

УДК 536.227

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В СОПОЛИМЕРЕ ВИНИЛИДЕНФТОРИДА С ТРИФТОРЭТИЛЕНОМ С ПРИМЕСЬЮ РОДАМИНА 6Ж

А. Г. Чаплыгин, И. А. Малышкина, Н. Д. Гаврилова, К. А. Верховская

(кафедра физики полимеров и кристаллов)

Исследованы динамические диэлектрические свойства сополимера винилиденфторида (70 мол.%) с трифторэтиленом (30 мол.%) в присутствии полярной примеси родамина 6Ж (0; 0,2; 0,6; 1 и 1,5 вес.%). Измерения проводились мостовым методом в области температур  $80 \div 300$  К и частот  $20$  Гц  $\div$   $20$  кГц. Обнаружена немонотонная зависимость диэлектрической проницаемости от концентрации примеси, что может быть следствием полярного характера родамина 6Ж. Установлено, что присутствие допанта и его концентрация влияют на подвижность сегментов цепей в аморфной фазе и механизм проводимости в сополимере.

### Введение

Управление свойствами сегнетоэлектриков с помощью допирования детально исследовано для сегнетоэлектрических кристаллов, например триглицинсульфата (ТГС) [1], широко применяющегося в ИК-датчиках. Хорошо известно, что введение примеси в кристаллы существенно влияет на их свойства (пирокоэффициент, диэлектрическую проницаемость  $\epsilon$ , проводимость). Так, в допированных кристаллах ТГС в точке Кюри значение  $\epsilon$  уменьшалось на 4 порядка [1]. Однако количество примеси, которое можно ввести в кристалл, не превышает 0,01 вес.% [2]. Гораздо большее количество примеси можно ввести в полимеры.

В настоящее время сегнетоэлектрический сополимер винилиденфторида с трифторэтиленом (ВДФ/ТрФЭ) широко исследуется различными методами. Сополимер является полукристаллическим, т. е. содержит как кристаллическую, так и аморфную фазы, соизмеримые по объему. В качестве примеси (допанта) нами был выбран полярный органический краситель родамин 6Ж (Р6Ж). Концентрация красителя  $c$  в пленке сополимера составляла 0; 0,2; 0,6; 1 и 1,5 вес.%.

Пленки ВДФ/ТрФЭ с молекулярно распределенным красителем впервые получены авторами работ [3, 4]. Оптическая сенсibilизация сополимеров была проведена с целью создания примесной полосы поглощения и фотопроводимости, так как край поглощения этих материалов находится в области вакуумного ультрафиолета. Другой целью допирования было усиление пироэлектрического эффекта в полимере. В качестве допанта использовались органические красители, в частности Р6Ж. Спектры оптического поглощения для ВДФ/ТрФЭ, сенсibilизированного Р6Ж, показали, что в сегнетоэлектрической фазе происходит образование димеров красителя, а в неполярной высокотемпературной фазе выше температуры фазового перехода  $T_c = 390$  К — трансформация всего спектра сополимера [5]. Таким образом, Р6Ж выступает в роли электронной метки фазового перехода. При этом для неокрашенного сополимера в сегнетоэлектрической фазе наблюдается лишь слабое

поглощение. После сенсibilизации различными красителями, в том числе и Р6Ж, у ВДФ/ТрФЭ появляется фоточувствительность, причем фотопроводимость носит примесный характер [3].

### 1. Эксперимент

Для изготовления сенсibilизированных пленок были использованы гранулы сополимера ВДФ/ТрФЭ с содержанием ВДФ 70 мол.% (фирма Atochem, Франция). Раствор сополимера и красителя в ацетоне наносился на стеклянную подложку. При медленном испарении в течение суток образовывались пленки толщиной около 20 мкм, легко отделяемые от подложки при смачивании ее водой. Затем пленку отжигали при  $T = 395$  К (параэлектрическая фаза) в течение 1 ч. После этого на полученные образцы в вакууме напыляли серебряные электроды.

Исследования были проведены методом диэлектрической дисперсии в интервале частот  $20$  Гц  $\div$   $20$  кГц при температурах  $80 \div 300$  К при помощи моста переменного тока Р551. Схема экспериментальной установки подробно описана в работе [6]. Система стабилизации температуры поддерживала необходимую температуру с высокой точностью (порядка 0,01 К), что достигалось наличием в установке мостовой схемы. Заданная температура поддерживалась в течение всего цикла измерения частотных зависимостей.

