

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Влияние двух релаксационных процессов на диэлектрические спектры и проводимость ультратонких сегнетоэлектрических полимерных пленок

К. А. Верховская^{1,a}, А. А. Плаксеев¹, Н. Д. Гаврилова², А. М. Лотонов^{2,b}, С. Г. Юдин¹

¹ Институт кристаллографии имени А. В. Шубникова РАН.

Россия, 119333, Москва, Ленинский пр-т, д. 59.

² Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики полимеров и кристаллов. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

E-mail: ^akira@crys.ras.ru, ^blotonov@polly.phys.msu.ru

Статья поступила 08.02.2010, подписана в печать 09.03.2010

На примере исследования диэлектрической дисперсии ленгмюровских пленок сополимера поливинилиденфторида с трифтотриленом П(ВДФ/ТрФЭ) толщиной 2 нм продемонстрировано одновременное развитие двух релаксационных процессов. Показано, что пленки Ленгмюра–Блоджетт являются проводящими.

Ключевые слова: пленки Ленгмюра–Блоджетт, диэлектрические свойства, проводимость.

УДК: 537.226.4. PACS: 77.22.-d, 77.84.Jd, 77.80.Bh.

Введение

Пленки сополимера поливинилиденфторида с трифтотриленом П(ВДФ/ТрФЭ) были получены методом Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ). Результаты предшествующих работ [1–3] показали, что пленки ЛБ сополимера, состоящие из 1–30 монослоев (МС), обнаруживают сегнетоэлектрические свойства и фазовые переходы.

Известно, что для пленок ЛБ П(ВДФ/ТрФЭ) состава 70/30 температура сегнетоэлектрического фазового перехода при нагревании равна 110 °C, при охлаждении 75 °C, т. е. область температурного гистерезиса очень широкая и составляет 35 °. Фазовый переход сопровождается конформационными изменениями: молекулярная цепочка с *TT*-конформациями преобразуется в спиральную структуру с *TG TG'*-конформациями [4].

Методом диэлектрической спектроскопии были исследованы пленки ЛБ П(ВДФ/ТрФЭ) состава 70/30 толщиной 10–30 МС [5]. В области частот от 10⁻¹ до 10⁷ Гц наблюдался один релаксационный максимум мнимой части диэлектрической проницаемости ε'' во всем температурном диапазоне от 20 до 120 °C на частоте $f \approx 10^6$ Гц.

Однако при исследовании ультратонкой ЛБ пленки сополимера толщиной 2 нм были обнаружены изменения характера частотных зависимостей ε' и ε'' в паразелектрической фазе, а именно появление второго релаксационного максимума при более низкой частоте $f = 4 \cdot 10^3$ Гц [6].

В настоящей работе изучено влияние одновременного развития двух процессов релаксационной поляризации на диэлектрические спектры наноразмерных пленок ЛБ сополимера П(ВДФ/ТрФЭ).

Методика эксперимента

Пленки Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) — хорошо известные структуры, получающиеся в результате по-

следовательного переноса монослоев с поверхности воды на твердую подложку. Пленки сополимера П(ВДФ/ТрФЭ) приготовлены горизонтальным методом Ленгмюра–Шеффера путем переноса слоев на поверхность стекла с напыленным в качестве электрода алюминием (нижний электрод). Затем на пленку напылялся верхний алюминиевый электрод. Методом атомно-силовой микроскопии была оценена толщина пленки при одном переносе, она составляла 2 нм [7].

Измерения диэлектрической дисперсии были выполнены в частотном диапазоне 10⁻¹–10⁷ Гц и температурном интервале от 20 до 120 °C на спектрометре BDS (Concept 40) Novocontrol Technologies. На образец подавалось измерительное напряжение 0.2 В. При измерениях пленка находилась в термостате в атмосфере газообразного азота. Температура стабилизировалась с точностью ≈ 0.1°.

