

---



---

**ДИНАМИКА РЕШЕТКИ  
И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ**


---



---

УДК 548.0 : 537.226

**ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ В СОПОЛИМЕРЕ ВИНИЛИДЕНФТОРИДА  
С ТРИФТОРЭТИЛЕНОМ ПРИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОМ  
ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ**
© 2019 г. К. А. Верховская<sup>1,\*</sup>, Л. Н. Коротков<sup>2</sup>, О. А. Караева<sup>3</sup><sup>1</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия<sup>2</sup> Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия<sup>3</sup> ЗАО “Русавиаинтер”, Воронеж, Россия

\* E-mail: vkira123@gmail.com

Поступила в редакцию 27.12.2018 г.

После доработки 27.12.2018 г.

Принята к публикации 23.01.2019 г.

В интервале температур 290–420 К на частоте  $f \approx 16$  Гц изучены температурные зависимости внутреннего трения  $Q^{-1}$ , полученные при различных скоростях нагрева образца сополимера ВДФ/ТрФЭ (75/25). Показано, что наблюдаемый в окрестностях сегнетоэлектрического фазового перехода ( $T_c = 393$  К) максимум  $Q^{-1}$  связан с движением межфазных границ и может быть описан в рамках низкочастотного флуктуационного механизма внутреннего трения. Определен параметр размытия сегнетоэлектрического фазового перехода  $\sigma$ . Полученное значение  $\sigma$  существенно превышает величину, обусловленную возможной микронеоднородностью химического состава.

DOI: 10.1134/S0023476119040271

**ВВЕДЕНИЕ**

Сополимеры поливинилиденфторида–трифторэтилена (ВДФ/ТрФЭ) являются известными сегнетоэлектриками [1–4]. Наряду с кристаллической фракцией полимер содержит аморфную фазу, доля которой зависит от технологии приготовления материала. Сегнетоэлектрический фазовый переход первого рода реализуется в кристаллической фракции, которая по одним данным характеризуется орторомбической [3], а по другим – моноклинной [4] элементарной ячейкой.

Упругие и диэлектрические свойства сополимеров ВДФ/ТрФЭ, в частности механизмы упругих и диэлектрических потерь, связанные с релаксационными процессами, обусловленными замораживанием движения участков молекулярных цепей, достаточно хорошо изучены в широком диапазоне частот [2, 3]. В [5–7] обсуждается дисперсия диэлектрического отклика вблизи температуры сегнетоэлектрического фазового перехода ( $T_c$ ) в ультратонких пленках ВДФ/ТрФЭ.

Наряду с этим вопросы, касающиеся диссипации упругой энергии в диапазоне низких и инфранизких частот в окрестностях  $T_c$  в полимерных сегнетоэлектриках, до сих пор не затрагивались. Можно ожидать, что значительный вклад в рассеяние упругой энергии (внутреннее трение –

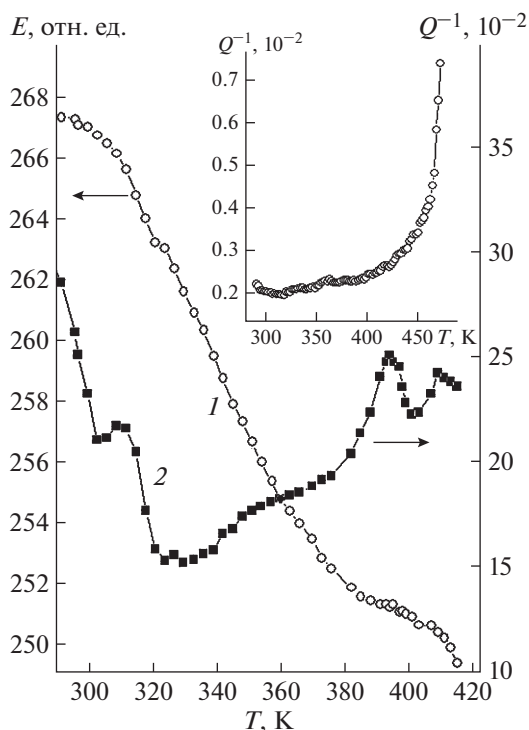
$Q^{-1}$ ) будет давать универсальный механизм [8, 9], называемый “низкочастотным флуктуационным механизмом внутреннего трения”. Данный механизм учитывает кинетику превращения вещества из одной фазы в другую в области размытого фазового перехода первого рода [8, 9].

