

Сегнетоэлектрические свойства полимеров на основе винилиденфторида

В.В.Кочервинский

*Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований
142092 Троицк Московской области, факс (095)334–5776*

Проанализированы сегнетоэлектрические характеристики полимеров на основе винилиденфторида и гомополимера поливинилиденфторида с различной термомеханической предысторией. Рассмотрены процессы переключения поляризации и флуктуационный механизм формирования новых зародышей в результате возникновения конформационных дефектов типа кинк-связей. Отмечена важная роль пространственного заряда, стабилизирующего новое положение поляризации. Показано, что переход Кюри в зависимости от состава сополимеров может иметь характер фазового перехода как первого, так и второго рода. Обнаружено влияние морфологии поливинилиденфторида на ряд сегнетоэлектрических характеристик. В частности, отмечено, что морфология толстых ламелярных кристаллов оказывается благоприятной для получения повышенной спонтанной поляризации. Показано, что в пленках Ленгмюра–Блоджет можно создать сегнетоэлектрическую структуру, приближающуюся к текстуре идеального монокристалла. По мере снижения числа мономолекулярных слоев в таких пленках повышается концентрация конформационных дефектов и нарушается кристаллографический порядок в решетке. Это приводит к интенсификации низкотемпературного перехода Кюри.

Библиография — 247 ссылок.

Оглавление

I. Введение	904
II. Общая характеристика	904
III. Особенности процессов переключения поляризации	908
IV. Переход Кюри	912
V. Механизм появления сегнетоэлектричества по результатам исследований методом ЯМР	918
VI. Влияние давления на характеристики сегнетоэлектрического перехода	920
VII. Влияние структурных особенностей полимеров на их сегнетоэлектрические характеристики	923
VIII. Сегнетоэлектрические свойства сверхтонких пленок	931
IX. Заключение	940

I. Введение

Сополимеры на основе винилиденфторида (ВДФ) и гомополимер поливинилиденфторид (ПВДФ) представляют интерес как для фундаментальной науки, так и для прикладных исследований. Это обусловлено обнаружением в таких объектах сегнетоэлектрических свойств, не характерных для полимеров. Высокая пьезо- и пирозлектрическая активность, обнаруженная в пленках ПВДФ,¹ позволила рекомендовать его в ряде случаев в качестве конкурентоспособного материала для различного рода преобразователей энергии.^{2,3} Периодическое обобщение результатов экспериментальных и теоретических работ в данной области необходимо по двум причинам. Во-первых, это может подсказать пути оптимизации характеристик исследуемых материалов, что важно для решения прикладных задач. Во-вторых, в обзоре можно выделить влияние полимерного состояния вещества на электрофизические характеристики, что может помочь в понима-

нии фундаментальных закономерностей формирования сегнетоэлектрических свойств, пьезо- и пирозлектрической активности и в других полимерах, например, таких как поливинилиденцианид,^{4–13} нечетные нейлоны,^{4–16} полиакрилонитрил,^{17,18} полиуретаны,^{19,20} жидкокристаллические полимеры^{21–26} и биополимеры.²⁷

Известно, что ПВДФ проявляет сильно выраженный полиморфизм.²⁸ Обычно три из четырех наблюдаемых кристаллографических модификаций ПВДФ имеют отличный от нуля дипольный момент ячейки, поэтому есть предпосылки формирования сегнетоэлектрической структуры. Кристаллиты (или их участки) могут быть уподоблены доменам с определенным значением спонтанной поляризации.

II. Общая характеристика

Одним из доказательств того, что ПВДФ и сополимеры ВДФ — сегнетоэлектрики, служит наличие для них диэлектрического гистерезиса. На рис. 1 представлены зависимости электрического смещения (D) от напряженности электрического поля E для одноосно-вытянутой пленки ПВДФ.²⁹ Видно, что гистерезис появляется только в поле напряженностью выше $40 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$, а рост напряженности поля приводит к повышению как остаточной (при $E = 0$), так и спонтанной поляризации — соответственно P_r и P_s . При невысоких полях ($80 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$) кривая характеризуется двойным гисте-

В.В.Кочервинский. Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ТРИНИТИ. Телефон: (095)165–1474. Область научных интересов: полимерные электроактивные материалы и датчики на их основе.

Дата поступления 23 ноября 1998 г.

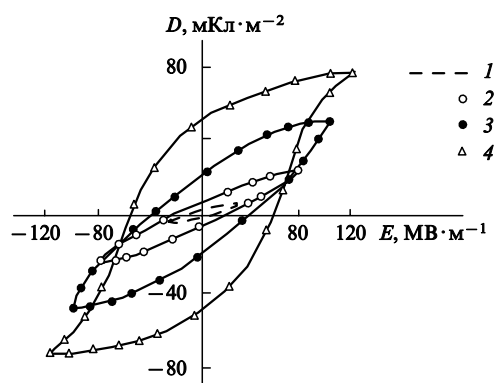


Рис. 1. Зависимость электрического смещения в одноосно-вытянутой пленке ПВДФ при 20°C от напряженности внешнего электрического поля.²⁹ Частота электрического поля 10^{-3} Гц; напряженность, $\text{MV} \cdot \text{m}^{-1}$: 1 — 40, 2 — 80, 3 — 100, 4 — 120.

резисом. Детальнее это можно наблюдать на рис. 2, иллюстрирующем изменение свойств исходной неполяризованной пленки, помещенной в поле с амплитудой напряженности $240 \text{ MV} \cdot \text{m}^{-1}$ при изменении температуры в широких пределах.

Температура играет важную роль для проявления сегнетоэлектричества в ПВДФ и в кристаллизующихся сополимерах ВДФ. В образцах только часть объема занята кристаллами, другая часть (в ПВДФ это 50–60%) заполнена

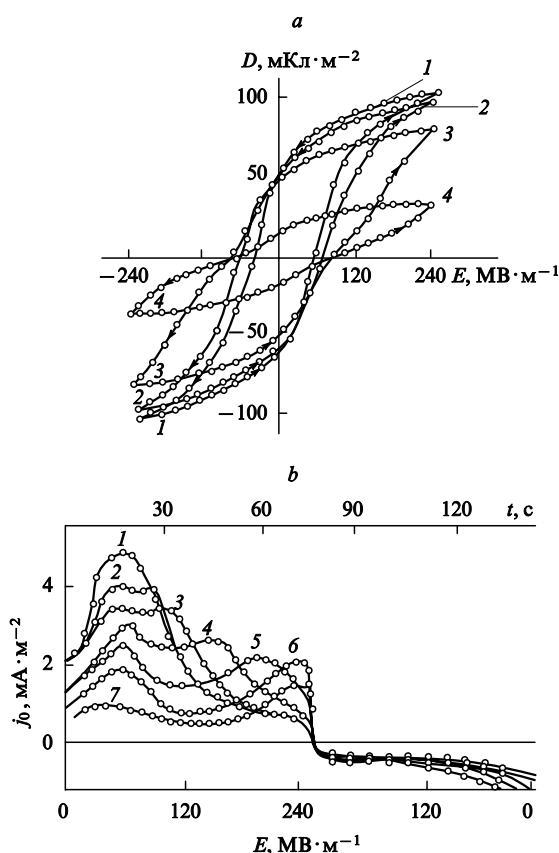


Рис. 2. Температурные зависимости электрического смещения (a) и плотности поляризационного тока (b) от напряженности электрического поля в исходной неполяризованной пленке ПВДФ.²⁹ T, °C: 20 (1), -20 (2), -60 (3), -100 (4) (a); 20 (1), 0 (2), -20 (3), -40 (4), -60 (5), -80 (6), -100 (7) (b); t — текущее время.

неупорядоченной фазой. Роль этой фазы в формировании сегнетоэлектрических свойств не совсем ясна. Динамика цепей неупорядоченной фазы может существенно сказываться на характеристиках электрического гистерезиса (см. рис. 2). В температурных областях ниже точки стеклования ПВДФ ($T_g \approx -40^\circ\text{C}$) движения участков цепей с большими амплитудами оказываются замороженными. При этом авторы некоторых работ (см., например,³⁰) в полях с низкой напряженностью наблюдали даже исчезновение гистерезиса. Однако в высоких полях исчезновения не отмечено, но зависимости $D-E$ характеризуются двойным гистерезисом (см. рис. 2, a). Это отчетливо проявляется на полевых зависимостях плотности поляризационного тока (см. рис. 2, b), которые при низких температурах имеют два пика. Положение первого (в более низких полях) остается практически неизменным, а второй смещается к более низким полям по мере роста температуры. Пик при низких полях может быть связан с откликом полярных кристаллов на наложение поля, а пик при более высоких полях — с откликом диполей в неупорядоченной фазе. Очевидно, повышение температуры способствует активации последнего процесса, так как второй пик существенно смещается к более низким полям. В области ниже -40°C такое смещение может реализоваться за счет уменьшения времен релаксации локальных форм подвижности при росте температуры, а выше -40°C — за счет возникновения кооперативных форм подвижности с высокими амплитудами.²⁸

Таким образом, аморфная фаза вносит определенный вклад в формирование сегнетоэлектрических свойств и ее нельзя считать «инертной матрицей». Этот вывод можно считать достаточно обоснованным, так как явление двойного гистерезиса отмечалось как в ПВДФ,³¹ так и в сополимерах ВДФ с тетрафторэтиленом (ТФЭ)^{32,33} или с трифторэтиленом (ТрФЭ).³⁴ На примере последнего сополимера показано,³⁴ что вероятность появления двойного гистерезиса зависит от способа приготовления образца. В частности, двойной гистерезис для образцов сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 52.8/47.2 проявляется только при кристаллизации в режиме медленного охлаждения расплава. Такие образцы в нескольких первых циклах поляризации имеют типичный двойной гистерезис, который в последующих циклах трансформируется в одиночный гистерезис (рис. 3). Похожий результат получен для образцов одноосно-вытянутого ПВДФ (рис. 4, a); в поляризованном образце при всех температурах уже не отмечается появление двойного гистерезиса. Такая трансформация характера $D-E$ -гистерезиса должна указывать на качественные изменения в структуре материала после формирования отличной от нуля остаточной поляризации.

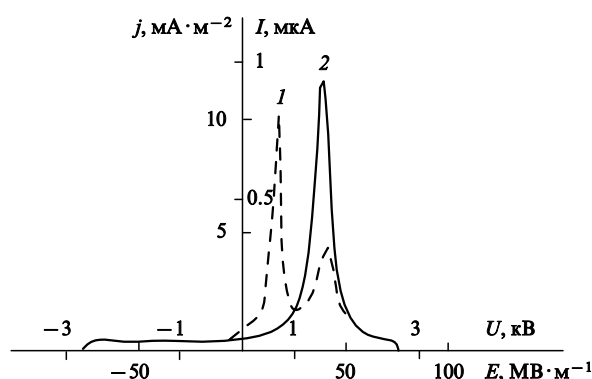


Рис. 3. Зависимость поляризационного обратимого тока от напряженности и напряжения (U) электрического поля ($5 \cdot 10^{-3}$ Гц, 27°C) в нескольких первых (1) и последующих циклах (2) поляризации образцов сополимера ВДФ/ТрФЭ.³⁴

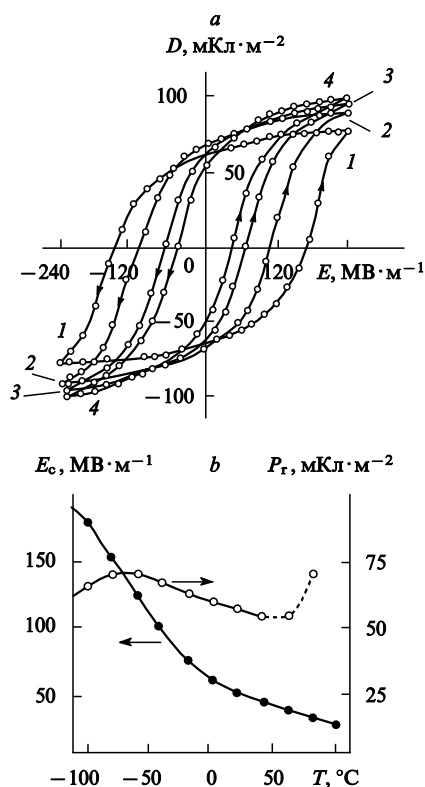


Рис. 4. Влияние температуры на кривые D – E -гистерезиса (а) и на его параметры (коэрцитивное поле E_c и остаточную поляризацию P_r) (б) в одноосно-вытянутых поляризованных пленках ПВДФ.²⁹ T , °C: –100 (1), –60 (2), –20 (3), 20 (4).

Одним из процессов, приводящих к изменению структуры, может быть необратимое повышение степени кристалличности после поляризации.³⁵ Кинетика перехода поляризуемой пленки в новое структурное состояние зависит от частоты накладываемого электрического поля. Так, при комнатной температуре и частоте $\sim 10^{-3}$ Гц для этого требуется несколько циклов поляризации;^{29, 34} при частоте 50 Гц переход двойного гистерезиса в одиночный происходит в одном цикле подъема напряженности поляризующего поля.^{31, 32} Исходя из анализа временных зависимостей поляризационного тока и кривых термодеполяризации в сополимерах ВДФ/ТрФЭ состава 75/25, можно предположить участие двух типов диполей (в кристалле и в аморфной фазе) в процессе поляризации.³⁶

При сравнении рис. 2 и 4 видно, что структурные изменения в пленке после поляризации существенно сказываются на температурных зависимостях как коэрцитивного поля, так и остаточной поляризации. Если в исходном образце E_c слабо меняется с температурой, то в поляризованном состоянии оно существенно повышается при понижении температуры. Состояние динамики цепей неупорядоченной фазы сказывается именно на величине коэрцитивного поля, так как примерно в области температуры стеклования виден излом зависимостей E_c – T (см. рис. 4, б). Более интенсивный рост E_c в области T_g свидетельствует о том, что замораживание кооперативной подвижности сегментов цепей с высокими амплитудами сильно тормозит процессы переключения поляризации. На величине остаточной поляризации температура сказывается не столь существенно, хотя ниже 50 °C отмечается повышение P_r .

Измерения гистерезиса при варьировании частоты поляризующего поля от 10^{-2} до 10^{-4} Гц показали, что значения P_r (равно как и пьезоконстанты e_{31}) не зависят от частоты. На основании этого факта сделан вывод²⁹ о том, что сегнето-

электричество в ПВДФ имеет сугубо дипольную природу. Аналогичный вывод получен и в случае сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 73/27, для которого экспериментальные значения P_r и P_s хорошо согласуются с рассчитанными по простой дипольной модели.³⁷

Предполагается,³⁸ что свободные носители заряда в полимере оказываются замороженными в глубоких ловушках, а это в определенной степени компенсирует собственную поляризацию кристаллов. Для подтверждения такой гипотезы авторы приводят данные о влиянии отжига поляризованной пленки ПВДФ на характер гистерезисной кривой D – E . В первом цикле измерений после отжига гистерезисная кривая имела искаженный вид. Это объясняют тем, что сразу после отжига носители заряда имеют неравновесное распределение, которое меняется в последующих циклах поляризации.

Дипольную природу сегнетоэлектричества подтверждает также гистерезисный характер изменения интенсивности ряда полос поглощения в ИК-спектрах.^{28, 39, 40} На эту же природу указывают качественно согласующиеся между собой результаты работ,^{41, 42} посвященных регистрации рентгеновским методом изменений распределений осей b (направление дипольного момента) решетки β -фазы после процесса поляризации. Показано, что интенсивность рефлексов 110, 200 кристаллической β -фазы после поляризации вдоль определенных направлений меняется более чем на 20%. При развитии модели переключения поляризации авторы работы⁴² исходили из того, что орторомбическая ячейка β -фазы при наличии искажений в 1% может перестраиваться в гексагональную. При этом цепи в конформации плоского зигзага могут занимать одно из шести равнозначных положений (рис. 5). При наложении поля E ось b ячейки занимает одно из этих положений с вероятностью⁴²

$$f(\psi) = \exp(a \cos \psi) \left[\sum_{i=1}^6 \exp(a \cos \psi_i) \right]^{-1}, \quad (1)$$

где ψ — угол между направлением дипольного момента домена (μ) и направлением поля (E), причем $\psi_i = \psi + (1/3)(i-1)\pi$; $a = \mu E/kT$.

После поляризации ориентация дипольных моментов может быть описана нормированной функцией распределения

$$\frac{n(\psi)}{n_0} = f(\psi) \left[\int_0^{2\pi} f(\psi) d\psi \right]^{-1} = \frac{3}{\pi} \left[\exp(a \cos \psi) \right] \left[\sum_{i=1}^6 \exp(a \cos \psi_i) \right]^{-1} \quad (2)$$

(n — число ориентированных осей, n_0 — полное число осей), а поляризация — уравнением

$$P = \frac{3P_0}{\pi} \int_0^{2\pi} \left[\exp(a \cos \psi) \cos \psi \right] \left[\sum_{i=1}^6 \exp(a \cos \psi_i) \right]^{-1} d\psi, \quad (3)$$

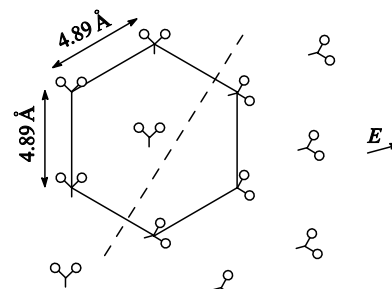


Рис. 5. Упаковка цепей ПВДФ в кристаллической решетке β -фазы. Пунктир — граница между доменами.⁴³

где P_0 — полная поляризация в предположении, что все диполи полностью ориентированы.

В работе⁴² проведен расчет интенсивности дифракции лучей для случая изменения угла между направлением падения пучка и нормалью к плоскости пленки. Построены кривые интенсивности для различных значений параметра $\exp(2\mu E/kT)$. Экспериментальные точки, полученные усреднением по семи образцам, лучше всего согласуются с расчетом при $\exp(2\mu E/kT) \approx 10^3$.

Сходные эксперименты проведены авторами работы⁴⁴. Они следили за изменением интенсивности рефлексов 110, 200 после поляризации пленки ПВДФ в форме цилиндра, вращающегося вокруг своей оси, совпадающей с направлением вытяжки. В этих опытах также была подтверждена гипотеза о возможности 60-градусных ступенчатых изменений ориентации диполей при поляризации (см. рис. 5). Рассматриваемая модель поляризации подтверждается и расчетами потенциальной энергии при вращении цепи, которые показывают, что два соседних положения равновесия группы CF_2 разделены углом 60° (см.⁴³). Наконец, данные по гистерезису полос ИК-спектров при наложении поля также указывают на 60-градусные переориентации. Действительно, если исходить из модели 180-градусных вращений, то не следует ожидать изменений в интенсивности ИК-поглощения, так как последняя пропорциональна $\cos^2\theta$ (см.⁴⁰).

Значения поляризации, рассчитанные по уравнению (3), представлены в табл. 1. Наиболее вероятное значение $\exp(2\mu E/kT)$ для ПВДФ составляет 10^3 , ему соответствует $P \approx 111 \text{ мКл} \cdot \text{м}^{-2}$. Обычно кристалличность образца составляет $\sim 50\%$, следовательно, поляризация должна быть $50 \text{ мКл} \cdot \text{м}^{-2}$, что соответствует экспериментальным значениям остаточной поляризации в ПВДФ. Из полученного⁴² значения $\exp(2\mu E/kT)$ можно найти дипольный момент домена. Для поля $E = 600 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ при 100°C он составляет $3 \cdot 10^{-28} \text{ Кл} \cdot \text{м}$. Если исходить из значения дипольного момента мономерного звена для цепи в конформации плоского зигзага $\mu_0 = 7 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$, то домен должен содержать ~ 40 мономерных единиц. Кристаллы полярной β -фазы с обычными размерами ($\sim 100 \text{ \AA}$) содержат гораздо больше мономерных звеньев. Это значит, что ориентация под действием поля происходит в области, размер которой много меньше размера кристалла β -фазы. Подтверждением такого вывода, наверно, можно считать данные анализа сегнетоэлектрических и пьезоэлектрических характеристик в тонких пленках сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 70/30, полученных методом Ленгмюра – Блоджет.⁴⁵ В пленках, содержащих несколько монослоев, отмечено формирование доменной структуры: для этих пленок отчетливо наблюдался гистерезис пьезоэлектрического тока и переход Кюри первого рода по типу сегнетоэлектрик – паразлектрик.

