

## ДИНАМИКА РЕШЕТКИ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

УДК 548.0:537.226

### ВЛИЯНИЕ $\gamma$ -ИЗЛУЧЕНИЯ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ

© 2020 г. К. А. Верховская<sup>1,\*</sup>, С. П. Чумакова<sup>1</sup>, С. Г. Юдин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

\*E-mail: vkira123@gmail.com

Поступила в редакцию 14.01.2020 г.

После доработки 03.02.2020 г.

Принята к публикации 03.02.2020 г.

Для тонких пленок сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом разного состава, полученных по технологии Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ), обнаружен дебаевский тип диэлектрической релаксации. Изучено влияние  $\gamma$ -излучения на диэлектрический отклик ЛБ-пленок. После  $\gamma$ -облучения время релаксации увеличивается, фазовый переход наблюдается при более низкой температуре, а температурный гистерезис уменьшается.

DOI: 10.31857/S002347612004027X

#### ВВЕДЕНИЕ

Вопрос о сегнетоэлектричестве в ультратонких пленках из сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом (ВДФ/ТрФЭ), приготовленных методом Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ), подробно исследован в [1, 2]. Учитывая, что метод ЛБ дает возможность управлять структурой получаемого мультимолекулярного слоя с точностью до одного монослоя, экспериментальные результаты доказывают существование сегнетоэлектрического состояния в ЛБ-пленках полимера ВДФ/ТрФЭ вплоть до толщин, равных одному монослою [3]. Сегнетоэлектрики находят широкое применение во многих областях современной техники, что требует изучения особенностей их поведения при различных внешних воздействиях. В настоящей работе проведено исследование влияния  $\gamma$ -облучения на диэлектрические свойства пленок.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения пленок ЛБ из полимера ВДФ/ТрФЭ предварительно готовили раствор с концентрацией 0.01–0.02 мас. % полимера ВДФ/ТрФЭ в ацетоне, диметилсульфоксиде или циклогексаноне. Монослой сополимера переносили с поверхности воды методом Ленгмюра–Шеффера (горизонтальный лифт) на стеклянные подложки с напыленными в вакууме алюминиевыми электродами (нижний электрод шириной 1 мм). Пленки ЛБ наносили при поверхностном давлении 1.5–3 мН/м и температуре 17–19°C.

Количество перенесенных слоев (от 1 до 30) варьировалось в зависимости от требуемой тол-

щины пленок. Методом атомно-силовой микроскопии была оценена толщина пленки при одном переносе, она составила 2 нм. После нанесения слоев напыляли верхний алюминиевый электрод так, чтобы площадь перекрытия электродов была  $1 \pm 0.0025 \text{ мм}^2$ .

Температурные и частотные зависимости диэлектрических характеристик исследованных объектов в широком интервале температур проводили на установке “Concept 40” компании NOVOCONTROL Technologies GmbH & Co. Измерения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости образцов были выполнены в частотном диапазоне  $10^{-1}$ – $2 \times 10^7$  Гц и температурном интервале 20–135°C на спектрометре Novocontrol Technologies. На образец подавали измерительное напряжение 0.1–0.8 В. При измерениях пленка находилась в термостате в атмосфере газообразного азота. Температуру стабилизировали с точностью  $\sim 0.01^\circ\text{C}$ .

Для исследования влияния  $\gamma$ -излучения на диэлектрический отклик пленки облучали  $\gamma$ -лучами  $\text{Co}^{60}$  при мощности дозы 1 Мрад/ч при комнатной температуре. Использована доза в 30 Мрад.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

