

# ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И НИЗКОЧАСТОТНАЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ДИСПЕРСИЯ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА—БЛОДЖЕТТ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛИДЕНФТОРИДА С ТРИФТОРЭТИЛЕНОМ

*С.П. Палто<sup>a\*</sup>, А.М. Лотонов<sup>b</sup>, К.А. Верховская<sup>a</sup>, Г.Н. Андреев<sup>a</sup>, Н.Д. Гаврилова<sup>b</sup>*

*<sup>a</sup> Институт кристаллографии Российской академии наук  
117333, Москва, Россия*

*<sup>b</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова  
119899, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 9 июня 1999 г.

Исследованы диэлектрические свойства мультислойных сегнетоэлектрических пленок Ленгмюра—Блоджетт на основе сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом состава 70/30. Впервые для сверхтонких пленок демонстрируется хорошее согласие с теоретическими представлениями в рамках феноменологического подхода Ландау—Гинзбурга. Получены выражения, описывающие температурный ход диэлектрической проницаемости в температурной области гистерезиса и обеспечивающие количественное совпадение с экспериментальными данными. Показано, что пленки Ленгмюра—Блоджетт являются проводящими. Эта проводимость не зависит от частоты поля. Результаты объясняются тем, что движение заряда в пленках не ограничено доменными стенками. Скачки частотной дисперсии, наблюдаемые как при объемном, так и при низкотемпературном (поверхностном) фазовых переходах, объясняются резким увеличением времен релаксации при переходе в сегнетоэлектрическое состояние.

PACS: 77.80.B, 68.18

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время широко обсуждается вопрос о двумерном сегнетоэлектричестве в пленках из сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом (ПВДФ/ТрФЭ), приготовленных методом Ленгмюра—Блоджетт (ЛБ) [1]. Интерес к данным системам обусловлен несколькими обстоятельствами. Во-первых, впервые стал обсуждаться вопрос о собственном двумерном сегнетоэлектричестве [2]. До сих пор сегнетоэлектрические свойства в нескольких мономолекулярных слоях детально исследовались лишь в свободно подвешенных пленках смектических жидких кристаллов [3]. В последнем случае сегнетоэлектричество обусловлено смектической киральной  $C^*$ -фазой и, таким образом, не является собственным, а возникает благодаря наклону киральных молекул в отдельных смектических слоях. В случае ПВДФ/ТрФЭ параметром

порядка сегнетоэлектрического фазового перехода служит электрическая поляризация [4]. Именно ее вклад в свободную энергию является определяющим для возникновения сегнетоэлектрического состояния. Понятно, что при устранении одного из пространственных направлений (переход к двумерному мономолекулярному слою) вклад спонтанной поляризации в свободную энергию может сильно измениться. В силу последнего обстоятельства возникал вопрос о самой возможности существования собственного сегнетоэлектричества в двумерных системах. Получение сегнетоэлектрических пленок ЛБ и их первые исследования позволили положительно ответить на последний вопрос [2]. Экспериментальные результаты доказывают существование сегнетоэлектрического состояния вплоть до толщин равных десяткам ангстрем. Во-вторых, в пленках ЛБ из ПВДФ/ТрФЭ (70/30) наблюдается поверхностный фазовый переход. В отличие от объемного фазового перехода, наблюдаемого при  $T \simeq 115^\circ\text{C}$ , этот переход происходит при комнатной

\*E-mail: lev@glasnet.ru

температуре около  $20^{\circ}\text{C}$ . Наиболее интересные его особенности, изученные методами прямой и обратной фотоэмиссии, состоят в том, что он сопровождается ярко выраженными изменениями кристаллической и электронной структур пленок, а именно, наблюдаются изменение «металличности» и одноосное удвоение поверхностной зоны Бриллюэна [5–7]. Наконец, отдельную значимость имеет возможность практического использования сверхтонких сегнетоэлектрических пленок в электронных устройствах. Благодаря малой толщине пленок переключающие напряжения могут быть снижены в сотни раз (от сотен и тысяч вольт, характерных для объемных образцов, до единиц вольт).

Несмотря на интенсивные исследования свойств сегнетоэлектрических пленок ЛБ самыми разнообразными методами, включая фурье-спектроскопию в ИК-диапазоне [8], в литературе пока отсутствует количественный анализ данных по их диэлектрическим свойствам. Данная работа является первой попыткой в этом направлении. Мы исследуем фазовые переходы, а также низкочастотные диэлектрические свойства пленок ЛБ толщиной 20 и 30 монослоев ( $100\text{--}150\text{ \AA}$ ). Впервые для столь тонких пленок количественно демонстрируется применимость феноменологического подхода Ландау для описания фазовых переходов.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые пленки ПВДФ/ТрФЭ, состоящие из 20 и 30 монослоев, получали методом ЛБ в результате последовательного переноса мономолекулярных слоев с поверхности воды на поверхность твердой подложки. Мы использовали стеклянные подложки с предварительно напыленным электродом из алюминия толщиной  $300\text{--}500\text{ \AA}$ . Мономолекулярные слои переносились с поверхности воды при комнатной температуре ( $20\text{--}22^{\circ}\text{C}$ ) и поверхностном давлении  $3\text{ мН/м}$ . При комнатной температуре это давление отвечает плотноупакованному монослою толщиной  $5\text{ \AA}$ , когда вероятность локального коллапса (образования в отдельных местах на поверхности воды бимолекулярного слоя толщиной  $10\text{ \AA}$ ) мала. В данной работе вместо метода горизонтального лифта, примененного в [1], когда при переносе монослоя плоскость подложки параллельна поверхности воды, мы использовали классический метод ЛБ. Перенос происходил при вытягивании подложки из воды ( $Z$ -тип переноса) так, что нормаль к поверхности подложки ориентирована примерно параллельно поверхности воды [9]. Сверху на полимер-