Области спонтанной поляризации, характерные для сегнетоэлектриков, можно зондировать методом электрохромизма оптических меток. В качестве последних обычно используют азокрасители с сильным поглощением в видимой области. Например, для ПВДФ и систем на его основе в качестве оптической метки использовали 4-диметиламино-4'-нитростильбен (ДАНС), для которого известен дипольный

момент в основном состоянии и разность дипольных моментов в основном и возбужденном состояниях.^{46,47} Для оценки напряженности локального (внутреннего) поля E_l , появившегося в образце после поляризации, использовали то обстоятельство, что спектр поглощения ДАНС в возмущенном ($E \neq 0$) и невозмущенном ($E = 0$) состояниях характеризуется различными величинами поглощения и разными частотами основной полосы поглощения.⁴⁸

Для смеси ПВДФ и полиметилметакрилата (ПММА) напряженность локального поля в поляризованных образцах оказалась более чем в два раза выше напряженности внешнего поля при поляризации.⁴⁷ Сходный результат получен и для сополимера ВДФ/ТрФЭ.⁴⁶ Видимо, для этих сополимеров надо учитывать влияние носителей заряда, инжектированных из материала электрода. Подтверждением данной гипотезы могут служить результаты анализа профиля поляризации в таких образцах методом термического импульса.^{49,50} Профиль поляризации формируется не только диполями, но и пространственным зарядом. Роль последнего сводится к стабилизации областей ориентированных диполей, что обеспечивает постоянство E_l в интервале температур отжига $60\text{--}90^\circ\text{C}$.⁴⁷ Некоторое снижение E_l вблизи 60°C (область стеклования), вероятно, означает, что определенный вклад в E_l должны вносить и поля участков неупорядоченной фазы. Этот вклад невелик, так как основное снижение E_l происходит в области $\sim 120^\circ\text{C}$, где при отжиге отмечаются процессы деполяризации за счет разориентации кристаллов β -фазы.

Существенное изменение коэрцитивного поля в поляризованном ПВДФ с изменением температуры, отмеченное выше (см. рис. 4), авторы статьи⁵¹ попытались найти, используя простую феноменологическую релаксационную теорию. В рамках этой теории были рассчитаны значения E_c , которые в выбранном температурном диапазоне соответствуют экспериментальным данным.

Как отмечалось выше, ПВДФ и сополимеры ВДФ содержат как минимум две фазы (упорядоченная — кристаллическая и неупорядоченная — аморфная) с существенно различающимися электрическими параметрами, в частности диэлектрической проницаемостью. Это связывается с тем, что неупорядоченная фаза при комнатной температуре находится в высокоэластическом состоянии, и ее цепи совершают кооперативные движения с большими амплитудами.²⁸ Вследствие этого на границах сегнетоэлектрических кристаллов может возникать поле деполяризации E_d , направление которого противоположно направлению приложенного поля E .

Реально действующее на кристалл локальное поле E_l описывается уравнением⁵²

$$E_l = E - E_d = f \left[\left(E - \frac{L}{\varepsilon \varepsilon_0} \right) (P_c - P) \right] = f \left[\left(E - \frac{L}{\varepsilon \varepsilon_0} \right) \left(\frac{1}{\alpha f} - 1 \right) P \right], \quad (4)$$

где f — параметр, связанный с фактором деполяризации L и разностью диэлектрических проницаемостей образца в целом ε и кристаллической части ε_c с поляризациями P и P_c соответственно, ε_0 — диэлектрическая постоянная вакуума, α — степень кристалличности.

Снижение E_l по отношению к E означает, что экспериментальные гистерезисные кривые не отражают характеристик полярных кристаллов. Авторы работы⁵² путем пересчета экспериментальных кривых P – E нашли зависимости соответственно для кристаллитов, т.е. в координатах P_c – E_l . Расчетные кривые P_c – E_l были получены при значениях $L = 0.04$ и 0.08 , которым в случае $\varepsilon = 12$ и $\varepsilon_c = 3$ соответствуют параметры $f = 1.031$ и 1.064 , при этом степень вытянутости кристалла в форме эллипсоида составляет 6.5 и 3.8. Так как f

Таблица 1. Поляризация кристаллического ПВДФ, рассчитанная для различных значений параметра $\mu E/kT$.⁴²

$\mu E/kT$	$\exp(2\mu E/kT)$	$P, \text{мКл} \cdot \text{м}^{-2}$
0.00	1	0
1.15	10	66
2.30	10^2	98
3.45	10^3	111
4.61	10^4	116
5.76	10^5	120
6.91	10^6	121

мало отличается от единицы, то с учетом соотношения $E_l = f E_c$ (см.⁵¹) получается, что для расчетных и экспериментальных кривых значения коэрцитивного поля практически одинаковы.

Спонтанная поляризация кристалла P_{sc} и образца со степенью кристалличности α связаны соотношением⁵¹

$$P_{sc} = \frac{P}{f\alpha}.$$

В условиях, когда $\alpha = 0.45$, спонтанная поляризация оказывается существенно выше, чем общая поляризация. Полученное в работе⁵² значение $P_{sc} \approx 170 \text{ мКл} \cdot \text{м}^{-2}$ по порядку величины согласуется с расчетным значением спонтанной поляризации для идеального кристалла β -фазы.

III. Особенности процессов переключения поляризации

Анализ особенностей процессов переключения поляризации удобно начать с данных по гомополимеру — ПВДФ, который исследовался в одноосно-вытянутом состоянии, когда кристаллическая фаза имела сегнетоэлектрическую β -модификацию. Эксперименты по переключению обычно заключаются в подаче на пленку ступенчатого поля и регистрации временной зависимости электрического смещения или поляризационного тока. Последнюю операцию часто заменяют дифференцированием кривой $D(t)$ (t — текущее время) по времени. Такие кривые представлены на рис. 6. Как видно, по мере роста напряженности электрического поля точка перегиба кривой $D(t)$ и соответственно максимум ее производной смещаются к более коротким временам. Такое поведение отмечено и для классических неорганических сегнетоэлектриков и обычно описывается соотношениями

$$\tau_s = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{E}\right) \quad (5)$$

или

$$\tau_s = \tau_0 \left(\frac{E}{E_0}\right)^{-n}, \quad (6)$$

где τ_s — время переключения поляризации (соответствует максимуму производной $D(t)$ или точке переключения), τ_0 — предэкспоненциальный множитель, E_a — активационное поле, E_0 , n — константы. Функцию $D(t)$ можно представить в виде

$$D = D_0 + 2P_s \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right)\right]^n, \quad (7)$$

где D_0 — мгновенное электрическое смещение, $2P_s$ — обратимая поляризация. Показатель n примерно соответствует полуширине пика $\partial D / \partial \lg t$. При напряженности поля

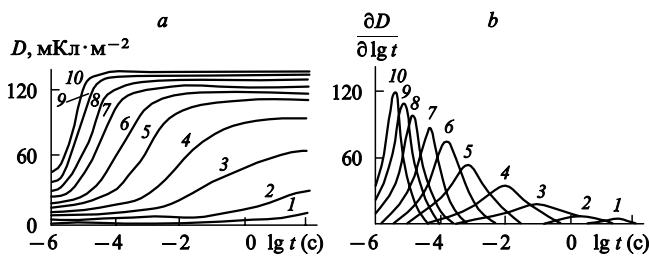


Рис. 6. Временные зависимости электрического смещения (a) и его производной по времени (b) при сегнетоэлектрическом переключении в поляризованной пленке ПВДФ при 20°C и различных напряженностях внешнего электрического поля.⁵⁴
 $E, \text{МВ} \cdot \text{м}^{-1}$: 1 — 20, 2 — 40, 3 — 60, 4 — 80, 5 — 100, 6 — 120, 7 — 140, 8 — 160, 9 — 180, 10 — 200.

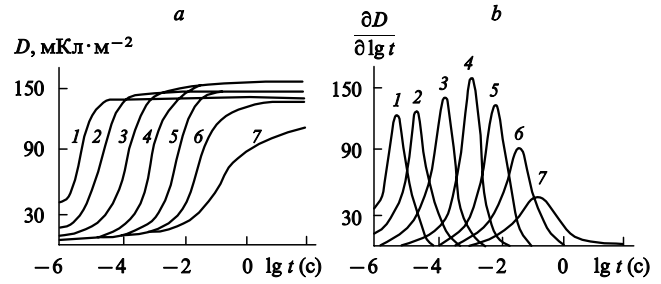


Рис. 7. Временные зависимости электрического смещения (a) и его производной по времени (b) при сегнетоэлектрическом переключении в поляризованной пленке ПВДФ при $E = 200 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$ и различных температурах.⁵⁴
 $T, ^\circ\text{C}$: 20 (1), 0 (2), -20 (3), -40 (4), -60 (5), -80 (6), -100 (7).

$60 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$ для сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 65/35 показатель n оказывается больше 5.

Выше отмечалось, что специфика полимерного состояния обусловлена, с одной стороны, сильной анизотропией связей вдоль и поперек цепи, а с другой, — наличием наряду с кристаллической еще и аморфной фазы. Динамика цепей аморфной фазы в областях ниже и выше точки стеклования существенно различается,²⁸ поэтому для понимания механизма возникновения сегнетоэлектричества в полимерах важно выяснить, как это может сказаться на характеристиках процесса переключения. В работе⁵⁴ процессы переключения в поляризованной пленке ПВДФ проводили в условиях, когда аморфная фаза находилась в высокоэластическом или застеклованном состоянии (рис. 7). Видно, что переключение при таком высоком поле ($200 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$) имеет место и при температурах ниже T_g (-40°C). Ниже температуры стеклования отмечено закономерное снижение равновесного электрического смещения, значение максимума скорости переключения D уменьшается, а сами пики при понижении температуры значительно уширяются. На рис. 8 представлены полевые зависимости времен переключения в поляризованной пленке ПВДФ при различных температурах. Как выше, так и ниже точки стеклования зависимости линейны, что указывает на выполнимость соотношений (5) и (6). Переход аморфной фазы в стеклообразное состояние приводит к заметному изменению параметров процесса переключения (табл. 2). Действительно, при понижении температуры от комнатной до T_g отмечается существенное повышение показателя n и константы τ_0 в уравнении (6) (см. табл. 2). Если полевые зависимости представлять в виде уравнения (5), то в соответствии с данными работы⁵³ переход неупорядоченной

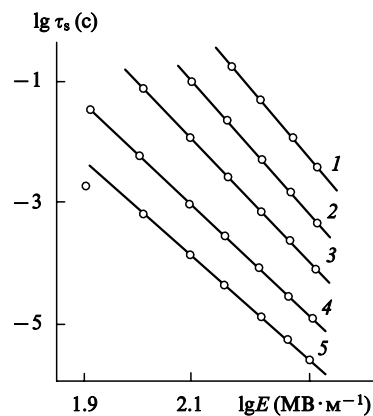


Рис. 8. Полевые зависимости времени переключения в поляризованной пленке ПВДФ при различных температурах.⁵⁴
 $T, ^\circ\text{C}$: -60 (1), -40 (2), -20 (3), 0 (4), 20 (5).

Таблица 2. Значения n и τ_0 для ПВДФ и сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 73/27, полученные в экспериментах переключения.

$T, ^\circ\text{C}$	n	$\lg \tau_0 (\text{c})$
<i>ПВДФ</i> ^{53, 54}		
20	7.6	12.02
0	8.0	13.63
-20	9.7	18.35
-40	10.7	21.19
-60	10.6	22.15
<i>Сополимер ВДФ/ТрФЭ</i> ⁵¹		
20	10.2	16.48

фазы в стеклообразное состояние сопровождается также и значительным повышением активационного поля E_a : $1.1 \text{ ГВ} \cdot \text{м}^{-1}$ при 20°C и $1.9 \text{ ГВ} \cdot \text{м}^{-1}$ при -60°C .

Для ПВДФ характерны более высокие значения активационного поля и показателя n в соотношениях (6) или (7), чем для неорганических сегнетоэлектриков. Чтобы объяснить данный факт, авторы статьи⁵⁴ привлекли модель нуклеации и роста доменов. В рамках этой модели кривая переключения $D(t)$ описывается выражением

$$D = 2P_s \left\{ 1 - \exp \left[- \int_0^t N_0 R e^{-Rs} F(v(t-s)^m) ds \right] \right\}, \quad (8)$$

где N_0 — число мест зародышеобразования, R — вероятность зародышеобразования, s — текущее время, F — фактор, зависящий от формы растущего домена, v — скорость роста, t — полное время, m — размерность роста. Если считать, что переключение идет в очень тонких ламелях, то можно ограничиться двумерным ростом, т.е. принять $m = 2$. В этом случае из уравнения (8) получим

$$D = 2P_s \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{2FN_0v^2}{R^2} \left(\frac{R^2t^2}{2} - RT + 1 - e^{-Rt} \right) \right] \right\}. \quad (9)$$

Если $Rt \gg 1$, то

$$D = 2P_s [1 - \exp(FN_0v^2t^2)], \quad (10)$$

если $Rt \ll 1$, то

$$D = 2P_s \left[1 - \exp \left(- \frac{FN_0v^2R}{3} t^3 \right) \right]. \quad (11)$$

Расчет n в обоих случаях дает значения меньше, чем получают в эксперименте. Согласие с последним достигается, если считать, что рост домена происходит с автоускорением.

Влияние состояния неупорядоченной фазы на параметры переключения изучалось также в работе⁵⁵, где характеристики переключения получены из временных зависимостей тока переполаризации при той же напряженности поля ($200 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$). Оказалось, что можно выделить три температурные области изменения τ_s с различными энергиями активации процесса переключения. Первая область находится ниже T_g и характеризуется энергией активации $2.3 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Здесь динамика молекулярного движения отражает только локальные формы движения, которые могут иметь место как в аморфной, так и в кристаллической фазах.²⁸ Энергия активации переключения несколько повышается, когда в аморфной фазе возбуждаются кооперативные формы подвижности ($60^\circ\text{C} > T > T_g$). Наконец, третья область приходится на температуры выше 60°C , где начинается движение в кристаллических ламелях.²⁸ Такое движение приводит к снижению активационного барьера переключения.

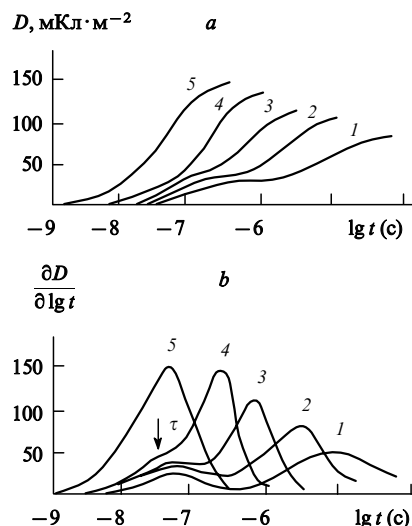


Рис. 9. Временные зависимости электрического смещения (a) и его производной по времени (b) при переключении поляризации в сополимере ВДФ/ТрФЭ состава 65/35 при 63°C при различных полях.⁵⁶

$E, \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$: 1 — 75, 2 — 90, 3 — 135, 4 — 200, 5 — 300.

Таким образом, процесс переключения чувствителен не только к кристаллическим доменам, но и к окружающим их неупорядоченным областям.

Сложная форма кривых обратимой поляризации была обнаружена также в случае сополимера ВДФ/ТрФЭ. В работе⁵⁶ рассматривались особенности эффектов переключения вблизи точки Кюри, где происходит переход по типу сегнетоэлектрик–параэлектрик. Вблизи этой точки (68°C) изменение D при низких полях носит двухступенчатый характер (рис. 9).

Форма экспериментальных кривых хорошо описывается уравнением с двумя временами переключения, одно из которых (τ) не зависит от поля, а другое (τ_s) зависит от поля по обычному для сегнетоэлектриков закону (рис. 10). Время переключения τ изменяется так же, как для обычного релаксационного процесса, поэтому выражение для D можно записать в виде⁵⁶

$$D = \varepsilon_0 E + \Delta \varepsilon E \left[1 - \exp \left(- \frac{t}{\tau} \right)^\beta \right] + 2P_r \left[1 - \exp \left(- \frac{t}{\tau_s} \right)^n \right], \quad (12)$$

где $\Delta \varepsilon$ — сила релаксации, β — параметр, определяющий распределение времени релаксации, n — параметр, определяющий форму кривой переключения. Этим выражением (при условии независимости τ от E) могут быть описаны экспериментальные кривые переключения, представленные на рис. 9. В частности, оно позволяет объяснить и форму

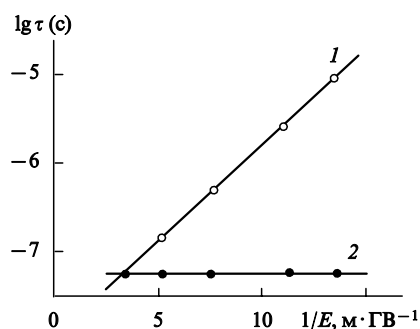


Рис. 10. Полевые зависимости времен переключения τ_s (1) и τ (2) в сополимерах ВДФ/ТрФЭ состава 65/35 при 63°C .⁵⁶

кривой при высоких полях. Прямые на рис. 10 при определенном значении поля пересекаются; в точке пересечения $\tau = \tau_s$, поэтому кривые переключения в таком поле указывают на одиночный процесс.

Изменения полевых зависимостей τ_s с повышением температуры в рассматриваемом сополимере и в ПВДФ аналогичны. Однако при приближении к точке Кюри наклон такой зависимости значительно уменьшается. В соответствии с уравнением (5) это равносильно существенному понижению активационного поля E_a . Учитывая вероятность возникновения вблизи точки Кюри больших флуктуаций движения, авторы статьи⁵⁶ высказали гипотезу о возможном механизме зародышеобразования доменов при переключении поляризации. Схема такого механизма представлена на рис. 11. Авторы исходили из реальной конформационной структуры, существующей в цепях ПВДФ и сополимеров ВДФ.

Известно, что в последних с сомономерами ТрФЭ или ТФЭ упорядоченные области кристаллизуются в сегнетоэлектрической β -фазе с конформацией плоского зигзага. Для поляризованной пленки домен имеет поляризацию, задаваемую внешним полем. Результаты рентгеновских и ИК-спектроскопических исследований показывают, что наряду с конформацией плоского зигзага присутствуют участки цепей в смешанной конформации ТТ, ТГ, ТГ⁻ (см.²⁸). Они должны располагаться в аморфной фазе или в кристаллах параэлектрической фазы, которая может сосуществовать с сегнетоэлектрической фазой. Такие участки в первую очередь должны иметь отклик на поле, так как времена релаксации τ для них меньше, чем τ_s (если поля не экстремально высокие) (см. рис. 10). Если цепи располагаются преимущественно в плоскости пленки (что имеет место в одноосно-ориентированном состоянии), то за счет взаимодействия поля с поперечной составляющей дипольного момента участка цепи, например в конформации ТГТГ⁻, должен установиться в новое положение. В сильном поле возможен конформационный переход по типу ТГТГ⁻ → ТТТТ,²⁸ поэтому вторым этапом процесса зародышеобразования будет появление участков цепи в конформации плоского зигзага с новой ориентацией дипольного момента. Очевидно, эти процессы протекают не на отдельных участках цепи, а охватывают сразу некоторую перестраиваемую область, так как выше T_g

микробоуновское движение в аморфной фазе характеризуется определенной кооперативностью.²⁸ После образования зародыша по указанному механизму начинается его рост как в продольном, так и в поперечном направлении.

Описанный механизм, безусловно, заслуживает внимания, так как в его основе лежит реальная конформационная структура цепей в ПВДФ и сополимерах ВДФ. Достоверность предлагаемого механизма подтверждается присутствием в рассматриваемых соединениях проходных цепей, характерных только для полимерных кристаллизующихся систем. Спонтанное зародышеобразование при кристаллизации приводит к тому, что одна и та же цепь может входить как в кристалл, так и в соседнюю неупорядоченную фазу. Если конформация граничащего с кристаллом участка цепи ТГТГ⁻, то описанные выше изменения ориентации и конформации будут вызывать внутренние напряжения в участке той же цепи, но входящем в кристалл, так как направление дипольного момента кристалла противоположно новому направлению поля. Это обстоятельство, а также действие внешнего электрического поля являющиеся дополнительными факторами для переполаризации уже области кристаллической фазы. Время τ (как и обычное время релаксации) снижается с повышением температуры, что может сказываться и на температурной зависимости времени переключения τ_s .⁵⁵

В предлагаемом механизме возникновения и развития доменов в процессах переключения не учитывается эффект пространственного заряда, образованного как собственными носителями, так и инжектированными из электродов в процессе поляризации. Однако экспериментальные результаты указывают на то, что пренебрегать таким эффектом нельзя. Например, в работе⁵⁷ при исследовании переключения в сополимере ВДФ/ТрФЭ состава 73/27 под действием прямоугольных импульсов длительностью 1 с обнаружено необычное явление, суть которого сводится к следующему. При увеличении промежутка времени t_w между предыдущим и последующим (противоположной полярности) импульсами кривые переключения закономерно смещаются к более длительным временам переключения. Та же тенденция имеет место, если снижается напряженность внешнего поля (см., например, рис. 6, 8). Такая корреляция дала основание авторам считать, что снижение времени переключения по мере выдержки образца после подачи на него высоковольтного импульса связано с полевыми эффектами. Так как напряженность внешнего поля поддерживалась постоянной ($80 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$), то все отмеченное объяснили изменением локального поля, действующего на домен. Время выдержки и конечная концентрация носителей заряда в объеме создают для описанных процессов реальные предпосылки.

