

На правах рукописи
УДК 537.226

Плаксеев Александр Андреевич

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК И НАНОКРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ
СОПОЛИМЕРА ВИНИЛИДЕНФТОРИДА С ТРИФТОРЭТИЛЕНОМ**

01.04.07- физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Верховская Кира Александровна

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук
Быстров Владимир Сергеевич

доктор физико-математических наук
Палто Сергей Петрович

Ведущая организация Научно-исследовательский физико-химический институт
имени Льва Карпова (НИФХИ)

Защита состоится « » 2012 г. в ... часов на заседании диссертационного совета
Д 002.114.01 в Учреждении Российской академии наук Институте кристаллографии
им. А.В. Шубникова РАН, 119333, г. Москва, Ленинский проспект, д. 59.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИК РАН.

Автореферат разослан « » 2011 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 002.114.01
кандидат физико-математических наук

В.М. Каневский

Общая характеристика работы

Актуальность темы.

Изучение сегнетоэлектриков представляет значительный интерес для исследователей, занимающихся как фундаментальными, так и прикладными проблемами. Большинство классических сегнетоэлектриков являются монокристаллами или поликристаллическими системами, что осложняет их приготовление в виде тонких пленок, которые являются перспективными объектами в качестве элементов памяти и ряда других применений.

В 1995 году в Институте кристаллографии РАН (лаборатории жидких кристаллов) были получены первые сегнетоэлектрические пленки по технологии Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) [1]. Материалом для этих пленок служил сегнетоэлектрический сополимер винилиденфторида с трифторэтиленом П(ВДФ/ТрФЭ) 70/30. Методами рентгеновской, электронной и нейтронной дифрактометрии было показано, что эти пленки обладают кристаллической структурой, претерпевают сегнетоэлектрический фазовый переход первого рода и переключаются внешним полем [2-4]. Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в пьезоэлектрическом режиме исследована кинетика переключения сверхтонких слоев сегнетоэлектрического сополимера. Результаты измерений привели к выводу о существовании в сверхтонких слоях сегнетоэлектрика нового механизма переключения – однородного бездоменного переключения [5]. Несмотря на большое число экспериментальных методов исследования для изучения свойств сегнетоэлектрических пленок в настоящее время практически отсутствуют исследования диэлектрических свойств этих пленок. Первые исследования диэлектрической релаксации в сегнетоэлектрических ЛБ пленках были проведены в нашей лаборатории для сополимера ВДФ/ТрФЭ с содержанием 70/30 [6]. Толщина исследованных пленок составляла от 15 до 30 нм.

Новым объектом исследования диэлектрической дисперсии в настоящей работе являлись нанокристаллы сополимера ВДФ/ТрФЭ. Ранее была

разработана кинетическая теория роста нанокристаллов на основе самоорганизации сополимера в расплаве [7] и исследовано переключение сегнетоэлектрических нанокристаллов различного размера (от 50 до 200 нм в диаметре и 20 нм толщиной) [8]. Исследование же фазового перехода в нанокристаллах не было проведено, и метод диэлектрической спектроскопии был использован в данной работе для этой цели впервые.

Цели работы:

1. Изучение особенностей диэлектрической релаксации наноразмерных ЛБ пленок сополимера ВДФ/ТрФЭ разной толщины и разного состава (75/25, 70/30, 60/40, 55/45).
2. Исследование фазового перехода в сегнетоэлектрических нанокристаллах П(ВДФ/ТрФЭ) методом диэлектрической спектроскопии.
3. Изучение диэлектрической дисперсии ЛБ пленок в области низких температур от $(+20)^{\circ}\text{C}$ до $(-100)^{\circ}\text{C}$.

Объекты исследования.

1. Пленки сополимера ВДФ/ТрФЭ, полученные по технологии Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) в Институте кристаллографии в лаборатории жидких кристаллов. Изучались ЛБ пленки разного состава (75/25, 70/30, 60/40, 55/45) и разной толщины от 2 нм до 50 нм. На стеклянные подложки предварительно были напылены алюминиевые электроды в виде полосок толщиной 400Å. После переноса определенного количества монослоев сополимера на подложки сверху на пленку напылялись верхние электроды в виде полосок, перпендикулярных нижним электродам. Область пересечения составляла $1 \times 1 \text{ мм}^2$. Таким образом, на стеклянной пластинке размещалось несколько независимых образцов.
2. Нанокристаллы сополимера ВДФ/ТрФЭ, которые были получены при отжиге пленки сополимера в 2 монослоя при температуре 130°C в течение 3 часов. С помощью атомного силового микроскопа производилась оценка размеров нанокристаллов: толщина 20 нм и диаметр 200 нм. Для проведения диэлектрических измерений на пленку с нанокристаллами наносились

изолирующие сегнетоэлектрические слои азокрасителя по технологии Ленгмюра-Блоджетт. На подготовленный таким образом образец напылялся верхний алюминиевый электрод.

Научная новизна работы.

1. Впервые подробно исследована диэлектрическая релаксация в сверхтонких сегнетоэлектрических ЛБ пленках П(ВДФ/ТрФЭ) разного состава и разной толщины. Время релаксации τ для ЛБ пленок толщиной в 1-2 монослоя в несколько раз больше, чем для более толстых пленок. Это объясняется преимущественным направлением поляризации, связанным с эффектом сцепления полярных молекул с подложкой.
2. У ЛБ пленок сополимера толщиной в 2 нм выявлены особенности диэлектрической релаксации, связанные с присутствием в парафазе при 110°C второго низкочастотного максимума в зависимости $\varepsilon''(f)$. Показано, что два максимума имеют место в области температурного гистерезиса, где сегнетоэлектрическая и параэлектрическая фазы сосуществуют.
3. Методом диэлектрической спектроскопии впервые охарактеризован фазовый переход в нанокристаллах П(ВДФ/ТрФЭ) (70/30) при температуре 100°C .
4. При исследовании диэлектрической дисперсии ЛБ пленок сополимера П(ВДФ/ТрФЭ) (70/30) в низкотемпературной области обнаружена область стеклования от $(-25)^{\circ}\text{C}$ до $(-40)^{\circ}\text{C}$, что указывает на существование аморфной фазы в ЛБ пленках.
5. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) определена величина энтальпии при фазовом переходе сегнето-парафаза. Определена температура стеклования для пленок сополимера, полученных методом центрифугирования.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Зависимость времени релаксации от толщины пленки в сегнетоэлектрических ЛБ пленках П(ВДФ/ТрФЭ).

2. Аппроксимация экспериментальных результатов функцией Гаврильяка-Негами показала, что диэлектрическая релаксация в ЛБ пленках может быть описана уравнением Дебая.
3. Диэлектрическая релаксация для ЛБ пленок толщиной 2 нм имеет особенность, проявляющуюся в наличии в парафазе сополимера второго релаксационного максимума в зависимости $\epsilon''(f)$ на более низкой частоте.
4. Наличие фазового перехода в нанокристаллах сополимера при 100°C впервые обнаружено методом диэлектрической спектроскопии.
5. Интервал стеклования от $(-25)^{\circ}\text{C}$ до $(-40)^{\circ}\text{C}$ для ЛБ пленки сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 70/30 впервые определен при исследовании диэлектрической дисперсии в низкотемпературной области.

Практическая ценность работы заключается в том, что полимерные сегнетоэлектрические наноструктуры могут найти практическое применение в качестве элементов памяти и при разработке новых устройств на основе сегнетоэлектрических пленок и нанокристаллов.