ную пленку напылялся второй алюминиевый электрод. В зависимости от серии образцов общая площадь перекрытия электродов составляла от  $0.01$  до  $0.023\text{ см}^2$ . Толщина полимерных пленок, вычисленная исходя из числа переносов и толщины мономолекулярного слоя, составляла  $100$  и  $150\text{ \AA}$  для 20 и 30 мономолекулярных слоев соответственно.

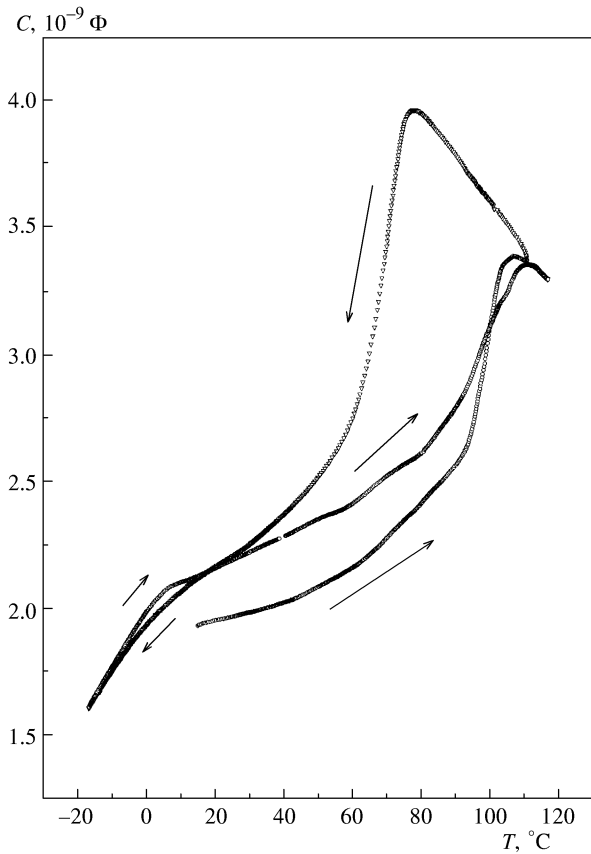
Измерения диэлектрических свойств проводились по стандартным методикам, реализованным как в МГУ, так и в Институте кристаллографии (ИК РАН). В МГУ образец помещался в термостат, и при помощи моста переменного тока Р-551 снимались температурные и частотные зависимости электрической емкости и тангенса угла диэлектрических потерь. На образец подавалось измерительное напряжение не более  $0.1\text{ В}$ . В установке используется статический метод изменения температуры. Температура стабилизировалась с точностью  $\approx 0.005^{\circ}$ . Выдерживать образец при стабильной температуре удавалось в течение 30 мин. Измерения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости выполнены в частотном диапазоне  $100\text{--}20000\text{ Гц}$  и температурном интервале  $-25\text{...}+120^{\circ}\text{C}$ , включающем как объемный, так и поверхностный фазовые переходы. В ИК РАН использовалась аналогичная методика, реализованная на основе компьютерной системы PhysLab 4.5, что позволяло регистрировать температурные зависимости в автоматическом режиме. Температурная развертка со скоростью  $0.05^{\circ}\text{C/с}$  в интервале от  $-25^{\circ}\text{C}$  до  $+120^{\circ}\text{C}$  достигалась благодаря использованию элементов Пельтье.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нам не удалось обнаружить явно выраженной разницы между диэлектрическими спектрами образцов, содержащих 20 и 30 монослоев, поэтому при обсуждении результатов мы опускаем сравнительный анализ толщинных зависимостей исследованных пленок ЛБ.

### 3.1. Об особенностях в температурном ходе действительной части комплексной диэлектрической постоянной (фазовые переходы)

На рис. 1 представлена зависимость электрической емкости от температуры. Эта зависимость характерна для сегнетоэлектрических пленок ЛБ на основе ПВДФ/ТрФЭ состава 70/30 [1, 2]. Из-за малой толщины пленок ЛБ стандартная процедура определения значений действительной части ди-



**Рис. 1.** Температурные зависимости электрической емкости при нагревании и последующем охлаждении образца пленки ЛБ из ПВДФ/ТрФЭ состава 70/30, измеренные на частоте 1000 Гц. Толщина пленки 100 Å (20 монослоев). Площадь перекрытия электродов  $S=1 \pm 0.03$  мм<sup>2</sup>. Стрелками указано направление изменения температуры. Нижняя кривая соответствует началу температурного цикла