Свободные носители присутствуют также в неполяризованном (остатки катализатора, побочные продукты синтеза ионной природы и т.д.) и в поляризованном ПВДФ. В последнем добавляются еще и заряды, инжектированные из электрода. Считается, что носители заряда захватываются глубокими ловушками, располагающимися по границам упорядоченных и аморфных областей. Если такие области находятся в высокоэластическом состоянии, где сегменты совершают кооперативные движения с большими амплитудами,²⁸ то создаются необходимые условия для освобождения заряда и его перезахвата новой ловушкой. Таким носителям по энергетическим соображениям выгодно располагаться на полярных плоскостях кристаллитов, что должно приводить к частичной компенсации их поляризации. Локальное значение поляризации P_l будет отличаться от макроскопического значения P , что приведет в соответствии с уравнением (4) к изменению действующего на кристалл поля E_l . Количественный учет отмеченных эффектов проведен в работе⁵⁸. Предложенное выражение для E_l имеет вид

$$E_l = - \frac{n'(1-\alpha)P_0}{\varepsilon_a - (\varepsilon_a - \varepsilon_c)n'(1-\alpha)} \exp\left(-\frac{t_w}{\tau}\right), \quad (13)$$

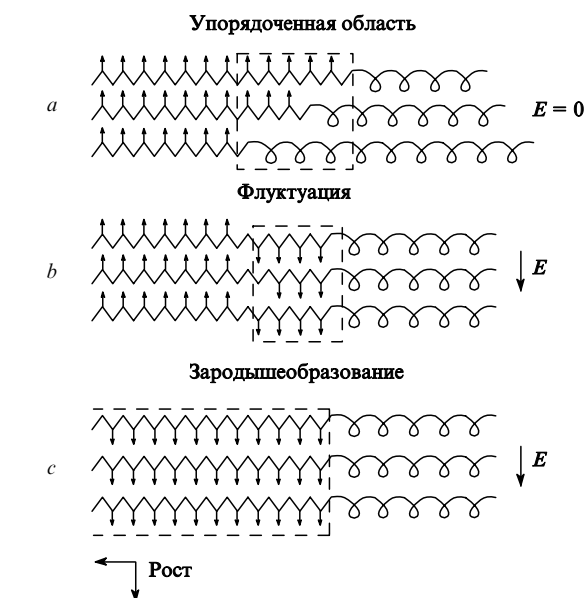


Рис. 11. Схема механизма флуктуационного движения (a), появления зародыша (b) и его роста (c) в процессах переключения для сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 65/35.⁵⁶

где n' — фактор деполяризации эллипсоидальных кристаллов с диэлектрической проницаемостью ε_c , погруженных в аморфную матрицу с диэлектрической проницаемостью ε_a , α — объемная доля этих кристаллов. Экспоненциальный член (кинетический фактор) включает характерное время релаксации пространственного заряда τ , которое связано с проводимостью аморфной фазы g уравнением

$$\tau = \frac{\varepsilon_a - (\varepsilon_a - \varepsilon_c)(1 - \alpha)n'}{g[1 - (1 - \alpha)n']} \quad (14)$$

Общее выражение для времени переключения поляризации имеет следующий вид:

$$\lg \tau_s = \lg \tau_0 + \frac{0.4343 E_a}{E + A \exp(-t_0/\tau) - E_1}, \quad (15)$$

где E_a и A — константы для данного полимера, E_1 — отражает коррекцию внешнего поля E за счет эффектов деполяризующего поля.

На рис. 12,а представлены экспериментальные точки для τ_s в функции t_0 для образцов сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 73/27, полученных закалкой и медленным охлаждением. Видно, что τ_s , в соответствии с уравнением (15), повышается с ростом t_0 . Для закаленного образца при прочих равных условиях τ_s всегда выше. Это качественно можно объяснить следующим экспериментально подтвержденным фактом. В закаленном образце объемная доля сегнетоэлектрической фазы всегда меньше, поэтому проводимость аморфной фазы g должна быть выше, что в соответствии с уравнением (14) приведет к снижению τ , а согласно зависимости (15) — к увеличению τ_s . Другим способом повышения проводимости в рассматриваемом сополимере может быть увеличение концентрации носителей за счет допирования, например иодом.⁵⁹ В допированных образцах τ_s выше, а форма кривых, рассчитанных по уравнению (15), хорошо описывается экспериментальными данными (рис. 12,б).

Эксперименты, проведенные авторами статей,^{60,61} посвящены изучению нетривиальной роли пространственного заряда в переключении поляризации в ПВДФ и сополимерах ВДФ. При исследовании процесса поляризации исходных пленок и переполаризации уже поляризованных пленок в импульсных электрических полях акцент был сделан на сравнении временных зависимостей электрического смещения D и возникающей остаточной поляризации P_r . Величина D измеряли по схеме емкостного делителя, а P_r — методом генерации импульса давления в режиме короткого замыкания. Объектами исследования служили пленки ПВДФ, кристаллизованные в смеси α - и β -фаз⁶⁰ и сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 75/25.⁶¹ На рис. 13 представлены вре-

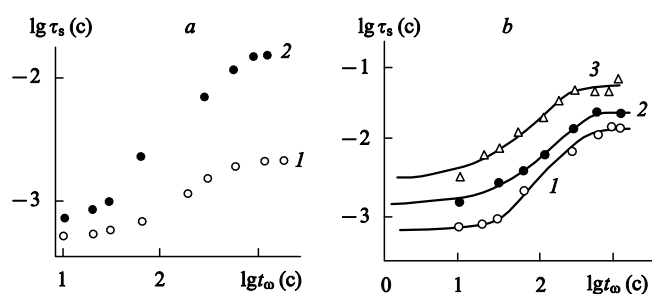


Рис. 12. Зависимости времени переключения поляризации в пленках сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 73/27, полученных медленным охлаждением или закалкой (а), а также недопированных и допированных иодом (б) в поле $80 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$ (см. ⁵⁷⁻⁵⁹). а: 1 — охлаждение, 2 — закалка; б: 1 — без допирования, 2 — допирование в течение недели, 3 — допирование в течение месяца; сплошные линии — расчет по уравнению (15).

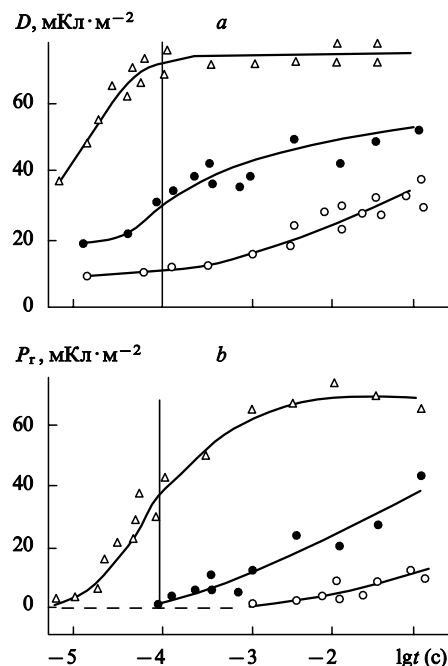


Рис. 13. Временные зависимости электрического смещения (а) и остаточной поляризации (б) при наложении импульсного электрического поля различной напряженности в исходных неполяризованных пленках сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 75/25.⁶¹ $E, \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$: 1 — 80, 2 — 120, 3 — 160.

менные зависимости D и P_r для изотропных пленок сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 75/25 при подаче на них первичного высоковольтного импульса. Обе характеристики меняются по сходному закону, но времена характерных точек на зависимостях $D(t)$ и $P_r(t)$ существенно различаются. Например, для поля $160 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$ время достижения половины от равновесного значения P_r (отмечено вертикальной линией) составляет $\sim 100 \text{ мкс}$, а электрическое смещение за данный период практически достигает своего максимума. Более подробные данные для этого сополимера, а также для чистого ПВДФ представлены в табл. 3. Видно, что в обоих соединениях точки начала подъема и достижения половины от равновесного значения P_r на кривой $P_r(t)$ заметно смещены к более продолжительным временам по сравнению с аналогичными точками на кривых $D(t)$. Качественно схожие данные получены и на пленках с предварительной поляриза-

Таблица 3. Параметры характерных точек на временных зависимостях сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 75/25 и ПВДФ при поляризации пленок высоковольтными импульсами различной длительности.

$E, \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$	Начало подъема, мкс		Время достижения половины от значения насыщения, мкс	
	I	II	I	II
<i>Сополимер ВДФ/ТрФЭ</i> ⁶¹				
80	400	3 000	1 000	17 000
120	30	100	50	2 000
200	1	10	< 10	80
<i>ПВДФ</i> ⁶⁰				
120	200	2 000	20 000	40 000
200	< 10	80	10	3 000

Примечание. I — характерные точки на кривых $D(t)$; II — характерные точки на кривых $P_r(t)$.

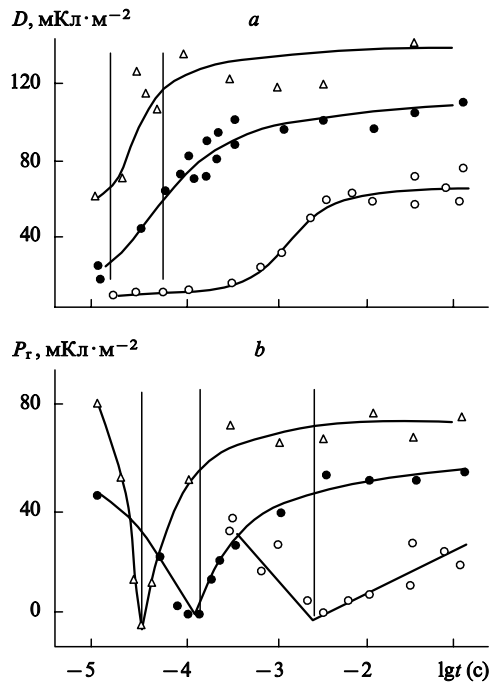


Рис. 14. Временные зависимости D (а) и P_r (б) при импульсной переполаризации в различных полях предварительно поляризованных пленок сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 75/25.⁶¹
 E , МВ·м⁻¹: 1 — 80, 2 — 120, 3 — 160.

цией при подаче на них высоковольтного импульса противоположной полярности (рис. 14). При этом кривые $D(t)$ имеют тот же вид, что и в случае исходной (неполяризованной) пленки, но зависимости $P_r(t)$ характеризуются точкой минимума, разделяющей две антибатные ветви кривой. Область спада P_r , очевидно, соответствует разрушению поляризации, существовавшей до подачи импульса противоположной полярности. Рост же P_r , вероятно, обусловлен формированием остаточной поляризации в новом направлении. Как и в предыдущем случае, времена достижения половины от равновесного значения D (отмечены вертикальными линиями) оказываются даже меньше времени, при котором исходная поляризация обращается в нуль (через точку минимума также проведена вертикальная линия). Исходя из этого авторы статей^{60, 61} сделали заключение о том, что процессы, отвечающие за рост D и P_r , неадекватны. Считается, что повышение D отражает поворот диполей, которые реагируют на высокое поле практически мгновенно. Запоздывание формирования остаточной поляризации связано с тем, что в этом процессе должны участвовать носители, образующие пространственный заряд. Если диполи сегнетоэлектрической β -фазы заняли в поле новое положение, то вследствие конечной подвижности носителей пространственный заряд будет занимать новое равновесное положение спустя некоторое время после поворота диполей, что подтверждается в эксперименте. Действие пространственного заряда проявляется не только в замедленной кинетике установления P_r по сравнению с D , существенна его роль и в эффектах стабилизации остаточной поляризации, за счет которых поляризованные пленки ПВДФ и сополимеров ВДФ сохраняют пьезо- и пьезоэлектрические свойства в течение продолжительного времени.

Таким образом, переключение поляризации в пленках ПВДФ и сополимеров ВДФ с сегнетоэлектрической β -фазой скорее всего проходит в две стадии. На первой (и самой быстрой) должна происходить переориентация доменов в результате поворотов диполей при 60-градусных вращениях цепей (см. рис. 5). Данный вывод подтверждается большим

числом структурных исследований, а также расчетом энергии активации переключения для такой модели.⁶² Согласно этим расчетам активационный барьер не должен превышать нескольких десятков килокалорий на моль, что по порядку величины согласуется с экспериментально полученными значениями. Например, по данным работы⁵⁵ активационный барьер не превышает 10 ккал·моль⁻¹, а согласно данным работы⁶³ — 18 ккал·моль⁻¹. Последнее значение существенно меньше, чем требуется в модели 180-градусных вращений цепи.⁶² Стадия формирования (нуклеации) новых доменов, по-видимому, носит флуктуационный характер.^{56, 64} Для этой стадии надо учитывать возможность присутствия одной цепи как в кристалле, так и в граничащей с ним неупорядоченной фазе. Если релаксационные явления в последней учитываются в процессах зарождения нового домена, то появляется дополнительный вращающий момент для цепей в кристалле, который облегчает рост новых доменов.⁶²

Структурная гетерогенность ПВДФ дает возможность учесть тонкие особенности межфазных границ, например, неупорядоченная фаза имеет более высокую диэлектрическую проницаемость, что может приводить к возникновению деполаризующего поля.^{57, 59, 65} При наличии свободных носителей отмеченная структурная гетерогенность обуславливает вторую стадию результирующего процесса переключения. На этой стадии пространственный заряд за счет движения носителей по неупорядоченным межфазным областям релаксирует в состояние, соответствующее вновь образованным доменам.

IV. Переход Кюри

Сегнетоэлектрические свойства в рассматриваемых полимерных системах должны описываться общими феноменологическими соотношениями. Например, в отсутствие механического напряжения ($X = 0$) зависимость свободной энергии G от поляризации P описывается выражением

$$G = \frac{1}{2}\beta(T - T_0)P^2 + \frac{1}{4}\gamma P^4 + \frac{1}{6}\delta P^6, \quad (16)$$

где T_0 — характерная температура, константы β и δ — положительны, а знак константы γ зависит от типа перехода (для перехода первого рода она отрицательна, а для перехода второго рода — положительна). Первая производная G по поляризации дает уравнение, описывающее электрическое поле

$$E = \beta(T - T_0)P + \gamma P^3 + \delta P^5. \quad (17)$$

Для фазового перехода второго рода $\beta > 0$, $\gamma > 0$, а δ можно считать равным нулю. В этом случае уравнение для диэлектрической восприимчивости χ имеет вид

$$\chi = [\beta(T - T_0) + 3\gamma P_s^2]^{-1}. \quad (18)$$

Продифференцировав это выражение, найдем диэлектрические проницаемости второго (ϵ_2) и третьего (ϵ_3) порядка⁶⁵

$$\epsilon_2 = -3\gamma P_s \chi^3, \quad (19)$$

$$\epsilon_3 = (-\gamma + 18\gamma^2 P_s^2 \chi) \chi^4. \quad (20)$$

В температурном интервале ниже точки Кюри (T_C)

$$P_s^2 = \frac{\beta(T_0 - T)}{\gamma} \quad (21)$$

и

$$\epsilon_3 = 8\gamma \chi^4. \quad (22)$$

Так как $\gamma > 0$, то ϵ_3 положительна, а ϵ_2 отрицательна. В температурном интервале выше точки Кюри $P_s = 0$, следовательно, $\epsilon_2 = 0$. С учетом уравнения (20) имеем

$$\epsilon_3 = -\gamma \chi^4.$$

Таким образом, для фазового перехода второго рода диэлектрическая проницаемость второго порядка ε_2 до точки Кюри всегда отрицательна, а при T_C она обращается в нуль. Диэлектрическая же проницаемость третьего порядка ε_3 в точке Кюри будет менять знак с положительного на отрицательный.

При фазовом переходе первого рода, как отмечалось выше, $\gamma < 0$, $\delta > 0$. В этом случае

$$\chi = [\beta(T - T_0) + 3\gamma P_s^2 + 5\delta P_s^4]^{-1}, \quad (23)$$

$$\varepsilon_2 = -(3\gamma + 10\delta P_s^2)P_s\chi^3, \quad (24)$$

$$\varepsilon_3 = -[\gamma P_s^2(10\delta - 18\chi\gamma^2 - 120\chi\gamma\delta P_s^2 - 200\chi\delta^2 P_s^4)]\chi^4. \quad (25)$$

Точка Кюри определяется температурой, при которой энергии полярной и неполярной фаз становятся идентичными. Это значит (с учетом уравнения (16)), что

$$T_C = T_0 + \frac{3\gamma^2}{16\beta\delta}. \quad (26)$$

При нагреве переход первого рода ($\gamma < 0$) будет наблюдаться выше T_C , а при охлаждении — наоборот, ниже T_C . Таким образом, на практике для установления типа перехода Кюри можно наблюдать за температурными изменениями ε_2 и ε_3 или фиксировать появление (отсутствие) гистерезиса той или иной характеристики в режиме нагрева и охлаждения.

Впервые сильное пьезоэлектричество было обнаружено в пленке текстурированного ПВДФ,¹ поэтому гипотеза о его сегнетоэлектрической природе проверялась именно на этом гомополимере. Для изучения температурных аномалий при предполагаемом переходе сегнетоэлектрик — параэлектрик гомополимер является неудобным объектом. Температурная область перехода Кюри здесь совпадает с областью плавления и потому разделить их экспериментально трудно.

Наличие пьезо- и пирозлектрических свойств у ПВДФ стимулировало поиски способов модификации химической структуры рассматриваемого полимера. Наиболее подходящим способом оказалась сополимеризация ВДФ с ТФЭ и ТрФЭ. Введение даже небольших количеств этих сомономеров способствует при кристаллизации из расплава формированию сразу полярной (сегнетоэлектрической) β -фазы, нехарактерной для гомополимера.²⁸ Указанная химическая модификация ПВДФ сказывается и на параметрах образующейся элементарной ячейки. Тенденцию изменения ряда межплоскостных расстояний в сополимерах ВДФ/ТФЭ при варьировании в них доли последнего сомомера можно проследить по данным табл. 4. Как видно, рост содержания ТФЭ сопровождается увеличением межплоскостного расстояния, отвечающего межмолекулярным рефлексам 200, 110. Следовательно, упаковка ячейки становится менее плотной в направлении, перпендикулярном оси c .

Это обстоятельство, по-видимому, и является основной причиной того, что переход Кюри и температура плавления в этих сополимерах оказываются в различных температурных

Таблица 4. Межплоскостные расстояния (Å) в ориентированных сополимерах ВДФ/ТФЭ с различным соотношением сомономеров.⁶⁶

[ВДФ], мол. %	Рефлексы		
	200, 110	001	201, 111
100	4.28	2.56	2.22
89	4.38	2.55	2.21
79	4.48	2.56	2.23
71	4.61	2.56	2.24
64	4.75 ^a	2.57	2.26
54	4.82 ^a	2.58	2.27

^a Неразрешенный дублет.

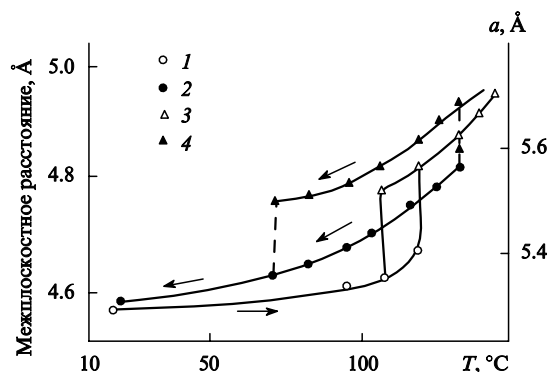


Рис. 15. Температурные зависимости межплоскостных расстояний и постоянной a элементарной ячейки сегнетоэлектрической (1, 2) и параэлектрической (3, 4) фаз сополимера ВДФ/ТФЭ состава 76/24, полученные в режиме нагрева (1, 3) и охлаждения (2, 4).⁶⁶

диапазонах, что позволяет регистрировать переход Кюри в чистом виде, например по данным рентгеновской дифракции.⁶⁶ Влияние температуры на межплоскостные расстояния и размеры ячейки вдоль оси a для сополимера ВДФ/ТФЭ состава 76/24 иллюстрирует рис. 15. Видно, что гистерезисные явления наблюдаются не только для интенсивностей рефлексов, но и для межплоскостных расстояний. Переход в параэлектрическую фазу сопровождается скачкообразным повышением параметра a элементарной ячейки. Область температур, где присутствуют оба рефлекса связывают с присутствием как сегнетоэлектрической, так и параэлектрической фаз. Другая трактовка данного факта, сводится к образованию в этой области некоторой одиночной фазы с симметрией, более низкой, чем гексагональная.^{67, 68}

Изменения рефлексов 200, 110 для сополимеров ВДФ/ТФЭ состава 76/24 и ВДФ/ТФЭ состава 75/25 качественно похожи,⁶⁸ хотя гистерезисные явления для второго сополимера выражены слабее. Учитывая высокую информативность метода ИК-спектроскопии, интересно проследить за изменением конформационного состояния цепей ПВДФ в области перехода Кюри. Такие данные представлены на рис. 16 для сополимера ВДФ/ТФЭ состава 75/25.⁶⁸ Как видно в температурной области рассматриваемого перехода отмечается резкое уменьшение интенсивностей полос 842 и 1325 см^{-1} , ответственных за конформацию плоского зигзага в участках цепей ВДФ сополимера. Одновременно в этой же области температур отмечается увеличение доли участков цепей в спиральной *gauche*-конформации. Существенно, что отмеченное резкое снижение *транс*-изомеров в области перехода Кюри затрагивает не только участки ВДФ в сополимере, но и ТФЭ-последовательности (полоса 620 см^{-1}), определенная доля которых, например для состава 71/29, может находиться в форме диад.⁶⁹

Таким образом, переход сегнетоэлектрик — параэлектрик в сополимерах ВДФ/ТФЭ наряду с изменением параметров решетки сопровождается еще и значительным изменением конформационного состояния цепей со смещением равновесия между *транс*- и *gauche*-изомерами в сторону увеличения последних.

