

Аномалии диэлектрических свойств пленок сополимера P(VDF-TrFE)

© А.В. Солнышкин, М. Wegener*, W. Künstler*, R. Gerhard-Multhaupt*

Тверской государственный университет,
170002 Тверь, Россия

* University of Potsdam,
D-14469 Potsdam, Germany

E-mail: a.solnyshkin@mail.ru

(Поступила в Редакцию 27 марта 2007 г.

В окончательной редакции 2 августа 2007 г.)

Определены температурные зависимости вещественной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости пленок сополимера P(VDF-TrFE) для частотного диапазона 10^{-1} – 10^8 Hz в интервале температур -40 – 140°C . Экспериментальные результаты свидетельствуют о значительном различии в поведении диэлектрических характеристик в процессах нагрева до температур, превышающих точку сегнетоэлектрического фазового перехода, и последующего охлаждения сополимера. В последнем процессе высокочастотный диэлектрический отклик обладает свойствами, характерными для релаксационных сегнетоэлектриков. Наблюдаемые особенности обсуждаются в рамках конкуренции двух механизмов, связанных с действием короткодействующих и дальнедействующих сил.

Работа выполнена в рамках программы „Михаил Ломоносов“ Министерства образования и науки РФ и немецкой службы академических обменов и частично поддержана грантом Министерства образования и науки РНП 2.1.1.3674.

PACS: 77.84.Jd, 77.84.-s, 77.80.Bh

1. Введение

Поливинилиденфторид (PVDF) и его сополимеры обладают свойствами, характерными для кристаллических сегнетоэлектриков, в частности наличием переключаемой электрическим полем спонтанной поляризации, пьезоэлектрическими, пироэлектрическими и нелинейными оптическими свойствами [1–3]. Данные свойства объясняются кооперативными эффектами благодаря дальнедействующему диполь-дипольному взаимодействию полярных звеньев полимерной цепи [2].

Первоначально PVDF рассматривался как материал с относительно большим значением диэлектрической проницаемости. Детальные диэлектрические исследования PVDF выявили существование трех релаксационных процессов, связанных с 1) движением кристаллитов в полимерной матрице; 2) микроброуновским движением некристаллических сегментов полимерной цепочки; 3) локальным движением звеньев полимерной цепочки в кристаллической и/или аморфной областях полимера. Полимеризация из расплава или раствора приводит к появлению так называемой неполярной α -фазы PVDF с транс-гош левой–транс-гош правой (TG $\bar{T}\bar{G}$) конформацией макромолекул, соседние звенья внутри которых имеют антипараллельные дипольные моменты [1]. Механическая вытяжка PVDF преобразует α -фазу в полярную β -фазу, которая обладает спонтанной поляризацией вследствие параллельного расположения диполей в соседних звеньях макромолекулы, приобретающей зигзагообразную транс-конформацию (TTTT). В этой фазе PVDF обладает сегнетоэлектрическими свойствами [4].

Добавление в PVDF определенного количества трифторэтилена (TrFE) для тетрафторэтилена (TFE) приводит к образованию статистического сополимера, который полимеризуется из раствора или расплава непосредственно в β -фазе [5]. Более того, сополимер поли(винилиденфторид–трифторэтилен) (P(VDF-TrFE)), содержащий от 50 до 80 wt.% PVDF, обладает сегнетоэлектрическим фазовым переходом [6,7], который не наблюдается в чистом PVDF. Степень кристалличности P(VDF-TrFE) может достигать 90% [8]. Различные методы, такие как высокотемпературный отжиг [9,10], ориентационная вытяжка и приложение сильных электрических полей [11,12], используются для увеличения кристалличности и поляризованности сополимерных пленок.

Электрофизические свойства сополимера (P(VDF-TrFE)) могут существенно изменяться не только в результате электромеханических и тепловых воздействий, но и при электронном [13–16] и γ -облучении [17,18], а также введением в сополимерную матрицу мономера хлорфторэтилена [19]. Было показано [13,15,18–20], что подобная обработка ведет к релаксационному состоянию в сополимере, одной из причин возникновения которого являются дефекты, обусловленные образованием химических связей между звеньями соседних полимерных цепочек (сшивание) [21]. Такие материалы имеют аномально большие электрострикционные коэффициенты и обладают размытым фазовым переходом, подобно неорганическим сегнетоэлектрикам-релаксорам [22–24]. В работах [25,26] были предприняты попытки построить модели, аналогичные применяемым для описания неорганических релаксоров, однако механизм образования

релаксорного состояния в сополимере до настоящего момента неясен.