электрической проницаемости  $\epsilon'$  с использованием полученной зависимости не годится. Действительно, если сделать прямые вычисления диэлектрической проницаемости при температуре  $T = 20^\circ\text{C}$  исходя из значения толщины пленки и емкости образца, то получится значение  $\epsilon' = 2.5$ . Эта величина примерно в пять раз меньше, чем значение, измеренное для объемных образцов ПВДФ/ТрФЭ [10]. Более того, полученное значение примерно в 1.5 раза меньше мгновенного значения  $\epsilon'(\infty)$ , которое, согласно данным [10], равно 3–4. В первую очередь причину рассогласования следует искать во влиянии оксидной пленки алюминия. Этим влиянием нельзя пренебречь, особенно в случае сверхтонких полимерных пленок ЛБ. В общем случае роль паразитной емкости может играть любая сверхтонкая несегнетоэлектрическая пленка на границе раздела

между сегнетоэлектриком и электродом. Дополнительный вклад в паразитную емкость может также быть обусловлен наличием некристаллической (аморфной) фазы в объеме пленки, а также приэлектродными областями, в которых спонтанная поляризация экранирована зарядами, инжектируемыми из электродов. Таким образом, измеряемые в эксперименте значения емкости  $C$  следует относить к двум последовательно соединенным электрическим емкостям  $C_1$  и  $C_2$ , относящимся соответственно к сегнетоэлектрической пленке ЛБ и другой паразитной емкости. Несмотря на то что значение паразитной емкости  $C_2$  не может быть измерено, все же существует корректный метод учета емкости  $C_2$ . Рассмотрим предлагаемую процедуру более подробно. Нас интересует зависимость  $C_1(T)$ , для которой в рамках модели последовательно соединенных емкостей легко получить соотношение

$$C_1(T) = \left[ \frac{1}{C(T)} - \left( \frac{1}{C(T_x)} - \frac{1}{C_1(T_x)} \right) \right]^{-1}, \quad (1)$$

где  $C(T_x)$  и  $C_1(T_x)$  — емкости образца и полимерной пленки при фиксированной температуре. В (1) мы пренебрегаем температурной зависимостью паразитной емкости, ограничиваясь ее значением при фиксированной температуре  $T_x$ . В нашем случае это оправдано, так как, например, для оксидных пленок температурные изменения диэлектрических постоянных малы по сравнению с соответствующими температурными изменениями в сегнетоэлектриках. В терминах диэлектрической постоянной соотношение (1) можно записать в виде

$$\epsilon'(T) = \left[ \frac{1}{\epsilon'(T_x)} - \gamma(T, T_x) \right]^{-1}, \quad (2)$$

где

$$\gamma(T, T_x) = \frac{\epsilon_0 S}{d} \left[ \frac{1}{C(T_x)} - \frac{1}{C(T)} \right], \quad (3)$$

$\epsilon_0$ ,  $S$ ,  $d$  — диэлектрическая постоянная вакуума, площадь пересечения электродов и толщина полимерной пленки ЛБ соответственно. Подчеркнем, что в (3) фигурируют исключительно измеряемые величины. Таким образом, для восстановления зависимости  $\epsilon'(T)$  в соответствии с (2) необходимо знание значения диэлектрической постоянной лишь в одной точке:  $\epsilon'(T_x)$ . Важным в процедуре нахождения этой точки является тот факт, что  $\gamma(T)$  — в общем случае знакопеременная функция, в то время как  $\epsilon'(T)$  должна быть величиной положительной и к тому же не меньшей, чем  $\epsilon(\infty) \approx 3$ . Принимая последнее во внимание, из (2) получаем условие допустимого интервала для  $\epsilon'(T_x)$ :

$$\gamma_{max} \leq \frac{1}{\epsilon'(T_x)} \leq \frac{1}{\epsilon(\infty)} \approx 0.3, \quad (4)$$

где  $\gamma_{max}$  соответствует максимальному значению  $\gamma$  во всем температурном интервале.

Так как с уменьшением температуры измеряемая емкость уменьшается, то по мере уменьшения температуры  $T_x$  значение  $\gamma_{max}$  возрастает, и допустимый интервал (4) для  $1/\varepsilon'(T_x)$  сужается. Уточнить верхнюю границу допустимого интервала можно, воспользовавшись данными низкотемпературных измерений, выполненных для сополимера ПВДФ/ТрФЭ в работе [10]. Согласно [10], при  $T = -150^\circ\text{C}$  на частоте 1000 Гц  $\varepsilon' = 3.0$ . На рис. 2 представлена экспериментальная зависимость  $\gamma(T)$  для  $T_x = -15^\circ\text{C}$ . Заштрихованная горизонтальная область соответствует допустимым значениям  $1/\varepsilon'(T_x = -15^\circ\text{C}) = 0.316\text{--}0.333$ . Учитывая соотношение (4) и примерно трехпроцентную погрешность абсолютных измерений площади перекрытия электродов в образцах, мы приходим к выводу, что в пределах ошибки любое значение из указанного интервала является корректным. Для определенности мы выбираем среднее значение  $1/\varepsilon'(T_x) = 0.325$ , которое и используется для вычисления зависимости  $\varepsilon'(T)$  по формуле (2).