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

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

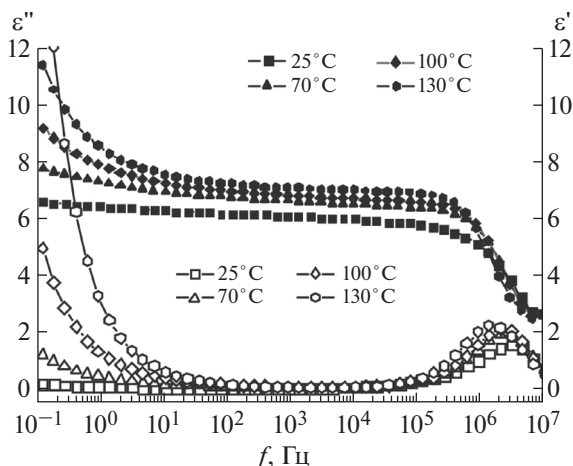


Рис. 1. Частотные зависимости  $\epsilon'$  (темные точки) и  $\epsilon''$  (светлые точки) ЛБ-пленки сополимера ВДФ/ТрФЭ 75/25 толщиной 18 нм при различных температурах.

где  $\epsilon(0)$  и  $\epsilon(\infty)$  – статическая и высокочастотная диэлектрические проницаемости соответственно,  $\Delta\epsilon = \epsilon(0) - \epsilon(\infty)$  – глубина дисперсии,  $\omega = 2\pi f$  – круговая частота,  $\tau$  – время релаксации.

Ранее диэлектрическая дисперсия была изучена для ЛБ-пленок полимера ВДФ/ТрФЭ 70/30 толщиной от 10 до 30 монослоев (20–60 нм) [4]. Характер частотных зависимостей  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  и соответствующие диаграммы Коула–Коула показывали, что в ЛБ-пленках обнаружены дебаевский тип диэлектрической релаксации и наличие одного максимума диэлектрических потерь в диапазоне  $10^{-1}$ – $10^7$  Гц [4].

С целью изучения влияния состава сополимера на свойства ЛБ-пленок в настоящей работе исследовали ЛБ-пленки сополимера ВДФ/ТрФЭ разного процентного состава (75/25, 70/30, 60/40, 55/45).

Параметры релаксационного процесса исследуемых ЛБ-пленок были получены при измерении частотных зависимостей  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ . На рис. 1 приведены частотные зависимости  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  ЛБ-пленки сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 75/25 при разных температурах в области фазового перехода  $T_c = 120^\circ\text{C}$ . Характер частотных зависимостей указывает на наличие релаксационного процесса во всех исследуемых образцах.

Из частотных и температурных зависимостей компонент комплексной диэлектрической проницаемости построены диаграммы  $\epsilon''(\epsilon')$  (диаграммы Коула–Коула). На рис. 2 приведены диаграммы Коула–Коула при охлаждении ЛБ-пленки сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 75/25 для разных температур.

Высокочастотный релаксационный пик при  $f \sim 10^6$  Гц (рис. 1) связан с поворотными и торси-

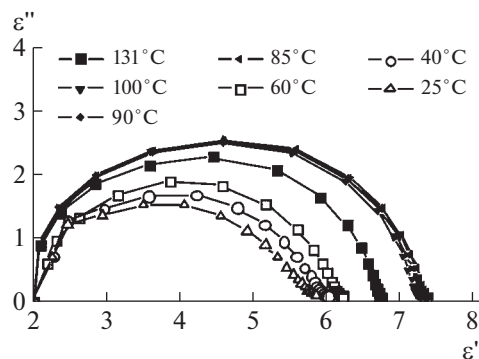


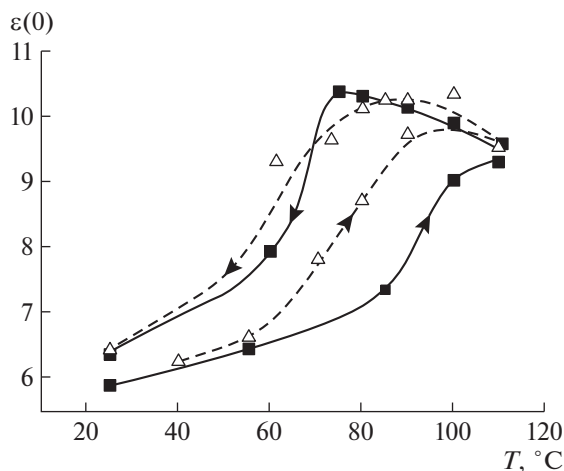
Рис. 2. Диаграммы Коула–Коула  $\epsilon'' = \phi(\epsilon')$  ЛБ-пленки сополимера ВДФ/ТрФЭ 75/25 толщиной 18 нм при различных температурах (при охлаждении).