В неоднородном температурном поле в образце, нагреваемом или охлаждаемом в ходе эксперимента с некоторой скоростью  $\dot{T} \approx dT/dt$ , фазовый переход реализуется не одновременно во всем объеме вещества, а в отдельных микрообластях с объемом  $V_0 \approx (10–100 \text{ нм})^3$ . Учитывая зависимость времени активации каждого зародыша от измерительного упругого напряжения, можно получить выражение для высоты максимума внутреннего трения ( $Q_{\max}^{-1}$ ) в окрестностях  $T_c$  [8, 9]:

$$Q_{\max}^{-1} = EV_0\chi_s^2T_c / (kT_c f \Delta T), \quad (1)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $E$  – упругий модуль,  $f$  – измерительная частота,  $\Delta T$  – полуширина максимума зависимости  $Q^{-1}(T)$ ,  $\chi_s$  – спонтанная деформация,  $V_0$  – объем критического зародыша.

Целью данной работы являются выяснение реализации низкочастотного флуктуационного механизма внутреннего трения в окрестностях структурного фазового перехода в полимерных



**Рис. 1.** Температурные зависимости упругого модуля (1) и внутреннего трения (2) для сополимера ВДФ/ТрФЭ (75/25) на частоте около 16 Гц в режиме нагрева со скоростью 1 К/мин. На вставке – температурная зависимость внутреннего трения в кремневой подложке.

сегнетоэлектриках и оценка в рамках модели [8] размеров критического зародыша.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения эксперимента использовали маятник изгибных колебаний. Образец представлял собой кремниевую пластинку размером  $8 \times 9 \times 0.2$  мм<sup>3</sup>. На ее поверхность наносили раствор сополимера ВДФ/ТрФЭ (75/25) в ацетоне. После испарения растворителя на поверхности пластины образовалась полимерная пленка толщиной  $m \approx 20$  мкм. Для удаления остатков растворителя образец просушивали при температуре 90°С в течение 24 ч.

Таким образом, исследуемый образец представлял собой двухслойную структуру. Внутреннее трение такой структуры  $Q_{tot}^{-1}$  при условии, что толщина полимерной пленки  $m \ll l$ , где  $l$  – общая толщина структуры полимер–подложка, может быть описано формулой [10]:

$$Q_{tot}^{-1} \approx 3mE_1Q^{-1}/lE_0, \quad (2)$$

где  $E_0$  и  $E_1$  – значения модуля Юнга подложки и пленки соответственно. Предполагается, что вклад

подложки во внутреннее трение пренебрежимо мал. Тогда внутреннее трение материала пленки можно найти по формуле  $Q^{-1} = Q_{tot}^{-1}E_0/3mE_1$ . При вычислениях  $Q^{-1}$  брали значения  $E_0 = 18.9$  ГПа [11] и  $E_1 \approx 4$  ГПа [3], полагая, что эти величины слабо зависят от температуры в условиях эксперимента.

Наряду с внутренним трением измеряли частоту колебаний маятника  $f$ , квадрат которой пропорционален упругому модулю образца  $E$ .

Для оценки вклада подложки в  $Q_{tot}^{-1}$  в интервале температур 300–473 К были проведены измерения внутреннего трения в подложке  $Q_s^{-1}$  (вставка к рис. 1). Полученная зависимость  $Q_s^{-1}(T)$  является монотонной возрастающей функцией температуры, при этом величина  $Q_s^{-1}$  в исследуемом интервале 300–420 К лежит в пределах  $(20–25) \times 10^{-4}$ .