Восстановленная зависимость  $\varepsilon'(T)$  представлена на рис. 3. Данные по оси ординат представлены в логарифмическом масштабе. Высокотемпературный фазовый переход очень ярко выражен. При охлаждении диэлектрическая проницаемость испытывает резкий рост, достигая значений более 100, что превышает значения  $\sim 80$ , наблюдаемые Фурукавой [10] для объемных образцов ПВДФ/ТрФЭ. Следует отметить, что максимальное значение при температуре  $77^\circ\text{C}$  зависит от нашего выбора значения  $1/\varepsilon'(T_x)$ , лежащего в допустимом интервале  $0.316\text{--}0.333$ . При выборе  $1/\varepsilon'(T_x) = \gamma_{max} = 0.316$  согласно (2) мы, естественно, получаем бесконечность, что соответствовало бы тому, что измеряемая конечная величина емкости при  $T = 77^\circ\text{C}$  относится исключительно к паразитной емкости. Важно отметить, что, хотя имеющийся произвол в выборе значения  $1/\varepsilon'(T_x)$  сильно влияет на максимальное значение  $\varepsilon'$  при температуре  $77^\circ\text{C}$ , это влияние на основополагающие характеристики перехода, такие как температура Кюри и константа Кюри—Вейса, слабое и приводит к дополнительной ошибке, равной всего единицам процента.

Как и в случае объемных образцов, наблюдается гистерезис, соответствующий фазовому переходу первого рода [4, 11]. Яркая выраженность высокотемпературного фазового перехода делает целесообразным сравнение поведения действительной части низкочастотной диэлектрической проницаемости с предсказываемым теорией Ландау—Гинзбурга, которая достаточно хорошо разработана для сегнето-

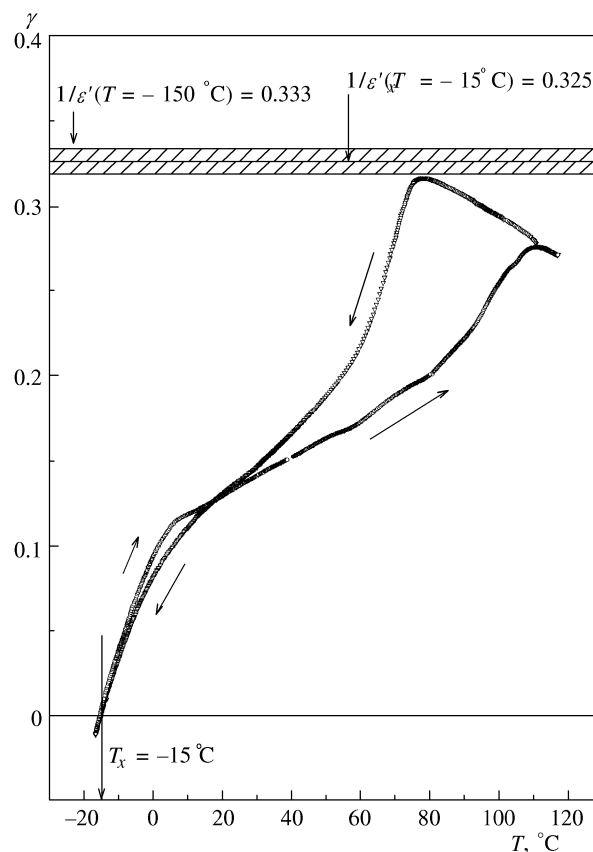


Рис. 2. Температурные зависимости параметра  $\gamma$  (см. текст) при нагревании и последующем охлаждении образца пленки ЛБ из ПВДФ/ТрФЭ состава 70/30, измеренные на частоте 1000 Гц. Толщина пленки  $100 \text{ \AA}$  (20 монослоев). Стрелками указано направление изменения температуры. Заштрихованная область соответствует допустимому интервалу значений  $1/\varepsilon'(T_x)$  (см. текст)

электриков [11].

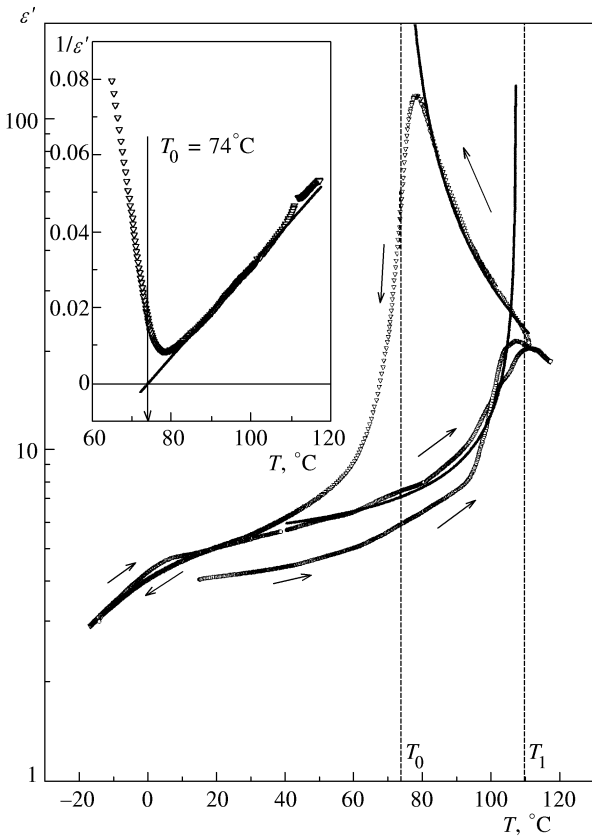
Вблизи точки фазового перехода плотность свободной энергии  $F$  полимерной пленки в электрическом поле  $E$  может быть представлена в виде разложения по малому параметру порядка, в качестве которого для собственных сегнетоэлектриков выступает макроскопическая поляризация  $P$ :

$$F = \frac{1}{2}A_0(T - T_0)P^2 + \frac{1}{4}BP^4 + \frac{1}{6}CP^6 - EP, \quad (5)$$

