

УДК 536.227

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ДИСПЕРСИЯ В ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ СОПОЛИМЕРА ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА С ТРИФТОРЭТИЛЕНОМ

А.М. Лотонов

(кафедра физики полимеров и кристаллов)

E-mail: lotonov@polly.phys.msu.su

Исследованы диэлектрические свойства пленок Ленгмюра–Блоджетт толщиной 20 и 30 монослоев (100–150 Å), сополимера поливинилиденфторида с трифторэтиленом состава 70/30. В поведении ϵ' , ϵ'' обнаружен ряд особенностей, не характерных для объемных образцов этого же состава. В частности, в области поверхностного фазового перехода при 20°C по мере изменения частоты от 80 Гц до 20 кГц наблюдается выраженное смещение максимума ϵ' в область низких температур. В частотной зависимости ϵ'' наблюдается размытый максимум в области 300–500 Гц, причиной которого могут быть макрообразования.

В настоящей работе исследованы свойства тонких пленок сополимера поливинилиденфторида с трифторэтиленом (ПВДФ/ТрФЭ), изготовленных методом Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) [1, 2]. Эти прозрачные в оптическом диапазоне мультислойные пленки с толщиной одного слоя порядка 5 Å обладают свойствами, присущими сегнетоэлектрическим кристаллам: наличием спонтанной поляризации и фазовым переходом. Поскольку толщины пленок исчезающе малы по сравнению с их линейными размерами, возникает вопрос о существовании в них двумерного сегнетоэлектричества.

Тонкие пленки сами по себе являются объектом изучения в физике поверхности. Особую значимость имеет возможность практического использования сверхтонких сегнетоэлектрических пленок в электронных устройствах. Благодаря их малой толщине переключающие напряжения могут быть снижены в сотни раз по сравнению с объемными образцами (от сотен и тысяч до нескольких вольт). Пленки также можно рассматривать как модель биологических объектов — клеточных мембран.

Несмотря на интенсивные исследования сегнетоэлектрических пленок ЛБ самыми разнообразными методами, в литературе пока отсутствуют систематические данные по частотным характеристикам их диэлектрических свойств.

Цель настоящей работы — исследование диэлектрических свойств пленок ЛБ толщиной в 20 и 30 монослоев (100 и 150 Å) сополимера ПВДФ/ТрФЭ состава 70/30 [1] для получения отсутствующих экспериментальных характеристик и выяснения картины температурно-частотного поведения диэлектрических свойств. Эти данные нужны для уточнения информации о возможном поверхностном фазовом переходе в окрестности комнатных температур.

Используемый в работе метод низкочастотной диэлектрической дисперсии достаточно информативен для выявления механизма ионного транспорта

(рассеяния носителей на дефектах структуры — точечных и ассоциатах); определения роли различных фрагментов структуры в релаксационных процессах (стеклование в полимерах, фазовые переходы в твердых телах); расчета времен релаксации и энергии активации [3].

Частотные зависимости мнимой (ϵ'') и действительной (ϵ') части диэлектрической проницаемости ($\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$, где ω — циклическая частота) при различных температурах анализируются с привлечением «универсального» фрактально-степенного закона, справедливость которого подтверждена для большого спектра веществ во многих экспериментальных и теоретических работах (см., напр., [3–5]),

$$\epsilon' \sim \omega^{-n}, \quad (1)$$

$$\epsilon'' \sim \omega^k, \quad (2)$$

где n и k — константы, величины которых позволяют судить о характере транспорта носителей заряда в системе. Согласно предложенной модели универсального диэлектрического отклика [3, 4], k изменяется от нуля до единицы, причем значение $k = 1$ соответствует свободному дрейфу носителей без столкновений, $k = 1/2$ — диффузии, и особый случай $k > 1$ отражает взаимодействие носителей в процессе транспорта.

Методика эксперимента и обсуждение результатов

Исследуемые пленки ПВДФ/ТрФЭ, состоящие из 20 и 30 монослоев, получены методом Ленгмюра–Блоджетт в результате последовательного переноса мономолекулярных слоев с поверхности воды на поверхность твердой подложки. Использовались стеклянные подложки с предварительно напыленным электродом алюминия толщиной 300–500 Å. Мономолекулярные слои переносились с поверхности воды при комнатной температуре (20–22°C) и поверхностном давлении 5 мН/м. Эти условия

отвечают плотноупакованному монослою толщиной в 5 \AA , когда вероятность локального коллапса (образование в отдельных местах на поверхности воды бимолекулярного слоя толщиной в 10 \AA) мала. Перенос происходил при вытягивании подложки из воды (Z -тип переноса) так, что нормаль к поверхности подложки была примерно параллельна поверхности воды. Сверху на полимерную пленку напылялся второй алюминиевый электрод. Общая площадь пересечения электродов составляла 0.023 см^2 . Толщина полимерных пленок, вычисленная исходя из числа переносов и толщины мономолекулярного слоя, составляла 100 и 150 \AA для 20 и 30 мономолекулярных слоев соответственно [5].

