

Диэлектрическая дисперсия в полимерных сегнетоэлектрических пленках Ленгмюра–Блоджетт

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

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

* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

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

Измерения динамической диэлектрической проницаемости были выполнены для пленок сополимера поливинилиденфторида с трифторэтиленом — П(ВДФ/ТрФЭ) — состава 70/30 в широком частотном и температурном интервалах. Для сверхтонких пленок П(ВДФ/ТрФЭ) толщиной 15–45 нм, полученных по технологии Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ), обнаружен дебаевский тип диэлектрической релаксации. Обнаружено увеличение времени релаксации τ с ростом температуры при приближении к сегнетоэлектрическому фазовому переходу, что интерпретируется как результат явления критического замедления. Изучено влияние γ -излучения на диэлектрический отклик ЛБ пленок в 10 и 30 монослоев.

Работа поддержана INTAS (грант N 03-51-3967) и РФФИ (грант № 05-02-16871).

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

Свойства сегнетоэлектрических полимеров типа поливинилиденфторида (ПВДФ) в объеме, т.е. в толстых пленках 10–300 μm , приготовленных из раствора методом центрифугирования, были во многих работах исследованы [1,2]. Особый интерес представляли измерения диэлектрической релаксации в пленках сополимера поливинилиденфторида с трифторэтиленом — П(ВДФ/ТрФЭ) — разного состава (55/45, 65/35) в связи с возможностью их исследований в области сегнетоэлектрического фазового перехода [2–4]. Наблюдалась диэлектрическая релаксация дебаевского типа. Однако явление критического замедления, заключающееся в том, что время релаксации $\tau \rightarrow \infty$ при $T \rightarrow T_C$ (T_C — температура фазового перехода), не было обнаружено, что, по видимому, объясняется несовершенной кристаллической структурой объемных пленок, имеющих аморфную фазу.

В 1995 г. были получены сверхтонкие пленки сополимера П(ВДФ/ТрФЭ) методом Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) [5]. Таким образом, метод ЛБ стал новым методом выращивания сегнетоэлектрических пленок. Особенностью этого метода являлась возможность получения пленок, состоящих из одного или нескольких монослоев. Другой особенностью была хорошая кристаллическая структура ленгмюровских сегнетоэлектрических пленок, проверенная методами рентгеновской дифракции и в сканирующем туннельном микроскопе [6]. Новым принципиальным результатом, полученным для сегнетоэлектрических ЛБ пленок, являлось отсутствие размерного эффекта, а сегнетоэлектричество (включая переключение) наблюдалось даже в 1–2 монослоях [7].

1. Методика эксперимента

Пленки П(ВДФ/ТрФЭ), состоящие из 10, 20 и 30 монослоев (МС), получали методом ЛБ в результате

последовательного переноса мономолекулярных слоев с поверхности воды на стеклянные подложки с предварительно напыленным электродом из алюминия. Сверху на полимерную пленку напылялся второй алюминиевый электрод. Площадь перекрытия электродов составляла 0.01 cm^2 . Толщина пленок, вычисленная исходя из числа переносов и толщины мономолекулярного слоя, составляла 15, 30 и 45 нм для 10, 20 и 30 слоев соответственно. Образцы предварительно перед измерениями отжигались при $T = 120^\circ\text{C}$ в течение часа.

ПВДФ является сегнетоэлектрическим полимером, состоящим из углеродных цепей с расстоянием $\approx 2.6 \text{ \AA}$ между группами $\text{CH}_2\text{-CF}_2$. Дипольный момент Н–F направлен перпендикулярно цепи. ЛБ пленки сополимера П(ВДФ/ТрФЭ) (70/30) обнаруживают фазовый переход из сегнето- в параэлектрическую фазу при $T_C = 110^\circ\text{C}$ с большим температурным гистерезисом $\Delta T = 35^\circ$.

