КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, 2024, том 69, № 6, с. 998–1003

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

УДК 548.0:537.226

ЛИНЕЙНЫЙ И НЕЛИНЕЙНЫЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК СОПОЛИМЕРА VDF_{60}/TR_{40} В ОКРЕСТНОСТЯХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

© 2024 г. К. А. Верховская[1], М. А. Панкова[2], И. И. Попов[3], Л. Н. Коротков[3,*]

[1]Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ "Курчатовский институт", Москва, Россия

[2]Воронежский институт МВД России, Воронеж, Россия

[3]Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

**E-mail: l_korotkov@mail.ru*

Поступила в редакцию 26.08.2024 г.
После доработки 03.09.2024 г.
Принята к публикации 16.09.2024 г.

В интервале температур 20–110°C изучено влияние электрического смещающего поля $E_=$ (0–10 кВ/см) на диэлектрические свойства сополимера VDF_{60}/Tr_{40}. Обнаружено, что диэлектрическая нелинейность $\Delta\varepsilon$, отрицательная в полярной фазе, становится положительной выше температуры Кюри (T_C). Повышение T_C под действием поля $E_=$ не является равномерным. При $E_= < E_c$ (E_c – пороговое поле) температура Кюри практически не зависит от $E_=$. При $E_= > E_c$ наблюдается ее повышение. Наличие порогового поля свидетельствует о наличии источников случайных электрических полей в исследуемом материале. Предполагается, что именно они ответственны за размытие сегнетоэлектрического фазового перехода.

DOI: 10.31857/S0023476124060099, **EDN:** YHDRVE

ВВЕДЕНИЕ

Сополимеры винилиденфторида-трифторэтилена (**VDF-Tr**) – хорошо известные сегнетоэлектрики, температура Кюри (T_C) которых зависит от соотношения концентрации компонент [1–5]. Они являются аморфно-кристаллическими веществами. Наряду с кристаллическими включениями в виде ламелей полимер содержит аморфную фракцию, объемная доля которой обычно составляет ~50% [3].

Благодаря своим уникальным физическим и химическим свойствам эти материалы нашли широкое применение в качестве датчиков акустического излучения, пироэлектрических датчиков, актуаторов для устройств электронной техники и медицины, как био-пьезоэлектрические материалы [5, 6]. Они входят в состав композитов, предназначенных для накопления энергии [7], а также структур, обладающих мемристорным эффектом [8].

Сегнетоэлектрический фазовый переход первого рода реализуется в кристаллической фракции, которая согласно [3] обладает орторомбической *mm*2, а по данным [4] – моноклинной симметрией.

Диэлектрические, поляризационные, электромеханические, тепловые, упругие и неупругие свойства сополимеров VDF-Tr к настоящему времени достаточно хорошо исследованы в широком интервале температур, включающем в себя сегнетоэлектрический фазовый переход [1–4, 9–13]. Полученные результаты однозначно показали, что данный переход является фазовым переходом первого рода, который может быть удовлетворительно описан в рамках феноменологической теории Ландау [1].

Вместе с тем специфика структурного фазового перехода в сополимерах VDF-Tr изучена не в полной мере, что обусловило цель настоящей работы – исследование линейных и нелинейных диэлектрических свойств сополимеров VDF-Tr на примере VDF_{40}/Tr_{60} в области сегнетоэлектрического фазового перехода.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образец получали в виде толстой пленки путем медленного выпаривания сополимера VDF_{60}/Tr_{40} из его раствора в ацетоне. Из пленки вырезали прямоугольную пластинку размером 7 × 7 × 0.4 мм. На ее большие поверхности наносили серебряные электроды. Для полного удаления остатков растворителя образец просушивали при температуре ~90°C в течение 24 ч.

Для измерения диэлектрической проницаемости ε образец помещали в термостат, где температура изменялась от 20 до 110°C и измерялась с погрешностью, не превышающей ±0.5°C. Измерения проводили с использованием измерителя иммитанса Е7-20 на частоте 1 кГц при подаче электрического смещающего поля ($E_=$) напряженностью 0–10 кВ/см. Поле $E_=$ заданной величины в ходе нагрева образца прикладывали при $T \approx 20$°C и поддерживали неизменным на протяжение всего измерительного цикла (нагрев–охлаждение).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости, полученные в ходе нагрева и охлаждения образца, показаны на рис. 1. Они проходят через асимметричные максимумы, соответствующие сегнетоэлектрическому фазовому переходу при нагреве и охлаждении образца. При измерениях в ходе нагрева максимум ε наблюдается при температуре $T_{Ch} \approx 80$°C, а при охлаждении – при температуре $T_{Cc} \approx 65$°C.