Детальный анализ экспериментальных результатов, представленных в работах [8,14,18,27], показал, что в чистом и не подвергавшемся воздействию радиоактивного облучения сополимере P(VDF-TrFE) в районе сегнетоэлектрического фазового перехода высокочастотный диэлектрический отклик имеет ряд особенностей, которые могут быть отнесены к релаксорным. Однако подобное поведение не обсуждается.

В настоящей работе приведены результаты исследования диэлектрических свойств чистого сополимера P(VDF-TrFE) в области фазового перехода с целью выявления особенностей его поведения и выяснения возможных механизмов, приводящих к размытию фазового перехода.

2. Экспериментальная часть

Для приготовления сополимерных образцов был использован метод полимеризации из раствора. Порошок сополимера P(VDF-TrFE) с 30% содержанием трифторэтилена Solef® (Batch 2P0011), изготовленный Solvay Advanced Polymers, F-39501 Tavaux, растворялся в смеси диметилсульфоксида и ацетона. Полимеризация проводилась в течение 2–3 h при температуре 100°C до полного испарения растворителя. Были получены оптически прозрачные пленочные образцы, толщина d которых варьировалась в пределах 10–20 μm. Изготовленные пленки не подвергались предварительной обработке посредством ориентационной вытяжки, высокотемпературного отжига или приложения поляризующего электрического поля. Поэтому доля кристалличности образцов составляла ~ 50%. Для выполнения диэлектрических исследований на поверхности образцов наносились алюминиевые электроды толщиной ~ 50 nm.

Исследования дисперсионных зависимостей диэлектрических характеристик пленок сополимера в частотном интервале 10^{-1} – 10^6 Hz были выполнены с помощью универсального измерительного моста Novocontrol ALPHA High-Resolution Dielectric Analyzer, оборудованного системой Novocontrol QUATRO cryosystem для низкотемпературных измерений. Для определения частотных зависимостей диэлектрических параметров в интервале 10^6 – 10^8 Hz использовался измеритель импеданса HP-4191B RF. Таким образом, частотный диапазон измерений был существенно расширен. Дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ (где ϵ' — действительная часть комплексной проницаемости ϵ^* , а ϵ'' — ее мнимая часть) была исследована в области температур от –50 до 140°C. Температурный интервал включал в себя точки перехода в стеклоподобное состояние $T_g \approx -25^\circ\text{C}$ и сегнетоэлектрического фазового перехода.

3. Результаты

Сегнетоэлектрический фазовый переход в сополимере P(VDF-TrFE) сопровождается так называемым температурным гистерезисом, который состоит в несовпадении температурного хода термодинамических параметров (в частности, диэлектрической проницаемости), имеющих аномалии в точке фазового перехода, при нагреве и охлаждении. Подобные аномалии характерны как для толстых ($d > 1 \mu\text{m}$), так и для сверхтонких ($d < 0.1 \mu\text{m}$) пленок [28,29]. Поэтому исследования диэлектрических характеристик выполнены как в процессе нагрева до температуры выше точки фазового перехода, так и при охлаждении из параэлектрической фазы.

На рис. 1 приведена типичная температурная зависимость действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости, полученная при различных частотах f измерительного поля.

