

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

**Диэлектрическая дисперсия ультратонких полимерных пленок
Ленгмюра–Блоджетт**А. М. Лотонов^{1,a}, А. В. Воробьев¹, Н. Д. Гаврилова¹, К. А. Верховская^{2,b}, С. Г. Юдин²¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики полимеров и кристаллов. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.²Институт кристаллографии имени А. В. Шубникова РАН. Россия, 119333, Москва, Ленинский просп., д. 59.E-mail: ^alotonov@polly.phys.msu.ru, ^bkira@crys.ras.ru

Статья поступила 07.06.2011, подписана в печать 20.07.2011

Исследования диэлектрической дисперсии были проведены для пленок сополимера поливинилиденфторида с трифторэтиленом П(ВДФ/ТрФЭ), полученных по технологии Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ), в области температур от -90 до $+132$ °С. Толщина исследованных пленок составляла ~ 7 нм. Стеклование наблюдается в области температур $-40 \div -50$ °С, что указывает на наличие аморфной фазы в ультратонких пленках ЛБ.

Ключевые слова: пленки Ленгмюра–Блоджетт, диэлектрическая дисперсия, стеклование.

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

Введение

В настоящее время пленки сополимера поливинилиденфторида с трифторэтиленом П(ВДФ/ТрФЭ), полученных по технологии Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) интересны тем, что, обладая сегнетоэлектрическими свойствами, они при достаточной площади (~ 1 см²) имеют малую толщину (нм), что открывает возможности для изучения процесса возникновения полярных свойств практически в двумерном объекте. Все исследованные в данной работе пленки сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом П(ВДФ/ТрФЭ) были получены методом Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ), который впервые был применен в Институте кристаллографии для выращивания сегнетоэлектрических пленок в 1995 г. [1]. Особенностью этого метода явилась возможность получения наноструктур, состоящих из одного или нескольких монослоев (МС). Кристаллическая структура ЛБ пленок изучена методами рентгеновской и нейтронной дифракции и с помощью туннельного сканирующего микроскопа [2]. Результаты предшествующих работ [1–3] показали, что ленгмюровские пленки П(ВДФ/ТрФЭ), состоящие из 1–30 монослоев, обнаруживают сегнетоэлектрические свойства и фазовые переходы. Методом диэлектрической спектроскопии были исследованы ЛБ пленки П(ВДФ/ТрФЭ) состава 70/30 толщиной 10–30 нм [4]. Пленки П(ВДФ/ТрФЭ) 70/30 обнаруживают спонтанную поляризацию в полярной орторомбической фазе $2mt$ и фазовый переход первого рода в неполярную фазу при 110 °С с широким температурным гистерезисом ~ 35 °С. Дипольный момент направлен перпендикулярно углеродной цепи $-CH_2-CF_2$. Сегнетоэлектрическая фаза характеризуется ТТ-конформациями, которые при фазовом переходе в параэлектрическую фазу преобразуются в структуру, в которой сочетаются транс и гош- конформации [5]. Ранее [6] в низкотемпературной области были проведены диэлектрические измерения для ЛБ пленок в 20

монослоев (40 нм) и был определен интервал стеклования от -25 до -40 °С, что указывало на наличие аморфной фазы в пленках ЛБ. Ленгмюровские пленки сополимера П(ВДФ/ТрФЭ) 65/35 толщиной в 30 переносов были исследованы в работе [7]. С уменьшением толщины пленки увеличивается влияние поверхности образца, что сказывается на его физических свойствах. Был обнаружен переход в стеклообразное состояние в области ≈ -23 °С. Целью настоящей работы было исследование диэлектрической дисперсии ультратонких пленок толщиной ~ 7 нм в высокотемпературной и низкотемпературной областях от -90 до $+132$ °С.