где  $A_0$ ,  $B$ ,  $C$  — температурно-независимые коэффициенты Ландау, а  $T_0$  — температура Кюри. При этом для фазового перехода первого рода  $A > 0$ ,  $B < 0$ ,  $C > 0$ .

Минимизируя свободную энергию (5), легко найти уравнение состояния в электрическом поле:

$$E = P [A_0(T - T_0) + BP^2 + CP^4]. \quad (6)$$



**Рис. 3.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости при нагревании и последующем охлаждении пленки ЛБ из ПВДФ/ТрФЭ состава 70/30, измеренные на частоте 1000 Гц. Толщина пленки 100 Å (20 монослоев). Сплошные линии в области гистерезиса ( $T_0 = 77.1^\circ\text{C}$ ,  $T_c = 112^\circ\text{C}$ ) высокотемпературного фазового перехода соответствуют теоретическим кривым. Стрелками указано направление изменения температуры. На вставке представлены данные температурной зависимости обратной диэлектрической проницаемости при охлаждении из параэлектрической фазы

При  $E = 0$  решения (6), соответствующие минимумам свободной энергии, определяют значения спонтанной поляризации  $P_s$ . Наряду с тривиальным решением  $P_s = 0$  уравнение (6) имеет ненулевые решения, определяемые соотношением

$$P_s^2 = -\frac{B}{2C} + \sqrt{\frac{B^2}{4C^2} - \frac{A_0}{C}(T - T_0)}. \quad (7)$$

Так как для фазового перехода первого рода  $B < 0, C > 0$ , то даже при  $T > T_0$  помимо тривиального решения  $P_s = 0$  существует ненулевое решение  $P_s$  (7). Решение  $P_s = 0$  становится единственным и определяет единственный минимум свободной энер-

гии лишь при температуре выше  $T_1$ , такой что

$$T_1 = \frac{B^2}{4A_0C} + T_0. \quad (8)$$

Таким образом, в температурном интервале  $\{T_0, T_1\}$  возможно сосуществование параэлектрической ( $P_s = 0$ ) и сегнетоэлектрической фаз. Особенностью сегнетоэлектрического полимера ПВДФ/ТрФЭ является то, что область температурного гистерезиса чрезвычайно широкая ( $\Delta T = T_1 - T_0 = 35^\circ\text{C}$ ), рис. 3. Это позволяет нам предположить, что образование новой фазы (параэлектрической при нагревании и сегнетоэлектрической при охлаждении) является медленным процессом на большей части температурного интервала  $\Delta T$ , за исключением малой окрестности  $T_1 - \delta T$  ( $\delta T > 0, \delta T \ll \Delta T$ ) при нагревании и  $T_0 + \delta T$  при охлаждении. В идеальном случае «быстрого» изменения температуры, когда образованием новой фазы можно полностью пренебречь, имеем следующее температурное поведение спонтанной поляризации:

а) при нагревании:

$$T \leq T_1, \quad P_s^2 = \sqrt{\frac{A_0 \Delta T}{C}} \left( 1 + \sqrt{1 - \frac{T - T_0}{\Delta T}} \right), \quad (9)$$

$$T > T_1, \quad P_s = 0;$$

б) при охлаждении:

$$T > T_0, \quad P_s = 0,$$

$$T \leq T_0, \quad P_s^2 = \sqrt{\frac{A_0 \Delta T}{C}} \left( 1 + \sqrt{1 - \frac{T - T_0}{\Delta T}} \right). \quad (10)$$

Дифференцируя уравнение состояния (6) с учетом (9) и (10), легко получить соответствующее поведение диэлектрической постоянной:

при нагревании:

$$T \leq T_1, \quad \varepsilon(T) = \varepsilon_b + \left\{ 4\varepsilon_0 A_0 \left[ \Delta T \left( 1 + \sqrt{1 - \frac{T - T_0}{\Delta T}} \right) - (T - T_0) \right] \right\}^{-1}, \quad (11)$$

при охлаждении:

$$T \geq T_0, \quad \varepsilon(T) = \varepsilon_b + \frac{1}{\varepsilon_0 A_0 (T - T_0)}, \quad (12)$$

где  $\varepsilon_b$  — температурно-независимый фоновый вклад вдали от фазового перехода.