При увеличении доли ТФЭ в сополимере помимо монотонного «разрыхления» кристалла вдоль оси a элементарной ячейки следует ожидать и закономерного снижения точки Кюри. Это подтверждают результаты рентгенографических^{67, 70} и спектроскопических⁶⁸ исследований. Согласно рентгенографическим данным,⁷⁰ повышение доли ТФЭ до 40 мол. % приводит к линейному снижению точки Кюри (рис. 17, а). Зависимость температуры плавления от соотношения мономеров имеет минимум; при доле ВДФ в сополимере ниже 80 мол. % температуры, соответствующие переходу Кюри и плавлению, оказываются разными и эти

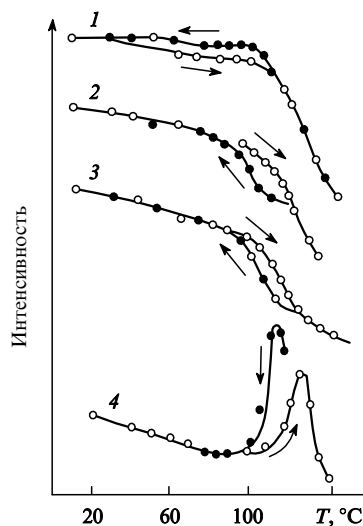


Рис. 16. Температурные зависимости относительного изменения интенсивности полос 620 (1), 842 (2), 1325 (3) и 926 см⁻¹ (4) в ИК-спектрах сегнетоэлектрического сополимера ВДФ/ТФЭ состава 75/25.⁶⁸

1 — группы ТФЭ в *транс*-конформации, 2, 3 — группы ВДФ в *транс*-конформации, 4 — группы ВДФ в *гош*-конформации.

процессы можно наблюдать отдельно. Если считать, что линейность зависимости T_C от содержания ВДФ выше 80 мол.% сохраняется (пунктир на рис. 17,а), то для чистого ПВДФ (в β -фазе) точка Кюри составляет 198°C, что выше температуры плавления (175°C).

Подробнее в этом отношении исследованы сополимеры ВДФ с ТрФЭ, обладающие более высокими пьезоэлектрическими характеристиками. В ряде работ по изучению тепловых свойств таких сополимеров методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) было показано, что помимо традиционного для кристаллизующихся полимеров эндотермического пика плавления при более низких температурах отмечается еще один переход, который связывают с переходом Кюри (табл. 5).^{67, 71–73} С ростом доли ТрФЭ в сополимере точка Кюри смещается к более низким температурам. Энтальпия указанного перехода в цикле нагрева всегда выше, чем в цикле охлаждения. При содержании ВДФ выше 70 мол.% точка Кюри имеет явно выраженный гистерезис, что указывает на фазовый переход первого рода. Однако для сополимера с 52.8 мол.% ВДФ температурный гистерезис практически не выявлен, а это скорее всего свидетельствует о возможности фазового перехода второго рода. Для него значения энтальпии существенно ниже.

Структурные исследования сополимеров ВДФ/ТрФЭ показали,⁶⁷ что в области перехода Кюри в них, как и в сополимерах ВДФ/ТФЭ (см. рис. 15), отмечается изменение

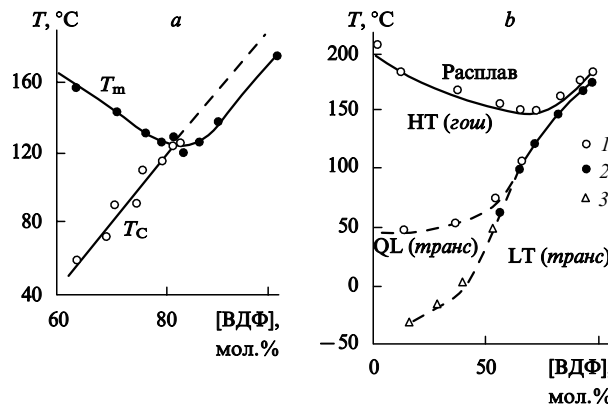


Рис. 17. Зависимости температуры плавления и точки Кюри от содержания ВДФ в сополимерах ВДФ/ТФЭ 70 (а) и фазовая диаграмма ВДФ/ТрФЭ (b).⁶⁷

НТ — параэлектрическая фаза, LT и QL — сегнетоэлектрические фазы; 1–3 — границы между разными фазами.

параметров решетки, обусловленное перестроением полярной ячейки в неполярную. Однако переход протекает не столь однозначно, как предполагалось вначале. Детальный анализ формы линии межмолекулярного рефлекса в области перехода Кюри показал принципиальную возможность существования двух типов сегнетоэлектрических фаз — QL и LT.^{28, 67} Такой вывод содержится в ряде других работ. Например, авторы статьи⁷⁴ объяснили два эндотермических пика тепловыделения на кривых ДСК ниже области плавления наличием двух типов решеток сегнетоэлектрической фазы, различающихся дефектностью. Эти пики коррелируют с двумя максимумами на кривых термодеполаризации для сополимеров ВДФ/ТрФЭ составов 75/25 и 70/30. Эксперименты по наблюдению диэлектрического гистерезиса в рассматриваемых сополимерах показали два пика тока переполаризации, с характеристиками, зависящими от термической предыстории³⁴ и условий поляризации образцов.⁷⁵

Появление диэлектрических аномалий указывает на переход сегнетоэлектрик–параэлектрик. Поэтому, если существуют два типа сегнетоэлектрических фаз с различной степенью кристаллографического порядка, то на температурных зависимостях реальной (ϵ') и мнимой (ϵ'') компонент комплексной диэлектрической проницаемости должны присутствовать и два максимума. Для сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 65/35 это действительно имеет место (рис. 18). На фазовой диаграмме сополимеров ВДФ/ТрФЭ две отмеченные сегнетоэлектрические фазы присутствуют (см. рис. 17,б, фазы QL и LT). Согласно диаграмме, более дефектная сегнетоэлектрическая фаза QL образуется только в сополимерах с низкой долей ВДФ, в сополимерах, обогащенных ВДФ, сегнетоэлектрический переход происходит по схеме LT → НТ. Согласившись с качественным характером этой диаграммы, авторы статьи⁷⁶ привели данные, уточняющие

Таблица 5. Температуры и энтальпии перехода Кюри, плавления, кристаллизации для сополимеров ВДФ/ТрФЭ с различным соотношением компонентов.⁷³

[ВДФ], мол.%	Нагрев				Охлаждение			
	T_C , °C	ΔH_C , Дж·г ⁻¹	T_m , °C	ΔH_m , Дж·г ⁻¹	T_C , °C	ΔH_C , Дж·г ⁻¹	T_{cr} , °C	ΔH_{cr} , Дж·г ⁻¹
0	—	—	190	19	—	—	173	20
52.8	60	5.9	125	29	62	3.0	142	27
64.6	70	14	150	28	64	11	137	25
73	116	20	145	24	75	13	133	23
75	120	24	143	24	77	13	132	24
78	129	29	149	23	85	18	133	24
100 (ПВДФ)	—	—	153	41	—	—	139	32

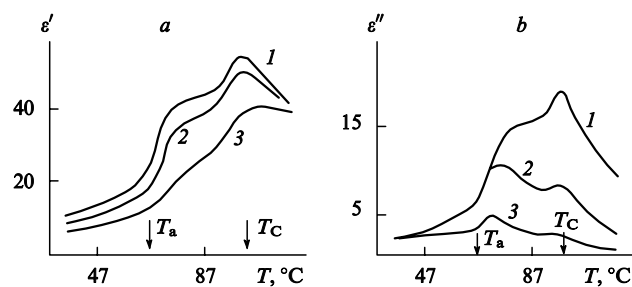


Рис. 18. Температурные зависимости реальной (a) и мнимой (b) частей комплексной диэлектрической проницаемости, полученные при нагреве сополимеров ВДФ/ТрФЭ состава 65/35.⁷⁶ Частота, МГц: 1 — 0.5, 2 — 2.5, 3 — 10.

ее. На рис. 19 представлены дифракционные кривые в области основного межмолекулярного рефлекса для сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 65/35. В этом составе при комнатной температуре (ниже точки Кюри) должна присутствовать только сегнетоэлектрическая фаза типа LT (см. рис. 17, b). Однако две компоненты рефлекса (см. рис. 19, a, b) указывают на присутствие обеих фаз — QL и LT. Кроме того, при повышении температуры должен происходить переход по типу LT → HT, а затем переход HT → расплав. Но параэлектрическая фаза HT начинает появляться в присутствии как QL-, так и LT-фазы (рис. 20). В области некоторой температуры T_a начинается снижение доли сегнетоэлектрических фаз QL и LT и изменение характера температурных зависимостей соответствующих им межплоскостных расстояний. В этой же области отмечается появление параэлектрической фазы HT, которая в интервале T_a и T_c существует совместно с сегнетоэлектрическими фазами.

Фаза QL характеризуется большими межплоскостными расстояниями, чем LT. Согласно данным работы⁶⁷, менее плотная упаковка фазы QL может быть описана двумя моделями структуры (рис. 21). В первой модели предполагается формирование кристаллов, в которых цепи с конформацией плоского зигзага по плоскостям (130) изгибаются относительно оси c на угол 18° (рис. 21, a). Такого рода изгибы могут возникать и в кристаллах фазы LT, но в этом случае угол составляет $\sim 3^\circ$. Согласно другой модели реализуется возможность существования 60-градусных доменов (рис. 21, b). Отмеченные дефекты не создают возможность для более плотной упаковки, как это имеет место в LT-фазе. Например, параметры элементарной ячейки моноклинного типа в LT-фазе следующие: $a = 9.12 \text{ \AA}$, $b = 5.25 \text{ \AA}$, c (ось цепи) $= 2.55 \text{ \AA}$, $\beta = 93^\circ$. При той же симметрии решетки QL-фаза характеризуется присутствием определенной доли ($\sim 30\%$) кристаллов с отмеченными выше дефектами. Кристаллы имеют следующие параметры: $a = 9.16 \text{ \AA}$, $b = 5.43 \text{ \AA}$,

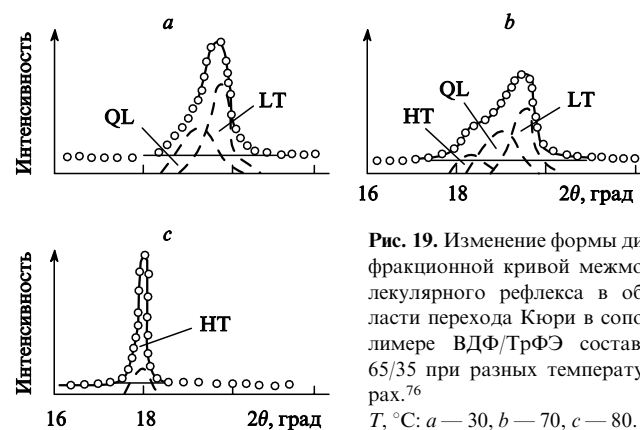


Рис. 19. Изменение формы дифракционной кривой межмолекулярного рефлекса в области перехода Кюри в сополимере ВДФ/ТрФЭ состава 65/35 при разных температурах.⁷⁶ $T, ^\circ\text{C}$: a — 30, b — 70, c — 80.

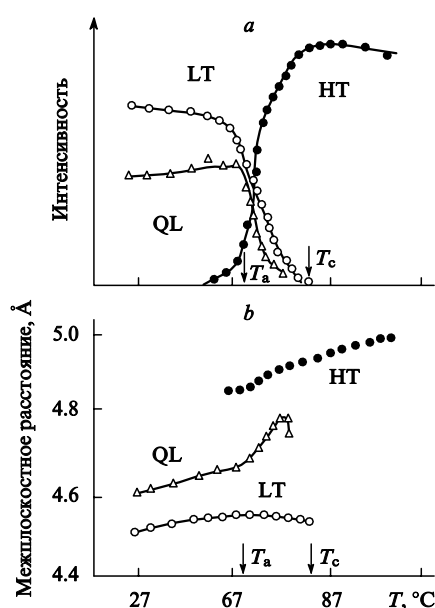


Рис. 20. Температурные зависимости интенсивности рефлексов (a) и межплоскостных расстояний (b) для параэлектрической и сегнетоэлектрической фаз в области перехода Кюри для сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 65/35.⁷⁶

c (ось цепи) $= 2.53 \text{ \AA}$, $\beta = 93^\circ$. Как видно, появление в решетке искажений при переходе от LT- к QL-фазе сопровождается заметным снижением плотности упаковки в полярном (ось b) направлении.

При подходе к точке Кюри (в цикле повышения температуры) в цепях рассматриваемых сополимеров так же, как и в сополимере ВДФ/ТрФЭ (см. рис. 16), начинаются конформационные изменения. Для ВДФ/ТрФЭ состава 72/28 это иллюстрирует рис. 22. Видно, что вблизи T_c начинается резкое снижение интенсивности полосы 1290 см^{-1} , отвечающей за длинные последовательности цепей ВДФ в конформации плоского зигзага (*trans*).²⁸ Наоборот, интенсивность полосы 612 см^{-1} , отвечающей за конформацию TGTG- (*gauche*),²⁸ начинает значительно повышаться. Видимо, это обусловлено тем, что при приближении к точке Кюри в участках цепи ВДФ с конформацией плоского зигзага начинают появляться связи с «дефектными» конформациями TG, T₃G, TG- и T₃G-. Данное обстоятельство и может быть причиной снижения интенсивностей рефлексов фаз LT и QL и

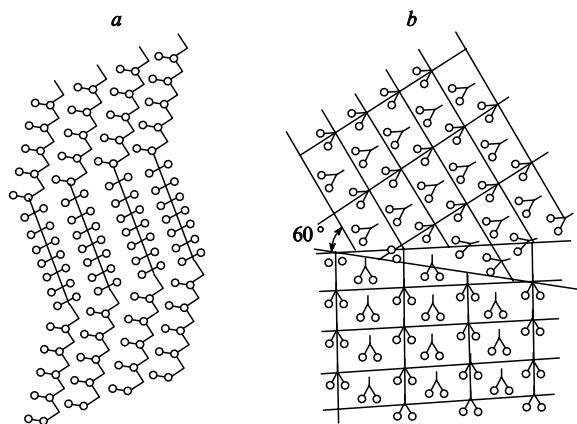


Рис. 21. Схематическое изображение разупорядоченной структуры QL-фазы в модели изгибов цепей с конформацией плоского зигзага (a) и в модели 60-градусных доменов (b).⁶⁷

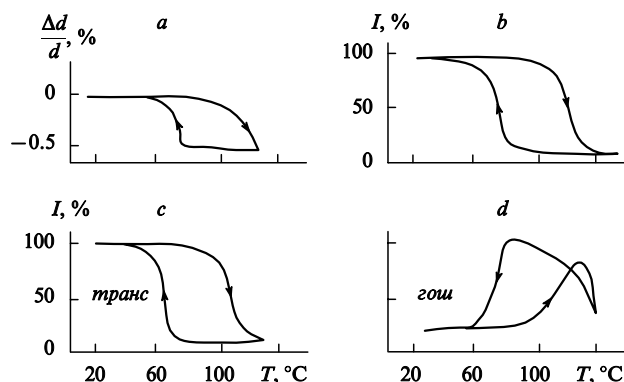


Рис. 22. Температурные зависимости относительного изменения межплоскостного расстояния (a), интенсивности рефлекса 001 (b), интенсивности полос 1290 (c) и 612 cm^{-1} (d) в ИК-спектрах сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 72/28.⁸⁶

роста интенсивности параэлектрической НТ-фазы (см. рис. 20, a). Этим же можно объяснить изменение межплоскостного расстояния и снижение интенсивности рефлекса 001 β -фазы (см. рис. 22, a, b). Сильновыраженный гистерезис приведенных характеристик свидетельствует о том, что переход Кюри в данном сополимере имеет характер фазового перехода первого рода.

Учитывая появление в цепях ПВДФ конформаций, соответствующих α - и γ -модификациям,²⁸ не следует ожидать плотной упаковки цепей в параэлектрической фазе НТ. Действительно, параметры ее элементарной ячейки следующие: $a = 9.75 \text{ \AA}$, $b = 5.63 \text{ \AA}$, c (ось цепи) = $4.60 \text{ \AA}$ и $a/b = \sqrt{3}$. Относительно структуры параэлектрической фазы остается ряд нерешенных вопросов, так как расчет статистической упаковки цепей не дает соответствия с экспериментом.⁶⁷ Авторы связывают это с интенсивными тепловыми движениями в НТ-фазе, регистрируемыми диэлектрическими измерениями^{77, 78} и методом ЯМР.^{79, 80}

Отметим, что наличие фаз QL и LT может быть причиной появления «аномальных» картин двойного гистерезиса в сополимерах ВДФ/ТрФЭ с повышенным содержанием второго сомономеров.^{75, 81, 82}

При идентификации типа перехода Кюри в сополимерах ВДФ обычно смотрят на наличие или отсутствие гистерезиса на температурной зависимости того или иного параметра, чувствительного к фазовому превращению. Такие параметры находят при исследовании тепловых, электрических, структурных и спектроскопических свойств объектов. Реже для этой цели используют метод ЯМР, измерение гиперзвука⁸³ и микротвердости кристалла.⁸⁴ Анализ температурных зависимостей структурных и спектроскопических характеристик как ВДФ/ТФЭ, так и ВДФ/ТрФЭ при содержании ВДФ более 65 мол.% показывает, что для циклов нагрев–охлаждение всегда наблюдается температурный гистерезис (см. рис. 15, 16, 22). Однако, например, для сополимера ВДФ/ТрФЭ составов 60/40 и 52/48 этот гистерезис становится слабо выраженным.⁸⁵ Такое поведение характерно для фазового перехода второго рода.

Для независимого подтверждения данного вывода в работе⁶⁵ был использован более корректный метод, основанный на измерении нелинейных диэлектрических свойств, в частности диэлектрической проницаемости второго (ϵ_2) и третьего (ϵ_3) порядков. Эти характеристики при фазовых переходах первого и второго рода ведут себя по-разному. На рис. 23 представлены температурные зависимости ϵ_2 и ϵ_3 для сополимеров ВДФ/ТрФЭ составов 52/48 и 73/27. Видно, что изменение этих характеристик для рассматриваемых сополимеров различно. Так, если для сополимера состава 73/27 ϵ_2 и ϵ_3 во всей области температур вплоть до точки

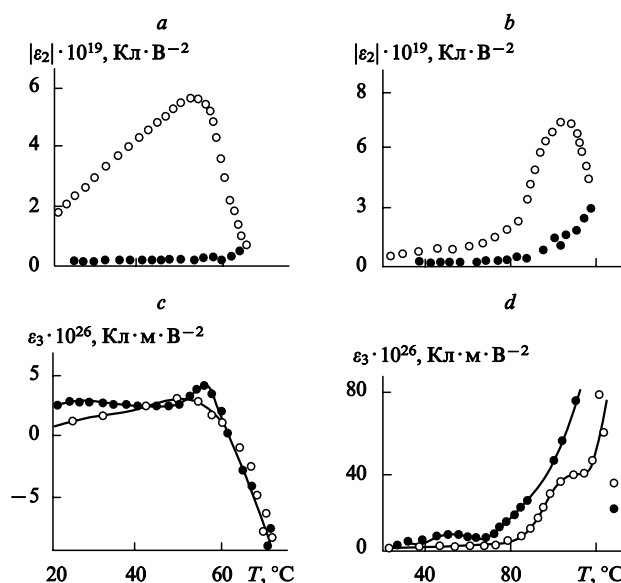


Рис. 23. Температурные зависимости диэлектрических проницаемостей второго и третьего порядков в сополимере ВДФ/ТрФЭ состава 52/48 (a, c), 73/27 (b, d), полученные в режиме нагрева (1) и охлаждения (2).⁶⁵

Кюри остаются конечными и положительными, то для сополимера состава 52/48 в точке Кюри ϵ_2 падает до нуля, а ϵ_3 меняет знак на противоположный. В соответствии с соотношениями (20) и (25) для сополимера 52/48 (см. рис. 23, a, c) четко выполняется критерий фазового перехода второго рода. Соответственно для состава 73/27 (а также 65/35, который не отражен на рисунке), наоборот, подтверждается критерий фазового перехода первого рода. Таким образом, гипотеза об изменении характера фазового перехода в сополимерах ВДФ/ТрФЭ состава 52/48 (или близкого к нему) подтверждается не только особенностями температурного гистерезиса.