В окрестностях температуры Кюри зависимость $\varepsilon(T)$ следует закону Кюри–Вейсса [14]:

$$\varepsilon(T) = \varepsilon_i + C_1/(T - \theta_1), \quad (1а)$$

$$\varepsilon(T) = \varepsilon_i + C_2/(\theta_2 - T). \quad (1б)$$

Соотношение (1а) справедливо при $T > T_C$, а соотношение (1б) – для температур, лежащих ниже T_C. Здесь ε_i – не зависящая от температуры составляющая диэлектрической проницаемости, C_i и θ_i ($i = 1, 2$) – постоянная и температура Кюри–Вейсса соответственно.

Возможность использования выражений (1а) и (1б) для описания диэлектрической проницаемости материала в широком интервале температур подтверждается линейными зависимостями $1/\varepsilon$ от температуры (рис. 1) как выше, так и ниже T_C. Наилучшая аппроксимация экспериментальных данных получена при следующих значениях параметров: $\varepsilon_i \approx 4$, $C_1 \approx 5350$ K, $\theta_1 \approx 260$ K = –10°C, $C_2 \approx 630$ K, $\theta_2 \approx 366$ K = 93°C.

Анализ температурных зависимостей диэлектрического отклика выявил некоторые отклонения от предсказаний феноменологической теории сегнетоэлектрических фазовых переходов первого рода.

В частности, согласно [14] должно выполняться условие $T_{Cc} \approx \theta_1$, тогда как фактически температура Кюри–Вейсса $\theta_1 < T_{Cc}$. Вероятно, это связано с тем, что исследуемый материал наряду с кристаллической содержит аморфную фракцию, присутствие которой ослабляет зависимость ε от температуры и тем самым понижает измеренное значение θ_1.

Наряду с этим можно ожидать следующее отношение констант Кюри–Вейсса: $C_1/C_2 = 4$ [14], тогда как фактически имеем $C_1/C_2 \approx 8.5$. Столь значительная разница величин C_1 и C_2 уже не может быть объяснена неоднородностью полимерного материала.

В канонических сегнетоэлектриках, претерпевающих фазовый переход первого рода, происходит резкое уменьшение (возрастание) ε вблизи T_C, обусловленное скачкообразным изменением спонтанной поляризации ΔP_s.

В сополимерах VDF-Tr спонтанная поляризация плавно убывает с температурой [1–3], что, очевидно, обусловлено тем, что фазовый переход реализуется не в “точке”, а в некотором интервале температур подобно тому, как это имеет место в случае кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом [14].

Очевидно, из-за размытия фазового перехода характерный скачок диэлектрической проницаемости в окрестностях T_C не просматривается ни на зависимости $\varepsilon(T)$, ни на температурной зависимости ε^{-1} (рис. 1). Вместе с тем ниже T_{Ch} в интервале ~65–80°C наблюдается ускоренное по сравнению с предсказанием (1б) уменьшение ε^{-1} (рис. 1), которое можно интерпретировать как “размытый скачок” ε.

Другим проявлением размытия сегнетоэлектрического фазового перехода является отклонение зависимости $\varepsilon(T)$ от закона Кюри–Вейсса в окрестностях T_C (кривая *2* на рис. 1).

В модели, предложенной Г.А. Смоленским и В.А. Исуповым [14], размытие фазового перехода объясняется разбросом локальных температур Кюри из-за химической микронеоднородности