На вставке к рис. 3 показана экспериментальная температурная зависимость обратной диэлектрической проницаемости при охлаждении из параэлектрической фазы. Как видно, при  $T > 80^\circ\text{C}$  имеет место линейная зависимость, соответствующая выражению (12) и отражающая выполнение закона Кюри—Вейса с  $A_0 = 1.4 \cdot 10^8 \text{ Дж} \cdot \text{м} \cdot \text{Кл}^{-2} \text{К}^{-1}$ ,  $T_0 = 74^\circ\text{C}$ . Эта же теоретическая кривая наложена на экспериментальные точки на основном рисунке. Отклонение экспериментальной кривой от теоретической имеет место вблизи  $T_0$ , в сравнительно небольшом температурном интервале ( $\delta T = 6^\circ\text{C}$ ), где сосуществованием двух фаз пренебречь нельзя, и значение диэлектрической проницаемости всегда конечно. Данные, полученные в температурной области гистерезиса при нагревании из сегнетоэлектрической фазы, также хорошо описываются зависимостью (11) (нижняя сплошная кривая на рис. 3), в которой мы использовали найденное выше значение  $A_0$  и значение  $T_1 \simeq 108^\circ\text{C}$ , соответствующее максимуму величины  $\varepsilon$  в эксперименте. Отметим, что при этом не требуется никаких подгоночных параметров, за исключением  $\varepsilon_b \simeq 4.3$ , соответствующего экспериментальному значению  $\varepsilon$  вдали от фазового перехода при  $T \simeq 6^\circ\text{C}$ . Как и в случае с охлаждением, существенные различия с теорией имеют место лишь в окрестности температуры  $T_1$ . Таким образом, в большей части температурного интервала  $\Delta T$  имеется очень хорошее количественное согласие с феноменологической моделью Ландау—Гинзбурга. Используя значение спонтанной поляризации  $P_s \simeq 0.08 \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2}$ , измеренное при температуре  $T = 20^\circ\text{C}$  [12], из (9) и (8) легко определить оставшиеся коэффициенты  $C \simeq 7.9 \cdot 10^{14} \text{ Дж} \cdot \text{Кл}^{-6} \text{м}^9$ ,  $B \simeq -3.9 \cdot 10^{12} \text{ Дж} \cdot \text{Кл}^{-4} \text{м}^5$ , а из (5), полагая  $F = 0$ , получаем значение температуры перехода  $T^* \simeq 107^\circ\text{C}$ .

В области температур  $0\text{--}30^\circ\text{C}$  также наблюдается особенность в температурной зависимости  $\varepsilon'$ . Следует отметить, что аналогичная особенность, но менее выраженная, наблюдалась Фурукавой [10] и в объемных образцах ПВДФ/ТрФЭ. Она связывалась с микробуновскими движениями некристаллических полимерных сегментов. Детальные исследования пленок ЛБ методами электронной спектроскопии показывают, что в данной температурной области имеет место поверхностный фазовый переход, который характеризуется удвоением зоны Бриллюэна, а также изменениями электронной структуры кристаллических пленок ЛБ [6]. Тот факт, что в данной температурной области диэлектрическая проницаемость не испытывает резкого увеличения, наблюдаемого в высокотемпературной области, можно

объяснить именно поверхностной природой данного фазового перехода. Действительно, если учесть, что этот переход относится главным образом к граничным монослоям (заметный вклад от поверхности микрополостей, существование которых возможно в объеме, следует ожидать лишь в случае толстых пленок), то возможный резкий рост диэлектрической проницаемости в этих поверхностных слоях сильно маскируется стабильным объемным вкладом (опять можно применить рассуждения о паразитной емкости, вклад в которую теперь даст сам объем пленки ЛБ). То, что данный переход сопровождается структурными изменениями (например, удвоением зоны Бриллюэна), ставит под вопрос применимость феноменологического описания, в котором единственным параметром порядка является поляризация. Мы надеемся, что дальнейшее детальное изучение поверхностного перехода прояснит эту проблему.

Согласно нашим данным, для пленок ЛБ уже при комнатной температуре значения  $\varepsilon'$  близки к  $\varepsilon(\infty)$ . Оценка  $\varepsilon(\infty)$  из наших данных с учетом самой низкотемпературной области приводит к значению несколько ниже, чем полученное для объемных образцов в [10]  $\varepsilon = 3$ . Таким образом, пленки ЛБ обладают более выраженной кристаллическостью по сравнению с объемными образцами, получаемыми традиционными методами, например, с помощью центрифуги.

### 3.2. Частотная дисперсия

Пленки ЛБ не могут рассматриваться как идеальные диэлектрики. Согласно [5–7], при поверхностном фазовом переходе наблюдается увеличение плотности состояний вблизи уровня Ферми и соответствующее увеличение проводимости. В случае проводящих материалов частотная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (13)$$

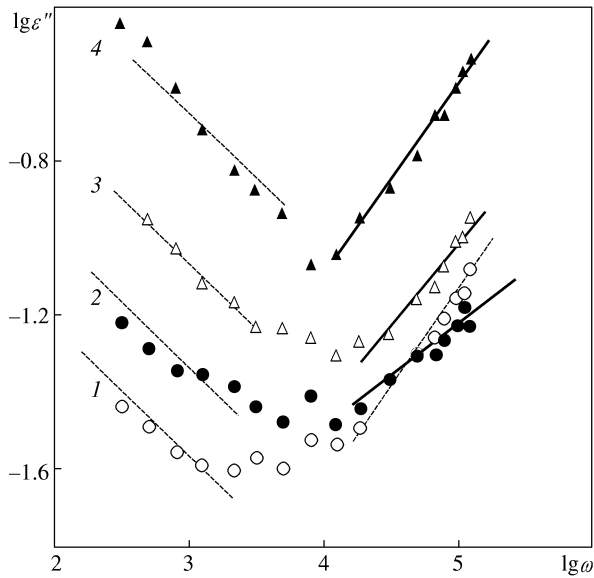
содержит вклад, связанный с проводимостью, которая также является комплексной величиной:

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega). \quad (14)$$

В свою очередь из соотношений Крамера—Кронига следует, что действительные и мнимые части комплексной проводимости связаны с диэлектрической проницаемостью зависимостями [13]

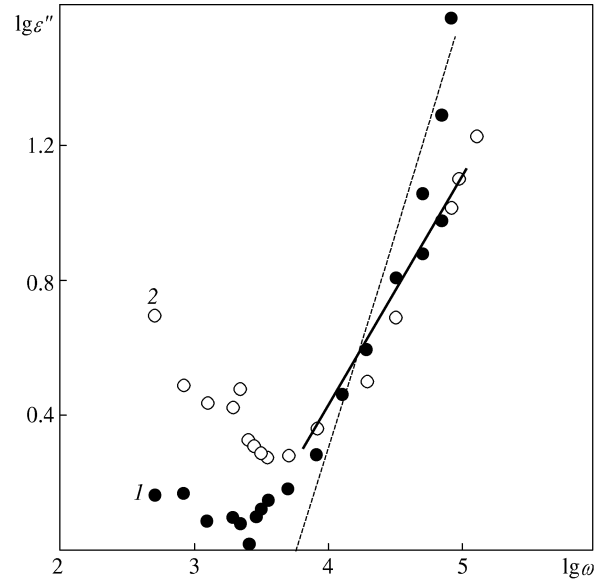
$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\sigma'(\omega)}{\varepsilon_0\omega} \equiv \varepsilon_d + \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0\omega}, \quad (15)$$

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{\sigma''(\omega)}{\varepsilon_0\omega} + \varepsilon(\infty). \quad (16)$$



**Рис. 4.** Частотные зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon''$  образца пленки ЛБ из ПВДФ/ТрФЭ состава 70/30 при нагревании: 1 — 23.2°C, 2 — 45.9°C, 3 — 72.4°C, 4 — 102.5°C. Толщина пленки 150 Å (30 монослоев). Значения  $\varepsilon''$  соответствуют образцу в целом, включающему паразитную емкость (см. текст)

Правая часть в (15) представлена в виде двух вкладов, относящихся соответственно к дипольной релаксации и проводимости  $\sigma_0$  на нулевой частоте (постоянном токе). Такое разделение позволяет легко понять представленные на рис. 4 экспериментальные зависимости  $\varepsilon''(\omega)$  для различных температур ниже температуры объемного фазового перехода  $T_1$ . В области самых низких частот (до 10 кГц) преобладает вклад от проводимости на постоянном токе. Действительно, зависимости, представленные в логарифмическом масштабе на рис. 4, в самой низкочастотной области близки к прямым с наклоном в  $-45^\circ$ , что соответствует второму слагаемому соотношения (15) (для  $T = 23.2^\circ\text{C}$ ,  $\sigma_0 \approx 8 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1}\text{ м}^{-1}$ ). Последнее указывает на слабую частотную зависимость действительной части комплексной проводимости в области низких частот, где вклад дипольной релаксации мал. Этот результат не является тривиальным. Типичная ситуация для проводящих полимерных материалов состоит в том, что действительная часть проводимости сильно возрастает по мере увеличения частоты поля. Например, в случае прыжкового механизма проводимости модели и экспериментальные результаты дают квадратичный рост действительной части проводимости в области самых низких частот [13], что соответствует линейному росту  $\varepsilon''$  по мере увеличения частоты. Рост



**Рис. 5.** Частотные зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon''$  пленки ЛБ из ПВДФ/ТрФЭ состава 70/30 при охлаждении из параэлектрической фазы после нагрева образца выше 120°C при температурах 82.8 (1) и 109.8°C (2). Толщина пленки 150 Å (30 монослоев). Значения  $\varepsilon''$  соответствуют образцу в целом, включающему паразитную емкость (см. текст)

действительной части проводимости по мере увеличения частоты авторы работы [13], например, качественно объясняют следующим образом. В разупорядоченных полимерных системах, где преобладает прыжковый механизм, проводимость должна увеличиваться, так как по мере увеличения частоты поля возникает вклад носителей заряда, движущихся во все более ограниченных областях (проводящих кластерах). В нашем случае в целом частотная зависимость  $\varepsilon''$  до 10 кГц имеет обратный знак и соответствует постоянной проводимости, что говорит в пользу высокой степени кристалличности пленок ЛБ, состоящих из достаточно больших упорядоченных кластеров. Другими словами, за период изменения электрического поля движение зарядов внутри кластера не ограничивается его «стенками». Что касается незначительных всплесков частотной зависимости в области 2 и 10 кГц, особенно выраженных при понижении температуры, то они, действительно, могут быть отнесены к более мелким кластерам.