Сополимеры ВДФ/ТрФЭ удобны как модельные соединения для прогнозирования поведения фазовой границы LT–НТ. Если сополимер считать идеально статистическим, т.е. с отсутствием флуктуаций состава, то T_C должна быть пропорциональна концентрации сегнетоэлектрических групп ВДФ.⁸⁸ Экспериментально, однако, это не подтверждается (см. рис. 17, b). Такое несоответствие может быть обусловлено следующими причинами. Во-первых, не исключено проявление сегнетоэлектрических свойств в блоках из цепей ТрФЭ.^{81, 87} Во-вторых, реальные сополимеры нельзя считать идеально статистическими. Действительно, в сополимерах ВДФ/ТрФЭ (равно как и в ПВДФ) имеется определенное число дефектов присоединения по типу «голова к голове».^{28, 69} Кроме того, например, для сополимеров ВДФ/ТФЭ уже при содержании ТФЭ 29 мол.% около 5% звеньев ТФЭ находится в виде диад.⁶⁹

Обе причины, с одной стороны, могут обусловить нелинейный ход фазовой границы LT–НТ (см. рис. 17, b), а с другой — объяснить появление двух модификаций сегнетоэлектрической фазы — LT и QL. Автор работы⁸⁷ с позиций статистической теории попытался ответить на вопрос — почему точка Кюри в сополимерах ВДФ/ТрФЭ при содержаниях ВДФ больше 60 мол.% соответствует переходу первого рода, а при меньших концентрациях — переходу второго рода. Для этой цели он проанализировал диэлектрические аномалии в области перехода, характеризующегося обратным диэлектрическим поглощением $\Delta\epsilon$. Конечные (не нулевые) значения $1/\Delta\epsilon$ в точке Кюри не согласуются с классическими представлениями (см., например, соотношение (18)). Очевидно, это обусловлено спецификой кристалли-

зующихся полимерных систем, а именно наличием в них определенной доли неупорядоченных областей, которые учитываются константой при теоретическом описании температурной зависимости $1/\Delta\epsilon$ в области перехода Кюри.⁷⁷ Структурная гетерогенность сополимеров ВДФ/ТрФЭ, а также возможность появления в их цепях флуктуаций состава являются причиной того, что область диэлектрической аномалии занимает достаточно широкий температурный интервал, при этом переход Кюри следует отнести к диффузным фазовым переходам.⁸⁷ Подтверждает это и тот факт, что точки Кюри, найденные методами ДСК и ЯМР, оказываются ниже, чем установленные по данным диэлектрических измерений.^{89–91}

Для предсказания типа фазового перехода в точке Кюри были использованы данные по температурным зависимостям поглощения двух полос (850 и 610 см^{-1}) в параэлектрической фазе рассматриваемых сополимеров. Первая из них отвечает за связи в *транс*-конформации, а вторая — за связи в *гаус*-конформации.²⁸ Отношение D_{850}/D_{610} рассматривалось как эквивалент соотношения населенностей в этих состояниях. Показано, что D_{850}/D_{610} для параэлектрической фазы при росте температуры повышается для сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 72/28, и снижается для состава 52/48.⁹² Если обозначить энергии *транс*- и *гаус*-изомеров соответственно U_t и U_g , то для ВДФ/ТрФЭ состава 72/28

$$J = U_t - U_g < 0,$$

а для для состава 52/48

$$J = U_t - U_g > 0.$$

Другими словами, в первом сополимере более стабильными оказываются *гаус*-изомеры, а во втором — *транс*-изомеры.

Основываясь на этих экспериментальных фактах, автор статьи⁸⁷ развил статистическую теорию сегнетоэлектрических переходов в рассматриваемых сополимерах для двух моделей парных взаимодействий в линейной решетке, образованной связями в *транс*- и *гаус*-конформациях, с привлечением комбинаторных формул.⁹³ Расчетные зависимости редуцированной спонтанной поляризации в функции приведенной температуры в области сегнетоэлектрического перехода представлены на рис. 24. В обеих моделях фазовый переход первого рода появляется только в случае $J < 0$, так как только при этом возникают метастабильные состояния при температурах $T > T_0$ (T_0 — характерная температура). Если же $J > 0$, то реализуется фазовый переход второго рода, при котором гистерезис не проявляется. Последний вариант ($J > 0$) имеет место в случае сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 52/48, для которого практически нет температурного гистерезиса в области перехода.⁹²

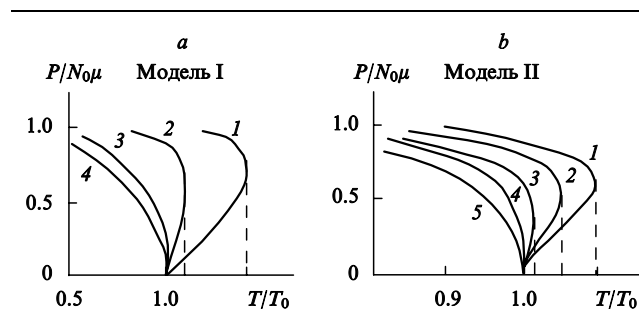


Рис. 24. Температурные зависимости приведенной спонтанной поляризации в области перехода Кюри для двух моделей, характеризующихся параметром $B = J/kT_0$.⁸⁷ B : -2.0 (1), -1.0 (2), 0 (3), 2.0 (4) (a); -0.3 (1), -0.2 (2), 0 (3), 0.5 (4), 2.0 (5) (b). N_0 — концентрация диполей, μ — дипольный момент группы CF_2 .

Таким образом, развитая в работе⁸⁷ теория дает результаты, качественно совпадающие с опытными данными. Если для сополимера состава 72/28 $J < 0$,⁹² то $P \neq 0$ может быть и при $T > T_C$ (см. рис. 24), т.е. возникают предпосылки для температурного гистерезиса, что соответствует данным табл. 5. Для сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 65/35 также наблюдается гистерезис, но ситуация здесь оказывается сложнее. Для этого сополимера $J \approx 0$ (см.⁹²) и возможность температурного гистерезиса появляется только в случае модели II (рис. 24, b), которая исходит из более сложной, чем для модели I, комбинаторики связей в линейной решетке. Остается вопрос о соответствии расчетного характера фазового перехода в сополимере ВДФ/ТрФЭ состава 52/48 с наблюдаемым в эксперименте. В расчете⁸⁷ исходили из независимости свободной энергии от параметров решетки. На практике это может реализоваться только при измерениях в «зажатом» состоянии. Большинство экспериментов проводится в свободных условиях, когда решетка образца должна деформироваться под действием поляризации. Таким образом, электрострикционный эффект может сказываться на свободной энергии, при этом, как следствие, фазовый переход второго рода должен трансформироваться в переход первого рода.⁹⁴

Сополимер ВДФ/ТрФЭ состава 52/48 обладает низкой точкой Кюри, поэтому на нем можно проследить влияние внешнего статического поля на положение точки Кюри. Это было сделано, например, в работе⁹⁵. Переход Кюри регистрировали по температурным зависимостям пьезокоэффициента p_y по точке, в которой $p_y = 0$. В качестве примера на рис. 25 приведены экспериментальные температурные зависимости пьезоэлектрической константы рассматриваемого сополимера при наложении полей различных полярностей. Если внешнее поле совпадает с направлением остаточной поляризации, оно сдвигает точку Кюри к более высоким температурам. Если поле обратного знака, то точка Кюри смещается к более низким температурам. Отмеченное смещение имеет линейный характер с углом наклона

$$\frac{dT_C}{dE} = \Delta P \frac{T_C}{L}. \quad (27)$$

Здесь ΔP — изменение поляризации в области перехода Кюри, L — скрытая теплота. Повышая амплитуду отрицательного смещающего поля, можно существенно снизить точку Кюри, а в данном сополимере можно приблизить ее к комнатной температуре. Если повысить температуру в какой-либо области (например, с помощью лазера), то направление спонтанной поляризации в этой области будет меняться на противоположное за счет смещающего поля. Таким образом можно осуществить оптическую запись

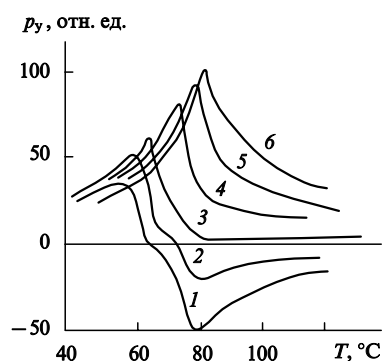


Рис. 25. Температурные зависимости пьезоэлектрической константы в сополимере ВДФ/ТрФЭ состава 52/48 при наложении электрических полей различной напряженности.⁹⁵ E , $\text{МВ} \cdot \text{м}^{-1}$: -10 (1), -5 (2), 0 (3), 5 (4), 10 (5), 15 (6).

информации с помощью сегнетоэлектрических полимерных пленок, что и продемонстрировано в работе ⁹⁵.

При записи важно обеспечить эффективный перенос теплового импульса к сегнетоэлектрической матрице. Очевидно, что этого можно достичь за счет введения в пленки молекул красителей с полосой поглощения в области лазерного излучения. В этой связи представляются важными исследования поведения красителей, проведенные авторами работ ^{96–98}. В частности, обнаружилось, что допирование сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 70/30 мероцианинами позволяет наблюдать фотоэлектрическую чувствительность в видимой и УФ-областях спектра. Анализ спектров флуоресценции ⁹⁸ и поглощения ⁹⁶ показал интенсивное взаимодействие молекул родамина 6Ж с сегнетоэлектрической фазой сополимера. Появление температурного гистерезиса в области перехода Кюри свидетельствует о том, что он носит характер фазового перехода первого рода. Установлен так называемый структуро-хромный эффект, когда в зависимости от того, находится кристаллическая фаза в сегнетоэлектрическом или параэлектрическом состоянии, меняются спектральные характеристики молекул красителя. Так, для мероцианинов выше точки Кюри наблюдается заметное смещение основной полосы в синюю область и снижение ее интенсивности.^{96, 97} Оптическая запись в допированных сополимерах была реализована с помощью красителя спиропирана, который обнаруживает фотохромный эффект. Выявлена возможность наблюдения на таких системах и фоторефрактивного эффекта.⁹⁷

V. Механизм появления сегнетоэлектричества по результатам исследований методом ЯМР

Некоторое уточнение природы сегнетоэлектричества в рассматриваемых полимерах можно получить по характеристикам их молекулярной динамики. Для этой цели иногда используют метод квазиупругого нейтронного рассеяния,⁹⁹ но чаще предпочитают различные модификации ЯМР. Объектами исследования методом ЯМР служили сополимеры ВДФ/ТрФЭ с различным соотношением компонентов. Например, в работе ¹⁰⁰ изучался сополимер состава 70/30. Авторы попытались ответить на ряд фундаментальных вопросов. В частности, их интересовало, возникает ли специфическая подвижность при переходе из низкотемпературной сегнетоэлектрической в высокотемпературную параэлектрическую фазу. Если такие движения существуют, то приводят ли они к более высокой симметрии в разупорядоченной фазе. Интерес представляет и точечная группа симметрии в этой фазе, которая может меняться от $6/mmm$ (центросимметричная ячейка) до $6/2m$ (нецентросимметричная решетка).

Сигнал свободной индукции при температурах выше 80°C может быть представлен в виде суперпозиции двух компонент.¹⁰¹ Одна из них (с короткими временами t) относится к ядрам ^{19}F в кристалле и описывается функцией Гаусса ¹⁰⁰

$$\Delta M(t) = \Delta M(0) \exp\left(-\frac{M_{2c} t^2}{2}\right), \quad (28)$$

где M_{2c} — второй момент линии для кристаллической фазы.

Вторая компонента связывается с аморфной фазой: при $T > 80^\circ\text{C}$ эта компонента описывается лорентцевой зависимостью, типичной для вязких жидкостей. По температурной зависимости сигнала свободной индукции из данных ЯМР можно оценить изменение динамической степени кристалличности (в дополнение к статической, оцениваемой, например, по данным рентгеновского метода). На рис. 26 представлены температурные зависимости динамической степени кристалличности, скорости поперечной релаксации, а также кривые ДСК для сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 70/30. В области перехода Кюри наблюдаются заметные изменения динамической степени кристалличности и гисте-

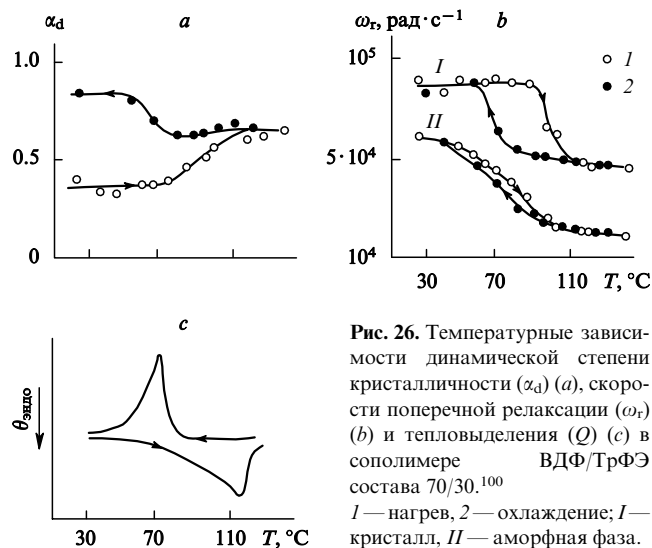


Рис. 26. Температурные зависимости динамической степени кристалличности (α_d) (а), скорости поперечной релаксации (ω_r) (б) и тепловыделения (Q) (с) в сополимере ВДФ/ТрФЭ состава 70/30.¹⁰⁰ I — нагрев, 2 — охлаждение; I — кристалл, II — аморфная фаза.

резис в режимах нагрева и охлаждения. Температурные зависимости скорости поперечной релаксации для кристалла в области перехода также существенно меняются и имеют явно выраженный гистерезис. Динамика цепей в аморфной фазе оказывается чувствительной к фазовому переходу, так как соответствующая линия в этой области меняется не монотонно, хотя гистерезис здесь практически не выявлен.

Таким образом, переход Кюри в данном сополимере имеет динамическую природу и по своему характеру может быть уподоблен пластическим фазовым переходам, наблюдаемым в некоторых низкомолекулярных кристаллах.¹⁰⁰

Используя различные частоты модуляции (9.14 и 20 МГц) авторы разделили вклады от аморфной и кристаллической фаз во времена спин-решеточной (T_1) релаксации. Вклад аморфной фазы (T_{1a}) в области перехода изменяется практически монотонно без гистерезиса, а вклад кристаллической фазы (T_{1c}) в этой области проходит через минимум с характерным гистерезисом в циклах нагрев–охлаждение. Ниже точки Кюри абсолютные значения T_{1a} и T_{1c} различаются более чем на порядок, в то время как выше точки Кюри — всего в 2 раза. Значит, в параэлектрической фазе динамика характеризуется примерно теми же параметрами, что и в неупорядоченной фазе. Цепи, образующие параэлектрическую фазу, могут иметь несколько возможных равновесных положений, что должно приводить к ее более высокой симметрии по сравнению с сегнетоэлектрической фазой.¹⁰²

О характере переходов Кюри в сополимерах ВДФ/ТрФЭ разного состава, в том числе и по данным ЯМР, можно судить по данным табл. 6. Видно, что температуры перехода Кюри, найденные различными методами, несколько различаются, однако в ряде случаев отмечается тенденция к

Таблица 6. Значения T_c (°C), найденные различными методами, для сополимеров ВДФ/ТрФЭ разного состава при нагреве (I) и охлаждении (II).^{104, 106}

Состав	ЯМР ^a		ЯМР ^b		ДСК		ДМ ^c	
	I	II	I	II	I	II	I	II
52/48	63	63	65	65	60	62	79	73
65/35	89	70	90	75	70	64	103	69
72/28	116	75	115	79	114	75	134	84

^a По изменению ширины линии; ^b по изменению T_1 ; ^c диэлектрический метод (измерение $\Delta\epsilon^{-1}$).

проявлению гистерезиса для режимов нагрева и охлаждения. Еще раз подтверждено, что в сополимерах 52/48 имеет место фазовый переход второго рода, который становится переходом первого рода при более высоком содержании ВДФ.

Авторы статьи¹⁰³, используя модель Изинга,^{104, 105} рассчитали некоторые параметры флуктуационного перехода, в частности эффективное расстояние (d) между флуктуирующими упорядоченными единицами, связанными короткодействующими силами, и корреляционную длину флуктуационной области поляризации (ξ). Оказалось, что в сополимерах составов 52/48 и 65/35 значения d и ξ несколько выше, чем в сополимерах других составов. Видимо, превращение сегнетоэлектрик–параэлектрик в этих сополимерах лучше описывается фазовым переходом второго рода.

Позже те же авторы изучали молекулярную динамику в области перехода Кюри, используя другую модификацию метода ЯМР — анализ формы линии поглощения.^{106–109} В качестве образцов брали текстурированные пленки рассматриваемых сополимеров; меняли угол между внешним полем и направлением вытяжки. При комнатной температуре линия поглощения содержит три компонента, которые трактуется с позиций неэквивалентности локальных полей для ядер фтора, находящихся в объеме сегнетоэлектрической фазы, на ее границах и в аморфных областях. Для сополимера состава 52/48 линия поглощения при 30°C содержит только две компоненты.^{106, 109} Температуры перехода в параэлектрическую фазу, найденные по сужению наиболее широкой компоненты сигнала для разных сополимеров, приведены в табл. 6. Эти температуры очень близки к температурам спин-решеточной релаксации (T_1) и их изменение укладывается в общую закономерность проявления гистерезиса в сополимерах. Действительно, в сополимере состава 52/48 гистерезиса нет, а при более высоких содержаниях ВДФ он проявляется.

Авторы работы¹¹⁰ использовали метод ЯМР ^1H и ^{19}F для анализа молекулярной динамики сополимеров ВДФ/ТрФЭ с 10–70 мол.% ВДФ. Для состава 70/30 сигнал свободной индукции в области температур 15–60°C на ядрах ^1H имел три компонента. Самую узкую и промежуточную компоненты связывали с движением соответственно в обычной и «напряженной» аморфной фазе. В области температур 60°C < T < T_C происходит усиление интенсивности промежуточной компоненты, которое приписывается переходу сегнетоэлектрик–параэлектрик. Расчет второго момента ΔH_2^2 для промежуточной и широкой компонент сигнала, которые связывают соответственно с параэлектрической и сегнетоэлектрической фазами, показывает, что последние сосуществуют в широком температурном интервале — от 60 до 120°C. Данные по второму моменту для кристаллов параэлектрической фазы сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 70/30 свидетельствуют о возможности заметного динамического беспорядка в ней. Действительно, расчетное значение ΔH_2^2 для жесткой решетки параэлектрической фазы в соответствии с результатами рентгеновской дифракции должно составлять 11.6 Гс², а экспериментальное значение — всего 2.5 Гс². Изменением типа упаковки в кристалле и конформаций цепи при переходе Кюри нельзя объяснить столь существенную разницу. Очевидно, в параэлектрической фазе следует ожидать интенсивного молекулярного движения, тип которого пока не установлен. В частности, если предположить, что цепи в параэлектрической фазе совершают вращательные движения вокруг осей макромолекул, то расчетное значение ΔH_2^2 снижается до 3.5 Гс² (см.¹¹⁰).