Толщина пленок ЛБ столь мала, что можно развивать гигантские напряженности электрического поля внутри пленки (до 1 ГВ/м), прикладывая к электродам лишь несколько вольт. Возможность контролировать толщину пленки является большим преимуществом метода ЛБ, и это является важным в отношении сегнетоэлектрических пленок.

Апробация работы.

Основные результаты работы были доложены и обсуждены:

на 5-ой Международной научно-технической конференции «Молодые ученые –2008»; Российско-японском симпозиуме по сегнетоэлектричеству (Вильнюс, 2008); 18 Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (Санкт-Петербург, 2008 г.); 12 и 13 Международных симпозиумах «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (Ростов-на-Дону, п. Лоо, 2009, 2010 гг.); 12 и 14 Международных симпозиумах «Упорядочение в минералах и сплавах» (Ростов-на-Дону, п. Лоо, 2009, 2011); 6 Международной конференции по широкополосной диэлектрической спектроскопии (Мадрид, 2010); 19

Международном симпозиуме по применению сегнетоэлектриков (Эдинбург, 2010); 19 Всероссийской конференции по физике диэлектриков (Санкт-Петербург, 2011); 16 Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009» (Москва, МГУ, 2009); 12 Международной конференции по сегнетоэлектричеству (Бордо, 2011); конкурсах научных работ ИК РАН (2008, 2009).

Личный вклад автора.

Диссертантом лично выполнены экспериментальные исследования диэлектрической дисперсии тонких сегнетоэлектрических пленок и нанокристаллов и проведена обработка всех полученных результатов. Постановка задач, планирование работ и обсуждение полученных результатов проводились автором совместно с научным руководителем доктором физико-математических наук К.А.Верховской. Пленки сополимера по технологии ЛБ получены С.Г. Юдиным (лаборатория жидких кристаллов ИК РАН).

Публикации

В диссертацию включены результаты, изложенные в 7 статьях в российских и зарубежных реферируемых научных изданиях, а также в 11 материалах российских и международных научных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации 116 стр., включая 58 рисунков, 5 таблиц и библиографию из 85 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность выбранной темы диссертации и выбор объектов исследования, сформулированы цели работы, научная новизна результатов и основные положения, выносимые на защиту. Даны сведения об объеме и структуре диссертации, публикациях и апробации работы.

Первая глава посвящена обзору литературы. Приводятся общие сведения о структуре поливинилиденфторида и его сополимеров, являющихся объектами исследования настоящей работы. Структурная единица ПВДФ - $(\text{CH}_2\text{-CF}_2)$ - имеет дипольный момент $\mu=7 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (2 Дебая), связанный с электроотрицательным фтором и электроположительным водородом. Сополимер винилиденфторида с трифторэтиленом П(ВДФ/ТрФЭ), $(\text{CH}_2\text{-CF}_2)_n\text{-}(\text{CHF-CF}_2)_m$ - является сегнетоэлектриком при содержании ТрФЭ менее 50%. Рассматриваются фазовые переходы в П(ВДФ/ТрФЭ), особенности сегнетоэлектрических пленок П(ВДФ/ТрФЭ), полученных по технологии Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ), рост и переключение сегнетоэлектрических полимерных нанокристаллов. Сегнетоэлектрический фазовый переход сопровождается конформационными изменениями: молекулярная цепь с транс-конформациями приобретает структуру, в которой беспорядочно сочетаются транс(Т)- и гош(Г)-конформации.

Во второй главе описываются методики приготовления сверхтонких сегнетоэлектрических пленок П(ВДФ/ТрФЭ) разного состава и толщины по технологии Ленгмюра-Блоджетт и пленок, полученных методом центрифугирования. Изложены основы используемых экспериментальных методов: диэлектрической спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

В третьей главе представлены экспериментальные результаты по диэлектрической дисперсии в ультратонких сегнетоэлектрических пленках сополимера ВДФ/ТрФЭ разного состава 75/25, 70/30, 60/40, 55/45 и разной толщины от 2 нм до 50 нм.

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 $\varepsilon(0)$ 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.

Детали релаксационного процесса для исследуемых ЛБ пленок были получены при измерении частотных зависимостей ε' и ε'' (Рис.1). Характер частотных зависимостей указывает на наличие релаксационного процесса во всех исследуемых образцах. С помощью программного обеспечения WinFIT полученные данные были аппроксимированы функцией Гаврильяка-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, β – параметр асимметричности) (Рис.2). Например, для ЛБ пленки (70/30) в 1 перенос были получены 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 ($\alpha=1$).

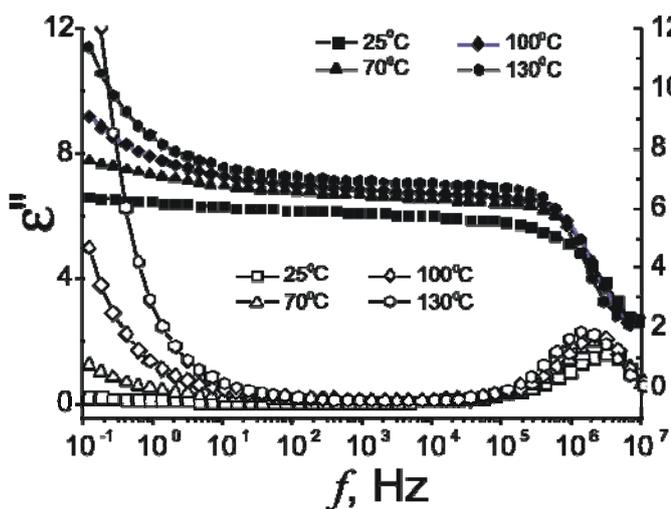


Рис.1. Частотные зависимости ε' и ε'' для ЛБ пленки сополимера ВДФ/ТрФЭ 75/25 толщиной 18 нм при различных температурах.

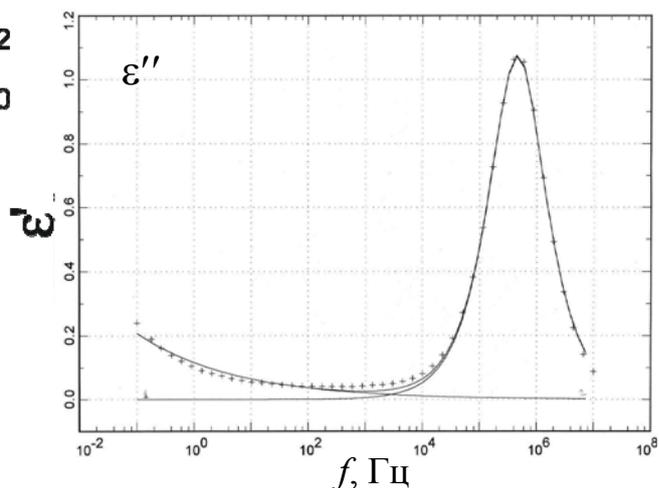


Рис.2. Аппроксимация функцией Гаврильяка-Негами частотной зависимости ε'' для 1 монослоя ЛБ пленки сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 70/30. (+ экспериментальные данные, сплошные линии – кривые аппроксимации по формуле (2).

Из частотных и температурных зависимостей компонент комплексной диэлектрической проницаемости были построены диаграммы $\varepsilon''(\varepsilon')$ (диаграммы Коула-Коула) (рис. 3). Природа релаксационного процесса в исследуемых пленках сополимера ВДФ/ТрФЭ связана с движением дипольных групп $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$, вызванных поворотом молекулярных цепей, поскольку диполи жестко связаны с основной полимерной цепью и ориентированы перпендикулярно оси цепи.