Методика эксперимента

Ультратонкие пленки сополимера П(ВДФ/ТрФЭ) 70/30 были приготовлены горизонтальным методом Ленгмюра–Шеффера путем переноса молекулярных слоев сополимера, формируемых на поверхности воды, на поверхность стекла с напыленным в качестве электрода алюминием (нижний электрод). На приготовленный таким образом образец напылялся верхний алюминиевый электрод. В технологии ЛБ в зависимости от условий приготовления возможны случаи, когда переносится не один монослой, а несколько. Теоретически предсказанная толщина не совпадает с реально измеряемой толщиной. Пленки ЛБ были приготовлены из раствора сополимера в циклогексаноне. Методом атомно-силовой микроскопии была оценена толщина пленки при одном переносе, и она составляла 3.6 нм. Толщина измеряемых пленок составляла 7 нм, т. е. два монослоя. Измерения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости были выполнены в частотном диапазоне 10^{-1} – 10^7 Гц и в температурном интервале от $+132$ до -90 °С (при охлаждении) на спектрометре Novocontrol Technologies. На образец подавалось измерительное напряжение 0.2 В. При измерениях пленка находилась в термостате в атмосфере

газообразного азота. Температура стабилизировалась с точностью $\approx 0.01^\circ$.

Результаты и обсуждение

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

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

где $\Delta\varepsilon = \varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)$ — глубина дисперсии, $\varepsilon(0)$ и $\varepsilon(\infty)$ — статическая и высокочастотная диэлектрические проницаемости, $\omega = 2\pi f$ — круговая частота, $\tau = 1/2\pi f_m$ — время релаксации, f_m — частота, при которой наблюдается пик ε'' . Детали релаксационного процесса для ЛБ пленки толщиной 7 нм были получены при измерении частотных зависимостей ε' и ε'' , которые приведены на рис. 1 для различных температур. С помощью программного обеспечения WinFIT полученные данные были аппроксимированы функцией Гавриляка–Негами

$$\varepsilon^*(\omega) = -i \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0\omega} \right)^N + \left[\frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (i\omega\tau)^\alpha)^\beta} + \varepsilon(\infty) \right], \quad (2)$$

где ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, σ_0 — проводимость при низких частотах, α и β — параметры (α — параметр, выражающий распределение времен релаксации). Были рассчитаны следующие значения: $\sigma_0 = 10^{-20}$ См/см, $\Delta\varepsilon = 5.18$, $\alpha = 0.96$, $\beta = 0.99$, $\tau = 1.7 \cdot 10^{-6}$ с, $N = 1$. Так как $\alpha \approx \beta \approx 1$, то релаксационный процесс может быть описан функцией (1), полученной в теории Дебая, а релаксации близки к монодисперсным ($\alpha = 1$).

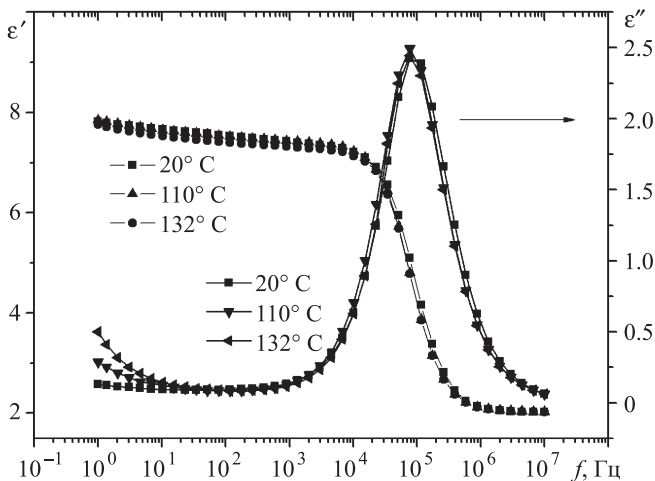


Рис. 1. Частотная зависимость действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости для пленки ЛБ сополимера П(ВДФ/ТрФЭ) толщиной 7 нм при различных температурах при охлаждении

Были проведены исследования диэлектрической дисперсии для ультратонкой ЛБ пленки сополимера П(ВДФ/ТрФЭ) 70/30 толщиной 7 нм в низкотемпературной области от 20 до -90°C . При измерении на охлаждение в интервале частот $10^{-1} - 10^7$ Гц имеют место два релаксационных процесса — низкочастотный и высокочастотный. Для низкочастотного процесса