Результаты и обсуждение

Детали релаксационного процесса для пленки ЛБ в сегнетоэлектрической фазе были получены при измерении частотных зависимостей ε' и ε'' , которые приведены на рис. 1 и 2 при температуре 20 °C (кривые 1). Время релаксации τ определялось по формуле $\tau = 1/2\pi f_m$, где f_m — частота, при которой наблюдается пик ε'' . В сегнетофазе наблюдается аномалия ε' и один релаксационный максимум ε'' на частоте 5 · 10⁵ Гц. Так как дипольные группы $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ жестко связаны в основной полимерной цепи и ориентированы перпендикулярно оси цепи, то движения диполей вызваны поворотом молекулярных цепей. При переходе в паразелектрическую фазу ($T_C = 110$ °C) характер частотных зависимостей $\varepsilon''(f)$ претерпевает значительные изменения: появляется второй релаксационный максимум $\varepsilon''(f)$ на частоте $f = 5 \cdot 10^3$ Гц (рис. 1 и 2, кривые 2). В режиме охлаждения две аномалии ε' и ε'' ,

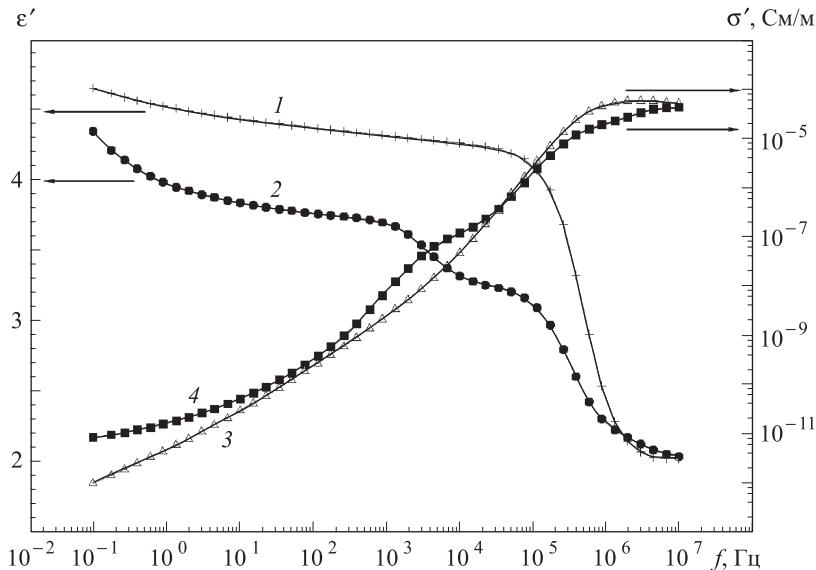


Рис. 1. Частотные зависимости ϵ' и σ' для пленки сополимера П(ВДФ/ТрФЭ) (2 нм) при разных температурах при нагревании: 20°С (кривые 1, 3) и 110°С (кривые 2, 4)

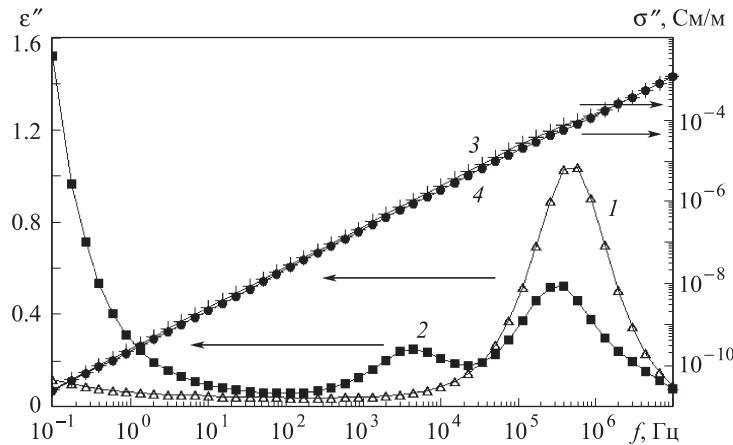


Рис. 2. Частотные зависимости ϵ'' и σ'' для пленки сополимера П(ВДФ/ТрФЭ) (2 нм) при разных температурах при нагревании: 20°С (кривые 1, 3) и 110°С (кривые 2, 4)

сохраняются в интервале температур от 110 до 75°С, т.е. в температурной области гистерезиса, соответствующего фазовому переходу первого рода, когда имеет место сосуществование сегнетоэлектрической и параэлектрической фаз. Один максимум ϵ'' при $f = 5 \cdot 10^5$ Гц проявляется снова при дальнейшем охлаждении при температурах от 75 до 20°С. Это хорошо видно на рис. 3, где представлены частотно-температурные зависимости ϵ'' при охлаждении из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую. Рисунок 4 иллюстрирует диаграммы Коула–Коула $\epsilon'' = \varphi(\epsilon')$, полученные при разных температурах и отражающие появление двух аномалий в параэлектрической области пленки ЛБ сополимера.