Измерения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости ϵ были выполнены в частотном диапазоне $10^{-1} - 2 \cdot 10^7 \text{ Hz}$ и в температурном интервале 25–120 $^\circ\text{C}$ на спектрометре Novocontrol Technologies. На образец подавалось измерительное напряжение 1 V. При измерениях пленка находилась в термостате в атмосфере паров азота. Температура стабилизировалась с точностью $\approx 0.01^\circ$.

Для исследования влияния γ -излучения на диэлектрический отклик пленки облучались γ -лучами Co^{60} при мощности дозы 1 Mrad/h при комнатной температуре. Использовалась доза в 30 Mrad.

2. Результаты и обсуждение

Диэлектрическая релаксация по теории Дебая в поляризованном диэлектрике описывается известным выражением для комплексной диэлектрической проницаемости

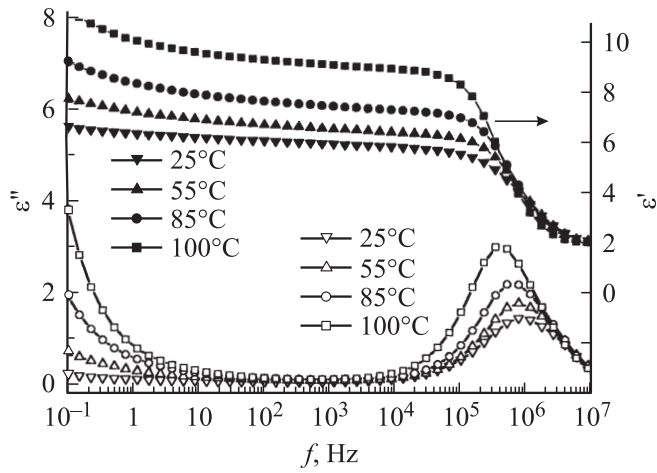


Рис. 1. Частотные зависимости ε' и ε'' для ЛБ пленки П(ВДФ/ТрФЭ) толщиной 15 нм при различных температурах.

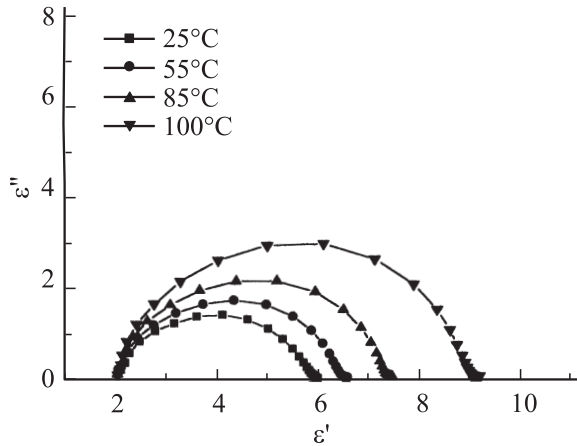


Рис. 2. Диаграммы Коула–Коула $\varepsilon'' = \varphi(\varepsilon')$ для ЛБ пленки П(ВДФ/ТрФЭ) толщиной 15 нм при различных температурах.

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$$

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

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, τ — время релаксации. Значение τ получается из уравнения Ландау–Халатникова (ЛХ) [8]

$$\xi \frac{dP}{dt} = -\frac{\partial G}{\partial P} = -\alpha P - \beta P^3 - \gamma P^5 + E, \quad (2)$$

где P — спонтанная поляризация; G — энергия Гиббса; α , β и γ — коэффициенты Ландау–Гинзбурга; E — внешнее поле; ξ — кинетический коэффициент. Для

малых значений P и E уравнение ЛХ имеет вид

$$\xi \frac{dP}{dt} = -\alpha P, \quad (3)$$

$$\alpha = \frac{1}{\varepsilon_0 C} (T - T_C), \quad (4)$$

где ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, C — константа Кюри–Вейсса. Из (3) и (4) получаем выражения для τ вблизи фазового перехода при $T < T_C$ [9]

$$\tau = \frac{\xi}{2\alpha} = \varepsilon_0 \frac{\xi C}{2(T_C - T)} = \varepsilon_0 \frac{A}{2(T_C - T)}. \quad (5)$$