### 2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости действительной части  $\epsilon'$  комплексной диэлектрической проницаемости для исследованных образцов в диапазоне  $T = 80 \div 280$  К в электрическом поле с частотой  $f = 1,3$  кГц. Для всех образцов наблюдается плавное возрастание  $\epsilon'$  с ростом температуры, однако зависимость  $\epsilon'$  от концентрации примеси в полимере немонотонная. Максимальное значение  $\epsilon'$  достигается при  $c = 0,6$  вес.% (таблица). Увеличение  $\epsilon'$  с ростом концентрации Р6Ж вплоть до 0,6 вес.%, возможно, связано с полярным характером примеси, молекулы которой ориентируются в поле спонтанной

поляризации полимерной матрицы. Межмолекулярное взаимодействие может приводить к появлению микротрещин и как следствие к понижению значений  $\epsilon'$  при дальнейшем увеличении  $c$  до 1,5 вес.%. Отметим, что при допировании температура фазового перехода повышается:  $T_c \approx 390$  К для ВДФ/ТрФЭ с примесью (1 вес.%) [3] и 340 К для чистого [7].

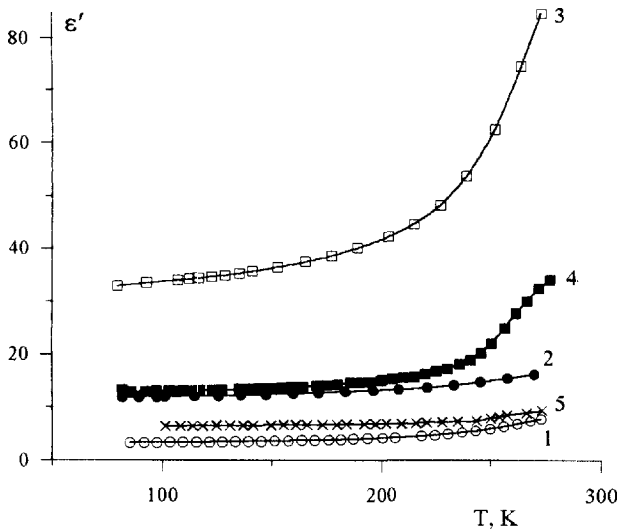


Рис. 1. Температурные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости для ВДФ/ТрФЭ с содержанием родамина 0 (1); 0,2 (2); 0,6 (3); 1 (4) и 1,5 вес.% (5)

c, вес.%	При T = 273 К			Из обобщенной кривой		
	$\epsilon'$	k	m	W, кДж/моль	m	1 - n
0	7,8	-0,029	0,19	26,1	0,2	0,24
0,2	14,8	-0,013	0,28	10,6	0,1	—**)
0,6	84	-0,027	0,34	29,4	0,17	0,20
1	32	-0,04	0,19	150	0,17	0,2
1,5	18,3	-0,098	—*)	72,6	0,3	0,13

\*) Используемый частотный интервал лежал в области  $\omega > \omega_p$ .

\*\*) Для всех температур частотный интервал лежал в области  $\omega < \omega_p$ .

Известно, что в области температур 260 ÷ 270 К в ВДФ/ТрФЭ происходит процесс стеклования, который связывается с микроброуновским движением цепей в аморфной фазе. Однако нами этот процесс в явном виде не наблюдался ни в допированном, ни в чистом сополимере. В чистом ВДФ/ТрФЭ это может быть связано с высокой степенью кристалличности, резко уменьшающей интенсивность процесса. В допированных сополимерах процессу стеклования могут мешать примеси, которые, как мы предполагаем, преимущественно входят в аморфную фазу. Другой причиной того, что процесс стеклования не наблюдается, может быть использованный в работе ограниченный интервал частот, т.е. процесс может проявляться либо на более высоких, либо на более низких частотах. Однако, как будет показано ниже, этот процесс можно обнаружить и без наблюдения сдвига по частоте релаксационных максимумов на

температурных зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь.

Для всех образцов, как и в предыдущих исследованиях [8, 9], наблюдалось выполнение универсального закона диэлектрического отклика [10] в исследуемом интервале частот и температур. Это иллюстрируют частотные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости для образцов с различными c (рис. 2). Прямые линии, которые аппроксимируют приведенные данные (для  $\epsilon'$  — во всем частотном диапазоне, для  $\epsilon''$  — в определенных интервалах частот), указывают на степенной характер зависимости диэлектрической проницаемости от частоты. Согласно универсальному закону,  $\epsilon' \approx \text{const}$  и  $\epsilon'' \sim \omega^m$  при  $\omega \ll \omega_p$  и  $\epsilon' \sim \epsilon'' \sim \omega^{1-n}$  при  $\omega \gg \omega_p$ , где  $\omega_p$  — частота релаксационного максимума. Величины параметров m и n, согласно [11], изменяются в пределах от 0 до 1 и имеют отношение к степени структурного беспорядка в системе, что в конечном счете определяет характер транспорта носителей заряда. Так, m = 1 соответствует малой степени разупорядоченности системы, малые значения m — чистому ионному дрейфу, а m = 1/2 отвечает диффузии или наличию случайных проводящих путей.