Таким образом, для пленки ЛБ сополимера П(ВДФ/ТрФЭ) толщиной в 2 нм наблюдается одновременное развитие двух процессов релаксационной поляризации. Эти два процесса существуют в параэлектрической области при фазовом переходе при 110°С и затем сохраняются в области температурного гистерезиса при охлаждении. Было сделано предположение,

что происходит динамическая поляризация среды типа Максвелла–Вагнера, обусловленная инжекцией носителей заряда из электродов и накоплением зарядов на границах неоднородностей, связанных с сосуществованием двух фаз.

Каждый из релаксационных процессов пленки ЛБ сополимера при 110°С характеризуется своим временем релаксации τ_i . Для пленки ЛБ времена релаксации процессов $\tau_1 = 1/(2\pi f_1) = 3 \cdot 10^{-7}$ с и $\tau_2 = 1/(2\pi f_2) = 3 \cdot 10^{-5}$ с существенно различаются. Тогда на частотных зависимостях ϵ' имеют место две области дисперсии (рис. 1, кривая 2), а на частотных зависимостях ϵ'' имеют место два максимума (рис. 2, кривая 2). Два максимума видны и на диаграмме Коула–Коула (рис. 4, кривая 2).

Пленки ЛБ не могут рассматриваться как идеальные диэлектрики. В случае проводящих материалов частотная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (1)$$

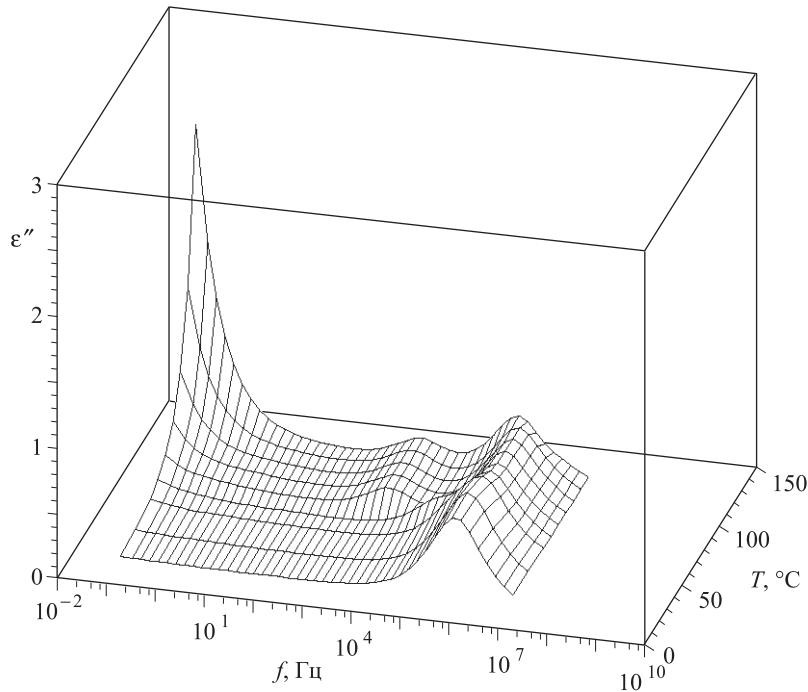


Рис. 3. Температурно-частотные зависимости ε'' для пленки сополимера П(ВДФ/ТрФЭ) (2 нм) при охлаждении из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую

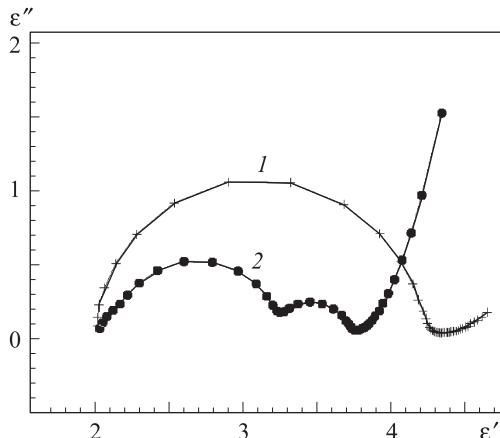


Рис. 4. Диаграммы Коула–Коула, полученные при различных температурах: 20°С (кривые 1, 3) и 110°С (кривые 2, 4)

содержит вклад, связанный с проводимостью, которая также является комплексной величиной:

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) - i\sigma''(\omega). \quad (2)$$

Действительная и мнимая части комплексной проводимости связаны с диэлектрической проницаемостью зависимостями

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\sigma'(\omega)}{\varepsilon_0 \omega} \equiv \varepsilon_d + \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \omega}, \quad (3)$$

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{\sigma''(\omega)}{\varepsilon_0 \omega} + \varepsilon(\infty). \quad (4)$$

Правая часть в (3) представлена в виде двух вкладов, относящихся соответственно к дипольной релаксации и проводимости σ_0 на нулевой частоте (при постоянном токе).