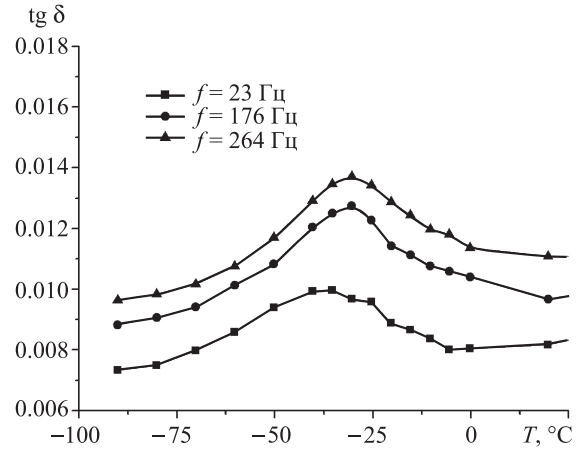


Рис. 2. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ при различных частотах, приведенных на графике, для ЛБ пленки сополимера П(ВДФ/ТрФЭ) толщиной 7 нм

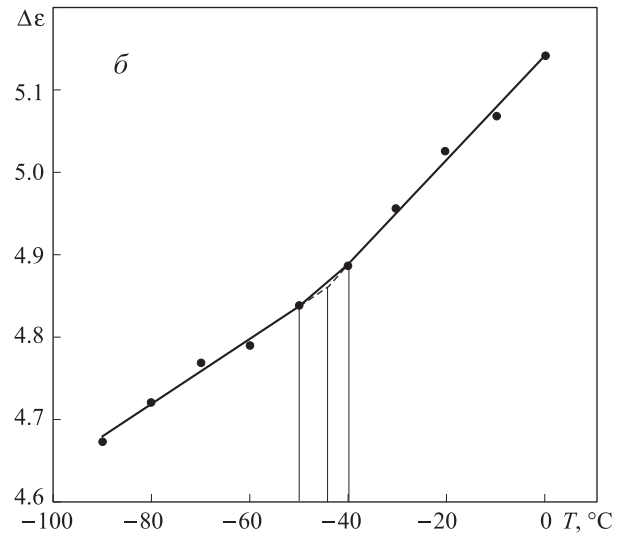
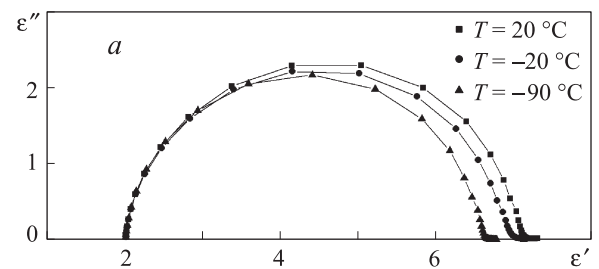


Рис. 3. Диаграммы $\varepsilon''(\varepsilon')$ для различных температур (а) и температурная зависимость глубины дисперсии $\Delta\varepsilon$ (б) для ЛБ пленки сополимера П(ВДФ/ТрФЭ) толщиной 7 нм

представлена зависимость $\text{tg } \delta$ от температуры (рис. 2). Наблюдается сдвиг пика $\text{tg } \delta$ и рост значений $\text{tg } \delta$ с увеличением частоты от 23 до 264 Гц. Такое же поведение, но в большем интервале частот от 10 до 22 кГц наблюдается для ЛБ пленок толщиной 40 нм в работе [6]. На (рис. 3, а) приведены диаграммы Коула–Коула $\varepsilon'' = \varphi(\varepsilon')$ при разных температурах, что позволило получить зависимость $\Delta\varepsilon(T)$ в низкотемпературной области. Как видно из (рис. 3, б), величина