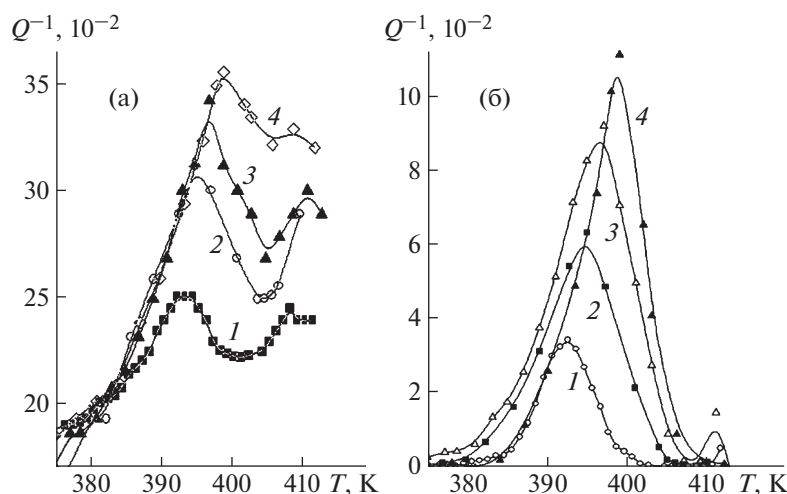
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости упругого модуля и внутреннего трения полимерного образца показаны на рис. 1. Можно заметить, что при  $T \leq 420$  К внутреннее трение в полимерной пленке существенно превышает  $Q_s^{-1}$ , что позволяет пренебречь вкладом подложки в диссипацию упругой энергии в системе подложка–полимерная пленка.

Зависимость  $Q^{-1}(T)$  имеет сложный вид. Видно, что с повышением температуры в интервале 300–310 К происходит значительное уменьшение  $Q^{-1}$ , связанное с процессом размораживания сегментальной подвижности выше температуры стеклования  $T_1 \approx 240$  К в микрообластях, обогащенных ВДФ [3].

Вблизи температуры  $T_2 \approx 314$  К просматривается аномалия  $Q^{-1}$ , связанная с процессом размораживания молекулярной подвижности в областях, обогащенных ТрФЭ [3]. Максимум  $Q^{-1}$  вблизи  $T_c \approx 394$  К обусловлен сегнетоэлектрическим фазовым переходом в кристаллической фракции образца. Пик внутреннего трения при  $T_m \approx 414$  К, согласно  $T$ - $x$ -фазовой диаграмме системы [3, 4], соответствует температуре плавления материала.

Модуль  $E$  в интервале температур, доступных в эксперименте, монотонно понижается. При этом характерный минимум, обусловленный смягчением решетки вблизи  $T_c$ , отчетливо проявляющийся в случае сополимера ВДФ/ТрФЭ (60/40) [12], в условиях проводимого эксперимента не выявлен. По-видимому, это связано с близостью температуры плавления исследуемого материала



**Рис. 2.** Температурные зависимости  $Q^{-1}$  для сополимера ВДФ/ТФЭ (75/25) вблизи  $T_c$ , полученные в ходе нагрева со скоростью 1 (1), 3 (2), 6 (3) и 9 (4) К/мин (а); аналогичные зависимости после вычитания фоновой составляющей внутреннего трения (б).

( $T_m \approx 414$  К), вблизи которой регистрируется сильное уменьшение модуля упругости.