Измерения диэлектрических свойств проводились по стандартной методике. Образец помещался в термостат, и при помощи моста переменного тока Р 551 снимались температурные и частотные зависимости электрической емкости и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$. На образец подавалось измерительное напряжение не более 0.1 В . В настоящей работе использовался статический метод изменения температуры в интервале $-25^\circ - +120^\circ \text{ C}$. Выдерживать образец при стабильной температуре

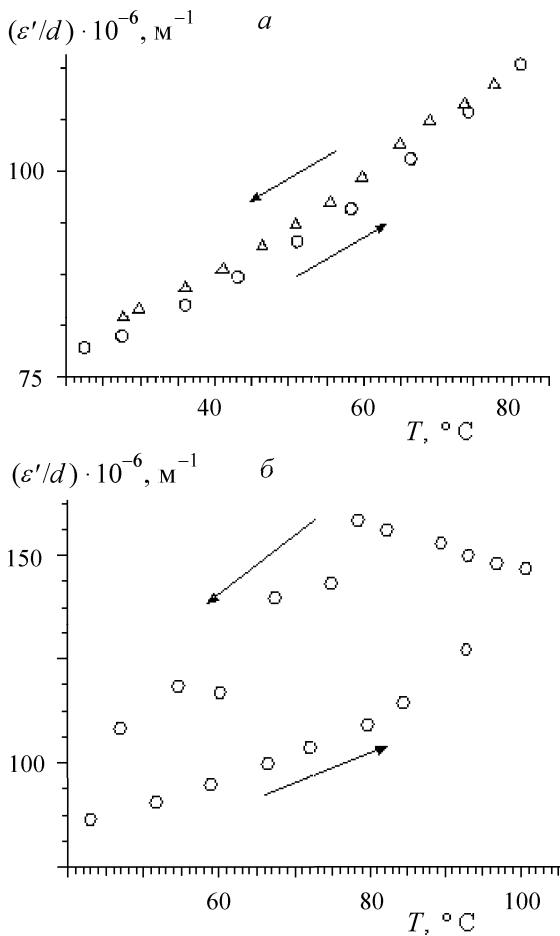


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости, отнесенной к толщине пленки (d) в процессе охлаждения и нагревания (стрелки указывают направление изменения температуры) до 80° C (а) и до 100° C (б) для образца ПВДФ/ТрФЭ 70/30 (30 слоев) на частоте 800 Гц

удавалось в течение 30 мин. Точность измерения величины электрической емкости была 0.01 пФ , тогда как измеряемые значения для данных образцов составляли единицы нанофарад.

Измерения диэлектрической проницаемости на частоте 800 Гц при охлаждении и нагреве образца показали наличие гистерезиса. Величина разброса значений ϵ' увеличивается по мере приближения к температуре объемного фазового перехода ($T = +120^\circ \text{ C}$) (рис. 1). В поведении ϵ' обнаружен ряд особенностей, не характерных для объемных образцов ПВДФ/ТрФЭ. Получены данные о существовании фазового перехода при температуре около 20° C , который не наблюдается в объемных образцах, однако точные значения в максимуме зафиксировать не удалось. Многочисленные измерения показали, что максимум ϵ' смещается в область низких температур при повышении частоты измерительного поля от 80 Гц до 20 кГц . На рис. 2 приведены некоторые экспериментальные кривые только для четырех частот. Достаточно сильный разброс экспериментальных точек связан не с погрешностью измерительной аппаратуры, а с нестабильностью свойств образца в окрестности фазового перехода, что типично для сегнетоэлектрических кристаллов.