При нагреве максимум вещественной части диэлектрической проницаемости наблюдается при $T_{\text{max}} = T_C = 110^\circ\text{C}$ (рис. 1, *a*). Этот пик соответствует переходу из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую, наблюдаемому в процессе нагрева [1,2]. Необходимо отметить, что максимум ϵ' с ростом частоты уменьшается и незначительно размывается, т. е. происходит увеличение области Кюри, однако в отличие от сегнетоэлектриков-релаксоров T_{max} не зависит от частоты измерительного поля. Поведение мнимой части диэлектрической проницаемости сополимера (рис. 1, *b*) имеет следующие особенности: в области низких температур существует широкий максимум ϵ'' , носящий релаксационный характер; при температуре 108°C наблюдается высокотемпературный пик ϵ'' , положение которого не зависит от частоты; в области низких частот (ниже 10^4 Hz) происходит значительное увеличение ϵ'' при высоких температурах ($T > 100^\circ\text{C}$) благодаря сильному росту ионной проводимости, вследствие чего аномалия мнимой части диэлектрической проницаемости завуалирована в наэлектронном диапазоне. Первый широкий максимум ϵ'' связывается с микроброуновским движением полимерных цепочек в аморфной фазе [1] — так называемый α -релаксационный процесс, который сопровождает фазовый переход сополимера в стеклоподобное состояние при -25°C . Второй максимум ϵ'' соответствует сегнетоэлектрическому фазовому переходу и обусловлен диэлектрическими потерями в кристаллической фракции сополимера благодаря флуктуациям дипольных моментов звеньев полимерной цепочки в критической области.

Поведение диэлектрической проницаемости в процессе охлаждения из высокотемпературной фазы (рис. 1, *c, d*) отличается от приведенного случая. Сравнение экспериментальных данных, полученных при нагреве и охлаждении, показывает существование значительного температурного гистерезиса, численное значение которого составляет приблизительно 40°C для низких частот измерительного поля ($f < 10^5$ Hz). Более того, в процессе охлаждения температурная зависимость ϵ'

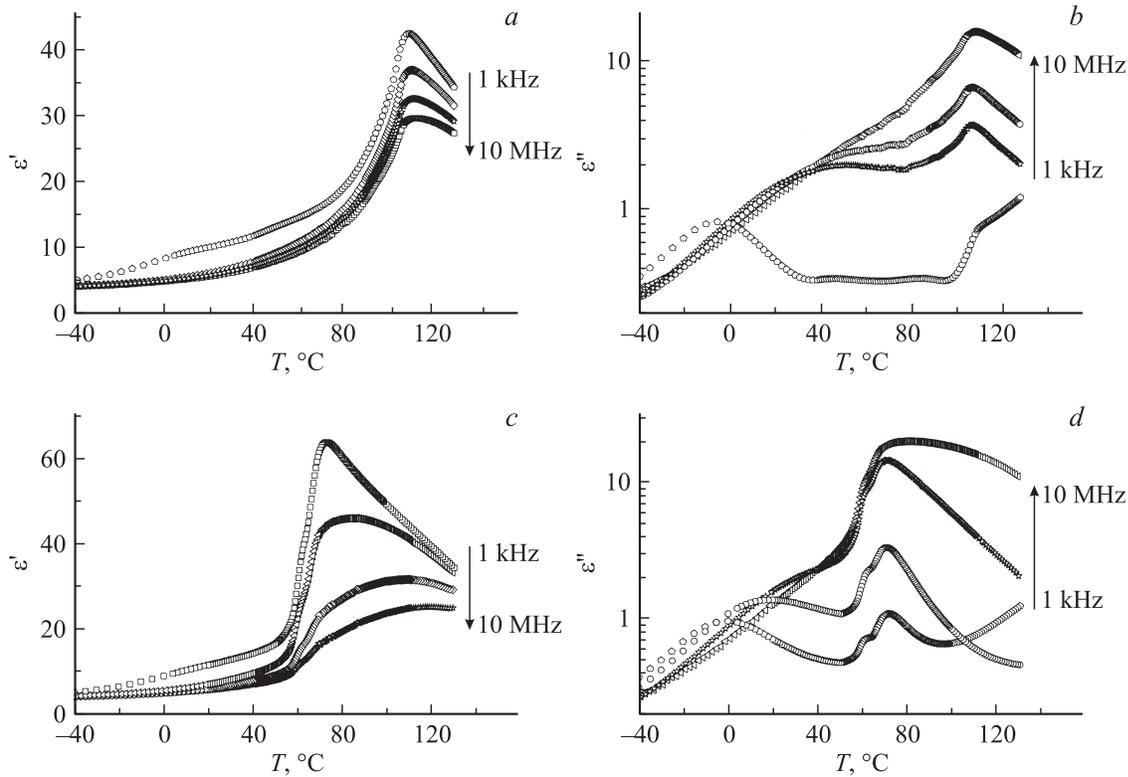


Рис. 1. Зависимости вещественной (*a, c*) и мнимой (*b, d*) частей комплексной диэлектрической проницаемости от температуры для образца сополимера P(VDF-TrFE) 70/30, полученные в процессах нагрева (*a, b*) и охлаждения (*c, d*). Частоты измерительного поля составляют 10^3 , 10^5 , 10^6 , 10^7 Hz.