Рассмотрим упругие потери в окрестностях  $T_c$ . Низкочастотный флуктуационный механизм внутреннего трения предсказывает рост пика  $Q^{-1}$  с повышением скорости прохождения области фазового перехода в соответствии с формулой (1). Действительно, анализ результатов измерений  $Q^{-1}$ , выполненных при различных скоростях нагрева, обнаружил увеличение максимума внутреннего трения  $Q_{\max}^{-1}$  с увеличением темпа нагрева образца (рис. 2а). Вместе с тем можно заметить, что с повышением возрастает и фоновая составляющая упругих потерь, обусловленная действием других механизмов. Поэтому для выделения вклада низкочастотного флуктуационного механизма  $Q^{-1}$  из экспериментальных данных была вычтена фоновая составляющая. Полученные кривые  $Q^{-1}(T)$  представлены на рис. 2б.

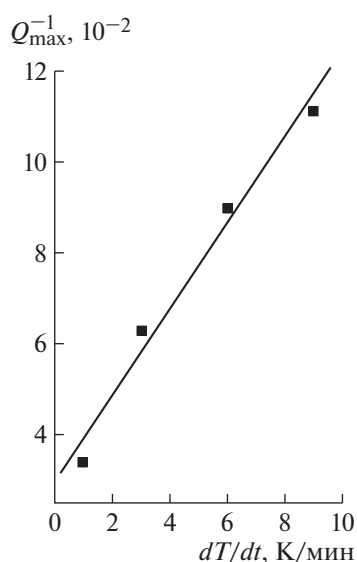
Нетрудно убедиться, что  $Q_{\max}^{-1}$  пропорционально скорости нагрева образца (рис. 3).

Воспользуемся экспериментальными результатами и уравнением (1) для оценки объема критического зародыша:  $V_0 = Q_{\max}^{-1} k T_c f \Delta T / (E_1 \chi_s^2 dT/dt) \approx 4 \times 10^{-17}$  см<sup>3</sup>. При вычислениях принимали во внимание, что полуширина пика внутреннего трения  $\Delta T \approx 7$  К,  $E_1 \approx 4$  ГПа [3];  $\chi_s \approx 6 \times 10^{-3}$  [1].

Сравним полученное значение  $V_0$  с объемом критического зародыша для других сегнетоэлектрических материалов. Так,  $V_0 \approx 10^{-19}$  см<sup>3</sup> [9] и  $V_0 \approx 10^{-18}$  см<sup>3</sup> [13] в случае дигидрофосфата калия и титаната бария соответственно. Видно, что среди перечисленных сегнетоэлектриков объем крити-

ческого зародыша имеет наибольшее значение в полимерном материале. Вероятно, это связано с тем, что в отличие от обычных сегнетоэлектриков структурный фазовый переход в ВДФ/ТрФЭ сопровождается не только изменением параметра кристаллической решетки, но и заметным изменением конформационного состояния молекулярных цепей [4].

Полученные экспериментальные результаты позволяют оценить степень размытия сегнетоэлектрического фазового перехода ( $\sigma$ ) в исследуемом материале. Поскольку максимум зависимости  $Q^{-1}(T)$  в окрестностях  $T_c$  обусловлен движе-



**Рис. 3.** Зависимость величины максимума внутреннего трения от скорости нагрева образца.

нием межфазных границ, то, очевидно, величина  $\sigma$  может быть приблизительно определена по полуширине максимума  $Q^{-1}(T)$ . В случае ВДФ/ТрФЭ (75/25) имеем  $\sigma \approx \Delta T \approx 7$  К.

В рамках модели Смоленского–Исупова [14] размытый фазовый переход, реализующийся в твердом растворе, рассматривается как совокупность локальных фазовых переходов с локальными температурами Кюри ( $\theta$ ). Разброс  $\theta$  объясняется микрофлуктуациями состава твердого раствора. В модели [14] параметр  $\sigma$  имеет смысл среднеквадратичного отклонения локальных температур Кюри в отдельных микрообластях с размерами порядка критического зародыша относительно некоторой средней температуры.

Модель дает следующее выражение для  $\sigma$  [14]:

$$\sigma = [\gamma^2 x(1-x)/n]^{1/2}. \quad (3)$$

Здесь параметр  $\gamma = dT_c/dx$  определяет скорость изменения температуры Кюри при изменении мольной концентрации компонентов  $x$ ,  $n$  – число частиц в микрообласти, имеющей размер критического зародыша.