Частотные зависимости $\lg \epsilon''$ достаточно хорошо аппроксимируются двумя линейными участками, что указывает на существование двух процессов релаксации в образце (правая и левая ветви кривых на рис. 3). Наличие линейных участков говорит о выполнении универсального фрактально-степенного закона с различными показателями, соответствующими разным механизмам перемещения носителей

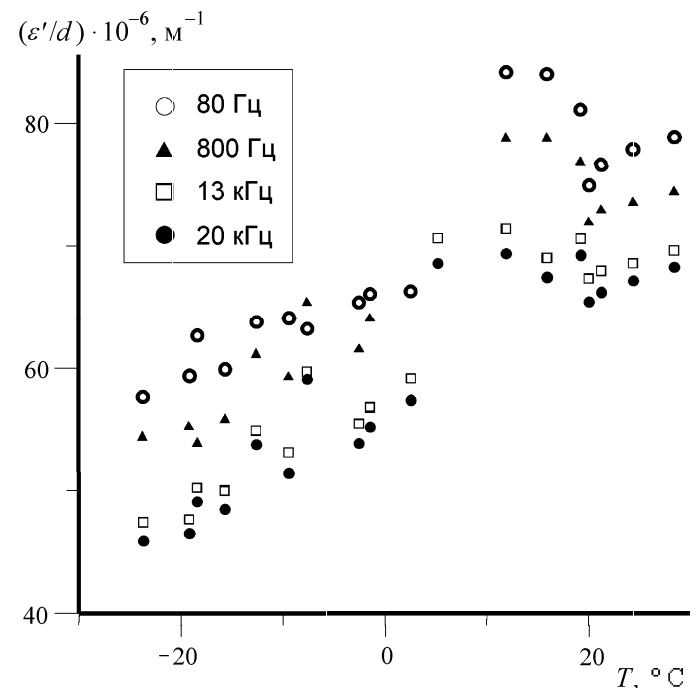


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости, отнесенной к толщине пленки ПВДФ/ТрФЭ 70/30 (30 слоев) при различных частотах измерительного поля

заряда. Рассчитанный по наклонам кривых показатель k равен примерно 0.5, что соответствует случаю диффузии носителей заряда, т. е. их столкновению с другими ионами или ассоциатами того же знака. На рис. 3, а, где представлены графики $\lg \epsilon''(\lg \omega)$ для некоторых температур (от 23.2 до 53.9 °С), присутствует небольшая область между двумя линейными участками, в которой, по мнению автора, наблюдается процесс образования ассоциатов. По величине и форме аномалий можно заключить, что этот процесс постепенно угасает по мере приближения к температуре объемного фазового перехода.

После нагревания до температуры ~ 120 °С образец ПВДФ/ТрФЭ переходит в параэлектрическую