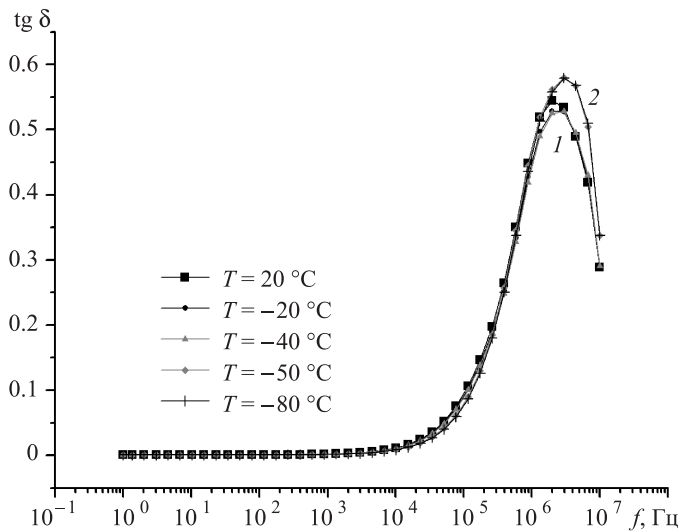


Рис. 4. Частотные зависимости $\text{tg } \delta$ для высокочастотного релаксационного процесса при различных температурах при охлаждении для ЛБ пленки сополимера П(ВДФ/ТрФЭ) толщиной 7 нм

$\Delta \epsilon$ меняется с температурой непрерывно, но с изломом кривых в области стеклования ($-40 \div -50^\circ\text{C}$). Рис. 4 иллюстрирует частотные зависимости $\text{tg } \delta$ для высокочастотного релаксационного процесса в низкотемпературной области. При $T = -50^\circ\text{C}$ и ниже (кривые 2) наблюдается увеличение $\text{tg } \delta$ по сравнению со значениями $\text{tg } \delta$ при температурах выше температуры стеклования (кривые 1).

Заключение

Впервые проведены исследования диэлектрической дисперсии ультратонких ЛБ пленок сополимера П(ВДФ/ТрФЭ) состава 70/30 толщиной 7 нм в низкотемпературной области. При температурах ($-40 \div -50^\circ\text{C}$) обнаружены аномалии глубины дисперсии $\Delta \epsilon$ и $\text{tg } \delta$, связанные с замораживанием молекулярных движений в некристаллических областях и переходом в стеклообразное состояние. Эти данные указывают на наличие аморфной фазы в ультратонких ЛБ пленках.

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

Список литературы

1. Palto S., Blinov L., Bune A. et al. // *Ferroelectrics Letters*. 1995. **19**. P. 65.
2. Блинов Л., Фридкин В.М., Палто С.П. и др. // *УФН*. 2000. **170**, № 3. С. 247.
3. Фридкин В.М. // *УФН*. 2006. **176**. С. 203.
4. Лотонов А.М., Иевлев А.С., Гаврилова Н.Д. и др. // *ФТТ*. 2006. **48**. С. 1101.
5. Furukawa T. // *Phase transitions*. 1989. **18**. P. 143.
6. Верховская К.А., Плаксеев А.А., Гаврилова Н.Д. и др. // *Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон.* 2009. № 6. С. 55.
7. Meng X.J., Kliem H., Lin T. et al. // *J. Appl. Phys.* 2008. **103**. P. 034110.

The dielectric dispersion of ultrathin polymer films of Langmuir–Blodgett

A. M. Lotonov^{1,a}, A. V. Vorobyev¹, N. D. Gavrilo¹, K. A. Verkhovskaya^{2,b}, S. G. Yudin²

¹Department of Polymer and Crystal Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

²A. V. Shubnikov Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences, Moscow 119333, Russia.

E-mail: ^alotonov@polly.phys.msu.ru, ^bkira@crys.ras.ru.

Research of dielectric dispersion was made at films of vinylidene fluoride–trifluoroethylene copolymer P(VDF/TrFE) prepared by Langmuir–Blodgett technology (LB), at temperature range from -90 to $+132^\circ\text{C}$. Thickness of studied films was ~ 7 nm. Glass transition is observed in temperature range from $-40 \div -50^\circ\text{C}$, that indicates the presence of amorphous phase in ultrathin LB films.

Keywords: Langmuir–Blodgett films, dielectric dispersion, glass transition.

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

Received 7 June 2011.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 6(2011).

Сведения об авторах

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