(рис. 1, *c*) существенно зависит от частоты — помимо размытия фазового перехода с ростом частоты наблюдается смещение максимума действительной части диэлектрической проницаемости в область высоких температур (до T_m) в отличие от поведения $\epsilon'(f, T)$ в процессе нагрева. В области низких частот (10^1 – 10^5 Hz) пик ϵ' практически не размыт (является острым), незначительно смещается с ростом частоты от 72 до 74°C, и максимальное значение ϵ' (ϵ'_{\max}) мало изменяется. Последующее увеличение частоты ($f > 10^5$ Hz) вызывает сильное изменение диэлектрического поведения сополимера P(VDF-TrFE) 70/30, характерное для сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом (релаксоров) [22,23]. В этом случае наблюдается существенное размытие максимума ϵ' и его значительное смещение в высокотемпературную область с ростом частоты. Подобное поведение сопровождается существенным уменьшением величины ϵ'_{\max} .

Температурное поведение мнимой части диэлектрической проницаемости, наблюдаемое в процессе охлаждения (рис. 1, *d*), также отличается от случая, представленного на рис. 1, *b*. При уменьшении температуры величина ϵ'' увеличивается и достигает своего максимального значения (ϵ''_{\max}) в районе фазового перехода. Причем положение максимума ϵ'' и его величина зависят от частоты — с ростом последней ϵ''_{\max} увеличивается. При дальнейшем понижении температуры наблюдается

„плечо“ на температурной зависимости ϵ'' для высоких частот, которое с понижением частоты преобразуется во второй максимум, приходящийся на температуру 62°C. Этот дополнительный пик свидетельствует о существовании некоторого релаксационного процесса в данном температурном интервале. Более того, если проводить дополнительные температурные циклы (последовательные нагрев и охлаждение) в температурной области 72–140°C, поведение сополимера P(VDF-TrFE) неизменно носит релаксационный характер, представленный на рис. 1, *c, d*, произвольно долгое время. В интервале температур от 72 до 62°C начинается релаксационный процесс, и в последующих циклах нагрев–охлаждение наблюдается промежуточная картина между случаями, представленными на рис. 1, *a, b* и *c, d*. Если сополимер охлажден ниже 62°C, то поведение диэлектрической проницаемости в последующем температурном цикле полностью соответствует случаям, представленным на рис. 1 для процессов нагрева (*a, b*) и охлаждения (*c, d*).

4. Обсуждение

Для детального анализа поведения диэлектрических свойств в процессе охлаждения рассмотрим температурную зависимость обратной диэлектрической проницаемости $1/\epsilon'$ и частотную зависимость T_m .

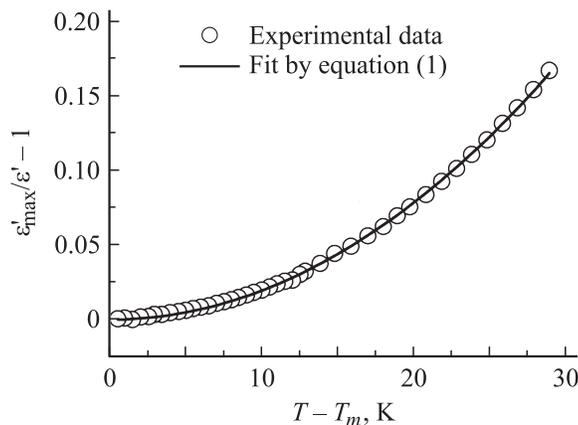


Рис. 2. Зависимость $\varepsilon'_{\max}(\omega)/\varepsilon'(T, \omega) - 1$ от $T - T_m(\omega)$ для образца сополимера P(VDF-TrFE) 70/30 при 4 MHz.