Разность динамической степени кристалличности, полученную в экспериментах на ядрах ^1H и ^{19}F при содержаниях ВДФ 70 мол.% и ниже, связывают с различием композиционного состава в областях с медленной и быстрой динамикой. Различие может быть следствием процессов сегрегации фаз, обогащенных группами ВДФ и ТрФЭ; оно не противоречит выводу о существовании двух кристаллических модификаций в таких сополимерах,¹¹¹ равно как и выводу о наличии в них

фаз LT и QL. Если сегрегация имеет место, то она будет отражаться и на характеристиках неупорядоченной фазы. Действительно, так как температуры стеклования ПВДФ и политрифторэтилена (ПТрФЭ) существенно различаются (–40 и +40°C соответственно), то области, обогащенные ВДФ и ТрФЭ, также должны характеризоваться различными температурами стеклования. Это и может обусловить особенности динамического механического поведения вблизи 40°C таких сополимеров,^{71, 112} а также данных ультразвуковых исследований¹¹³ и исследований методом ЯМР.¹¹⁴

Достаточно необычный вывод сделан¹¹⁴ при изучении сополимеров с различной термической предысторией. В частности, исследовали образцы, полученные закалкой и изотермической кристаллизацией, причем в последних совершенство кристаллов и их объемная доля были выше. Оказалось, что точка Кюри в образцах, полученных закалкой, выше, чем в изотермически кристаллизованных. Похожие результаты показал и метод ДСК.¹¹⁵ Второй момент линии поглощения ΔH_2^2 выше точки Кюри практически не меняется.¹¹⁴ Аналогично ведет себя и межплоскостное расстояние, а интенсивность полос поглощения, характерных для конформации плоского зигзага, меняется и при $T > T_C$.^{116, 117} Это означает, что конформационные изменения в области перехода Кюри «запаздывают» по сравнению с изменениями типа решетки.

В отличие от ΔH_2^2 время корреляции τ_c определяется движением доменных границ и потому его температурная зависимость в области T_C должна иметь симметричную форму. Действительно, эксперименты показали слабую асимметрию этой зависимости.¹¹⁴ В работе¹¹⁸ асимметрию связали с переходом порядок – беспорядок.

Сопоставление температурных аномалий времен спин-решеточной релаксации в обычной и во вращающейся системе координат в области перехода Кюри¹¹⁴ показывает, что они ближе всего к характеру диэлектрических аномалий, рассмотренных, например, в статье¹¹⁹. При сравнении времен спин-решеточной релаксации в образцах сополимеров, полученных закалкой и изотермической кристаллизацией выше точки Кюри, отмечено, что в первом случае образцы совершеннее. Это противоречит известным закономерностям для кристаллизующихся полимеров. Противоречие может быть объяснено именно наличием в рассматриваемых сополимерах двух кристаллических фаз — сегнето- и параэлектрической, различающихся как параметрами решетки, так и конформациями цепей. Кристаллизация при $T > T_C$ должна сопровождаться повышением содержания в кристаллах цепей со спиральными конформациями, которые после охлаждения образца до комнатной температуры (т.е. ниже T_C) будут восприниматься как конформационные дефекты. Это и может быть причиной более низкой температуры Кюри для этих образцов. Такая гипотеза подтверждается и данными ЯМР, полученными для образцов сополимеров ВДФ/ТрФЭ состава 70/30, отожженных выше точки Кюри.¹²⁰ Обнаружена локальная подвижность внутри сегнетоэлектрических кристаллов, которую можно связать с существованием упомянутых конформационных дефектов. Эти дефекты являются «слабыми местами» в сегнетоэлектрической фазе (с цепями в конформации плоского зигзага), но они могут играть важную роль в инициировании перехода Кюри, в частности, смещать его к более низким температурам, что и отмечено в работе¹¹⁴.

Динамика цепей в неупорядоченной фазе также влияет на переход Кюри. Согласно результатам работы¹²⁰ в этой фазе обнаружены высокочастотные моды подвижности, сходные с таковыми в параэлектрической фазе. Параметры этих мод также могут сказаться на характеристиках сегнетоэлектрического перехода, так как в кристаллизующихся полимерах отсутствуют четкие фазовые границы.

На границах с кристаллом находятся области с проходными напряженными цепями (ПНЦ), в которых одни и те же

цепи могут входить составными частями и в неупорядоченную (в строгом кристаллографическом смысле) фазу и в соседствующий с ней кристалл. Так как соседние мономерные единицы цепи связаны ковалентными связями, то высокочастотные моды движения в неупорядоченной фазе через участки ПНЦ должны при определенных амплитудах вызывать появление в сегнетоэлектрической фазе конформационных дефектов. Данная стадия, очевидно, предшествует переходу Кюри. Это подтверждает корреляция в характере изменения межплоскостного расстояния в решетке сегнетоэлектрической фазы и интенсивности полосы поглощения, отвечающей за конформацию плоского зигзага. Изменение плотности упаковки цепей в кристалле, — по-видимому, основная причина возникновения высокочастотной моды движения, так как в аморфной фазе ниже точки Кюри и в параэлектрическом кристалле отмечены¹²⁰ высокочастотные движения одной природы.

Определенная детализация характера динамики цепей в параэлектрической фазе была получена в результате варьирования частоты поля для резонанса на ядрах ^1H и ^{19}F и анализа данных по анизотропии второго момента в случае текстурированных образцов.¹²¹ При этом авторы признают, что предложенное ими ранее (см.¹¹⁰) вращение цепи как целого в конформации TGTC — представляется маловероятным, так как сходное значение рассчитанного ΔH_2^2 дает подобное движение для цепи с конформацией плоского зигзага. Проверилась и гипотеза о возможности движения посредством распространения кинк-связей по цепи. Например, движения типа «flip-flop» (180-градусный кинк) должны приводить к минимуму ΔH_2^2 при угле 45° между осью вытяжки и направлением магнитного поля, но экспериментом это не подтверждается. Данное обстоятельство, а также в несколько раз более высокое значение расчетного ΔH_2^2 по сравнению с опытным дали основание авторам статьи¹²¹ сделать вывод о невозможности таких движений в параэлектрической фазе. Более вероятными являются движения в виде 120- или 60-градусных кинков (между тремя или шестью симметричными положениями), так как они приводят к разумному соответствию с экспериментом. В статье рассмотрена также возможность движений типа «crankshaft» с участием трех соседних связей.

VI. Влияние давления на характеристики сегнетоэлектрического перехода

Механизм формирования сегнетоэлектричества в полимерных объектах уточняется при изучении влияния специфического воздействия различных внешних факторов, в частности давления и одноосного растяжения, на параметры перехода сегнетоэлектрик – параэлектрик. Для примера можно привести данные работы¹²², в которой исследовано влияние давления (до ~ 1 ГПа) на компоненты комплексной диэлектрической проницаемости ПВДФ и сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 70/30. По температурным зависимостям, представленным на рис. 27,а, можно проследить характер изменения реальной составляющей диэлектрической проницаемости ϵ' в области переходов при варьировании внешнего давления. Как видно, кривая $\epsilon'(T)$ при атмосферном давлении имеет две характерные точки. Низкотемпературный максимум связывается с диэлектрическими аномалиями в области перехода Кюри (T_C), а более высокотемпературный изгиб приписывается процессу динамического плавления (T_m). Повышение давления приводит к смещению обоих переходов к более высоким температурам. Это смещение носит нелинейный характер (рис. 27,б). Если в качестве переменной использовать относительное изменение объема ($\Delta V/V_0$), то температурные зависимости для перехода Кюри и плавления спрямяются (рис. 27,с). Угол наклона закономерно увеличивается с ростом температуры переходов, причем повышение распространяется и на область перехода, связанного с заморажива-

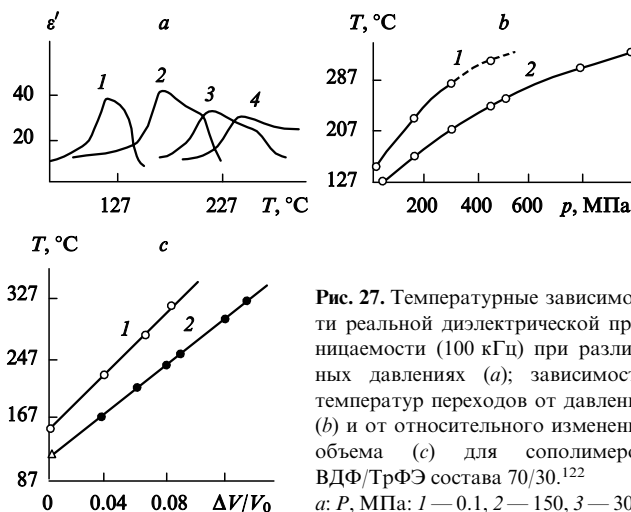


Рис. 27. Температурные зависимости реальной диэлектрической проницаемости (100 кГц) при различных давлениях (а); зависимости температур переходов от давления (б) и от относительного изменения объема (с) для сополимеров ВДФ/ТрФЭ состава 70/30.¹²² а: p , МПа: 1 — 0.1, 2 — 150, 3 — 300, 4 — 450; б, с: 1 — T_m , 2 — T_C .

нием микроброуновского движения в неупорядоченной фазе.¹²²

Для сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 52.8/47.2, у которого, как отмечалось выше, переход Кюри имеет характер фазового перехода второго рода, повышение давления скажется на точке Кюри сходным образом.⁷³ Если точку Кюри характеризовать максимумом ϵ' , то уравнения Кюри – Вейса для данного сополимера будут иметь вид:

при $T < T_C$

$$\frac{1}{\epsilon'} \approx \frac{T_C - T}{C_1}, \quad (29)$$

при $T > T_C$

$$\frac{1}{\epsilon'} \approx \frac{T - T_C}{C_2}. \quad (30)$$

Для нормального давления константы C_1 и C_2 составляют соответственно 123 и 140°C, а $T_C = 67^\circ\text{C}$.

Аналогичные соотношения были получены и для зависимости ϵ' от давления p :

при $p < p_C$

$$\frac{1}{\epsilon'} \approx \frac{p_C - p}{C_3}, \quad (31)$$

при $p > p_C$

$$\frac{1}{\epsilon'} \approx \frac{p - p_C}{C_4}, \quad (32)$$

где $C_3 = 10.8$ ГПа, $C_4 = 2.37$ ГПа, $p_C = 134$ МПа при 110°C .

Смещение точки перехода под действием внешнего давления для сополимера состава 52.8/47.2 описывается следующим соотношением:⁷³

$$T_C = 76^\circ\text{C} + 0.314p. \quad (33)$$

При содержании ВДФ в сополимере 64.6 мол.% для описания таких зависимостей требуются уже два уравнения из-за наличия гистерезисных явлений:

для нагрева

$$T_C = 80^\circ\text{C} + 0.383p \quad (34)$$

и для охлаждения

$$T_C = 60^\circ\text{C} + 0.401p. \quad (35)$$

Влияние давления на сегнетоэлектрический переход в этих двух сополимерах можно проследить по данным, при-

веденным в табл. 7. Экспериментальные коэффициенты, полученные методами диэлектрических измерений и теплового расширения, смещения точки Кюри в зависимости от давления хорошо согласуются между собой. Расчетные значения этих коэффициентов были найдены с помощью соотношения Клаузиуса – Клапейрона

$$\frac{dT_C}{dp} = \frac{T_C(\Delta V/V_0)}{\Delta H} \quad (36)$$

Как видно из таблицы, расчетные и экспериментальные коэффициенты смещения перехода могут различаться более чем в 2 раза. Сопоставление представленных значений dT_C/dp с таковыми для такого же сополимера, но с содержанием

Таблица 7. Температура, экспериментальные и рассчитанные коэффициенты смещения точки Кюри (dT_C/dp , град·МПа), относительные изменения объема ($\Delta V/V_0$) и энтальпии (ΔH) для сополимеров ВДФ/ТрФЭ.^{73, 123}

ДТГ/РТС					
Режим	T_C , °C	dT_C/dp		$\frac{\Delta V}{V_0} \cdot 10^2$	$\frac{\Delta H}{\text{Дж} \cdot \text{м}^{-3}} \cdot 10^{-7}$
		эксперимент	расчет		
Состав 52.8/47.2					
Нагрев	67	0.314 ^a	0.487	1.56	1.09
		0.318 ^b			
Состав 64.6/35.4					
Нагрев	86	0.383 ^a	0.206	1.51	2.63
		0.381 ^b			
Охлаждение	60	0.401 ^a	0.170	−1.05	−2.06
		0.394 ^b			

^a Диэлектрические измерения; ^b термическое расширение.

70 мол. % ВДФ, показывает,¹²² что термическая предыстория образцов может существенно сказываться на характере влияния давления на рассматриваемый переход.

Влияние давления на сополимеры ВДФ/ТрФЭ состава 54/46 изучено в работах^{124, 125}. Был использован комплекс методов, включая ДСК, рентгеновскую дифракцию, $D-E$ -гистерезис и ультразвуковые исследования. Температурные зависимости ряда параметров, полученных этими методами, представлены на рис. 28. Видно, что при давлении 350 МПа переход Кюри становится двухстадийным. Действительно, по результатам ДСК вместо одной эндотермы появляются две. В две стадии меняются и межплоскостные расстояния для рефлексов 110 и 200. На температурных зависимостях поглощения и скорости звука, а также остаточной поляризации имеются две характерные точки.

Трактовать это необычное явление можно, исходя из обсуждавшейся выше возможности формирования в сополимерах двух типов сегнетоэлектрической фазы — LT и QL.^{126, 124} Считается, что при нормальном давлении кристаллизация идет в фазе QL, а в точке Кюри происходит переход из QL в параэлектрическую фазу в одну стадию. В процессе повышения давления до 350 МПа при комнатной температуре происходит переход сегнетоэлектрической фазы QL в более совершенную фазу LT. Об этом можно судить по снижению межплоскостных расстояний для рефлексов 110 и 200 (см. рис. 28, кривые 2, 2' и 3, 3'). Нагрев в условиях повышенного давления будет сопровождаться переходом фазы LT в менее совершенную фазу QL, которая затем будет трансформироваться уже в параэлектрическую фазу. Такая схема должна соответствовать двухстадийному механизму перехода Кюри, что подтверждается в эксперименте.

Отдельно следует рассмотреть влияние механического нагружения на характеристики сегнетоэлектрического пере-

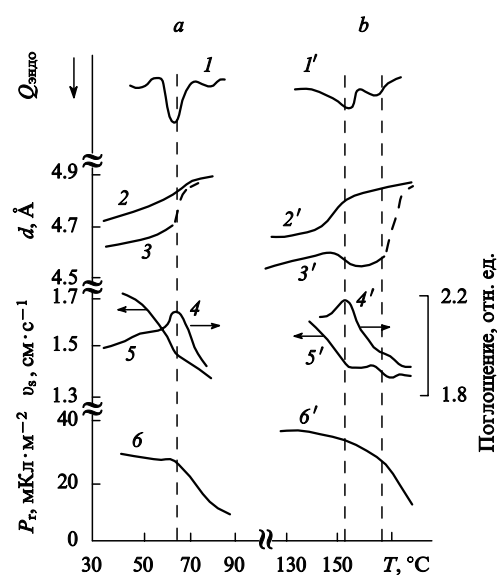


Рис. 28. Температурные зависимости тепловыделения (1, 1'), межплоскостного расстояния (2, 2', 3, 3'), поглощения (4, 4') и скорости звука (5, 5'), остаточной поляризации (6, 6') при давлении 0.1 (a) и 350 МПа (b) для сополимеров ВДФ/ТрФЭ состава 54/46.¹²⁴

хода. С этой целью изучали текстурированные пленки сополимеров ВДФ/ТрФЭ, к которым механическое напряжение X прикладывалось вдоль¹²⁵ и поперек оси вытяжки.¹²⁷ За переходом Кюри наблюдали по характеристикам термической усадки при нагреве (охлаждении) одноосно-вытянутых пленок. Оказалось, что относительное сокращение размеров пленки (x) наиболее сильно меняется в области перехода Кюри. Показано, что эта характерная область температур хорошо коррелирует с областью проявления особенностей изменения структурных параметров, установленных методами рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии.¹²⁶

На рис. 29 представлены зависимости смещения точки Кюри от внешнего напряжения. По этим зависимостям можно проследить изменение положения перехода Кюри. (Отрицательные значения ΔT означают смещение T_C к более низким температурам.) Видно, что в циклах нагрева и охлаждения при небольших напряжениях вдоль и поперек оси вытяжки переход смещается к более низким температурам. Таким образом, для исследованных сополимеров повышение внешнего напряжения обуславливает противоположную тенденцию к смещению температуры точки Кюри, чем в случае повышения давления.

Если считать, что в точке Кюри сегнетоэлектрическая (LT) и параэлектрическая (HT) фазы имеют равные свобод-

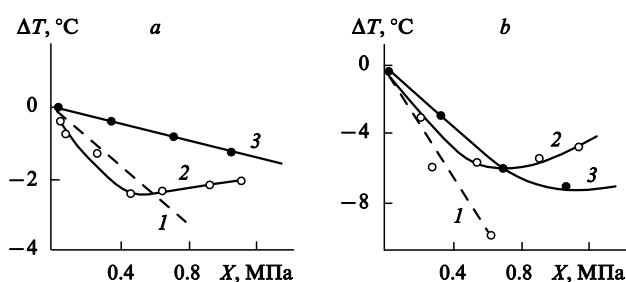


Рис. 29. Влияние внешнего механического напряжения в изотропных (1) и одноосно-вытянутых (2, 3) пленках сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 65/35 на смещение точки Кюри при охлаждении (a) и нагреве (b).¹²⁷

Напряжение приложено вдоль (2) и поперек (3) оси вытяжки.

ные энергии, то при поперечном напряжении X смещение точки Кюри будет описываться уравнением¹²⁷

$$\frac{dT_C}{dX} = -\frac{k'\Delta x_C}{\Delta S}, \quad (37)$$

где k' — константа, Δx_C — изменение поперечных размеров кристаллита в точке перехода, а ΔS — разность энтропий фаз ЛТ и НТ. Знак dT_C/dX в соотношении (37) определяется только знаком константы k' . Отрицательный знак обусловлен главным образом высоким значением коэффициента Пуассона ($\mu_P = 4.5$), что характерно для текстурированных кристаллизующихся полимеров.

Очень важным является вопрос о неизменности характеристик аморфной фазы в процессе механического нагружения для описанных выше экспериментов. К сожалению, эта проблема затронута авторами статей^{125, 127, 128} лишь вскользь, хотя она заслуживает более подробного изучения. Действительно, показано,^{28, 129, 130} что при нагружении текстурированных пленок кристаллизующихся полимеров возможны сложные конформационные перестройки в аморфных областях (особенно по границам с кристаллом).

Это подтверждается данными работы¹³¹, в которой исследованы изменения продольной скорости звука v_s и двойного лучепреломления при нагружении вдоль оси вытяжки текстурированных пленок сополимера ВДФ/ТрФЭ. Рост этих величин (в пленках с невысокой температурой текстурирования T_d) указывает на конформационные перегруппировки $TGTG^- \rightarrow (TT)_n$ и $T_3GT_3G^- \rightarrow (TT)_n$ для участков цепей в неупорядоченных областях, которые обладают высокой податливостью. Вероятность таких перегруппировок зависит от температуры текстурирования (одноосной вытяжки), которая сказывается на числе конформационных дефектов. Действительно, для высоких T_d значения v_s и двойного лучепреломления меняются слабо. Данные метода малоуглового рентгеновского рассеяния показывают, что при таких T_d будет формироваться структура с большой разностью плотностей (в направлении вытяжки) между кристаллом и аморфной фазой.^{131, 132}

Вероятно, внешнее механическое напряжение в случае текстурированных пленок повлияет и на другую сегнетоэлектрическую характеристику — время переключения поляризации τ_s в электрическом поле. Для одноосновы вытянутых пленок представляет интерес рассмотреть влияние механического напряжения в плоскости пленки, приложенного перпендикулярно оси вытяжки. Эта задача решалась на примере модели 60-градусного переключения, согласно которой зародыши новой (переключенной) фазы формируются на границах кристалл–аморфная фаза.¹³³ Такая модель обоснована экспериментальными фактами, свидетельствующими об особой роли границ между кристаллом и аморфной фазой и участков ПНЦ в них, которые и могут быть ядрами новых доменов. Исходя из такой модели в работе¹³⁴ рассмотрено влияние внешнего напряжения X на τ_s с учетом гауссовой формы распределения напряжений на границе кристалл–аморфная фаза. Задавая определенные значения характерных действующих напряжений, полученных из экспериментальных зависимостей пьезоконстанты d_{32} от механического напряжения (см.¹³⁵), автор показал, что под действием напряжений τ_s должно существенно снижаться. Например, при комнатной температуре механическое напряжение $X = 12$ МПа для поля напряженностью $200 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$ должно снижать τ_s более чем на три порядка.¹³⁴ К сожалению, это экспериментально не подтверждено.