Воспользовавшись полученной выше оценкой критического зародыша  $V_0 \approx 4 \times 10^{-17}$  см<sup>3</sup>, найдем  $n = V_0/V_c \approx 1.82 \times 10^4$ , где  $V_c \approx 2.2 \times 10^{-21}$  см<sup>3</sup> [3]. Согласно  $T$ – $x$ -фазовой диаграмме системы ВДФ/ТрФЭ [3, 4]  $\gamma \approx 350$  К/моль. Тогда для состава с  $x = 0.25$  находим  $\sigma \approx 0.4$  К.

Таким образом, в сополимерах винилиденфторида и трифторэтилена флуктуации состава дают незначительный вклад в  $\sigma$ . Можно предположить, что размытие сегнетоэлектрического фазового перехода преимущественно обусловлено его спецификой, связанной с изменением конформационного состояния молекулярных цепей в ходе структурного перехода [4].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ экспериментальных результатов показал, что наблюдаемый в окрестностях  $T_c$  максимум внутреннего трения связан с движением межфазных границ и может быть описан в рамках низкочастотного флуктуационного механизма внутреннего трения [8, 9]. Сделанные на основе

модели [8, 9] оценки объема критического зародыша дали величину порядка  $10^{-17}$  см<sup>3</sup>, что несколько больше, чем в случае канонических сегнетоэлектриков, например ВаТiO<sub>3</sub> и КН<sub>2</sub>РО<sub>4</sub>.

Определена величина параметра размытия сегнетоэлектрического фазового перехода. Полученное значение  $\sigma \approx 7$  К существенно превышает величину, определенную в рамках модели Смоленского–Исупова [14]. Следовательно, наблюдаемое в эксперименте размытие фазового перехода не может быть объяснено микронеоднородностью химического состава.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Forukawa T. // Phase Transitions. 1989. V. 18. P. 143.
2. Koizumi N., Hagino J., Murata Y. // Ferroelectrics. 1981. V. 32. P. 141.
3. Луцейкин Г.А. Полимерные пьезоэлектрики. М.: Химия, 1990. 176 с.
4. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 10. С. 904.
5. Лотонов А.М., Иевлев А.С., Гаврилова Н.Д. и др. // ФТТ. 2006. Т. 48. Вып. 6. С. 1101.
6. Верховская К.А., Плаксеев А.А., Ломотов А.М. и др. // ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 7. С. 1297.
7. Солнышкин А.В., Wegener M., Kunstler W., Gerhard-Multhaupt R. // ФТТ. 2008. Т. 50. Вып. 7. С. 542.
8. Postnikov V.S., Gridnev S.A., Darinskii B.M., Sharshakov I.M. // Il Nuovo Cimento B. 1976. V. 33. № 1. P. 324.
9. Gridnev S.A., Darinskii B.M., Postnikov V.S. // Ferroelectrics. 1976. V. 14. P. 583.
10. Даринский Б.М., Ильин А.С., Митрохин В.И., Ярославцев Н.П. // Твердотельная электроника и микроэлектроника. Воронеж: ВГТУ, 2005. С. 212.
11. Барановский П.И., Клочков В.П., Потыкевич И.В. Полупроводниковая электроника. Справочник. Киев: Наукова думка, 1975. 704 с.
12. Korotkova T., Karaeva O., Naberezhnov A. et al. // Solid State Commun. 2012. V. 152. № 10. P. 846.
13. Гриднев С.А., Даринский Б.М., Постников В.С. // Механизмы релаксационных явлений в твердых телах. Каунас: Каунасский политех. ин-т, 1974. С. 244.
14. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др. Физика сегнетоэлектрических явлений / Под ред. Смоленского Г.А. Л.: Наука, 1985. 396 с.