Известно [22–24,30], что поведение диэлектрической проницаемости в релаксорных сегнетоэлектриках в высокотемпературной фазе выше T_m отклоняется от закона Кюри–Вейсса. Чтобы описать подобное поведение, можно использовать следующее соотношение [31]:

$$\frac{1}{\varepsilon'(T, \omega)} = \frac{1}{\varepsilon'_{\max}(\omega)} \left[1 + \frac{\{T - T_m(\omega)\}^\gamma}{2\delta^2} \right], \quad (1)$$

где $\omega = 2\pi f$ — циклическая частота измерительного поля, δ — постоянная, γ — степень релаксации, причем $1 \leq \gamma \leq 2$. В случае $\gamma = 2$ выражение (1) соответствует квадратичному закону, предложенному Смоленским [22].

На основе уравнения (1) построены зависимости $\varepsilon'_{\max}(\omega)/\varepsilon'(T, \omega) - 1$ от разности $T - T_m(\omega)$ (рис. 2). Как видно из представленной зависимости, экспериментальные данные хорошо описываются уравнением (1) с параметрами аппроксимации $\gamma = 1.8$ и $\delta = 51.2$. Такое поведение может свидетельствовать о релаксорном состоянии сополимера P(VDF-TrFE) 70/30 выше 72°C при охлаждении образцов из высокотемпературной фазы. Однако параметры γ и δ зависят от частоты измерительного поля. В частности, $\gamma = 1.2$ при 10 kHz и 2 при 10 MHz, а значение δ варьируется от 10 при низких частотах до 60 при высоких. Подобное поведение параметров аппроксимации может также наблюдаться в неорганических релаксорах [32,33].

Как правило, другим свидетельством релаксорного поведения служит выполнимость закона Фогеля–Фулчера, описывающего поведение стеклоподобных систем и релаксоров с активной критической динамикой [24]:

$$f_m = f_0 \exp\left\{-\frac{U}{k(T_m - T_0)}\right\}, \quad (2)$$

где f_m — частота максимума диэлектрической проницаемости, f_0 — предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температуры, U — энергия активации, T_0 — температура Фогеля–Фулчера, которая может быть

отождествлена с температурой „замораживания“ полярной системы. На рис. 3 представлены зависимости f_m от $(T_m - T_0)^{-1}$. Экспериментальные данные, полученные для вещественной части диэлектрической проницаемости, хорошо аппроксимируются законом (2) с параметрами $T_0 = 61^\circ\text{C}$, $f_0 = 1.2 \cdot 10^7$ Hz и $U = 3.1 \cdot 10^{-3}$ eV. Закон Фогеля–Фулчера выполняется для $\varepsilon''(T)$ при значениях $T_0 = 61^\circ\text{C}$, $f_0 = 7.8 \cdot 10^7$ Hz и $U = 3.8 \cdot 10^{-3}$ eV. Параметры T_0 , f_0 и U , полученные для сополимера P(VDF-TrFE), соответствуют аналогичным величинам для электрон-облученных [14] и γ -облученных [18] образцов P(VDF-TrFE). Необходимо отметить, что температура T_0 , определенная на основе аппроксимации экспериментальных данных, близка к значению, соответствующему второму низкочастотному максимуму $\varepsilon''(T)$ (рис. 1, d). Таким образом, можно предположить, что релаксорное поведение при понижении температуры при $\sim 62^\circ\text{C}$ исчезает, и полимер переходит в обычное сегнетоэлектрическое состояние.

Для описания поведения диэлектрической проницаемости в параэлектрической фазе с приближением к точке фазового перехода можно рассмотреть два механизма молекулярной динамики в сополимерах P(VDF-TrFE). Согласно первому механизму, аномальное увеличение диэлектрической проницаемости и наблюдаемый релаксационный процесс в районе фазового перехода обусловлены флуктуациями поляризации, которая перпендикулярна полимерной цепочке, в предположении, что взаимодействие CF_2 -диполей соседних полимерных цепочек играет определяющую роль даже в параэлектрической фазе [2,34]. Другой механизм основан на одномерном (1D) движении звеньев полимерной цепочки в кристаллитах сополимерных пленок P(VDF-TrFE) [35]. В этом случае аномалии диэлектрического поведения объясняются большими флуктуациями дипольных моментов вдоль полимерной цепочки благодаря колебательному движению TGT \bar{C} -звеньев полимерной цепочки и ее вращению независимо от соседних цепочек. Причем в точке фазового перехода средняя длина TGT \bar{C} -звеньев