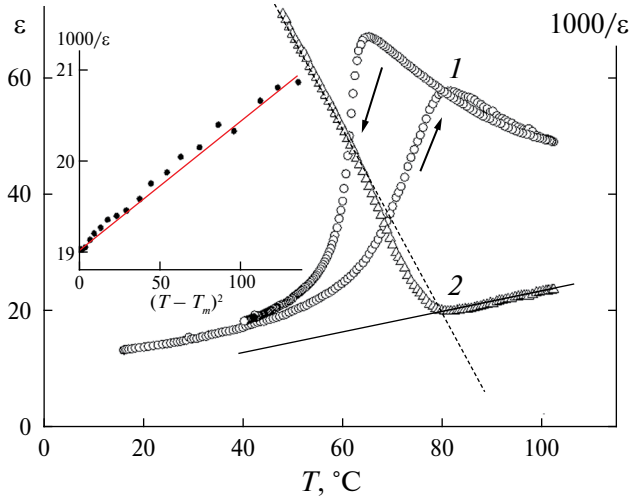

Рис. 1. Температурные зависимости ε, полученные при нагреве и охлаждении образца (*1*), и зависимость ε^{-1} от температуры (*2*). Прямые линии проведены в соответствии с формулами (1а) и (1б). Вставка – зависимость ε^{-1} от $(T - T_m)^2$.

материала. Модель [14] предсказывает следующую зависимость диэлектрического отклика от температуры:

$$(\varepsilon - \varepsilon_i)^{-1} = \varepsilon_m^{-1} + (T - T_m)^2/2\varepsilon_m\delta^2, \qquad (2)$$

где T_m – температура, приблизительно соответствующая максимуму диэлектрической проницаемости ε_m, δ – параметр размытия фазового перехода, имеющий смысл среднеквадратичного отклонения локальной температуры Кюри.

Можно убедиться, что соотношение (2) удовлетворительно описывает экспериментально полученную зависимость $\varepsilon^{-1}(T)$ в интервале температур T_m–(T_m + 10°C), что проиллюстрировано на вставке к рис. 1.

Анализ экспериментальных данных в рамках модели Смоленского–Исупова дал значение параметра $\delta \approx 8$ K.

Значение δ согласно модели [14] также можно оценить по формуле

$$\delta = [\gamma^2 x(1 - x)/n]^{1/2}, \qquad (3)$$

где параметр $\gamma = dT_C/dx$ отражает скорость изменения температуры Кюри при изменении концентрации компонентов, n – число частиц в полярной микрообласти (n = 16000–160000 для полярных областей, имеющих размер критического зародыша ~10 нм [14]).

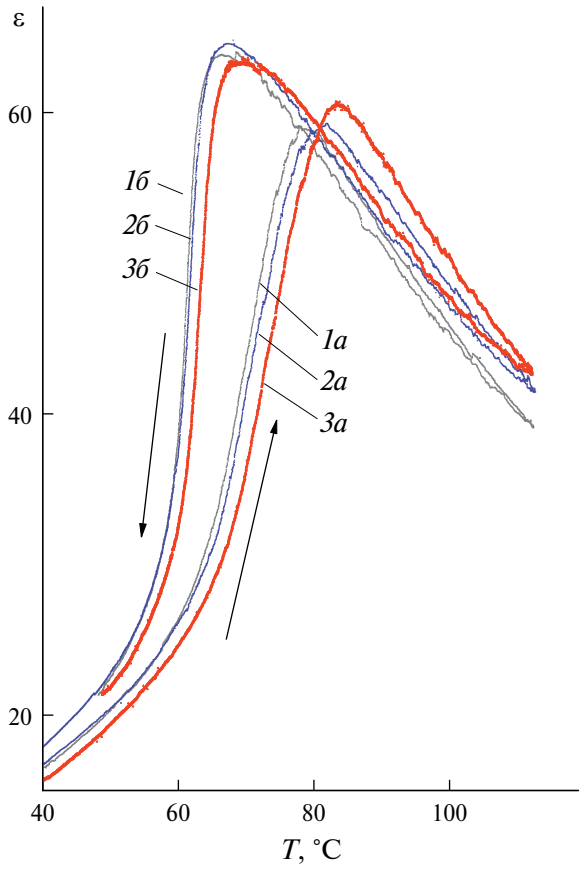

Рис. 2. Температурные зависимости ε, полученные при нагреве (*1а*–*3а*) и охлаждении образца (*1б*–*3б*) при различных значениях электрического смещающего поля $E_=$ = 0 (*1а* и *1б*), 7.5 (*2а* и *2б*) и 10 (*3а* и *3б*) кВ/см.