онными движениями диполей. Природа релаксационного процесса в исследуемых пленках сополимера ВДФ/ТрФЭ связана с движением дипольных групп  $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ , вызванным поворотом молекулярных цепей, поскольку диполи жестко связаны с основной полимерной цепью и ориентированы перпендикулярно оси цепи.

Для расчета времени релаксации  $\tau$  использована формула  $\tau = 1/2\pi f_m$ , где  $f_m$  – частота, при которой наблюдается пик  $\epsilon''$  на частотной зависимости. Пик диэлектрических потерь  $\epsilon''$  при повышении температуры сдвигается в сторону низких частот (рис. 1), следовательно  $\tau$  растет. Экспериментальные значения  $\tau$  исследованных ЛБ-пленок находятся в интервале  $3 \times 10^{-8}$ – $3 \times 10^{-7}$  с. Для ЛБ-пленок разного состава 75/25, 70/30, 60/40, 55/45 значения  $\tau$  изменяются незначительно.

На рис. 3 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon(0)$ , полученные из диаграмм Коула–Коула ЛБ-пленок сополимера 70/30. Эти зависимости указывают на температурный гистерезис при фазовом переходе  $T_c = 110^\circ\text{C}$ . После  $\gamma$ -облучения фазовый переход наблюдается при более низкой температуре, а температурный гистерезис уменьшается от 35 до  $20^\circ\text{C}$ .

Как видно из рис. 4, время релаксации  $\tau$  увеличивается с ростом температуры при приближении к фазовому переходу. После  $\gamma$ -облучения значения  $\tau$  становятся больше. Рисунок 5 иллюстрирует температурные зависимости проводимости ЛБ-пленок, отвечающие закону Аррениуса. Определена энергия активации, которая для ЛБ-пленок толщиной 15 и 45 нм составляет 0.35 и 0.48 эВ соответственно.  $\gamma$ -Облучение приводит к образованию подвижных заряженных дефектов и изменению структуры пленки. Из рис. 5 видно, что после  $\gamma$ -облучения проводимость обеих пленок растет, а энергия активации уменьшается и составляет 0.2 и 0.26 эВ соответственно.



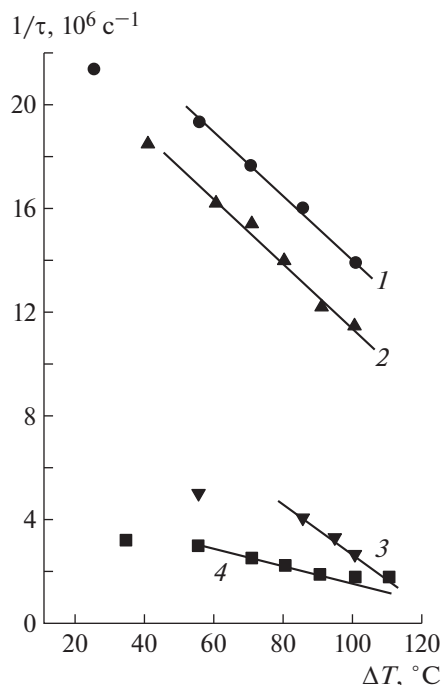
**Рис. 3.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon(0)$  ЛБ-пленки полимера ВДФ/ТрФЭ (70/30) толщиной 15 нм до и после  $\gamma$ -облучения (сплошная и пунктирная кривые). Стрелки показывают направление изменения температуры.  $T_c = 110^\circ\text{C}$  для необлученной пленки.