Вид кривых дает основание утверждать, что при T = 273 К частота релаксации превышает частоты

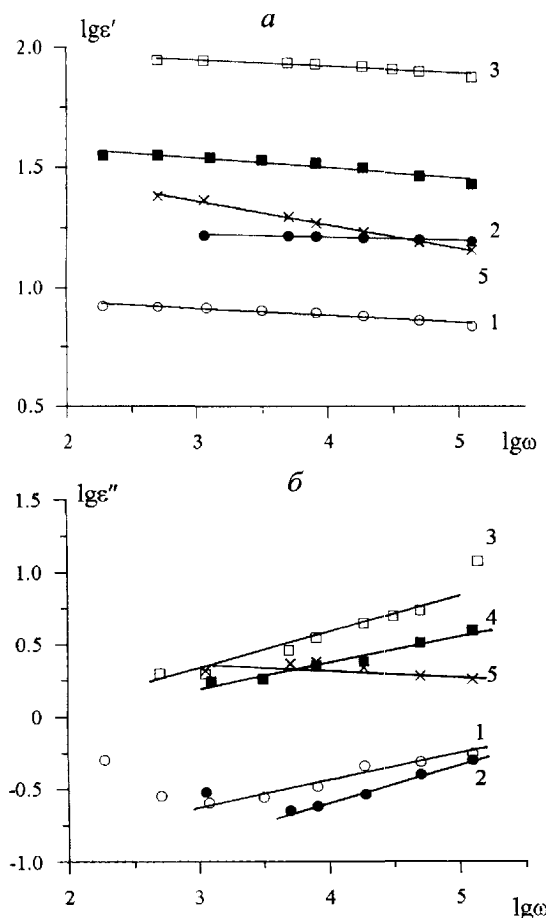


Рис. 2. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей комплексной диэлектрической проницаемости для ВДФ/ТрФЭ с содержанием родамина 0 (1), 0,2 (2); 0,6 (3); 1 (4) и 1,5 вес.% (5)

используемого поля. Значения параметра  $m$  и величины  $k$  — тангенса угла наклона прямых  $\lg \varepsilon''(\lg \omega)$  для этой температуры представлены в таблице. Параметр  $m$  зависит от  $c$  таким же образом, как и  $\varepsilon'$ . Максимальное значение  $m$  (0,34) для  $c = 0,6$  вес.% показывает, что здесь преобладает диффузия носителей, тогда как при других концентрациях примеси — дрейф. Значение  $k$  достаточно мало для всех образцов и отрицательно. Это характерно для всех диэлектриков и означает, что подвижные ионы не успевают реагировать на изменения направления внешнего электрического поля при увеличении его частоты.

По методике Йоншера [10] были построены обобщенные кривые  $\lg \varepsilon''(\lg(\omega/\omega_p))$  для всех образцов. На рис. 3 показана одна из таких зависимостей ( $c = 0,6$  вес.%), здесь же для сравнения приведена кривая для дебаевского процесса. Основной принцип при построении такой кривой основывается на том, что при определенной температуре в силу конечности используемого частотного диапазона определяется только часть «истинной» дисперсионной кривой данного вещества. Совмещая полученные частотные зависимости  $\lg \varepsilon''(\lg \omega)$  (сдвигая их относительно друг друга параллельным переносом), получаем обобщенную дисперсионную кривую, которая соответствует более широкому частотному диапазону. А величины сдвигов кривых относительно друг друга по частоте позволяют определить энергии активации  $W$  релаксационного процесса (см. таблицу), причем даже в случае, когда определить их по сдвигу максимумов температурных зависимостей тангенса угла потерь на различных частотах было невозможно. Из обобщенных кривых были также определены степенные параметры (см. таблицу), однако они не очень хорошо согласуются с данными, полученными при температуре 273 К. Это можно объяснить тем, что обобщенная кривая отражает характер транспорта в веществе, тогда как температурные зависимости степенных параметров выявляют его количественные изменения для данного интервала температур. Значения степенных параметров позволяют утверждать,