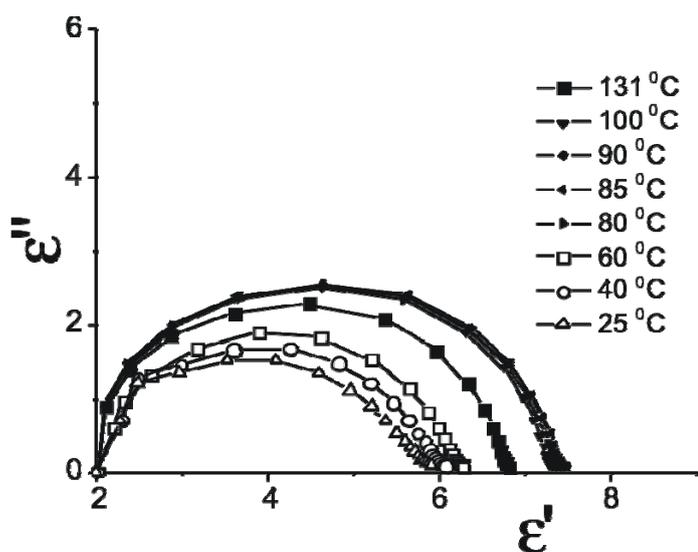


Рис. 3. Диаграммы Коула-Коула $\varepsilon''=\varphi(\varepsilon')$ для ЛБ пленки сополимера ВДФ/ТрФЭ 75/25 толщиной 18 нм при различных температурах (при охлаждении).

Для расчета времени релаксации τ использовали формулу $\tau=1/2\pi f_m$, где f_m — частота, при которой наблюдается пик ε'' на частотной зависимости. Пик диэлектрических потерь ε'' сдвигается в сторону низких частот при повышении температуры (Рис. 1). Экспериментальные значения τ для исследованных ЛБ пленок находятся в интервале $3 \cdot 10^{-8}$ - $3 \cdot 10^{-7}$ с (табл. 1).

Проанализированы температурные зависимости статической диэлектрической проницаемости $\varepsilon(0)$, полученные из диаграмм Коула-Коула. $\varepsilon(0)(T)$ обнаруживают температурный гистерезис при фазовом переходе (рис. 4 а и б) для всех исследуемых пленок. Экспериментально показано, что для ЛБ пленок сополимера ВДФ/ТрФЭ разного состава (75/25, 70/30, 60/40, 55/45) наблюдаются различные температурные зависимости $\varepsilon(0)$ в области фазовых переходов. Следует отметить, что τ увеличивается с ростом температуры при приближении к фазовому переходу (Рис. 5). Аналогично $\varepsilon(0)(T)$ на

температурных зависимостях $1/\tau$ отмечен температурный гистерезис в области фазового перехода, причем количественные характеристики гистерезиса определяются составом сополимера. Как видно из рисунков 4 и 5, $\Delta T \approx 10^0$ для ЛБ пленки состава 55/45 и $\Delta T = 42^0\text{C}$ для ЛБ пленки состава 75/25.

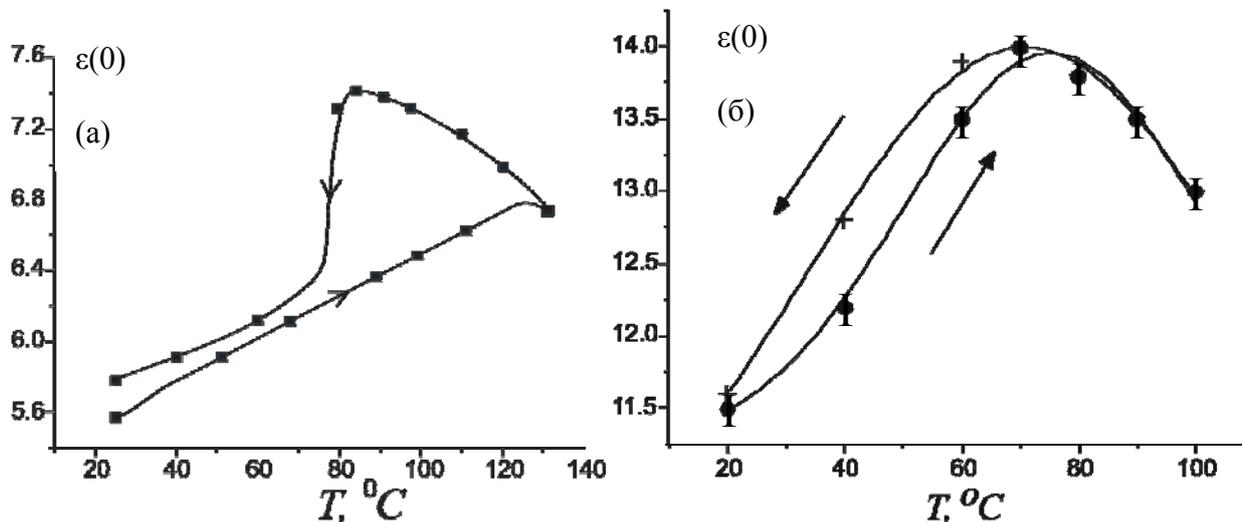


Рис. 4. Температурные зависимости $\epsilon(0)$ при нагревании и охлаждении для ЛБ пленки П(ВДФ/ТрФЭ) 75/25 толщиной 18 нм (а) и 55/45 толщиной 36 нм (б). Стрелки указывают направление изменения температуры.

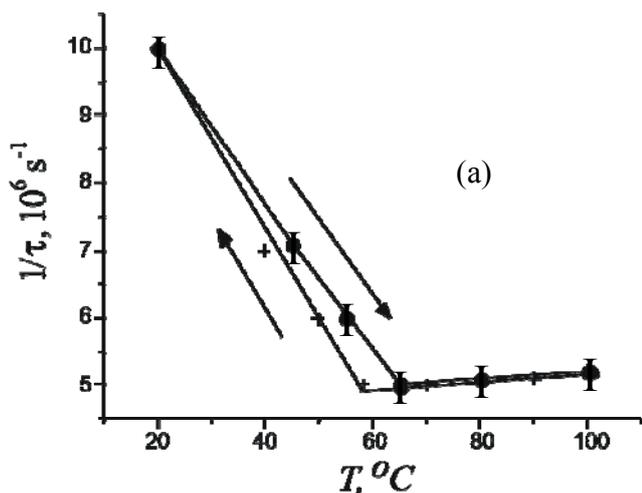


Рис. 5. Температурные зависимости $1/\tau$ для ЛБ пленки П(ВДФ/ТрФЭ) 55/45 толщиной 36 нм при нагревании и охлаждении. Стрелки указывают направление изменения температуры.

Для ЛБ пленок в один и два переноса время релаксации τ в несколько раз превышают значения τ для более толстых ЛБ пленок (Табл.1.). В случае нанопленок это можно объяснить эффектом сцепления полярных молекул с подложкой, что означает наличие преимущественного направления

поляризации. В этом случае время релаксации τ_1 определяется как:

$$\tau_1 = \tau_* \exp\left(\frac{U_1}{kT}\right) + \tau_* \exp\left(\frac{U_2}{kT}\right) \quad (3)$$

где U_1, U_2 - потенциальные барьеры и $U_2 > U_1$ вызвано эффектом сцепления макромолекул с подложкой.

$$\tau_1 = \tau_* \exp\left(\frac{U_1}{kT}\right) \cdot \left[1 + \exp\left(\frac{U_2 - U_1}{kT}\right)\right] = \tau \left[1 + \exp\left(\frac{U_2 - U_1}{kT}\right)\right] \quad (4)$$

$$\tau_1 = \tau \left[1 + \exp\left(\frac{U_2 - U_1}{kT}\right)\right] \quad (5)$$

Таким образом, разные потенциальные барьеры U_1 и U_2 приводят к выражениям для τ_1 , объясняющим экспериментальные результаты, а именно увеличение τ в наноразмерной сегнетоэлектрической пленке.