Принимая во внимание, что согласно фазовой диаграмме сополимеров $VDF_{(1-x)}/Tr_x$ [3] значение $dT_C/dx \approx 330$ K/моль, и воспользовавшись выражением (3), получим оценку числа $n \approx 400$. Приняв за единицу полярной микрообласти элементарную ячейку, объем которой $V = 0.912 \times 0.525 \times 0.255 \approx$ ≈ 0.122 нм^3 [15], оценим объем полярной микрообласти $V_{PMO} \approx 50$ нм^3. Полученная величина значительно меньше “термодинамически обоснованного” для сегнетоэлектриков со структурой перовскита объема критического зародыша $V_0 \sim 10^3$ нм^3 [14] и еще меньше оценок, сделанных для близкого по составу сополимера VDF_{75}/Tr_{25} в [11], согласно которым $V_0 \approx 4\times10^4$ нм^3.

Таким образом, видно, что модель Смоленского–Исупова не позволяет объяснить размытие сегнетоэлектрического фазового перехода в исследуемом материале.

Обсудим влияние электрического смещающего поля $E_=$ на диэлектрический отклик (рис. 2). Поле $E_=$ до 5 кВ/см слабо влияет на диэлектрическую проницаемость исследуемого материала, поэтому кривые $\varepsilon(T)$, полученные при $E_= < 5$ кВ/см, не представлены на рис. 2. Поле более высокой напряженности приводит к заметному уменьшению ε в полярной фазе и возрастанию в параэлектрической фазе. Это хорошо видно из рис. 3, где изображены температурные зависимости нелинейной диэлектрической проницаемости $\Delta\varepsilon(T) = \varepsilon(E_=) - \varepsilon(0)$, полученные в ходе нагрева и охлаждения образца при $E_=$ = 10 кВ/см.

При температурах несколько ниже T_{Ch} или ниже T_{Cc} на зависимостях $\Delta\varepsilon(T)$, полученных соответственно в ходе нагрева и охлаждения, наблюдаются выраженные минимумы $\Delta\varepsilon$. При этом в сегнетоэлектрической фазе $\Delta\varepsilon$ остается отрицательной, асимптотически приближаясь к нулю с понижением температуры.

В параэлектрической фазе $\Delta\varepsilon$ положительна и при этом заметно зависит от термической предыстории. На кривой нагрева $\Delta\varepsilon$ достигает максимума при 87°C, а затем медленно убывает с ростом температуры. Кривая $\Delta\varepsilon(T)$, полученная в процессе охлаждения, монотонно убывает в пределах неполярной фазы с понижением температуры.

В параэлектрической фазе зависимости $\Delta\varepsilon(T)$ качественно отличаются от аналогичных зависимостей, регистрируемых для обычных сегнетоэлектриков, претерпевающих фазовый переход первого рода. В случае последних выше температуры Кюри величина $\Delta\varepsilon$, пройдя через максимум, быстро убывает, меняя знак с положительного на отрицательный, и асимптотически приближается к нулю с повышением температуры [16]. Механизмы,

приводящие к нетипичному поведению диэлектрической нелинейности в параэлектрической фазе исследуемого материала, очевидно, не связаны с сегнетоэлектрическим фазовым переходом, а могут быть обусловлены другими эффектами, например возрастанием электропроводности вследствие инжекции носителей заряда из электродов [17], интенсивность которой возрастает с повышением температуры [18].

С ростом напряженности поля $E_=$ происходит смещение температур T_{Ch} и T_{Cc} в высокотемпературном направлении (рис. 4). Это смещение не является равномерным. Когда $E_=$ меньше некоторого порогового поля E_c, температуры T_{Ch} и T_{Cc} практически не зависят от $E_=$. При $E_= > E_c$ наблюдается заметное повышение как T_{Ch}, так и T_{Cc}.

Феноменологическая теория [14] не предсказывает существования порогового поля. Такое поле присутствует в моделях [19, 20], описывающих сегнетоэлектрический фазовый переход в кристалле, содержащем источники случайных электрических полей. Поэтому можно предположить, что действие случайных полей является основной причиной размытия сегнетоэлектрического фазового перехода в исследуемом сополимере в соответствии с моделью [21].

Результаты проведенного эксперимента показали, что значение E_c зависит от термической предыстории материала. При измерениях в ходе нагрева образца пороговое поле составило ~3 кВ/см, а при охлаждении ~6 кВ/см.