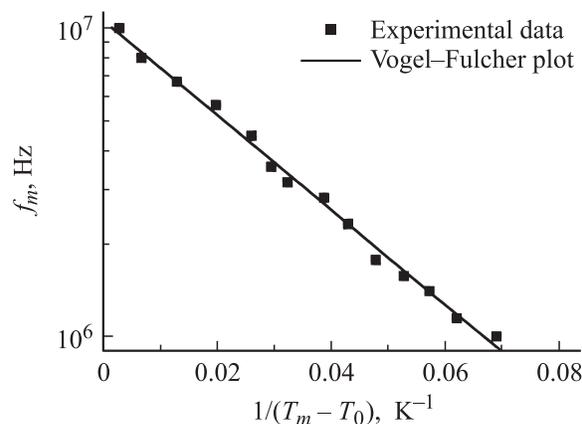


Рис. 3. Зависимость частоты, соответствующей максимуму $\varepsilon'(T)$, от $(T_m - T_0)^{-1}$ для пленки P(VDF-TrFE), охлаждаемой из параэлектрической фазы.

становится максимальной. В нашем случае поведение диэлектрической проницаемости в процессе охлаждения сополимера из параэлектрической фазы можно объяснить конкуренцией обоих механизмов. С приближением к точке фазового перехода второй механизм является преобладающим и аномалия диэлектрической проницаемости, в сильной степени зависящая от частоты, соответствует одномерному движению TGTG-звеньев полимерной цепочки. Дальнейшее уменьшение температуры инициирует релаксационный процесс, вызванный кооперативным дальнедействующим взаимодействием CF₂-диполей соседних полимерных цепочек, что приводит к появлению дополнительной аномалии ϵ'' после прохождения точки фазового перехода. В пользу этого свидетельствует то обстоятельство, что данная аномалия наиболее ярко проявляется при низких частотах. В результате данного релаксационного процесса происходит преобразование релаксорного состояния в нормальное сегнетоэлектрическое, что особенно ярко проявляется в последовательных циклах нагрева-охлаждения после прохождения этого релаксационного процесса.

5. Заключение

Исследование температурного поведения комплексной диэлектрической проницаемости пленок P(VDF-TrFE) 70/30 выявило существование релаксорного состояния, реализуемого в процессе охлаждения из параэлектрической фазы в области температур 72–140°C. Однако в отличие от P(VDF-TrFE), подвергнувшегося воздействию радиоактивного облучения и обладающего ярко выраженными свойствами неорганических релаксоров, релаксорное поведение необлученного сополимера наиболее отчетливо прослеживается при анализе высокочастотного ($f > 10^4$ Hz) диэлектрического отклика. В обоих случаях механизм появления релаксорного состояния может быть одинаковым и связан с ослаблением дальнедействующего диполь-дипольного взаимодействия полимерных цепочек, которое в необлученных сополимерах восстанавливается с понижением температуры, а в электрон- и γ -облученных образцах P(VDF-TrFE) существует во всем исследуемом интервале температур благодаря появлению радиационных дефектов, изменяющих молекулярную динамику и препятствующих возникновению упорядочения диполей соседних полимерных цепочек.