Таблица 1. Время релаксации τ для ЛБ пленок сополимера ВДФ/ТрФЭ разного состава и разной толщины.

Состав сополимера	Число переносов	Растворитель *	Толщина, нм	f_{\max} , Гц	τ , с
75/25	10	ДМСО	18	$3 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^{-8}$
70/30	1	ДМСО	1.8	$5 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^{-7}$
70/30	2	ДМСО	3.6	$2 \cdot 10^5$	$8 \cdot 10^{-7}$
70/30	10	ДМСО	18	10^6	$1.6 \cdot 10^{-7}$
70/30	20	ДМСО	36	$5 \cdot 10^6$	$3.2 \cdot 10^{-8}$
70/30	30	ДМСО	54	$5 \cdot 10^6$	$3.2 \cdot 10^{-8}$
70/30	1	ЦГ	3.6	$2.5 \cdot 10^5$	$6.3 \cdot 10^{-7}$
70/30	2	ЦГ	7.2	$6 \cdot 10^5$	$2.6 \cdot 10^{-7}$
60/40	10	ДМСО	18	$3 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^{-8}$
55/45	5	ЦГ	18	10^6	$1.6 \cdot 10^{-7}$
55/45	10	ЦГ	36	$1.5 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^{-7}$

*- Диметилсульфоксид (ДМСО). Циклогексанон (ЦГ)

В разделе 3.2 для ультратонких пленок П(ВДФ/ТрФЭ) толщиной 2 нм описаны особенности диэлектрической релаксации: наблюдение двух релаксационных процессов.

Как видно из рис. 6а, при $T=20^{\circ}\text{C}$ в сегнетофазе наблюдается аномалия ε' и один релаксационный максимум ε'' на частоте $5 \cdot 10^5$ Гц. При переходе в параэлектрическую фазу ($T_c=110^{\circ}\text{C}$) характер частотных зависимостей $\varepsilon(f)$ претерпевает значительные изменения: появляется второй релаксационный максимум $\varepsilon''(f)$ на частоте $f=5 \cdot 10^3$ Гц. В режиме охлаждения две аномалии ε' и ε'' сохраняются в интервале температур от 110°C до 75°C , 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°C до 20°C (Рис.6б). Это хорошо видно и на рис. 7, где представлены частотно-температурные зависимости ε'' при охлаждении из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую.

Каждый из релаксационных процессов ЛБ пленки сополимера при 110°C характеризуется своим временем релаксации τ_i . Для ЛБ пленки времена релаксации процессов $\tau_1=1/2\pi f_1=3 \cdot 10^{-7}\text{c}$ и $\tau_2=1/2\pi f_2=3 \cdot 10^{-5}\text{c}$ существенно различаются. На частотных зависимостях ε' имеют место две области дисперсии (рис. 8, кривая 2), а на частотных зависимостях ε'' зафиксированы два максимума (рис.6).

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

$$\varepsilon^*(\omega)=\varepsilon'(\omega)-i\varepsilon''(\omega) \quad (6)$$

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

$$\sigma^*(\omega)=\sigma'(\omega)-i\sigma''(\omega) \quad (7)$$

Действительная и мнимая части комплексной проводимости связаны с диэлектрической проницаемостью зависимостями

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\sigma'(\omega)}{\varepsilon_0 \omega} \equiv \varepsilon_d + \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \omega}, \quad (8)$$

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{\sigma''(\omega)}{\varepsilon_0 \omega} + \varepsilon(\infty). \quad (9)$$

Правая часть в (8) представлена в виде двух вкладов, относящихся соответственно к дипольной релаксации и проводимости σ_0 на нулевой частоте (постоянном токе).

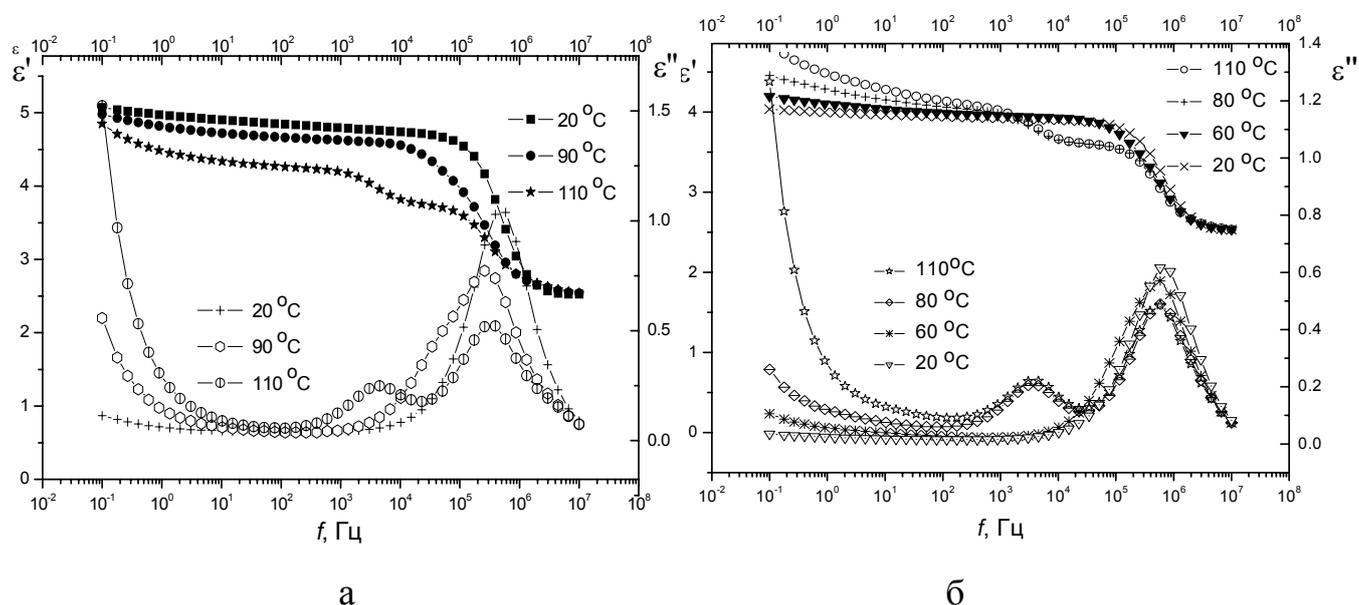


Рис. 6. Частотные зависимости ε' и ε'' для пленки сополимера ВДФ/ТрФЭ (70/30) толщиной 2нм при разных температурах при нагревании (а) и охлаждении (б).

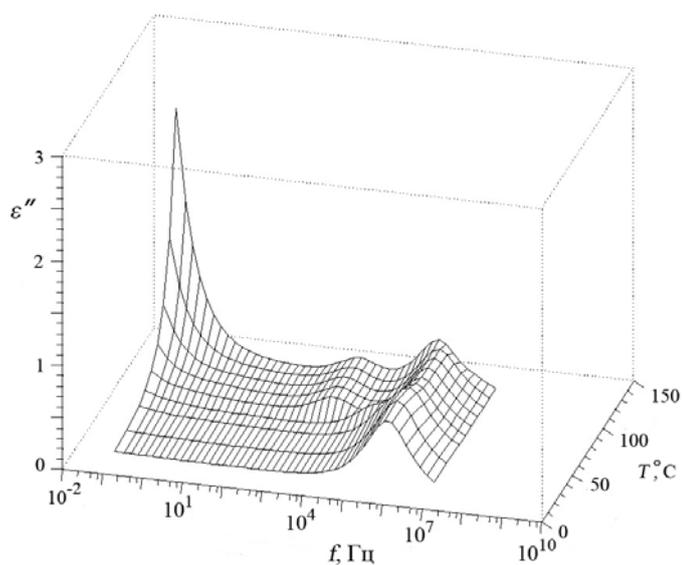


Рис. 7. Температурно-частотные зависимости ε'' для пленки сополимера ВДФ/ТрФЭ (2нм) при охлаждении из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую.