Когда $E_= > E_c$, зависимости $T_{Ch}(E_=)$ и $T_{Cc}(E_=)$ могут быть удовлетворительно описаны соотношением, вытекающим из [14]:

$$T_C(E_=) = T_C(0) + (E_= - E_c)\Delta P_s T_C(0)/Q, \qquad (4)$$

где ΔP_s – скачок спонтанной поляризации в точке Кюри, Q – скрытая теплота фазового перехода. Возможность аппроксимации экспериментальных данных формулой (4) проиллюстрирована на рис. 4.

Эксперимент дал следующие значения скорости смещения температуры Кюри: $dT_{Ch}/dE_= \approx 0.84$ и $dT_{Cc}/dE_= \approx 0.6$ К×см/кВ. Видно, что $dT_{Ch}/dE_= > dT_{Cc}/dE_=$, тогда как согласно (4) должно быть наоборот, поскольку скрытая теплота перехода при нагреве ($Q_h \approx 10800$ Дж/кг [9]) больше, чем при охлаждении ($Q_c \approx 7900$ Дж/кг [9]), а ΔP_s при охлаждении сегнетоэлектрика всегда превышает скачок спонтанной поляризации при нагреве. Кроме

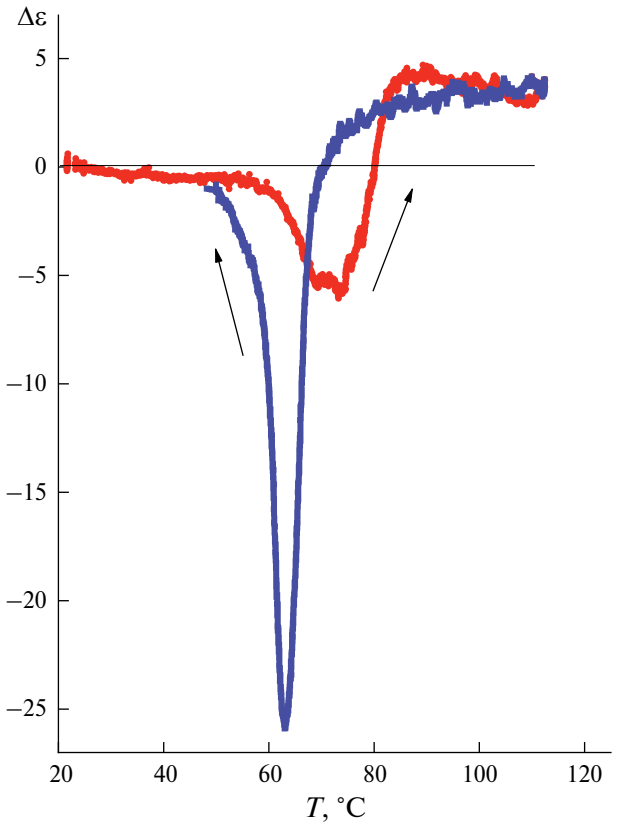

Рис. 3. Зависимость $\Delta\varepsilon(T)$ при нагреве и охлаждении образца.