В результате  $\gamma$ -облучения ЛБ-пленок наблюдались следующие изменения свойств:

- сдвиг температуры фазового перехода в сторону уменьшения температуры и изменение температурного гистерезиса с  $35$  до  $20^\circ\text{C}$  (рис. 3);
- увеличение времени релаксации  $\tau$  (рис. 4);
- рост проводимости пленок и уменьшение энергии активации (рис. 5);
- измерения петель диэлектрического гистерезиса ЛБ-пленок показали, что коэрцитивное поле  $E_c$  и остаточная поляризация  $P$  после  $\gamma$ -облучения незначительно уменьшаются.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

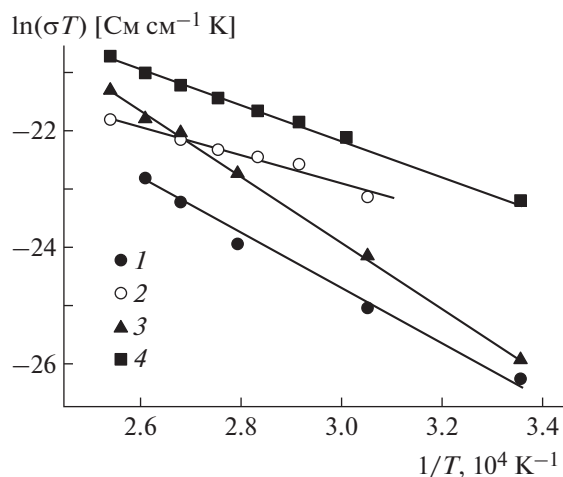
Обнаружено, что диэлектрические свойства ЛБ-пленок чувствительны к  $\gamma$ -облучению дозой малой мощности ( $\sim 200$  рад/с). Известно, что при ионизирующем облучении малой дозой процессы сшивания во многих полимерах преобладают над процессами деструкции. С другой стороны, пленки ЛБ облучались при комнатной температуре на воздухе. При  $\gamma$ -облучении на воздухе создаются условия для образования активных перекисных радикалов, что приводит к преобладанию процессов деструкции полимерных цепей в тонких слоях ЛБ-пленок. При этом уменьшается молекулярная масса и изменяется вязкость пленок. Оба эти процесса – сшивание и деструкция, протекающие с неодинаковым выходом, – могут быть привлечены для объяснения экспериментальных результатов. Деструкция играет основную роль в объяснении процессов, отмеченных выше в первом и последнем пунктах. При увели-



**Рис. 4.** Температурные зависимости  $1/\tau$  пленок полимера ВДФ/ТрФЭ 70/30 толщиной 45 и 15 нм до (1 и 3) и после  $\gamma$ -облучения (2 и 4).

чения времени релаксации превалируют процессы сшивания.

Известно, что облучение ЛБ-пленок сополимера электронами с высокой мощностью дозы (в 100 раз большей, чем обсуждалось выше) приводит к аморфизации материала и превращению его



**Рис. 5.** Кривые Аррениуса, построенные по экспериментальным точкам проводимости на частоте  $10^{-1}$  Гц для разных температур при нагревании ЛБ-пленок состава 70/30 толщиной 15 и 45 нм до (1 и 3) и после (2 и 4)  $\gamma$ -облучения.

в релаксационный сегнетоэлектрик, когда  $E_c$  и  $P$  уменьшаются [6].

При исследовании диэлектрической дисперсии пленок Ленгмюра–Блоджетт сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом показано, что экспериментальные значения времен релаксации  $\tau$  ЛБ-пленок сополимера разного состава и толщиной от 2 до 18 нм находятся в интервале  $3 \times 10^{-8}$ – $3 \times 10^{-7}$  с.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Palto S., Blinov L., Dubovik E. et al.* // Europhys. Lett. 1996. V. 34. P. 465.
2. *Фридкин В.М.* // Успехи физ. наук. 2006. Т. 176. С. 203.
3. *Ducharme S., Fridkin V., Ievlev A. et al.* // Ferroelectrics. 2005. V. 314. P. 37.
4. *Лотонов А.М., Иевлев А.С., Гаврилова Н.Д. и др.* // ФТТ. 2006. Т. 48. С. 1101.
5. *Верховская К.А., Кузнецова Н.И., Гаврилова Н.Д., Лотонов А.М.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. 2002. Т. 44. С. 1422.
6. *Othon C., Ducharme S.* // Abstracts of the 10 European meeting on Ferroelectricity. Cambridge UK. 2003. V. 8. P. 248.