Типичная ситуация для проводящих полимерных материалов состоит в том, что действительная часть проводимости сильно возрастает по мере увеличения частоты поля, поскольку возникает вклад носителей заряда, движущихся во все более ограниченных областях (проводящих кластерах).

Как видно из частотной зависимости $\sigma'(f)$ (рис. 8, кривая 4), полученной при температуре 110°C , имеют место две области дисперсии. На зависимости $\sigma''(f)$ при 110°C наблюдается незначительные изменения наклона на частоте $f=5 \cdot 10^5$ Гц, соответствующей максимуму ϵ'' .

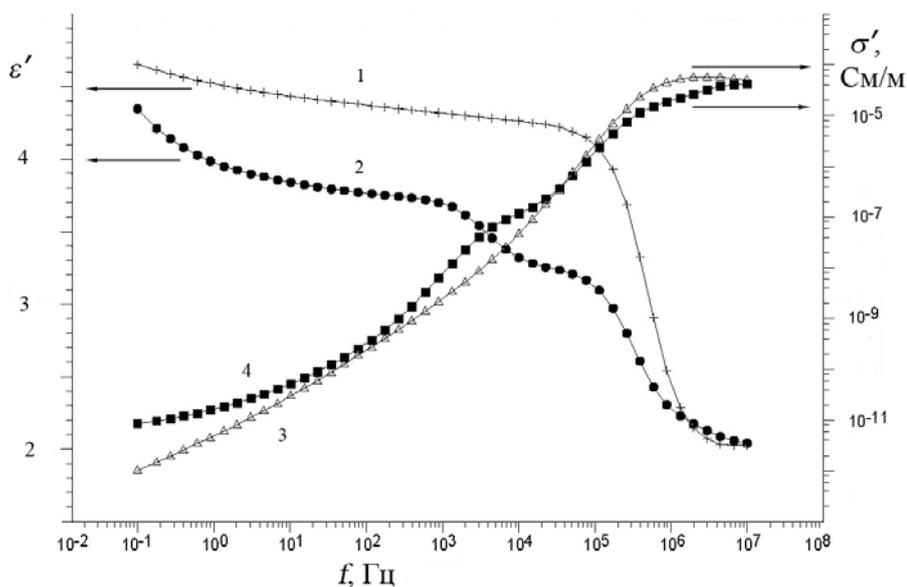


Рис.8. Частотные зависимости ϵ' и σ' для пленки сополимера ВДФ/ТрФЭ (2нм) при разных температурах при нагревании: 20°C (кривые 1 и 3), 110°C (кривые 2 и 4).

Таким образом, для ЛБ пленки сополимера 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°C и затем сохраняются в области температурного гистерезиса при охлаждении. Было сделано предположение, что происходит динамическая поляризация среды типа Максвелл-Вагнера, обусловленная инжекцией носителей заряда из электродов и накоплением зарядов на границах неоднородностей, связанных с сосуществованием двух фаз.

В разделе 3.3 для изучения фазового перехода пленки П(ВДФ/ТрФЭ) состава 70/30 с нанокристаллами был использован метод диэлектрической дисперсии. Для проведения диэлектрических измерений на пленку с

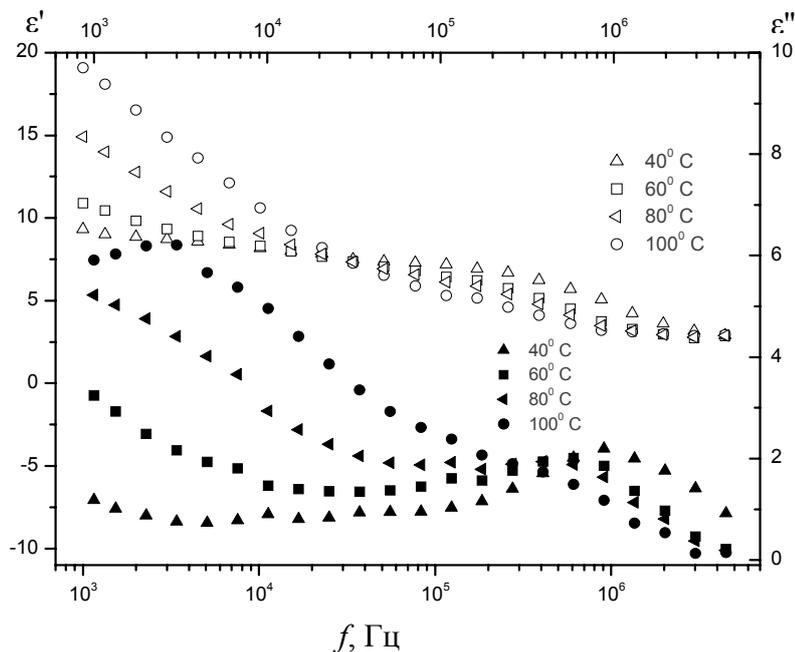
нанокристаллами наносились изолирующие сегнетоэлектрические слои азокрасителя МЭЛ-26 с помощью метода ЛБ. На подготовленный таким образом образец напылялся верхний алюминиевый электрод (образец 1). На образец подавалось напряжение 0.8 В. Для анализа влияния красителя на результаты диэлектрических измерений пленки с нанокристаллами исследован образец №2: он представляет собой 3 слоя азокрасителя МЭЛ-26.

Измерения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости образцов были выполнены в частотном диапазоне $10^3 \div 10^7$ Гц и в температурном интервале 20-110°C. Известно, что для ЛБ пленок П(ВДФ/ТрФЭ) состава 70/30 температура фазового перехода при нагревании равна $T=110^\circ\text{C}$, при охлаждении 75°C , т.е. температурный гистерезис составляет 35°C .

На рисунке 9а приведены частотные зависимости ϵ' и ϵ'' для нанокристаллов (образец № 1) для различных температур при нагревании. Следует отметить, что время релаксации $\tau = 1,6 \cdot 10^{-7}$ с, что соответствует значениям τ для ЛБ пленок. При нагревании интенсивность максимума ϵ'' уменьшается и наблюдается смещение f_m в сторону низких частот. При температуре 100°C характер частотных зависимостей ϵ' и ϵ'' значительно изменяется. Появляется другой релаксационный максимум ϵ'' на частоте $2,5 \cdot 10^3$ Гц. При измерении ϵ' и ϵ'' в режиме охлаждения низкочастотная аномалия сохраняется в интервале температур от 110°C до 80°C (Рис.9б). Высокочастотный максимум ϵ'' при $f=8 \cdot 10^5$ Гц, характеризующий релаксацию диполей в сегнетоэлектрической фазе, проявляется снова при дальнейшем охлаждении при температурах от 70°C до 20°C .