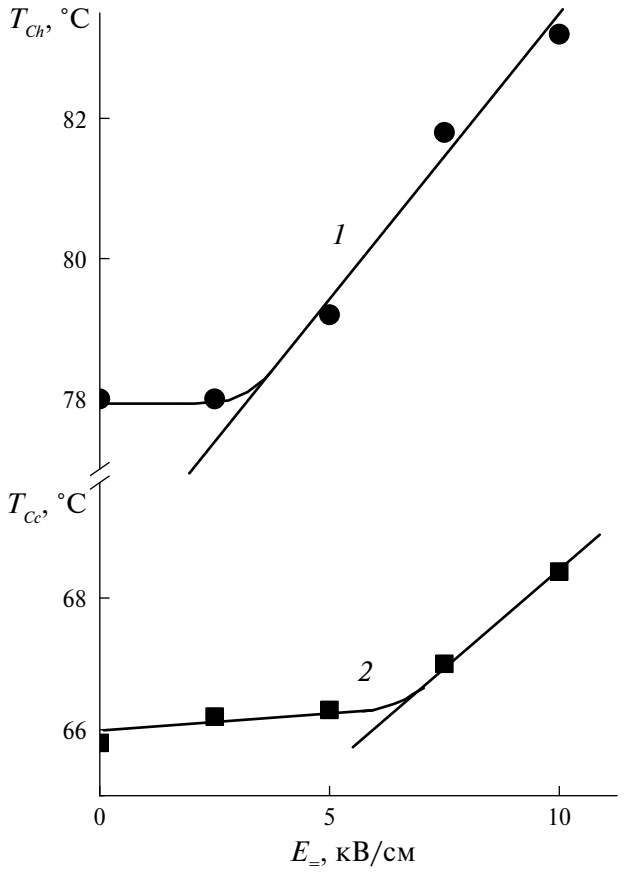

Рис. 4. Зависимости $T_{Ch}(E_=)$ (кривая *1*) и $T_{Cc}(E_=)$ (кривая *2*).

того, полученные экспериментально значения скорости смещения температуры Кюри оказались меньше, чем предсказывает соотношение (4). Подставив в (4) известные данные: $\Delta P_s = 100$ мКл/м^2 [1], $T_C = 350$ K, $Q_c = 10^4$ Дж/кг [9], получим $dT_C/dE_= \approx 3.5$ K×см/кВ.

Обнаруженные несоответствия между экспериментально полученными и рассчитанными по формуле (4) результатами можно объяснить тем, что смещающее электрическое поле, фактически действующее на кристаллические включения в исследуемом сополимере, зависит как от отношения объемов кристаллической и аморфной фракций, так и от отношения их диэлектрических проницаемостей ($\varepsilon_{cr}/\varepsilon_a$). Действующее на кристаллическую ламель поле значительно меньше $E_=$ из-за низкой в сравнении с ε_{cr} диэлектрической проницаемости аморфной фракции материала (ε_a).

Диэлектрическая проницаемость ε_a слабо изменяется с температурой, тогда как ε_{cr} в значительной степени определяет вид температурной зависимости ε (рис. 1). Поскольку $\varepsilon(T_{Ch}) < \varepsilon(T_{Cc})$, то электрическое поле, действующее на кристаллиты и смещающее температуру T_{Ch}, будет выше, чем поле, действующее в ходе охлаждения и смещающее температуру T_{Cc}.

Температурно зависимым перераспределением напряженности электрического поля, действующего на кристаллическую и аморфную фракции, можно на качественном уровне объяснить и более высокое значение порогового поля E_c при охлаждении образца по сравнению с E_c, регистрируемом при нагреве.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итог работе, отметим ее основные результаты. Анализ линейных и нелинейных диэлектрических свойств сополимера VDF_{60}/Tr_{40} вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода показал, что на качественном уровне они могут быть описаны в рамках феноменологической теории Ландау [14]. Учет неоднородной аморфно-кристаллической структуры материала позволяет объяснить различную скорость смещения температуры фазового перехода под действием постоянного электрического поля при измерениях в условиях нагрева и охлаждения образца (T_{Ch} и T_{Cc} соответственно). Наряду с этим установлено, что повышение температуры Кюри под действием поля $E_=$ не является равномерным. При $E_= < E_c$ температуры T_{Ch} и T_{Cc} практически не зависят от $E_=$. При $E_= > E_c$ наблюдается повышение как T_{Ch}, так и T_{Cc}. Наличие порогового поля согласно моделям [19, 20], рассматривающим сегнетоэлектрический фазовый переход в присутствии случайных электрических полей, свидетельствует о наличии источников таких полей в исследуемом материале. По-видимому, именно случайные поля являются основной причиной размытия фазового перехода, благодаря которому в непосредственной близости к температуре Кюри температурная зависимость диэлектрической проницаемости следует так называемому “квадратичному” закону Кюри–Вейсса.