Список литературы

- [1] Ferroelectric polymers: chemistry, physics, and applications / Ed. H.S. Nalwa. Marcel Dekker, Inc., N.Y. (1995). 912 p.
- [2] T. Furukawa. Phase Trans. **18**, 143 (1989).
- [3] Г.А. Лушейкин. Полимерные пьезоэлектрики. Химия, М. (1990). 190 с.
- [4] T. Furukawa, G.E. Johnson. Appl. Phys. Lett. **38**, 1027 (1981).
- [5] J.B. Lando, W.W. Doll. J. Macromol. Sci. B **2**, 205 (1968).
- [6] T. Furukawa, G.E. Johnson, H.E. Bair, Y. Tajitsu, A. Chiba, E. Fukada. Ferroelectrics **32**, 61 (1981).
- [7] T. Yamada, T. Kitayama. J. Appl. Phys. **52**, 6859 (1981).
- [8] T. Furukawa. Ferroelectrics **104**, 229 (1990).
- [9] J.S. Green, B.L. Farmer, J.F. Rabolt. J. Appl. Phys. **60**, 2690 (1986).
- [10] T. Fukuma, K. Kobayashi, T. Horiuchi, H. Yamada, K. Matsushige. Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 3830 (2000).
- [11] H. Ohigashi, K. Koga. Jpn. J. Appl. Phys. (Pt 2) **21**, L455 (1982).
- [12] V. Bharti, T. Kaura, R. Nath. IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. **2**, 1106 (1995).
- [13] Q.M. Zhang, V. Bharti, X. Zhao. Science **280**, 2101 (1998).
- [14] D. Zhang, B. Shen, X. Yao, X. Chen, L. Zhang. J. Phys. D **34**, 2530 (2001).
- [15] W. Ma, I. Chou, T. Karaki, L.E. Cross. Phys. Stat. Sol. (a) **194**, 349 (2002).
- [16] S.S. Guo, X.-Z. Zhao, S.G. Lu, S.T. Lau, H.L.W. Chan. J. Phys. D. **37**, 472 (2004).
- [17] Y. Takase, A. Odajima. Jpn. J. Appl. Phys. **22**, L318 (1983).
- [18] C. Welter, L.O. Faria, R.L. Moreira. Phys. Rev. B **67**, 144 103 (2003).
- [19] R.J. Klein, F. Xia, Q.M. Zhang, F. Bauer. J. Appl. Phys. **97**, 094 105 (2005).
- [20] V. Bobnar, B. Vodopivec, A. Levstik, Z.-Y. Cheng, Q.M. Zhang. Phys. Rev. B **67**, 094 205 (2003).
- [21] V. Bharti, H.S. Xu, G. Shanthi, Q.M. Zhang, K. Liang. J. Appl. Phys. **87**, 452 (2000).
- [22] Г.А. Смоленский, В.А. Исупов. ДАН СССР **97**, 653 (1954).
- [23] L.E. Cross. Ferroelectrics **76**, 241 (1987).
- [24] W. Kleemann, G.A. Samara, J. Dec. In: Polar oxides — properties, characterization, and imaging / Eds R. Waser, U. Böttger, S. Tiedke. Wiley-VCH, Weinheim (2005). 275 p.
- [25] V.A. Stephanovich, M.D. Glinchuk, E.V. Kirichenko, B. Hilzler. J. Appl. Phys. **94**, 5937 (2003).
- [26] R. Pirc, R. Blinc, V. Bobnar, A. Gregorovič. Phys. Rev. B **72**, 014 202 (2005).
- [27] Z.-Y. Cheng, Q.M. Zhang, F.B. Bateman. J. Appl. Phys. **92**, 6749 (2002).
- [28] С.П. Палто, А.М. Лотонов, К.А. Верховская, Г.Н. Андреев, Н.Д. Гаврилова. ЖЭТФ **117**, 342 (2000).
- [29] А.М. Лотонов, А.С. Иевлев, Н.Д. Гаврилова, К.А. Верховская, С.Г. Юдин. ФТТ **48**, 1101 (2006).
- [30] G.A. Samara. J. Phys.: Cond. Matter **15**, R367 (2003).
- [31] H.T. Martirena, J.C. Burfoot. Ferroelectrics **7**, 151 (1974).
- [32] Z.-Y. Cheng, R.S. Katiyar, X. Yao, A. Guo. Phys. Rev. B **55**, 8165 (1997).
- [33] R. Ranjith, A. Sarkar, A. Laha, S.B. Krupanidhi, A.K. Balamurugan, S. Rajagoplan, A.K. Tyagi. J. Appl. Phys. **98**, 014 105 (2005).
- [34] T. Furukawa, Y. Tajitsu, X. Zhang, G.E. Johnson. Ferroelectrics **135**, 401 (1992).
- [35] H. Ohigashi, K. Omote, H. Abe, K. Koga. J. Phys. Soc. Jap. **68**, 1824 (1999).