В процессах переключения экспериментально была исследована роль давления.¹³⁶ На рис. 30 представлены характеристики процесса переключения для ПВДФ с сегнетоэлектрической β -фазой в функции приложенного давления. Видно, что повышение давления приводит к увели-

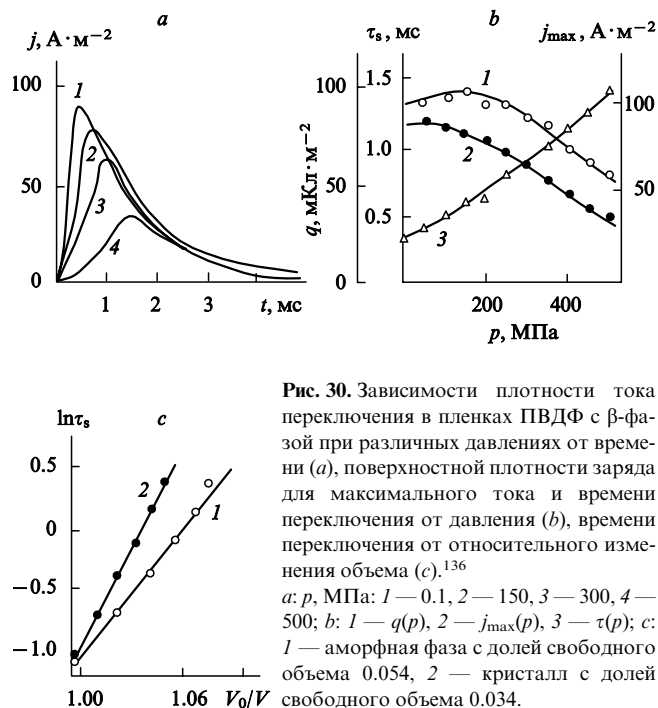


Рис. 30. Зависимости плотности тока переключения в пленках ПВДФ с β -фазой при различных давлениях от времени (a), поверхностной плотности заряда для максимального тока и времени переключения от давления (b), времени переключения от относительного изменения объема (c).¹³⁶
a: p , МПа: 1 — 0.1, 2 — 150, 3 — 300, 4 — 500; b: 1 — $q(p)$, 2 — $j_{\text{max}}(p)$, 3 — $\tau(p)$; c: 1 — аморфная фаза с долей свободного объема 0.054, 2 — кристалл с долей свободного объема 0.034.

чению среднего времени переключения (τ_s) и закономерному понижению максимального тока (рис. 30,a). Полный заряд переполяризации, получаемый интегрированием экспериментальных кривых, меняется практически по линейному закону начиная с 200–300 МПа (рис. 30,b). Максимальный ток и τ_s с повышением давления меняются нелинейно. Для интерпретации полученных данных были исследованы изменения объема в пленках с различной степенью кристалличности. Это позволило оценить сжимаемость кристаллической и аморфной фаз в блочном образце.

Сжимаемость кристалла оказалась наименьшей, неупорядоченной фазы — наибольшей, а реального блочного образца — средней. Так как τ_s повышается с ростом давления (когда удельный объем уменьшается), то принимали, что время переключения должно зависеть от доли свободного объема f . Эту связь можно описать уравнением типа уравнения Дулиттла,¹³⁷ которое часто используют при исследовании релаксационных процессов в полимерах

$$\tau \approx \exp\left(\frac{1}{f}\right). \quad (38)$$

Величину f выражают через относительное изменение объема¹³⁶

$$f(p) = \frac{f_0 V(p)}{V_0}, \quad (39)$$

где f_0 — относительный свободный объем при атмосферном давлении и комнатной температуре, т.е. когда $V(p) = V_0$.

Из соотношений (38) и (39) следует

$$\ln \tau(p) = \frac{A + V_0}{f_0}. \quad (40)$$

Если изложенная концепция справедлива, то зависимости $\tau(p)$ от $V_0/V(p)$ в полулогарифмических координатах должны быть линейными (рис. 30,c). Угол наклона зависимости $\ln \tau_s$ от V_0/V определяет величину f_0 . Значения f_0 были рассчитаны для кристаллической и для аморфной фаз, исходя из сжимаемости образцов с различной степенью кристалличности.

Оказалось, что для аморфной фазы $f_0 = 0.054$, что близко к значениям 0.05–0.07, характерным для обычных аморфных полимеров.¹³⁸

Таким образом, экспериментальные зависимости времен переключения от давления указывают на очень важную роль состояния аморфной фазы в механизме переключения поляризации в кристаллитах. Это согласуется с высказанной выше гипотезой о том, что зародыши новых доменов могут находиться в аморфной фазе (или на ее границах с кристаллом), особую роль при этом могут играть участки ПНЦ. Очевидно, в первую очередь надо учитывать динамические характеристики ПНЦ, что подтверждается параметрами переключения в образцах с различной термической предисторией и в образцах, облученных γ -лучами.¹³⁶

VII. Влияние структурных особенностей полимеров на их сегнетоэлектрические характеристики

По мере совершенствования кристаллической фазы улучшаются сегнетоэлектрические параметры в кристаллизующихся полимерах. Оригинальный способ снижения несовершенства кристаллической решетки найден в работе¹³⁹. Образец дейтерированного ПВДФ с кристаллами β -фазы сопоставляли со сходным протонированным образцом. Совершенство кристаллической решетки оценивали косвенно по параметрам зависимостей $D-E$ -гистерезиса, полученным в одинаковых условиях поляризации. Для протонированного образца (напряженность поля $> 200 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$) значение остаточной поляризации составило $56 \text{ мКл} \cdot \text{м}^{-2}$, это соответствует данным других исследователей. Для дейтерированной пленки P_r оказалась почти в 2 раза выше ($\sim 100 \text{ мКл} \cdot \text{м}^{-2}$), что объяснили более совершенной структурой упорядоченных областей. Причины отмеченного явления все-таки до конца не ясны, так как сходным образом на повышении P_r может сказываться и обычное увеличение степени кристалличности α .

Влияние последнего параметра на P_r специально изучено на образцах сополимера ВДФ/ТФЭ состава 80/20 с различной термической предисторией.¹⁴⁰ Рассматривались три режима кристаллизации из расплава: закалка, кристаллизация при 120°C и давлении 0.1 МПа, кристаллизация при 250°C и давлении 500 МПа. По данным ДСК оценивали температуры плавления T_m , а по значениям плотности рассчитывали степень кристалличности α (табл. 8). Значение α варьировали от 43 до 80%. Рост α сопровождался повышением не только температуры плавления, но и пьезоэлектрической константы e (при поляризации в течение 30 мин в поле $20 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$). Особенно сильно (на порядок) меняется константа электрострикции k . Изменения диэлектрической проницаемости ϵ' подтверждают характер изменения α (кристаллическая фаза обладает более низкой ϵ').

На рис. 31,а представлены кривые поляризационного тока для изученных образцов. Видно, что по мере роста α кривая сужается и смещается к более низким полям. Это указывает на снижение коэрцитивного поля. С использованием таких кривых были рассчитаны значения остаточной поляризации. Обе величины в функции степени кристалличности представлены на рис. 31,б. Видно, что функции линейны, но меняются они антибатно: P_r с ростом α повы-

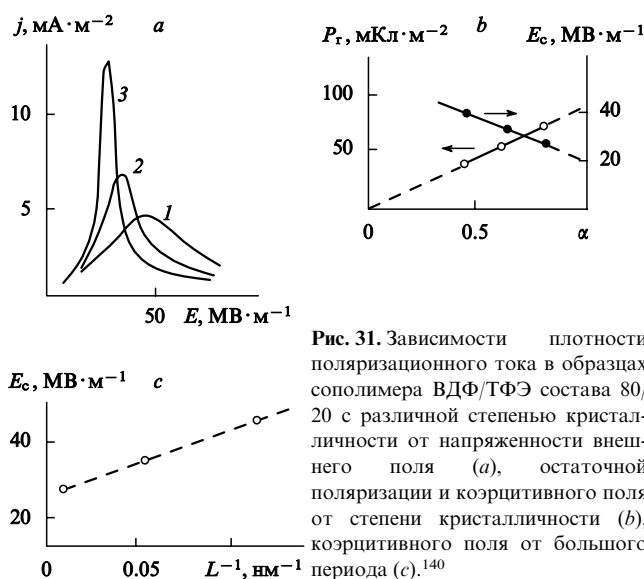


Рис. 31. Зависимости плотности поляризационного тока в образцах сополимера ВДФ/ТФЭ состава 80/20 с различной степенью кристалличности от напряженности внешнего поля (а), остаточной поляризации и коэрцитивного поля от степени кристалличности (б), коэрцитивного поля от большого периода (с).¹⁴⁰
 α , %: 1 — 43, 2 — 60, 3 — 80.

шается, а E_c понижается. Первое представляется достаточно естественным, если считать, что проявление сегнетоэлектрических свойств — признак кристаллической фазы. Экстраполируя $P_r(\alpha)$ к $\alpha = 1$, можно получить значение P_r непосредственно для кристаллов. Оно составляет $84 \text{ мКл} \cdot \text{м}^{-2}$. Связь между P_r и спонтанной поляризацией P_s для изотропных образцов может быть представлена в виде^{140, 141}

$$P_r = P_s[1 - \langle \cos^2 \theta \rangle], \quad (41)$$

где θ — угол между направлением поля и осью цепи. В рассмотренном случае $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$, поэтому значение P_s для кристалла составляет $126 \text{ мКл} \cdot \text{м}^{-2}$. Это значение близко к рассчитанному ($140 \text{ мКл} \cdot \text{м}^{-2}$) по соотношению¹⁴⁰

$$P_s = \left(\frac{\epsilon + 2}{3} \right) \langle \mu \rangle N \alpha F, \quad (42)$$

где $\epsilon = 3$ — диэлектрическая проницаемость кристалла, $\langle \mu \rangle = 2.1 \text{ Д}$ — дипольный момент группы CF_2 , $N = 1.4 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ — концентрация диполей, рассчитанная исходя из параметров решетки, $F = 0.9$ — доля связей с нормальным («голова к хвосту»)²⁸ присоединением.

Снижение коэрцитивного поля с ростом степени кристалличности качественно можно объяснить высокой диэлектрической проницаемостью аморфной фазы. Последнее обуславливает снижение реально действующего поля на кристаллы, если считать, что они погружены в матрицу из неупорядоченной фазы. При росте степени кристалличности должно происходить обращение матрицы, вследствие чего кристаллы будут находиться уже во внешнем поле, что приведет к снижению наблюдаемого E_c .

Обнаружена связь между величиной E_c и некоторыми характеристиками морфологии кристаллов сегнетоэлектрической фазы.¹⁴⁰ С помощью сканирующей электронной микроскопии показано, что в образцах, закристаллизованных при 500 МПа, образуются ламели толщиной 150–250 нм, характерные для кристаллов с вытянутыми цепями (КВЦ). Методом малоуглового рентгеновского рассеяния установлено, что значения большого периода L также коррелируют со значениями α : для образцов с $\alpha = 0.43$ и 0.60 L составляет соответственно 8–12 и 30 нм. Оказалось, что зависимость E_c от $1/L$ линейна (рис. 31,с), поэтому можно рассчитать значение коэрцитивного поля для гипотетического образца с бесконечно большой толщиной ламели. Данная зависимость может также помочь выяснению роли

Таблица 8. Физические свойства сополимеров ВДФ/ТФЭ состава 80/20, закристаллизованных в различных условиях.¹⁴⁰

ϵ' (10 Гц)	k (10 Гц)	$e \cdot 10^{-3}$, Кл·м ⁻²	T_m , °C	α , %
10.3	−0.2	3.7	128	43
9.5	−1.0	4.6	140	60
7.6	−2.0	10.2	142	80

специфических дефектов полимерных кристаллов-складок в механизме возникновения сегнетоэлектричества. Предполагается, что доля складчатых областей кристалла снижается по мере роста большого периода и тем самым создаются более благоприятные условия для перестройки дипольной структуры под действием внешнего поля. Данное предположение имеет под собой основание, так как в области складки происходит непрерывное изменение направлений дипольных моментов связей. Это обстоятельство наряду с возможностью реализации в таких областях специфического дефекта типа «зацепления» будет затруднять процессы кооперативных перестроек в электрическом поле.

Зависимость остаточной поляризации от объемной доли кристаллов и деталей морфологии можно проследить по данным о влиянии отжига на структурные и сегнетоэлектрические характеристики пленок ПВДФ.^{142, 143} С этой целью использовали пленки с одноосной вытяжкой, в которых кристаллы находились в сегнетоэлектрической β -фазе. Отжиг проводили в изометрических условиях для предотвращения усадки пленки и разориентации кристаллов. Уже при температуре отжига выше 100°C наблюдается существенное изменение структуры кристаллов. Снижение полуширины ($\beta_{0.5}$) основных межмолекулярных рефлексов 200, 110 β -фазы свидетельствует о заметном росте поперечного размера кристалла и (или) о его совершенстве. Смещение отмеченных рефлексов к более высоким углам указывает на повышение плотности упаковки цепей в кристалле. При этом остаточная поляризация практически не зависит от названных параметров структуры, так как вплоть до $T_0 = 160^\circ\text{C}$ она не изменяется. Резкий рост P_r (с 56 до 85 мКл·м⁻²) наблюдается только при отжиге в области температур 170–180°C, т.е. в области предплавления кристаллов ПВДФ. Резкий рост P_r в таких условиях может быть отнесен за счет повышения степени кристалличности (от 45 до 68%).¹⁴² К сожалению, прямыми методами это не проверено. Можно только отметить, что наблюдаемое повышение P_r не противоречит ранее выдвинутой гипотезе¹⁴⁰ о роли складок кристалла. Действительно, высокотемпературный отжиг должен сопровождаться плавлением мелких (несовершенных) кристаллов. Так как отжиг происходит в условиях действия внешнего напряжения, то рекристаллизационные процессы могут сопровождаться образованием новых кристаллов, в том числе с вытянутыми цепями, т.е. возможно снижение концентрации специфических дефектов ламелярных кристаллов-складок, что благоприятно отразится и на значениях P_r .

Совершенствование структуры кристалла при отжиге в области 100–160°C, установленное по данным рентгеновского метода,¹⁴² не влияет на значения P_r , но лимитирует динамику процесса переключения поляризации. Так, время переключения τ_s при -20°C (в поле 200 МВ·м⁻¹) в исходном образце составляет 67.0 мкс, а после отжига при 120 и 160°C это время соответственно равно 52.4 и 41.3 мкс.¹⁴³ Более подробный анализ показывает, что улучшение упаковки цепей в кристалле приводит главным образом к увеличению скорости роста доменных границ.¹⁴³

Одним из приемов модификации структуры и молекулярной динамики в полимерах является их пластификация.^{144–146} В случае кристаллизующихся полимеров вводимый пластификатор (низкомолекулярное соединение) будет локализован в аморфных областях, т.е. в местах с повышенным свободным объемом и пониженным межмолекулярным взаимодействием. Интересно проследить роль пластификатора в изменении характеристик сегнетоэлектричества. В качестве пластификатора использовали трикрезилфосфат (ТКФ), который вводился в уже готовую пленку ПВДФ при 130°C в количестве 5.5 (см.¹⁴⁵) или 1 мас. % (см.¹⁴⁶). В первом случае для изотропных пленок ПВДФ, закристаллизованных в неполярной α -фазе, изучали влияние пластификатора на индуцированное полем превращение типа $\alpha \rightarrow \beta$.²⁸ В пластифицированных пленках доля возникающей полярной β -моди-

фикации в одинаковых условиях поляризации существенно выше.¹⁴⁵ На примере текстурированных пленок с ориентированной после обработки в поле высокой напряженности β -фазой следили за изменением плотности упаковки цепей в сегнетоэлектрической фазе. Сопоставление данных по пластифицированным и непластифицированным пленкам показало, что в первом случае смещение основных межмолекулярных рефлексов 200, 110 β -фазы к более высоким углам после поляризации оказалось выше, чем для непластифицированной пленки. Это однозначно связывают с присутствием пластификатора, так как увеличение его концентрации приводит к закономерному смещению отмеченного рефлекса.¹⁴⁵

С помощью характеристик $D-E$ -гистерезиса и токов термодеполяризации изучали влияние того же пластификатора на величину остаточной поляризации. Даже при слабом допировании ПВДФ (содержание ТКФ 1 мас. %) в пленках отмечено повышение P_r . В большей степени это влияние проявляется при низких полях поляризации: при 60 МВ·м⁻¹ и 20°C добавка ТКФ приводит к росту P_r с 1 до 6 мКл·м⁻². Менее существенно роль пластификатора при высоких полях: при 200 МВ·м⁻¹ P_r повышается за счет допирования только с 57 до 66 мКл·м⁻² (см.¹⁴⁶). Эти данные показывают, что неупорядоченная фаза играет особую роль в механизме формирования сегнетоэлектричества в ПВДФ. Пластификатор в отмеченных процессах скорее всего влияет на характеристики динамики цепей аморфной фазы особенно на границах с кристаллами. Ослабление межцепного взаимодействия в участках с ПНЦ должно интенсифицировать микроброуновскую подвижность цепных сегментов. Достройка кристалла в этом случае может происходить за счет части цепей в неупорядоченной фазе и, скорее всего, по эпитаксиальному механизму. Увеличение доли кристаллической фазы будет приводить к росту P_r .

Отмечая важную роль влияния степени кристалличности на сегнетоэлектрические характеристики ПВДФ и сополимеров ВДФ, нельзя забывать и о других, не менее важных структурных факторах. В условиях постоянства P_s значение P_r может возрасти с изменением $\langle \cos^2\theta \rangle$ (см. соотношение (41)). Формально повышения P_s можно достичь за счет процессов текстурирования изотропного образца ($\langle \cos^2\theta \rangle = 1/3$) одноосной или двусосной вытяжкой. При этом, по данным рентгеновской дифракции, оси макромолекул преимущественно располагаются в направлении оси вытяжки в плоскости пленки. Поле всегда направлено перпендикулярно к плоскости пленки, а это означает уменьшение $\langle \cos^2\theta \rangle$ и рост P_r .

Справедливость изложенного выше подтверждает, например, сопоставление характеристик $D-E$ -гистерезиса на изотропных и текстурированных пленках сополимеров ВДФ/ТФЭ и ВДФ/ТрФЭ, которые кристаллизуются из расплава всегда в сегнетоэлектрической β -фазе. Переход из изотропного состояния в текстурированное будет сопровождаться только изменением угла θ и не будет осложняться полиморфными переходами типа $\alpha \rightarrow \beta$, как это имеет место в гомополимере.²⁸ Высказанное соображение было проверено на сополимерах ВДФ/ТФЭ составов 94/6 (см.³²) и 71/29.²⁸ Показано, что процесс текстурирования действительно сопровождается ростом P_r , а также снижением коэргитивного поля.²⁸ В работе¹⁴⁷ сопоставлены значения параметров $D-E$ -гистерезиса пленок сополимеров ВДФ/ТрФЭ составов 52/48, 65/35 и 73/27. Пленки получали экструдированием с последующей раскаткой. Экструдированные пленки характеризуются слабой ориентацией кристаллов и потому $\langle \cos^2\theta \rangle$ в них будет близок к таковому в изотропных образцах. Раскатка пленки между валками равносильна некоторой модификации одно- или двусосной вытяжки и сопровождается появлением заметно выраженной текстуры, что и должно приводить к существенному изменению $\langle \cos^2\theta \rangle$. Сегнетоэлектрические характеристики рассматриваемых пленок представлены в табл. 9.

Таблица 9. Значения остаточной поляризации, коэрцитивного поля и пьезоэлектрической константы e_{31} в раскатанных (I) и экструдированных (II) пленках сополимеров ВДФ/ТрФЭ с долей кристаллической фазы 41%.¹⁴⁷

Состав	P_r , МКл·м ⁻² (см. ^a)		E_c , МВ·м ⁻¹		P_r , МКл·м ⁻² (см. ^b)		e_{31} , МКл·м ⁻² (см. ^b)	
	I	II	I	II	I	II	I	II
52/48	76	57	32	36	102	66	51	25
65/35	44	81	39	47	—	—	—	—
73/24	25	62	34	43	—	—	—	—

Примечание. Значения P_r и E_c получены из характеристик $D-E$ -гистерезиса.

^a Поляризация в коронном разряде при комнатной температуре.

^b Контактная поляризация при повышенной температуре.

Видно, что для сополимера состава 52/48 выполняется качественно та же закономерность, что и для сополимеров ВДФ/ТрФЭ, т.е. после раскатки значения P_r оказываются выше, а коэрцитивные поля несколько ниже, чем до раскатки. Особенно отчетливо это проявляется для пленок, полученных контактной поляризацией при повышенной температуре, у которых P_r (и, как следствие, e_{31}) различаются в ~ 2 раза. Для сополимеров с более высоким содержанием ВДФ данные оказываются противоречивыми: если E_c при переходе от экструдированной пленки к раскатанной меняется, как и в предыдущем случае, то P_r меняется аномально. Причина этого, к сожалению, авторами работы¹⁴⁷ не объясняется. Отмеченная аномалия вызывает удивление, так как фактор степени кристалличности на значениях P_r здесь не должен сказываться (все образцы имели одинаковую долю кристаллической фазы).