Теперь обсудим зависимости в области частот выше 10 кГц (рис. 4). Здесь преобладает вклад, который следует отнести к дипольной релаксации сегнетоэлектрического полимера [10]. В нашем случае следует отметить яркую выраженность низкотемпературного фазового перехода. Если при уменьше-

нии температуры от 100 до 45°C (кривые 4–2) наблюдается спад частотной дисперсии (наклона кривых), то при температуре 23.2°C имеет место скачок в обратном направлении. Подобное поведение наблюдается и в области высокотемпературного фазового перехода (рис. 5). Кривая 2 на рис. 5 соответствует параэлектрическому состоянию ( $T = 110^\circ\text{C}$ , после нагрева до  $120^\circ\text{C}$ ), а кривая 1 — началу перехода в сегнетоэлектрическое состояние. Как и в случае поверхностного фазового перехода, легко видеть увеличение частотной дисперсии вблизи объемного фазового перехода при охлаждении из параэлектрической фазы. Таким образом, наблюдается аналогия между поверхностным и объемным фазовыми переходами. В целом скачок частотной дисперсии можно объяснить сдвигом максимума зависимости  $\varepsilon''(\omega)$  в область более низких частот при переходе в сегнетоэлектрическое состояние, что соответствует увеличению времен релаксации (согласно [10], при переходе в сегнетоэлектрическое состояние максимум сдвигается от десятков мегагерц до сотен килогерц). Более детальные исследования требуют применения высокочастотной измерительной техники и являются предметом отдельной работы.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования диэлектрических свойств мультислойных сегнетоэлектрических пленок ЛБ впервые демонстрируют хорошее согласие с теоретическими представлениями в рамках феноменологического подхода Ландау—Гинзбурга. Нами получены выражения, описывающие температурный ход диэлектрической проницаемости в области гистерезиса, и найдено количественное согласие с экспериментом. Мы также подтвердили наличие проводимости у пленок ЛБ. Данные частотной дисперсии показывают, что эта проводимость не зависит от частоты поля. Результат объясняется тем, что движение заряда в пленках ЛБ не ограничено стенками кристаллических доменов. Мы наблюдали скачок частотной дисперсии как при объемном, так и при низкотемпературном (поверхностном) фазовых переходах, объясняемый резким увеличением времен релаксации при переходе в сегнетоэлектрическое состояние.

Авторы выражают глубокую благодарность Н. Н. Петуховой и С. Г. Юдину за техническую помощь в приготовлении пленок Ленгмюра—Блоджетт, а также Л. М. Блинову за чрезвычайно полезные советы в ходе обсуждения этой работы. Авторы также благодарны С. Дюшарму, В. М. Фридкину и А. В. Сорокину за полезные критические замечания. Работа сотрудников Ин-

ститута кристаллографии поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 99-02-16484).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. S. Palto, L. Blinov, A. Bune, E. Dubovik, V. Fridkin, N. Petukhova, K. Verkhovskaya, and S. Yudin, *Ferroelectric Lett.* **19**, 65 (1995).
2. A. V. Bune, V. M. Fridkin, S. Ducharme, L. M. Blinov, S. P. Palto, A. V. Sorokin, S. G. Yudin, and A. Zlatkin, *Nature* **391**, 874 (1998).
3. E. I. Demikhov, S. A. Pikin, and E. S. Pikina, *Phys. Rev. E* **52**, 6250 (1995).
4. T. Furukawa, *Phase Transit.* **18**, 143 (1989).
5. J. Choi, P. Dowben, S. Pebley, A. Bune, S. Ducharme, V. M. Fridkin, S. P. Palto, and N. Petukhova, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1328 (1998).
6. J. Choi, P. A. Dowben, A. V. Bune, S. Ducharme, V. M. Fridkin, S. P. Palto, and N. Petukhova, *Phys. Lett. A* **249**, 505 (1999).
7. J. Choi, P. A. Dowben, C. N. Borca, S. Adenwalla, A. V. Bune, S. Ducharme, V. M. Fridkin, S. P. Palto, and N. Petukhova, *Phys. Rev. B* **59**, 1819 (1998).
8. В. В. Кочервинский, Б. В. Локшин, С. П. Палто, Г. Н. Андреев, Л. М. Блинов, Н. Н. Петухова, *Высокомолек. соед. А* **41**, 1290 (1999).
9. S. G. Yudin, S. P. Palto, V. A. Khavrichev, S. V. Mironenko, and M. I. Barnik, *Thin Sol. Films* **210/211**, 46 (1992).
10. T. Furukawa and G. E. Johnson, *J. Appl. Phys.* **52**, 940 (1981).
11. Г. А. Смоленский, В. А. Боков, В. А. Исупов, Н. Н. Крайник, Р. Е. Пасынков, А. И. Соколов, Н. К. Юшин, *Физика сегнетоэлектрических явлений*, Наука, Ленинград (1985).
12. S. Palto, L. Blinov, E. Dubovik, V. Fridkin, N. Petukhova, K. Verkhovskaya, and S. Yudin, *Europhys. Lett.* **34**, 465 (1996).
13. S. Capaccioli, M. Lucchesi, P. A. Rolla, and G. Ruggeri, *J. Phys.: Condens. Matter.* **10**, 5595 (1998).