлектрической фаз [14]. Таким образом, для нанокристаллов при фазовом переходе при  $T = 100^\circ\text{C}$  прослеживается развитие релаксационных явлений, появление низкочастотного максимума  $\epsilon''$ , который сохраняется при охлаждении в температурной области гистерезиса от  $100$  до  $70^\circ\text{C}$ . Можно предположить, что происходит поляризация среды типа Максвелла–Вагнера, обусловленная инжекцией носителей заряда из электродов и накоплением зарядов на границах неоднородностей, связанных с сосуществованием двух фаз [15].

Авторы выражают благодарность В.М. Фридкину за полезные советы в ходе обсуждения этой работы.

## Список литературы

- [1] S. Palto, L. Blinov, A. Bune, E. Dubovik, V. Fridkin, N. Petukhova, K. Verkhovskaya, S. Yudin. *Ferroelectrics Lett.* **19**, 65 (1995).
- [2] A.V. Bune, V.M. Fridkin, S. Ducharme, L.M. Blinov, S.P. Palto, A.V. Sorokin, S.G. Yudin, A. Zlatkin. *Nature (London)* **391**, 874 (1998).
- [3] S. Ducharme, V. Fridkin, A. Ievlev, K. Verkhovskaya, G. Vizdrik, S. Yudin. *Ferroelectrics* **314**, 37 (2005).
- [4] В.М. Фридкин. *УФН* **176**, 203 (2006).
- [5] M. Bai, S. Ducharme. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 16 (2004).
- [6] M. Bai, M. Poulsen, S. Ducharme. *J. Phys.: Cond. Matter* **18**, 7383 (2006).
- [7] M. Bai, X.Z. Li, S. Ducharme. *J. Phys.: Cond. Matter* **19**, 196 211 (2007).
- [8] C.M. Othon, J. Kim, S. Ducharme, V.M. Fridkin. *J. Appl. Phys.* **104**, 054 109 (2008).
- [9] R.V. Gaynutdinov, O.A. Lysova, A.L. Tolstikhina, S.G. Yudin, V.M. Fridkin, S. Ducharme. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 172 902 (2008).
- [10] 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).
- [11] Л.М. Блинов, С.П. Палто, С.Г. Юдин. *Опт. и спектр.* **60**, 756 (1986).
- [12] А.М. Лотонов, А.С. Иевлев, Н.Д. Гаврилова, К.А. Верховская, С.Г. Юдин. *ФТТ* **48**, 1101 (2006).
- [13] Л.М. Блинов, А.В. Буне, К.А. Верховская, Г.М. Виздрик, П. Даубен, С. Дюшарм, С.П. Пальто, В.М. Фридкин, С.Г. Юдин. *Кристаллография* **48**, S 162 (2003).
- [14] А.А. Плаксеев, К.А. Верховская. *Материалы Междунар. науч. конф. „Молодые ученые-2008“*. М. (2008). Ч. 2. С. 11.
- [15] А.В. Турик, Г.С. Рудченко, А.И. Чернобабов, С.А. Турик, В.В. Супрунов. *ФТТ* **48**, 1088 (2006).