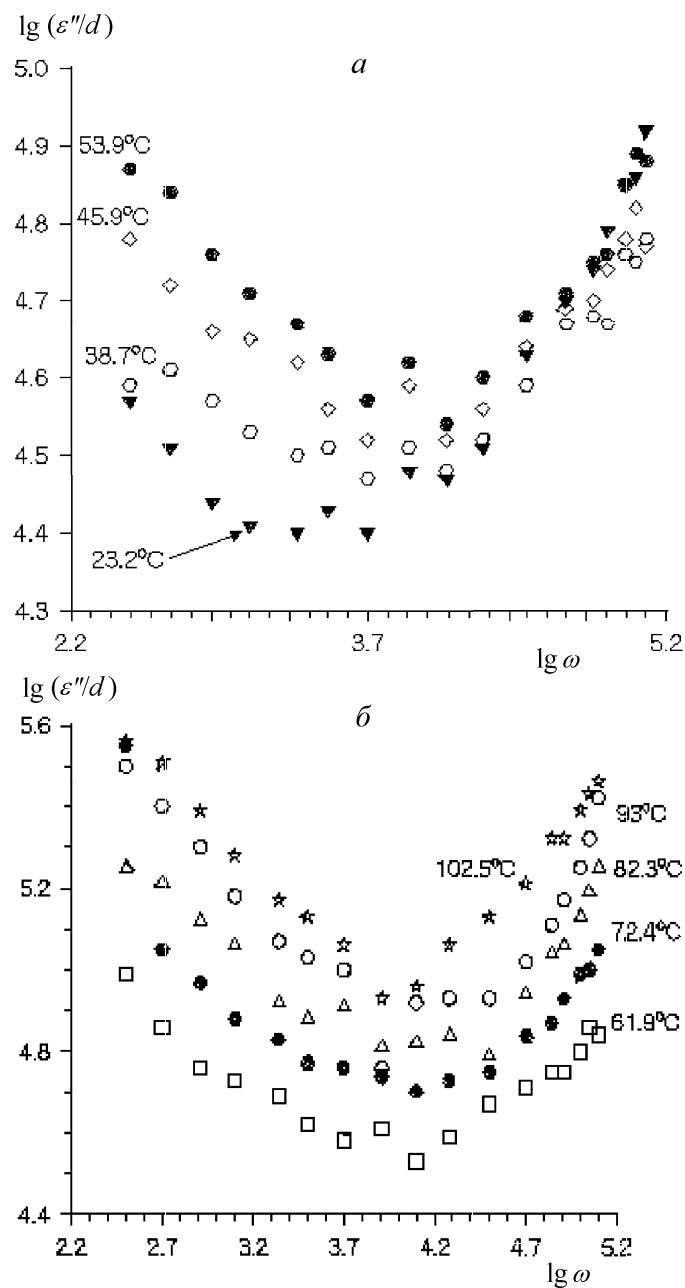


Рис. 3. Частотная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости, отнесенной к толщине пленки ПВДФ/ТрФЭ 70/30 (20 слоев), при различных температурах (указаны рядом с кривыми)

фазу. Приведенные результаты измерения в парафазе при понижении температуры отличаются от результатов для сегнетофазы. Так, на графике зависимости $\lg \epsilon''$ от $\lg \omega$ (рис. 4, а, б) низкочастотные ветви экспериментальных кривых имеют другой наклон и существенно короче по сравнению с аналогичными графиками для сегнетофазы (рис. 3, а, б), к тому же точка излома линейных участков графика смещается в парафазе в область более низких частот. Наблюдается появление частотно-независимой составляющей — левые ветви графиков (рис. 4, а).

Измерения диэлектрической проницаемости на инфранизких частотах ($6 \cdot 10^{-2}$ –1 Гц) вблизи температуры поверхностного фазового перехода выявили для сополимера ПВДФ/ТрФЭ состава 70/30 некий релаксационный процесс с постоянной времени $\tau = 25$ с при $T = 26$ °С. Постоянная времени была

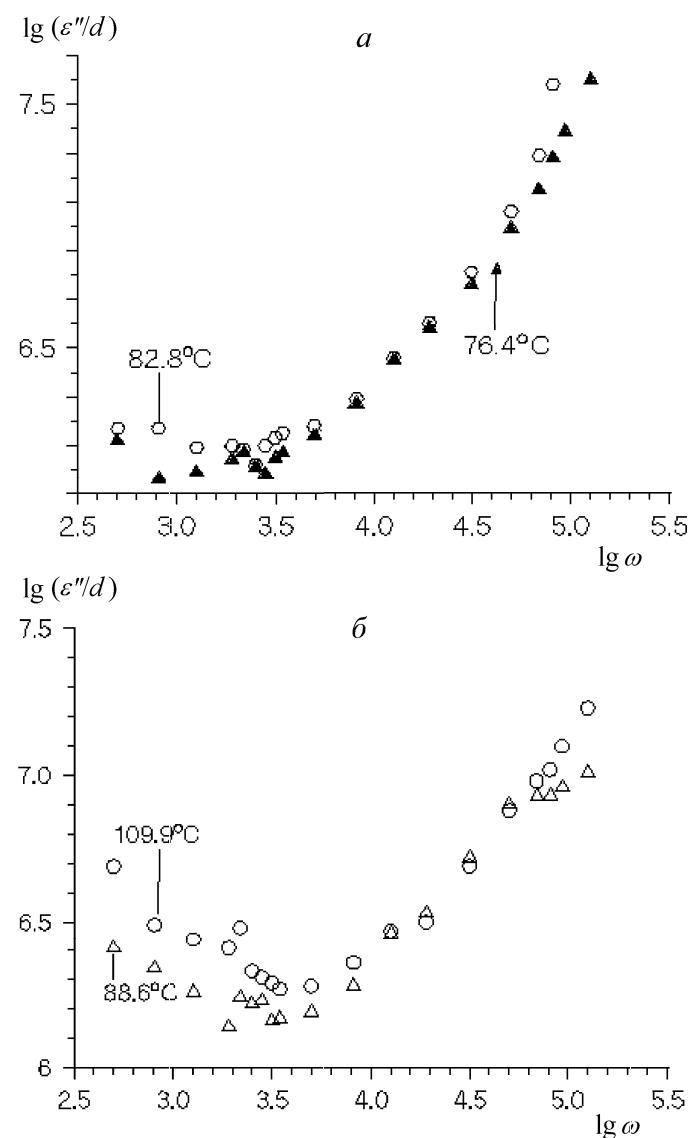


Рис. 4. Частотная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости, отнесенной к толщине пленки ПВДФ/ТрФЭ 70/30 (20 слоев), после нагрева образца до температуры $T > 120$ °С. Измерения проводились с понижением температуры. Каждой кривой соответствует своя постоянная температура (указана рядом с кривой)