Типичная ситуация для проводящих полимерных материалов состоит в том, что действительная часть проводимости сильно возрастает по мере увеличения частоты поля. Рост действительной части проводимости по мере увеличения частоты авторы работы [8], например, качественно объясняют следующим образом. В разупорядоченных полимерных системах, где преобладает прыжковый механизм, проводимость должна увеличиваться, так как по мере увеличения частоты поля возникает вклад носителей заряда, движущихся во все более ограниченных областях (проводящих кластерах).

Как видно из зависимости $\sigma'(f)$ (рис. 1, кривая 4), полученной при температуре 110°С, имеют место две области дисперсии. На зависимостях $\sigma''(f)$ (рис. 2, кривые 3, 4), полученных при температурах 20 и 110°С, наблюдается незначительное изменение наклона на частоте $f = 5 \cdot 10^5$ Гц, соответствующей максимуму ε'' .

Заключение

Показано влияние одновременного развития двух релаксационных процессов на диэлектрические спектры пленки ЛБ сополимера П(ВДФ/ТрФЭ) толщиной 2 нм в параэлектрической фазе. На частотных зависимостях ε' и ε'' имеют место две области дисперсии. Частотная зависимость действительной части проводимости обнаруживает две области аномального поведения. Релаксация на частоте $f = 5 \cdot 10^5$ Гц имеет дипольное происхождение, а низкочастотная релаксация, возможно, связана с поворотами дипольных кластеров, образующихся при фазовом переходе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 09-02-00096).

Список литературы

1. Блинов Л.М., Фридкин В.М., Палто С.П. и др. // УФН. 2000. **170**. С. 247.
2. Блинов Л.М., Буне А.В., Верховская К.А. и др. // Кристаллография. 2003. **48**, № 6. С. 1.
3. Фридкин В.М. // УФН. 2006. **176**. С. 203.
4. Furukawa T. // Phase transitions. 1989. **18**. Р. 143.
5. Лотонов А.М., Иевлев А.С., Гаврилова Н.Д. и др. // Физика твердого тела. 2006. **48**. С. 1101.
6. Плаксеев А.А., Верховская К.А. // Матер. Междунар. конф. «Молодые ученые 2008». 2008. Ч. 2. С. 11.
7. Tolstousov A., Gaynudinov R.V., Tadros-Morgane R. et al. // Ferroelectrics. 2007. **354**. Р. 99.
8. Capaccioli S., Lucchesi M., Rolla P. et al. // J. Phys. Condens. Matter. 1998. **10**. Р. 5595.

The influence of two relaxation processes on the dielectric spectra and conductivity of ultrathin ferroelectric polymer films

К. А. Verkhovskaya^{1,a}, А. А. Plakseev¹, Н. Д. Gavrilova², А. М. Lotonov^{2,b}, С. Г. Yudin¹

¹*A. V. Shubnikov Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences, Moscow 119333, Russia.*

²*Department of Polymer and Crystal Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.*

E-mail: ^a*kira@crys.ras.ru*, ^b*lotonov@polly.phys.msu.ru*.

The dielectric dispersion of vinylidene fluoride–trifluoroethylene copolymer P(VDF/TrFE) (70/30) films obtained by the Langmuir–Blodgett technique was investigated. The thickness of the studied films was 2 nm. The simultaneous development of two relaxation processes was demonstrated. It was shown, that LB films can be treated as conducting materials.

Keywords: Langmuir–Blodgett films, dielectric properties, conductivity.

PACS: 77.22.-d, 77.84.Jd, 77.80.Bh.

Received 8 February 2010.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 4(2010).

Сведения об авторах

1. Верховская Кира Александровна — докт. физ.-мат. наук, профессор; e-mail: kira@crys.ras.ru.
2. Плаксеев Александр Андреевич — аспирант; e-mail: kira@crys.ras.ru.
3. Гаврилова Надежда Дмитриевна — докт. физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-44-08, e-mail: lotonov@polly.phys.msu.ru.
4. Лотонов Александр Михайлович — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр.; тел.: (495) 939-44-08, e-mail: lotonov@polly.phys.msu.ru.
5. Юдин Сергей Георгиевич — докт. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр.; e-mail: lbf@crys.ras.ru.