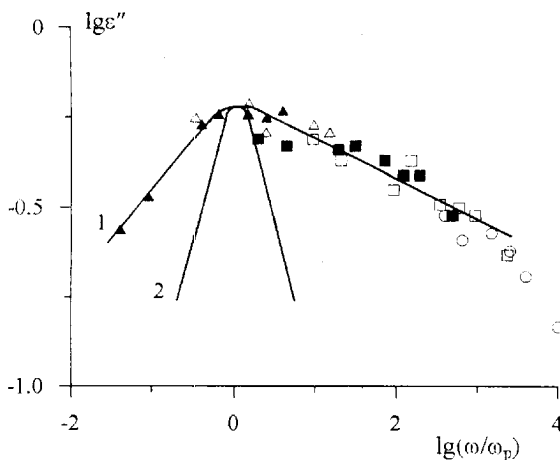


Рис. 3. Обобщенная кривая  $\lg \varepsilon''(\lg(\omega/\omega_p))$  для ВДФ/ТрФЭ с содержанием родамина 0,6 вес.% (1) и теоретическая кривая для дебаевского процесса (2). Разные значки соответствуют разным температурам

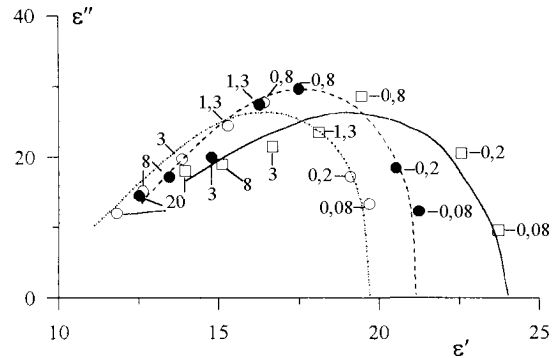


Рис. 4. Диаграммы  $\varepsilon''(\varepsilon')$  для ВДФ/ТрФЭ с содержанием родамина 1,5 вес.% при температурах 250 (точечная кривая), 258 (пунктир) и 273 К (сплошная). Рядом с точками указаны частоты в килогерцах

что процесс стеклования характеризуется широким спектром времен релаксации.

Известно [12], что энергия активации перехода типа «стеклование» в сополимерах ВДФ/ТрФЭ равна  $\sim 155$  кДж/моль. Такая энергия достигается только при  $c = 1$  вес.%, в остальных случаях она составляет  $10 \div 75$  кДж/моль. Это очень неожиданный результат; видимо, небольшое количество примеси входит в аморфную фазу таким образом, что ее достаточно крупные молекулы не только не препятствуют подвижности сегментов цепей в аморфной фазе, но и как бы способствуют ей, однако при дальнейшем увеличении количества допанта подвижность боковых цепей снижается.

Несмотря на то что в явном виде нам не удалось наблюдать релаксационный процесс, по виду диаграммы  $\varepsilon''(\varepsilon')$  (рис. 4) для сополимера с  $c = 1,5$  вес.% можно определить время релаксации процесса. Так, например, для 273 К оно составило  $2 \cdot 10^{-4}$  с.

## Заключение

В результате исследований сополимера ВДФ/ТрФЭ с различным содержанием Р6Ж (до 1,5 вес.%) диэлектрическим методом в интервале частот 20 Гц  $\div$  20 кГц и температур 80–280 К было установлено следующее.

1. По мере увеличения содержания допанта (вплоть до 0,6 вес.%) значение  $\varepsilon'$  возрастает, а при дальнейшем увеличении падает. Такое поведение, возможно, происходит вследствие полярного характера примеси.

2. Диэлектрические свойства ВДФ/ТрФЭ с примесями описываются универсальным степенным законом диэлектрической дисперсии. Из полученных при  $T = 273$  К степенных зависимостей следует, что при содержании примеси 0,6 вес.% в транспорте носителей заряда преобладает диффузия, а в остальных случаях — дрейф.

3. Заниженные значения энергии активации процесса стеклования ( $10 \div 75$  кДж/моль) для всех изученных сополимеров позволяют предположить, что примесь влияет на подвижность сегментов цепей в аморфной фазе.