Установление природы источников случайных полей выходит за рамки настоящей работы. Однако можно предположить, что таковыми могут быть микрообласти, обогащенные ионами фтора, появившиеся из-за микронеоднородности состава сополимера VDF/Tr при замещении мономеров винилиденфторида (CH_2CF_2) трифторэтиленом (C_2HF_3).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Forukawa T.* // Phase Transitions. 1989. V. 18. P. 143. https://doi.org/10.1080/01411598908206863
2. *Koizumi N., Hagino J., Murata Y.* // Ferroelectrics. 1981. V. 32. P. 141. https://doi.org/10.1080/00150198108238685
3. *Лущейкин Г.А.* Полимерные пьезоэлектрики. М.: Химия, 1990. 176 с.
4. *Кочервинский В.В.* // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 10. С. 904. https://doi.org/10.1070/RC1999v068n10ABEH000446
5. *Кочервинский В.В.* Применение сегнетоэлектрических полимеров в технике и медицине. Palmarium Academic Publishing, 2021. 194 с.
6. *Xu Q., Gao X., Zhao S. et al.* // Adv. Mater. 2021. V. 33. P. 2008452. https://doi.org/10.1002/adma.202008452
7. *Zhu L., Qing Q.* // Macromolecules. 2012. V. 45. P. 2937. https://doi.org/10.1021/ma2024057
8. *Budaev A.V., Belenkov R.N., Emelianov N.A.* // Condens. Matter. 2019. V. 4. № 2. P. 56. https://doi.org/10.3390/CONDMAT4020056
9. *Koizumi N., Haikawa N., Habuca H.* // Ferroelectrics. 1984. V. 57. P. 99. http://dx.doi.org/10.1080/00150198408012756
10. *Yagi T., Tatemoto M., Sako J.* // Polymer J. 1980. V. 12. № 4. P. 209. https://doi.org/10.1295/polymj.12.209
11. *Верховская К.А., Коротков Л.Н., Караева О.А.* // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 4. С. 586. https://doi.org/10.1134/S0023476119040271
12. *Verkhovskaya K.A., Popov I.I., Korotkov L.N.* // Ferroelectrics. 2020. V. 567. № 1. P. 223. https://doi.org/10.1080/00150193.2020.1791608

13. *Verkhovskaya K.A., Popov I.I., Tolstykh N.A., Korotkov L.N.* // Ferroelectrics. 2022. V. 591. № 1. P. 211. https://doi.org/10.1080/00150193.2022.2041940
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.
15. *Tashiro K., Takano K., Kobayashi M. et al.* // Ferroelectrics. 1984. V. 57. P. 297. http://dx.doi.org/10.1080/00150198408012770
16. *Korotkov L.N.* // Phys. Status Solidi. B. 2000. V. 222. № 2. P. R1. https://doi.org/10.1002/1521-3951(200011)222:2<R3::AID-PSSB99993>3.0.CO;2-B
17. *Ламперт М., Марк П.* Инжекционные токи в твердых телах. М.: Мир, 1973. 416 с.
18. *Коротков Л.Н., Гриднев С.А., Климентова Т.И.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2004. Т. 68. С. 982.
19. *Дороговцев С.Н.* // ФТТ. 1982. Т. 24. Вып. 6. С. 1661.
20. *Glinchuk M.D., Stephanovich V.A.* // J. Phys. Condens. Matter. 1998. V. 10. P. 11081. https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/48/027
21. *Stephanovich V.A.* // Ferroelectrics. 2000. V. 236. P. 209. https://doi.org/10.1080/00150190008016053

LINEAR AND NONLINEAR DIELECTRIC RESPONSE OF VDF_{60}/Tr_{40} COPOLYMER IN THE VICINITY OF FERROELECTRIC PHASE TRANSITION

K. A. Verkhovskaya[a], M. A. Pankova[b], I. I. Popov[c], L. N. Korotkov[c]

[a]*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov Institute", Moscow 119333, Russia*

[b]*Voronezh Institute of the Ministry of Internal Affairs of the Russian Federation, Voronezh, 394065 Russia*

[c]*Voronezh State Technical University, Voronezh, 394026 Russia*

**e-mail: l_korotkov@mail.ru*

Abstract. The effect of the bias electric field $E_=$ (0–10 kV/cm) on the dielectric properties of the VDF_{60}/Tr_{40} copolymer was studied within the temperature range of 20–110°C. It was found that the dielectric nonlinearity $\Delta\varepsilon$, is negative in the polar phase and becomes positive above the Curie temperature (T_C). The increase in T_C under the field $E_=$ is not uniform. At $E_= < E_c$ (E_c is the threshold field), the Curie temperature is practically independent of $E_=$. At $E_= > E_c$, the increase of T_C is observed. The presence of the threshold field indicates the presence of sources of random electric fields in the material under study. It is assumed that they are responsible for the smearing of the ferroelectric phase transition.