Детали релаксационного процесса для ЛБ пленок были получены при измерении частотной дисперсии ε' и ε'' , приведенной на рис. 1 и 2. Рис. 2 иллюстрирует диаграммы Коула–Коула $\varepsilon'' = \varphi(\varepsilon')$, полученные при разных температурах, для сверхтонкой пленки в 10 МС. Обнаружено, что эти данные хорошо согласуются с релаксационной функцией (1). На рис. 3 приведена температурная зависимость статической диэлектрической проницаемости $\varepsilon(0)$, полученная из диаграмм Коула–Коула. $\varepsilon(0)(T)$ обнаруживает широкий температурный гистерезис при фазовом переходе и аналогична зависимости $\varepsilon(T)$, наблюдаемой ранее для ЛБ пленки сополимера 70/30, измеряемой на частоте 1 кГц [5,10].

Как видно из рис. 1, пик ε'' сдвигается в сторону низких частот при повышении температуры. Время релаксации τ определялось по формуле $\tau = 1/2\pi f_m$, где f_m — частота, при которой наблюдается пик ε'' . Экспериментальные значения τ для исследованных ЛБ пленок находились в интервале $10^{-6} - 10^{-7}$ с.

Как видно из рис. 4 и 5, τ увеличивается с ростом температуры при приближении к фазовому переходу в соответствии с (5), что отражает явление критического замедления. Рис. 5 иллюстрирует температур-

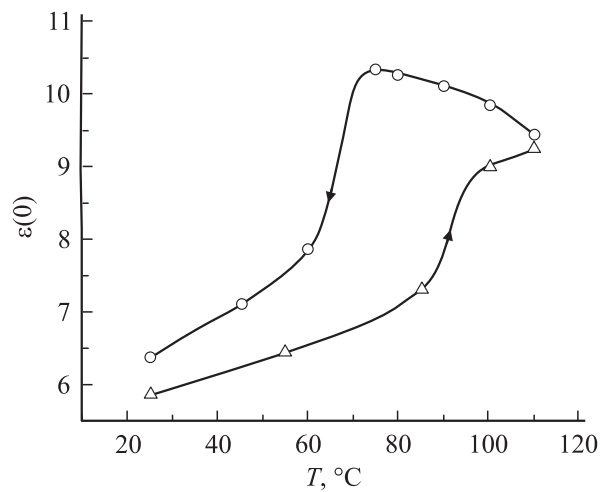


Рис. 3. Температурная зависимость статической диэлектрической проницаемости $\varepsilon(0)$ при нагревании и охлаждении для ЛБ пленки П(ВДФ/ТрФЭ) толщиной 15 нм. Стрелки указывают направление изменения температуры.

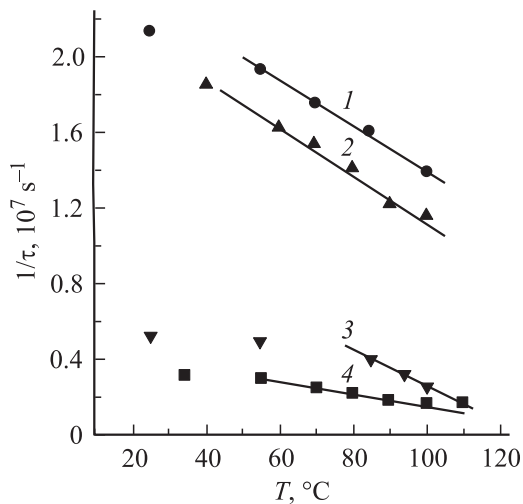


Рис. 4. Температурные зависимости $1/\tau$ для пленок толщиной 45 и 15 нм до γ -облучения (1 и 3) и после γ -облучения (2 и 4).