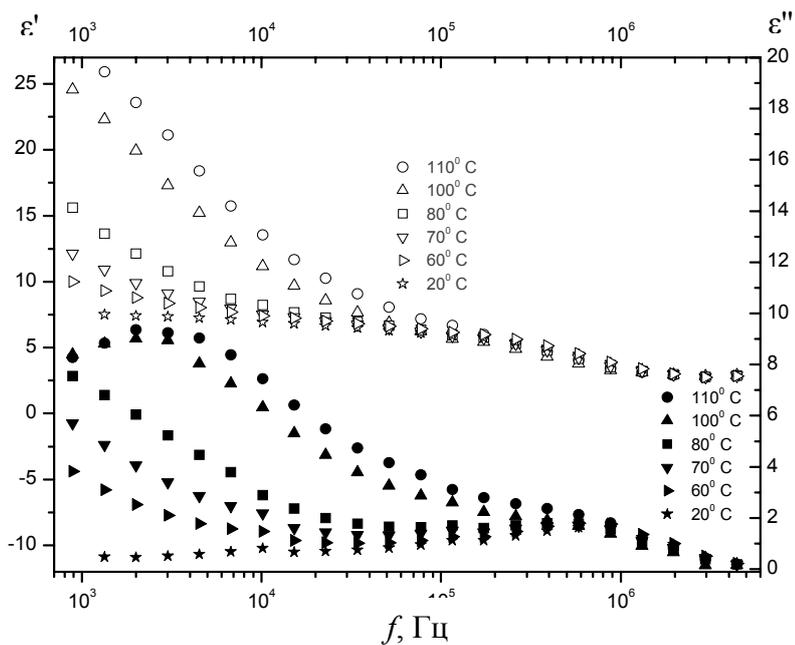
Исследование частотной дисперсии сегнетоэлектрических слоев азокрасителя (образец № 2) показало отсутствие аномалий в области частот 10^3 - 10^7 Гц. Таким образом, для нанокристаллов при фазовом переходе при $T=100^\circ\text{C}$ прослеживается развитие релаксационных явлений, появление низкочастотного

максимума ε'' , который сохраняется при охлаждении в температурной области гистерезиса от 100°C до 80°C.



(а)

Рис.9. Частотные зависимости ε' и ε'' для нанокристаллов П(ВДФ/ТрФЭ) при различных температурах при нагревании (а) и при охлаждении (б) (образец №1).



(б)

В четвертой главе была поставлена задача проведения первых исследований диэлектрической дисперсии пленок ЛБ сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 70/30 в 20 переносов толщиной 40 нм в низкотемпературной области от +20 до (-100)° С.

Частотно-температурные зависимости параметра ε'' (рис. 10), полученные при охлаждении, показывают, что в интервале частот $10^{-1} - 10^7$ Гц имеют место два релаксационных процесса: низкочастотный НЧ (ниже 15 кГц) и высокочастотный (выше 1 МГц). Для НЧ процесса представлены зависимости $\text{tg}\delta$ (Т) (рис. 11). На основе полученных данных построены температурные зависимости частоты максимума $\text{tg}\delta$ в аррениусовых координатах.

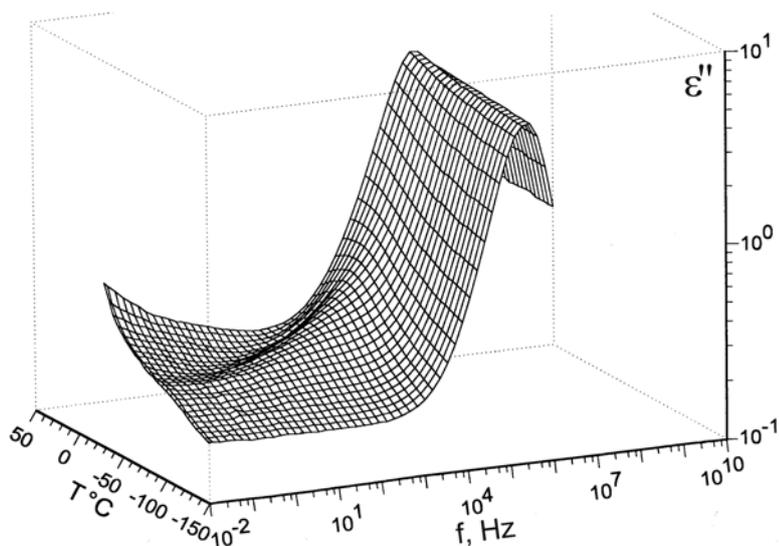


Рис.10. Температурно-частотная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости для пленки ЛБ сополимера ВДФ/ТрФЭ.

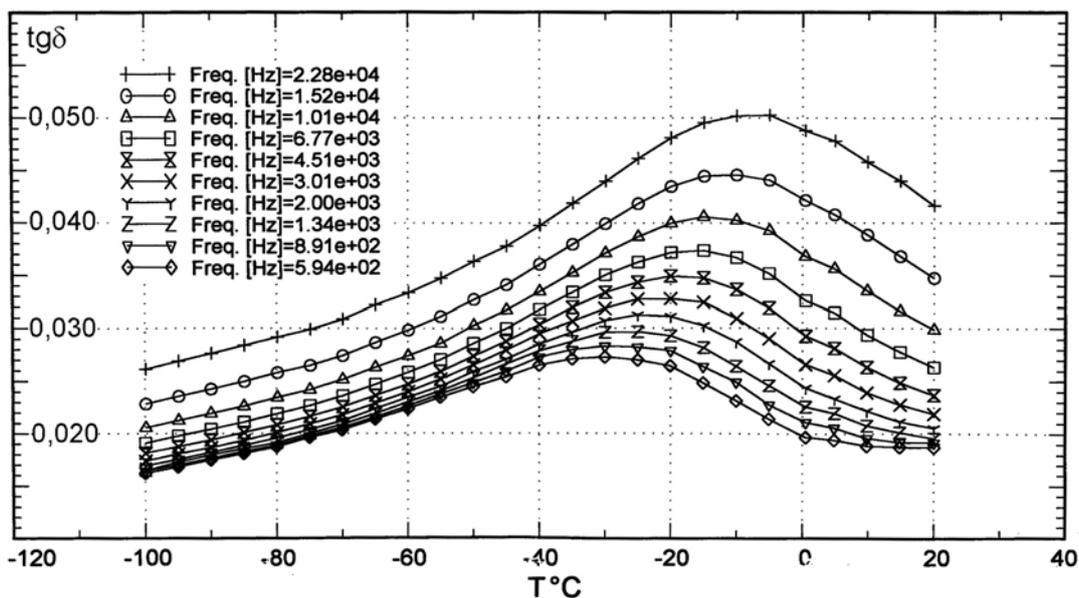


Рис. 11. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь при различных частотах, указанных на рисунке для пленки ЛБ сополимера ВДФ/ТрФЭ.

Между (-25) и $(-40)^{\circ}\text{C}$ температурная зависимость f_{\max} (Т) неаррениусова, но подчиняется закону Фогеля-Таммана-Фулчера (ФТФ) $f_{\max} = f_0 \exp[-A/(T - T_0)]$.
 Уравнение ФТФ описывает случаи кооперативной подвижности, характерной для процесса стеклования. На рис. 12 экспериментальные точки аппроксимированы ФТФ зависимостью и вычислены следующие величины: температура Фогеля $T_0 \sim 217$ К, $\lg f_0 \sim 4.12$ и $A \sim 78.86$ К.