## Литература

1. Novik V.K., Gavrilova N.D. // *Ferroelectrics*. 1981. **34**. P. 4755.
2. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М., 1981.
3. Верховская К.А. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М. (Ин-т кристаллографии РАН), 1995.
4. Верховская К.А., Бунз А.В. // *ФТТ*. 1991. **33**. С. 1659.
5. Valdes-Aguilera O., Neckers D.C. // *Acc. Chem. Res.* 1989. **22**. P. 171.
6. Фролова Т.Б. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М. (МГУ), 1997.
7. Furukawa T., Johnson G.E. // *J. Appl. Phys.* 1981. **22**, No. 2. P. 940.
8. Ситникова Н.Л., Малышкина И.А., Гаврилова Н.Д. и др. // *Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон.* 1998. № 2. С. 38 (*Moscow University Phys. Bull.* 1998. No. 2).
9. Большакова Н.Н., Гаврилова Н.Д., Малышкина И.А. и др. // *Кристаллография*. 1998. **43**, № 6. С. 1124.
10. Jonscher A.K. *Dielectric Relaxation in Solids*. L.: Chelsea Dielectric Press, 1983.
11. Deng Z.G., Mauritz K.A. // *Macromolecules*. 1992. **25**, No. 6. P. 2369.
12. Луцкейкин Г.А. *Полимерные пьезоэлектрики*. М.: Химия, 1990.

Поступила в редакцию  
06.07.98

УДК 537.6: 538.935: 538.975

## ВЛИЯНИЕ *s-d*-РАССЕЯНИЯ НА КВАНТОВЫЙ РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ В ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ФЕРРОМАГНИТНЫХ МЕТАЛЛОВ

А. В. Ведяев, О. А. Котельникова, Н. Г. Пугач

(кафедра магнетизма)

Рассчитана проводимость тонкой металлической пленки в рамках формализма Кубо с использованием метода функций Грина для *s-d*-обменной модели. При этом учитывается зависимость амплитуды рассеяния электронов проводимости от толщины пленки, возникающая в результате квантового размерного эффекта, и вероятность рассеяния *s*-электронов в расщепленную *d*-зону. Показано, что проводимость описывается осциллирующей функцией толщины пленки с периодами, соответствующими ферми-импульсам *d*-электронов.

В тонких металлических пленках, толщина которых сравнима с постоянной решетки, движение электронов в одном из направлений ограничено. При этом возникают так называемые состояния в квантовой яме (quantum well states) [1], приводящие к дискретизации энергетических уровней и как следствие к квантовым размерным эффектам, хорошо исследованным теоретически и обнаруженным экспериментально [2, 3]. Вычисления электропроводности тонких пленок в однозонной модели квазисвободных электронов [4–6] показали, что учет этих эффектов приводит к зависимости коэффициентов переноса от толщины пленки осциллирующего типа с периодом, обратно пропорциональным импульсу Ферми. Квантовый размерный эффект наблюдался при измерении сопротивления тонких металлических пленок [7, 8].

Ранее был разработан последовательный квантостатистический подход к расчету проводимости низкоразмерных систем, опирающийся на формализм Кубо и аппарат функций Грина [9, 10]. В настоящей работе этот метод развивается далее, причем учитывается не только рассеяние *s*-электронов на примесях и дефектах кристаллической решетки, но и возможность их рассеяния в *d*-зону в переходных металлах, поскольку наличие ямы сказывается на распределении плотности состояний как *s*-, так и *d*-электронов, причем последняя в свою очередь определяет вероятность *s-d*-рассеяния.

### Модель

Для учета *s-d*-рассеяния будем использовать двухзонную модель с гамильтонианом

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_s(\mathbf{k}) |\mathbf{k}\rangle_s \langle \mathbf{k}|_s + \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_d(\mathbf{k}) |\mathbf{k}\rangle_d \langle \mathbf{k}|_d + \sum_{\mathbf{k}} \lambda (|\mathbf{k}\rangle_s \langle \mathbf{k}|_d + |\mathbf{k}\rangle_d \langle \mathbf{k}|_s),$$

где  $\varepsilon_{s,d}(\mathbf{k})$  — кинетические энергии *s*- и *d*-электронов соответственно,  $|\mathbf{k}\rangle$  и  $\langle \mathbf{k}|$  — кет- и бра-векторы состояний с квазиимпульсом  $\mathbf{k}$ , а  $\lambda$  — константа гибридизации.

Рассмотрим тонкую пленку толщины *D*. Ось *Oz* направим перпендикулярно плоскости пленки. Квазиимпульс электронов  $\mathbf{k}$  имеет параллельную ( $\kappa$ ) и перпендикулярную (*k*) к плоскости пленки компоненты. Как известно, квазиимпульс электронов в квантовой яме, образованной потенциальными барьерами на границах пленки, квантуется в направлении *Oz*:

$$k = \frac{\pi n}{D}, \quad n = 1, 2, \dots$$

Тогда опережающая ( $G^+$ ) и запаздывающая ( $G^-$ ) функции Грина *d*-электронов в смешанном  $\kappa$ -*z*-представлении [8] будут иметь вид