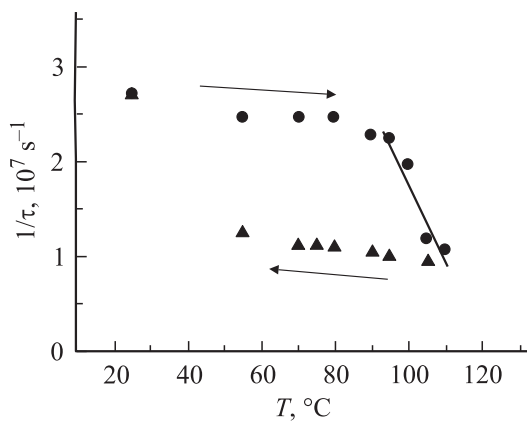


Рис. 5. Температурная зависимость $1/\tau$ для ЛБ пленки толщиной 30 нм при нагревании и охлаждении. Стрелки указывают направление изменения температуры.

ную зависимость τ при нагревании и охлаждении, которая обнаруживает широкий температурный гистерезис. В соответствии с (5) были определены значения $A = \xi \cdot C$ для ЛБ пленок в 10, 20 и 30 МС до и после γ -облучения. Величина ξ для необлученных пленок составляет $10^2 - 10^3 \text{ V} \cdot \text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{C}^{-1}$ (константа Кюри–Вейсса $C = 3 \cdot 10^3 \text{ K}$ [6]).

Как видно из рис. 4, значение A увеличивается в 3 раза после γ -облучения пленки в 10 МС и не изменяется для пленки в 30 МС. Как правило, у всех полимеров при γ -облучении идут два процесса: деструкция и сшивание. Они протекают, однако, с неодинаковым выходом. Изменение величины A после облучения, по-видимому, связано с изменением кинетического параметра ξ .

Исследованные температурные зависимости проводимости σ ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) ленгмюровских пленок отвечают закону Аррениуса $\ln(\sigma T) = \sigma_0 \exp(-\Delta U/kT)$. Опреде-

лена энергия активации ΔU , которая для ЛБ пленок в 10 и 30 МС составляет 0.35 и 0.48 eV соответственно. γ -облучение приводит к образованию подвижных заряженных дефектов и изменению структуры пленки. После γ -облучения проводимость пленок растет, а ΔU уменьшается и составляет 0.2 и 0.26 eV.

Список литературы

- [1] T.T. Wang, J.M. Herbert, A.M. Glass. The Applications of Ferroelectric Polymers. Chapman and Hall, N.Y. (1988). 387 p.
- [2] T. Furukawa. Phase transitions **18**, 143 (1989).
- [3] T. Furukawa, G.E. Johnson. J. Appl. Phys. **52**, 2, 940 (1981).
- [4] T. Furukawa. Ferroelectrics **57**, 63 (1984).
- [5] S. Palto, L. Blinov, A. Bune, E. Dubovik, V. Fridkin, N. Petukhova, K. Verkhovskaya, S. Yudin. Ferroelectric Lett. **19**, 65 (1995).
- [6] Л.М. Блинов, В.М. Фридкин, С.П. Палто, А.В. Буне, П.А. Даубен, С. Дюшарм. УФН **170**, 3, 247 (2000).
- [7] V. Fridkin, A. Ievlev, K. Verkhovskaya, G. Vizdrik, S. Yudin, S. Ducharme. Ferroelectrics **314**, 37 (2005).
- [8] Л.Д. Ландау, И.Т. Халатников. Докл. АН СССР **96**, 469 (1954).
- [9] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Наука, М. (1983). 239 с.
- [10] С.П. Палто, А.М. Лотонов, К.А. Верховская, Г.Н. Андреев, Н.Д. Гаврилова. ЖЭТФ **117**, 2, 342 (2000).