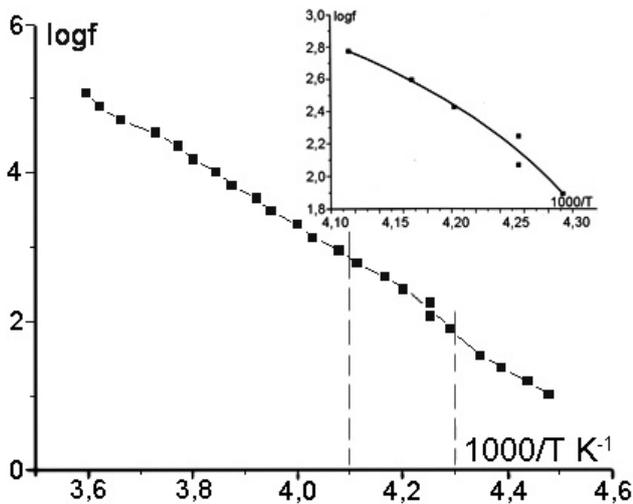


Рис.12. Температурная зависимость частоты максимума $\log f_{\max}$ в аррениусовых координатах для пленки ЛБ сополимера ВДФ/ТрФЭ. Вставка: температурная зависимость частоты максимума $\text{tg}\delta$, соответствующая закону Фогеля-Таммана-Фулчера.

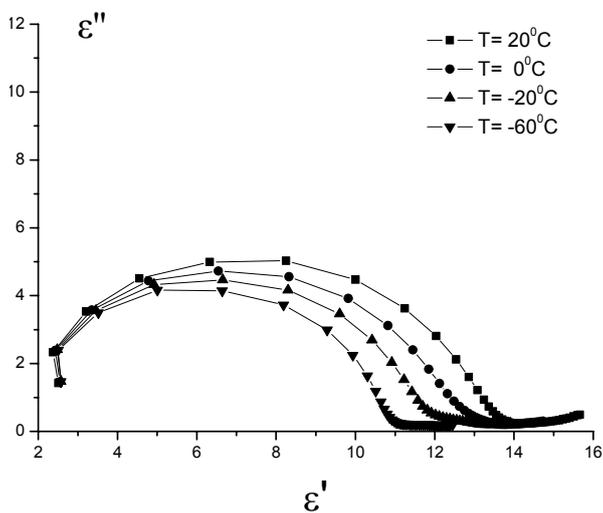


Рис. 13. Диаграммы $\epsilon''(\epsilon')$ для ЛБ пленки ПВДФ/ТрФЭ для различных температур, указанных на графиках.

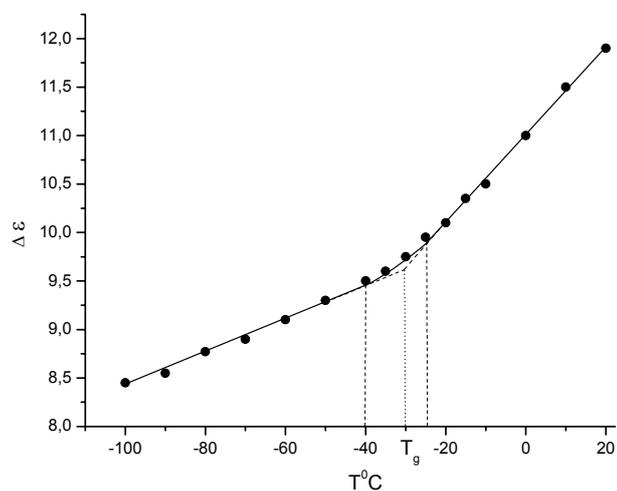


Рис. 14. Температурная зависимость глубины дисперсии $\Delta\epsilon$ для пленок ЛБ сополимера ВДФ/ТрФЭ

Рис. 13 иллюстрирует диаграммы Коула-Коула $\epsilon'' = \varphi(\epsilon')$, полученные при разных температурах, что позволило получить зависимость $\Delta\epsilon(T)$ в

низкотемпературной области. Величина $\Delta\varepsilon$ меняется с температурой непрерывно, но с изломом кривой в интервале стеклования $(-40) \div (-25)^{\circ}\text{C}$ (Рис. 14). Тот же интервал определен из рис. 12, где температурная зависимость $f_m(T)$ подчиняется закону ФТФ. Эти данные указывают на наличие аморфной фазы в пленках ЛБ.

В разделе 4.2 методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследованы фазовые переходы и стеклование в сегнетоэлектрических пленках сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 70/30, полученных методом центрифугирования. Толщина пленки составляла 40 нм. Были получены температурные зависимости тепловыделения в режиме охлаждения и нагрева, которые представлены на рис.15.

На кривых ДСК проявляются пики, характерные для фазового перехода первого рода в пленке сополимера ВДФ/ТрФЭ, связанные с поглощением или выделением тепла (рис. 15).

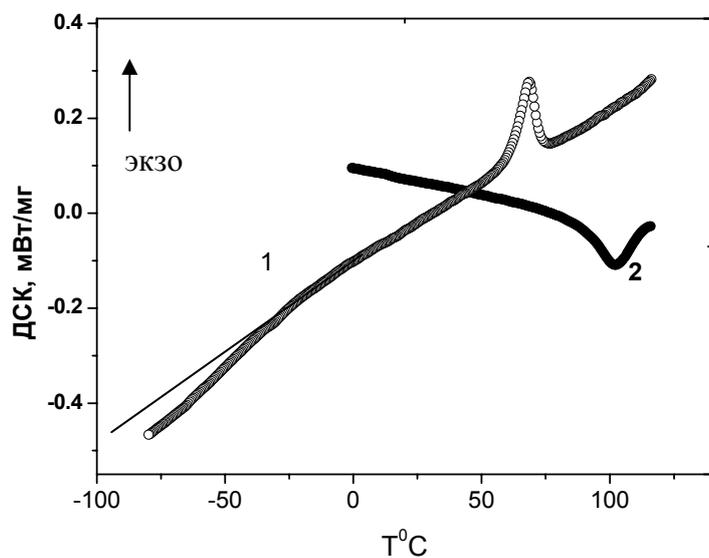


Рис. 15. Температурные зависимости тепловыделения для пленки П(ВДФ/ТрФЭ) при охлаждении (1) и нагреве (2).

Кривые охлаждения отражают тот факт, что при температуре ниже $(-30)^{\circ}\text{C}$ наблюдается излом кривой. Наблюдаемый вид зависимости характерен для перехода в стеклообразное состояние полимера.

На температурных зависимостях тепловыделения при нагреве при температуре 102°C наблюдается эндотермический пик, при охлаждении при 70°C экзотермический пик. Эти аномалии связаны с процессами,

происходящими в структуре образца: с сегнетоэлектрическим фазовым переходом. Энтальпия перехода для исследуемой пленки 13 ± 3 Дж/г.

Основные результаты и выводы.

1. При исследовании диэлектрической дисперсии пленок Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом (ВДФ/ТрФЭ) показано, что экспериментальные значения времен релаксации τ для ЛБ пленок сополимера разного состава и разной толщины от 2 нм до 36 нм находятся в интервале $3 \cdot 10^{-8} \div 3 \cdot 10^{-7}$ с. Аппроксимация экспериментальных результатов функцией Гаврильяка-Негами показала, что релаксационные процессы в ЛБ пленках близки к монодисперсным и, таким образом, диэлектрическая релаксация может быть описана уравнением Дебая.

2. В сверхтонких сегнетоэлектрических ЛБ пленках сополимера ВДФ/ТрФЭ обнаружена зависимость времени релаксации τ от толщины пленки. Величина τ для ЛБ пленки толщиной в 1-2 монослоя в несколько раз больше, чем для более толстых пленок. Это объясняется преимущественным направлением поляризации, связанным с эффектом сцепления полярных молекул с подложкой.