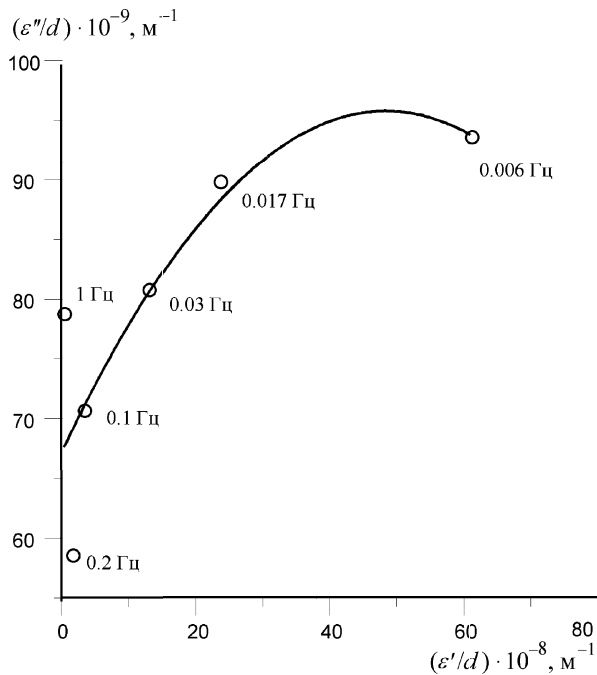


Рис. 5. Диаграмма Коула–Коула $\epsilon''(\epsilon')$ (d — толщина пленки ПВДФ/ТрФЭ 70/30 (20 слоев), измеренная в диапазоне инфранизких частот при температуре $T = 26^\circ\text{C}$

рассчитана по данным, полученным из диаграммы Коула–Коула [6] (рис. 5).

Заключение

Для тонких пленок сополимера ПВДФ/ТрФЭ состава 70/30 получены новые данные о существовании поверхностного фазового перехода при температуре около 20°C , который не наблюдается в объемных пленках. Методом диэлектрической спектроскопии впервые обнаружено образование и температурно-частотная эволюция ассоциатов в интервале температур от 23.2 до 53.9°C . При нагреве образцов до температуры объемного фазового перехода в сегнетофазе и дальнейшем охлаждении в

парафазе впервые обнаружено качественное отличие температурно-частотной зависимости диэлектрической проницаемости, что позволяет сделать вывод о различии механизмов проводимости в сегнето- и парафазе для пленок данного состава. Впервые для ЛБ-пленок ПВДФ/ТрФЭ состава 70/30 измерена диэлектрическая проницаемость на частотах ниже 1 Гц и по этим значениям рассчитано время релаксации. Настоящая работа стала иницирующей для дальнейшего изучения диэлектрических свойств тонких пленок сополимера ПВДФ/ТрФЭ различного состава [7].

Автор выражает глубокую благодарность С.П. Палто за предоставленные образцы пленок Ленгмюра–Блоджетт.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 01-02-16081).

Литература

1. Palto S., Blinov L., Bune A. et al. // *Ferroelectric Lett.* 1995. **19**. P. 65.
2. Bune A., Fridkin V., Duchame S. et al. // *Nature*. 1998. **391**. P. 874.
3. Jonscher A.K. *Universal Relaxation Law*. L.: Chelsea Dielectric Press, 1996.
4. Deng Z.D., Mauritz K.A. // *Macromolecules*. 1992. **25**, No. 9. P. 2369.
5. Палто С.П., Лотонов А.М., Верховская К.А. и др. // *ЖЭТФ*. 2000. **117**, № 2. С. 342.
6. Гаврилова Н.Д., Железняк А.А., Лотонов А.М., Новик В.К. // *Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон.* 2001. № 3. С. 61 (*Moscow University Phys. Bull.* 2001. No. 3. P. 74).
7. Кузнецова Н.И., Верховская К.А., Гаврилова Н.Д., Лотонов А.М. // *Высокомолек. соед. Сер. А*. 2001. **43**, № 9. С. 1513.

Поступила в редакцию
23.05.01