3. При исследовании частотных зависимостей диэлектрической проницаемости и проводимости ЛБ пленок толщиной 2 нм обнаружены особенности, определяемые наличием в парафазе сополимера второго низкочастотного максимума в зависимости $\varepsilon''(f)$ и аномальным поведением $\varepsilon'(f)$, $\sigma'(f)$, $\sigma''(f)$. Показано, что эти аномалии имеют место в области температурного гистерезиса, где сегнетоэлектрическая и параэлектрическая фазы сосуществуют.

4. Впервые методом диэлектрической спектроскопии экспериментально наблюдался фазовый переход в нанокристаллах сополимера ВДФ/ТрФЭ (70/30) при 100°C .

5. При исследовании ЛБ пленок сополимера ВДФ/ТрФЭ (70/30) в низкотемпературной области методом диэлектрической спектроскопии

обнаружена область стеклования от -25°C до -40°C , что указывает на наличие аморфной фазы в ЛБ пленках.

6. Для объемных пленок сополимера ВДФ/ТрФЭ (70/30) методом дифференциальной сканирующей калориметрии определены величина энтальпии фазового перехода и температура стеклования.

Список статей по теме диссертации

1. Верховская К.А., Плаксеев А.А., Гаврилова Н.Д., Лотонов А.М., Юдин С.Г. Стеклование полимерных пленок Ленгмюра-Блоджетт. // Вестн. Моск. Ун-та. Физ. Астрон. 2009, №6, С.55-57.
2. Верховская К.А., Плаксеев А.А., Гаврилова Н.Д., Лотонов А.М., Юдин С.Г. Диэлектрическая спектроскопия в ультратонких полимерных сегнетоэлектрических пленках. // ФТТ 2009, Т.51, №7, С.1297-1300.
3. Верховская К.А., Плаксеев А.А., Гаврилова Н.Д., Гайнутдинов Р.В., Лотонов А.М., Лысова О.А., Юдин С.Г. Фазовый переход в сегнетоэлектрических нанокристаллах сополимера поливинилиденфторида с трифторэтиленом. // ФТТ 2009, Т.51, №10, С.2055-2058.
4. Verkhovskaya K.A., Plakseev A.A., Lotonov A.M., Gavrilova N.D. Dielectric Dispersion in Ultrathin Ferroelectric Polymer Films. *Ferroelectrics*//2009. V.379. P.144-150.
5. Verkhovskaya K.A., Plakseev A.A., Lotonov A.M., Gavrilova N.D., Yudin S.G. Dielectric relaxation in Polymer Ferroelectric Nanostructures. // *Ferroelectrics*, 2010, V. 400, 3. p. 287-293.
6. Верховская К.А., Плаксеев А.А., Лотонов А.М. Фазовые переходы в ультратонких сегнетоэлектрических полимерных пленках и нанокристаллах. // Изв. РАН Сер. физ. 2010 г. 74 №5 с. 671-673.
7. Верховская К.А., Плаксеев А.А., Гаврилова Н.Д., Лотонов А.М., Юдин С.Г. Влияние двух релаксационных процессов на диэлектрические спектры и проводимость ультратонких сегнетоэлектрических полимерных пленок. // Вестн. Моск. Ун-та. Физ. Сер.3 2010, №4. ,С.85-88.

Список материалов конференций

1. Плаксеев А.А., Верховская К.А. Особенности диэлектрической релаксации сегнетоэлектрических наноразмерных пленок//Материалы 5 Международной научно-технической школы-конференции «Молодые ученые –2008». 2008 часть 2, с.11-14.
2. Verkhovskaya K.A., Plakseev A.A., Lotonov A.M., Gavrilova N.D. Dielectric dispersion in ultrathin ferroelectric polymer films//Russian –CIS- Baltic Symposium on Ferroelectricity, Vilnius 2008, Abstracts, p. 39.
3. Плаксеев А.А., Верховская К.А. Диэлектрическая дисперсия сегнетоэлектрических нанокристаллов сополимера поливинилиденфторида с трифторэтиленом//Материалы докладов 16 Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009», Изд. МГУ, 2009.
4. Верховская К.А., Плаксеев А.А., Гаврилова Н.Д., Лотонов А.М. Стеклование полимерных пленок Ленгмюра-Блоджетт.// Материалы 12 международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», т.1, стр.145-149 (Ростов-на-Дону, п. Лоо, 2009).
5. Верховская К.А., Плаксеев А.А., Лотонов А.М. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических полимерных пленках и нанокристаллах// Материалы 12 международного симпозиума «Упорядочение в минералах и сплавах», т.1, стр.150-155 Ростов-на-Дону, п. Лоо, 2009).
6. Верховская К.А., Плаксеев А.А., Гаврилова Н.Д., Лотонов А.М., Юдин С.Г. Влияние двух релаксационных процессов на диэлектрические спектры и проводимость ультратонких сегнетоэлектрических полимерных пленок// Материалы 13 международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», т.1, стр.104-107 (Ростов-на-Дону, п. Лоо, 2010).
7. Verkhovskaya K.A., Plakseev A.A., Lotonov A.M., Gavrilova N.D. Dielectric relaxation spectra in ultrathin ferroelectric polymer nanocrystals.//19 International Symposium on the Application of Ferroelectrics, Edinburg, UK, 2010, Abstracts, p. 69.

8. Verkhovskaya K.A., Plakseev A.A., Lotonov A.M., Gavrilova N.D. Dielectric relaxation spectra in ultrathin ferroelectric polymer films and nanocrystals//6 International conference on Broadband Dielectric Spectroscopy, Madrid, 2010, Abstracts, p. 90.
9. Лотонов А.М., Плакseeв А.А., Верховская К.А. Стеклование полимерных сегнетоэлектрических пленок Ленгмюра-Блоджетт// 19 всероссийская конференция по физике диэлектриков. Санкт-Петербург, 2011, Материалы конференции т.2, с.75-77.
10. Verkhovskaya K.A., Plakseev A.A., Lotonov A.M., Gavrilova N.D. Dielectric properties in ferroelectric polymer nanostructures.// 12 European meeting on ferroelectricity, Bordeaux, 2011, Abstracts, 10A-20.
11. Плакseeв А.А., Харитонов Е.П., Верховская К.А., Фазовые переходы и стеклование в сегнетоэлектрических полимерных пленках.//Материалы 14 международного симпозиума «Упорядочение в минералах и сплавах», т.1, стр.61-63 (Ростов-на-Дону, п. Лоо, 2011).

Цитируемая литература.

1. Palto S., Blinov L., Bune A., Dubovik E., Fridkin V., Petukhova N., Verkhovskaya K., Yudin S. //Ferroelectrics Letters 1995, 19, 65.
2. Ducharme S, Palto S.P., Fridkin V.M., Blinov L.//Ferroelectric Polymer Langmuir-Blodgett Films Handbook of thin Film Materials edited by H.S.Halwa. Academic Press, 3. Chapter 11, 2002.
3. Bune A. V., Fridkin V. M., Ducharme S., Blinov L. M., Palto S. P., Sorokin A. V., Yudin S. G. and Zlatkin A. // Nature 1998, 391, 874.
4. Vizdrik G., Ducharme S., Fridkin V.M., Yudin S.G.// Phys.Rev.B 2003, 68, 094113.
5. Gaynutdinov R.V., Mitko S., Yudin S.G., Fridkin V. M., Ducharme S.// Appl. Phys. Letters 2011, 99 142904.
6. Verkhovskaya K.A., Ievlev A.S., Lotonov A.M., Gavrilova N.D., Fridkin V.M. //Physica B 2005, 368, 105.
7. Kliem H., Fridkin V.// Ferroelectric 2010, 400, 3, 183.
8. Фридкин В.М., Гайнутдинов Р.В., Дюшарм С. // УФН, 2010, 180, 2, 209.