Связь между характером текстуры в рассматриваемых материалах и сегнетоэлектрическими свойствами недостаточно изучена. Иллюстрацией сказанного могут служить, например, результаты изучения $D-E$ -гистерезиса двусосно- и одноосно-вытянутых пленок ПВДФ.¹⁴⁸ В первой присутствовали кристаллы полярной (β) и неполярной (α) фаз, а во второй — только кристаллы сегнетоэлектрической фазы. Оказалось, что для первой пленки увеличение числа циклов $D-E$ -гистерезиса сопровождается увеличением как P_r , так и P_s , что чаще всего и наблюдается при поляризации пленок на основе ПВДФ. Отмеченное явление может быть частично связано с индуцированными полем полиморфными превращениями по типу $\alpha \rightarrow \alpha_r$ и $\alpha \rightarrow \beta$.²⁸ Для второй пленки по мере роста числа циклов поляризации P_r и P_s снижаются. Для объяснения такого факта авторам статьи¹⁴⁸ пришлось прибегнуть к несколько спекулятивному предположению о том, что поле индуцирует дополнительную кристаллизацию цепей аморфной фазы, но при этом меняется соотношение характерных размеров кристаллов, а следовательно, и фактор деполяризации.

Очень важным обстоятельством, влияющим на сегнетоэлектрические характеристики, является термическая предыстория процесса текстурирования.¹⁴⁹ Повышение температуры одноосной вытяжки сопровождается закономерным ростом большого периода. Межламеллярные прослойки оказываются менее плотно упакованными, что обусловлено повышением содержания дефектных конформаций TGTG⁻ и T₃GT₃G⁻ (см.^{28, 131, 149}). В таких пленках остаточная поляризация в несколько раз ниже.³³ На важную роль аморфной фазы для появления сегнетоэлектричества в сополимерах ВДФ/ТрФЭ указывается в серии работ^{150–153}, в которых переход Кюри исследовали методом бриллюэновского^{150, 151} и некогерентного нейтронного рассеяния.¹⁵² Основное внимание уделено именно динамике цепей в этой фазе, так как в области перехода Кюри кооперативная

подвижность с большими амплитудами характеризуется частотами переориентации выше 10⁵ Гц.^{28, 153} В работе¹⁵⁴ на примере сополимеров ВДФ/ТрФЭ состава 65/35 показано, что в процессах переключения заметные изменения параметров ряда рефлексов сегнетоэлектрических кристаллов наблюдаются именно в ориентированных пленках, в то время как в изотропных пленках таких изменений нет. Известно, что при ориентации существенно повышается вероятность формирования ПНЦ.¹⁵⁵ Динамика последних должна характеризоваться низкими временами релаксации. Как следствие, отклик полярных сегментов таких цепей на внешнее электрическое поле должен инициировать переключение дипольных моментов доменов в кристалле. Поэтому в механизме формирования сегнетоэлектричества микроструктура аморфных областей особенно по границам с кристаллом должна приниматься в расчет.

Важной является проблема идентификации дефектов в сегнетоэлектрических кристаллах и изучение их влияния на сегнетоэлектрические характеристики исследуемых соединений. Часть дефектов обусловлена сугубо цепным характером макромолекул и, в общем, не устраняется. Дефектами, например, могут быть концы цепей, которые оказываются внутри кристалла, а также области складок, характерные для ламеллярных полимерных кристаллов. Особенности полимеризации указанных соединений обуславливают появление в цепях химического дефекта типа присоединения «голова к голове», который может входить в объем кристалла.²⁸ Для кристаллов неполярной α -фазы могут существовать также специфические дефекты за счет различных расположений цепей в решетке по типу «up» и «down».²⁸ Их присутствие при межцепных взаимодействиях может привести к конформационным перестройкам по типу TGTG⁻ $\rightarrow$ GTG⁻T. При повышении температуры равновесие между названными изомерами смещается, вследствие чего упорядоченная фаза переходит в состояние «condis»-кристалл.¹⁵⁶ Такой переход регистрируется в области 47–77°C по слабому эндотермическому пику (с энтальпией 150–200 Дж·моль⁻¹) для цикла нагрева в экспериментах ДСК.¹⁵⁶ Считается, что этот тип взаимодействий ответствен и за диэлектрическую релаксацию,²⁸ которая существует в кристаллической фазе ПВДФ с α -модификацией.¹⁵⁷ Рассмотренный тип дефектов при более высоких температурах инициирует конформационные переходы по типу TGTG⁻ $\rightarrow$ T₃GT₃G⁻ и способствует протеканию высокотемпературного фазового перехода $\alpha \rightarrow \gamma$.^{28, 158, 159} При воздействии сильного электрического поля на пленки ПВДФ, закристаллизованные в α -фазе, был обнаружен ряд новых рефлексов,¹⁶⁰ которые не смогли отнести ни к одной из известных полиморфных модификаций: α , β , γ или α_r .²⁸ Появление новой суперрешетки для конформационно-несоизмеримой формы ПВДФ связывают с взаимодействием поля и конформационных дефектов рассмотренного типа.¹⁶⁰

Некоторые детали перехода сегнетоэлектрик – параэлектрик можно проследить, сопоставив рентгеновские и спектроскопические данные. Для ориентированного ПВДФ, кристаллизованного в сегнетоэлектрической β -фазе, появление дополнительного размытого рефлекса вблизи идентифицированного рефлекса 001 трактуется как проявление конформационного дефекта типа кинк-связи,¹⁶¹ т.е. в кристалле появляются локальные связи в конформации TGTG⁻, когда основная доля цепей находится в конформации плоского зигзага.¹⁶² Такого рода дефекты есть как в сополимерах ВДФ/ТрФЭ,^{131, 163, 164} так и в ВДФ/ТрФЭ.⁶⁷ Данные дефекты могут играть особую роль для перехода Кюри, что и подтверждается температурными зависимостями, приведенными на рис. 16 и в табл. 10. Видно, что поперечный размер кристалла l_c вплоть до температуры 120°C остается практически неизменным. Однако снижение концентрации связей в *транс*-конформации начинается задолго до 120°C.

Таблица 10. Значения большого периода L , поперечного размера кристалла l_c , размера аморфных прослоек l_a и степени кристалличности α в пленках сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 70/30 при различных температурах.¹⁶⁵

$T, ^\circ\text{C}$	$L, \text{нм}$	$l_c, \text{нм}$	$l_a, \text{нм}$	$\alpha, \%$
115	26.9	13.4	13.5	50
117	27.2	13.7	13.3	51
120	27.2	14.4	12.8	53
125	29.0	16.0	13.0	55
130	31.0	18.0	13.0	58
135	35.0	20.0	15.0	58

Следовательно, перестройке решетки в точке Кюри ($\sim 120^\circ\text{C}$) предшествует плавное накопление в ней конформационных дефектов и, скорее всего, по флуктуационному термоиндуцированному механизму. Плавные изменения микротвердости в рассмотренном сополимере могут быть следствием того же процесса.¹⁶⁵ Возможно, что перестройка решетки полярной фазы в неполярную будет проходить при некоторой критической концентрации кинк-связей (конформационных дефектов) в сегнетоэлектрическом кристалле. Выше точки Кюри начинается заметный рост кристаллов параэлектрической фазы и одновременное повышение степени кристалличности (см. табл. 10). Последнее происходит за счет достройки в кристалл части цепей неупорядоченной фазы по механизму диффузионного движения дефектных связей и укладки их на поверхность нового кристалла. Такой процесс должен быть облегчен при сходстве конформаций в аморфной фазе и в параэлектрическом кристалле.

На примере сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 75/25 в области перехода Кюри исследованы эффекты «памяти».^{166–168} Анализ зависимостей, представленных на рис. 32, помогает понять сущность этого эффекта. Как видно, вблизи точки Кюри наблюдается сосуществование сегнетоэлектрической (рефлекс со стороны больших углов) и параэлектрической (рефлекс со стороны меньших углов) фаз.

Были исследованы изотропные пленки, полученные закалкой из расплава. В эксперименте скорость нагрева составляла $2 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$, изотермическую выдержку осуществляли в каждой точке в течение 30 мин, а для температуры 120°C выдержку (отжиг) проводили в течение 19 ч, и после этого делали съемку. Отжиг сопровождается заметным снижением интенсивности рефлекса сегнетоэлектрической фазы (см. рис. 32,а). По соотношению интенсивности обоих рефлексов можно оценить в области перехода долю остающейся сегнетоэлектрической фазы (рис. 32,б). Изменение

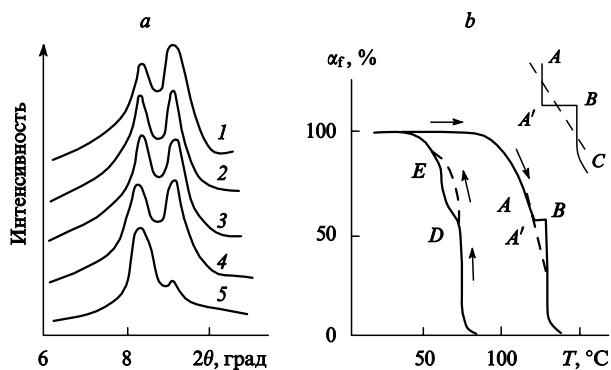


Рис. 32. Характер изменения дифракционных максимумов в области перехода Кюри (а) и температурные зависимости степени сегнетоэлектрического перехода (α_f) (б) в пленках сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 75/25.¹⁶⁸

$T, ^\circ\text{C}$: 1 — 120 (точка А), 2 — 120 (точка А'), 3 — 123, 4 — 126, 5 — 129.

содержания сегнетоэлектрической фазы при отжиге отмечено точками А и А'. Как видно, длительная выдержка при 120°C сопровождается изменением формы кривой фазовой диаграммы: вместо движения по траектории, отмеченной пунктиром, точка А переходит в А'. Последующее изменение температуры не меняет долю сегнетоэлектрической фазы (участок А'В). И только в точке С характер фазовой диаграммы восстанавливается. При съемке в режиме охлаждения, наряду с ранее отмеченным гистерезисом, в точке D (которая по соотношению обеих фаз соответствует точке А') также происходит изменение формы кривой. Последняя восстанавливается только в точке Е, отражая эффект «памяти» системы. Похожие эффекты наблюдают и в неорганических сегнетоэлектриках с несоответствующей кристаллической структурой; их объясняют взаимодействием подвижных дефектов с доменными стенками.¹⁶⁹

В случае рассматриваемых полимерных систем несоответственность определяется различием конформаций цепи в обеих фазах и потому предпосылки для проявления эффекта памяти здесь также имеются. Судя по участкам фазовой диаграммы АА' и ВС в кристаллической фазе протекают некие релаксационные процессы, обеспечивающие переход системы в равновесное состояние. Не исключено, что эти процессы (которые, скорее всего, описываются экспоненциальным законом¹⁶⁸) ответственны и за необычное влияние скорости нагрева на температуру перехода Кюри сополимеров ВДФ/ТрФЭ.^{170,171} Наличие таких процессов подтверждается исследованием продольной акустической моды (ПАМ), обнаруженной в кристаллах сополимеров ВДФ/ТрФЭ в области частот $10\text{--}20 \text{ см}^{-1}$ (см.¹⁷²). Характеристики ПАМ указывают, что при увеличении доли ТрФЭ либрационная частота в сегнетоэлектрическом кристалле понижается практически линейно в зависимости от среднего межцепного расстояния.

Полосы ПАМ для рассматриваемых сополимеров плохо выявлены по сравнению, например, с полосами ПАМ для полиэтилена (ПЭ).¹⁷³ Это связывают со слабой степенью ориентации в рассматриваемых сополимерах, где кратность вытяжки составляла всего 4, в то время как в ПЭ она достигала 20. Плохая ориентация обусловила широкое распределение ламелей по толщинам, которое и приводит к большому уширению полос ПАМ.

Из характеристик ПАМ были найдены значения скорости звука и упругой константы c_{33} для сегнетоэлектрического кристалла ПВДФ. Толщина ламели в последнем составляет $\sim 50 \text{ \AA}$ и потому, исходя из полученной частоты ПАМ, в предположении полуволнового резонанса скорость звука в кристалле β -фазы ПВДФ будет составлять $7500 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Если предположить, что плотность кристалла $1.97 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ (см.²⁸), то $c_{33} = \rho v_s^2 = 110 \text{ ГПа}$, что сопоставимо с такой константой в кристалле полиэтилена.

В работе¹⁷², исходя из двухфазной модели, были оценены упругие константы неупорядоченной фазы. Для температур 27 и 87°C они составили 3.6 и 2.6 ГПа , этим значениям соответствуют скорости звука 1450 (27°C) и $1250 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ (87°C).

При приближении к точке Кюри обе фазы (кристаллическая и аморфная) «размягчаются» примерно сходным образом: $\Delta v_{sc}/v_{sc} = -22\%$ и $\Delta v_{sa}/v_{sa} = -14\%$. Это может служить дополнительным аргументом в пользу гипотезы о тесном влиянии динамики цепей в неупорядоченной фазе на характеристики перехода Кюри в кристалле.

Чем выше температура кристаллизации, тем совершеннее и крупнее образующиеся кристаллы. Но когда кристаллы образуются в параэлектрической фазе их совершенство будет ниже. Если кристаллизация протекает при температурах ниже T_c , то образующиеся сегнетоэлектрические кристаллы должны быть меньше по размеру и совершеннее, чем параэлектрические. Следовательно, T_c будут определять два фактора, действующие противоположным образом. Про-

верке данного предположения посвящена статья¹⁷¹. Было показано, что повышение температуры кристаллизации сопровождается повышением точки плавления (свидетельство образования более крупных кристаллов), но при этом в цикле охлаждения аномально снижается точка Кюри.

Аналогичные выводы сделаны при анализе характеристик перехода Кюри в цикле нагрева. Сопоставлялись кривые ДСК для двух образцов сополимера, полученных быстрой закалкой и медленным охлаждением из расплава. Последний режим кристаллизации в полимерах, как правило, сопровождается снижением доли неупорядоченной фазы и ростом кристалла. При этом точка плавления закономерно смещается к более высоким температурам. Однако переход Кюри (уже в цикле нагрева) опять аномально смещается к более низким температурам. В работе¹⁷¹ установлено, что кристаллы сегнетоэлектрической фазы в образцах с разной термической предысторией оказались по размерам практически одинаковыми. Это значит, что смещение точки Кюри в таких образцах нельзя объяснить только изменениям геометрии кристалла.

Сходное изменение T_C в пленках сополимера ВДФ/ТрФЭ, полученных кристаллизацией из растворов в растворителях с различным сродством к участкам сомономеров ТрФЭ, обусловлено различной концентрацией групп ТрФЭ, входящих в состав сегнетоэлектрических кристаллов.¹⁷⁴ Эта же причина, вероятно, имеет место и в рассмотренных выше экспериментах. Сомономер ТрФЭ может рассматриваться как дефект для цепи ВДФ. Известно, что дефекты типа «голова к голове» могут входить в кристалл ПВДФ²⁸ и потому участки ТрФЭ также должны входить в сегнетоэлектрическую фазу. Так как термодинамическая гибкость цепей ТрФЭ ниже, чем цепей ПВДФ, то для вхождения первых в кристалл требуется значительное время. При высоких скоростях охлаждения (или низких температурах кристаллизации) диффузионные процессы по кинетическим причинам могут не обеспечивать равновесного числа групп ТрФЭ в кристалле и их концентрация может оказаться ниже средней по цепи. Таким образом, кристалл окажется обогащенным группами ВДФ, обуславливающими и сегнетоэлектрические свойства. Известно, что снижение доли ТрФЭ в сополимере всегда приводит к повышению в них точки Кюри. Поэтому в обедненных группами ТрФЭ сегнетоэлектрических кристаллах, получаемых быстрой закалкой (или кристаллизацией при более низких температурах), переход Кюри должен быть сдвинут к более высоким температурам, что и наблюдается в эксперименте.

Для понимания механизма появления сегнетоэлектричества важно выяснить роль дефектности кристалла. На примере сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 65/35 эта задача рассмотрена в работе¹⁵⁴. По данным, представленным в табл. 11, видно, как меняются при поляризации поперечный размер кристалла и его дефектность второго рода, оцениваемые по известным соотношениям (см., например,¹⁷⁵). Повышение поляризующего поля приводит главным образом к росту когерентной длины кристалла и небольшому повышению его совершенства.

Таблица 11. Когерентная длина кристалла (l_{110}) в сегнетоэлектрической (ЛТ) и паразлектрической (НТ) фазах и дефектность второго рода (g) в ЛТ-фазе при поляризации пленок сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 65/35.¹⁵⁴

E , МВ·м ⁻¹	l_{110} , нм		g
	ЛТ-фаза	НТ-фаза	
0	13	57	—
60	19	—	0.034
90	33	—	0.032
200	39	—	0.030

Такие процессы равносильны повышению степени кристалличности. Механизм этого явления предполагает конформационные перегруппировки по типу $TGTG^- \rightarrow (TT)_n$ и $T_3GT_3G^- \rightarrow (TT)_n$ в аморфной фазе полимера. Частичная достройка участков в конформации плоского зигзага в кристалл и может приводить к отмеченному росту когерентной длины после поляризации.

В определенной степени это подтверждается данными работы¹⁷⁶, авторы которой после поляризации сходных сополимеров ВДФ/ТрФЭ обнаружили увеличение интенсивности либрационной моды кристалла (~ 70 см⁻¹), в котором цепи кристаллизуются в конформации плоского зигзага.

Для неориентированных пленок тех же сополимеров изучались также структурные изменения в процессе переключения поляризации.¹⁵⁴ Авторы обратили внимание на то, что точки экстремума приходятся не на область максимальной скорости изменения электрической индукции D , а на области, где она достигает практически равновесного значения. В экспериментах рост поляризующего поля приводит к смещению кривой $D(t)$ к меньшим временам. Сходным образом меняла свое положение и точка минимума на временной зависимости пиковой интенсивности, но во всех случаях этот минимум приходился на стадию завершения процесса переключения.²⁸ Интерпретацию полученных зависимостей проводили с учетом различных вариантов образования новых (переключенных) доменов. Если старый и переключенный домены (с долей переключенных доменов χ) когерентны, то интенсивность рефлекса определяется выражением

$$I = (1 - \chi)|F|^2 + \chi|F^*|^2 \simeq |F|^2,$$

где F и F^* — структурные факторы старого и нового доменов соответственно, которые в условиях одного типа решетки должны быть близкими. Если домены являются некогерентными, то

$$I = |(1 - \chi)F + \chi F^*|^2 \leq |F|^2.$$

Таким образом, приняв концепцию о том, что зарождающийся домен является не когерентным по отношению к старому, можно качественно объяснить наблюдаемое в эксперименте снижение интенсивности рефлекса 110. Снижение происходит, если новый домен повернут по отношению к старому (см. рис. 5). Скорее всего, должна реализоваться модель со 120- или 180-градусным вращением цепи. Последняя предпочтительнее, так как она требует наличия границы между доменами по плоскостям 100, в то время как для 120-градусного вращения это должны быть плоскости 310.¹⁵⁵

При вращении цепи на 180° атомы водорода занимают места атомов фтора. Напряжения, возникающие в решетке, могут быть снижены, если цепь совершает трансляцию вдоль оси на $c/2$. Тем не менее плоскости 001 и 002 в месте контакта старого и нового доменов искажаются. Если в зарождающемся рядом двух доменах цепи совершают трансляцию на $c/2$ в противоположных направлениях, то искажения существенно снижаются. Таким образом, для объединения двух доменов не потребуется поступательного перемещения цепи в образующейся новой решетке с новым положением по отношению к направлению поля.

Выше отмечалось трехкратное увеличение поперечного размера кристалла β -фазы сополимера ВДФ/ТрФЭ после поляризации (см. табл. 11). Для сополимера состава 75/25 такой факт установлен и по данным ДСК.¹⁷⁷ Интенсивность низкотемпературного пика, который относят к переходу Кюри, после поляризации существенно повышается. Отжиг после поляризации при температуре выше 128°C приводит к снижению интенсивности отмеченного пика. Данные электронной дифракции и ИК-спектроскопии не показывают¹⁷⁸ изменений параметров решетки и конформации цепей при том, что изменения в доменах имеют место. При повторном отжиге обнаружено, что в узкой температурной зоне

127–129°C возникает несоответствие: остаточная поляризация или коэффициент электромеханической связи (K_t) уже равны нулю,¹⁷⁹ а сегнетоэлектрические кристаллы еще присутствуют (энтальпия перехода Кюри $\Delta H \neq 0$). Чтобы снять это противоречие, была выдвинута¹⁷⁷ гипотеза, согласно которой в этой узкой температурной области (до перехода в параэлектрическую фазу) в сегнетоэлектрических кристаллах появляются перестройки. За счет вращения цепей в ряде доменов (без изменения параметров решетки и конформации цепи) идет образование субдоменов, в которых спонтанная поляризация имеет противоположное направление. В целом это приводит к нулевой остаточной поляризации при еще сохранившихся сегнетоэлектрических кристаллах.

На примере сополимера ВДФ/ТрФЭ показано,¹⁴⁰ что кристаллизация при повышенных давлениях сопровождается образованием толстых (150–250 нм) ламелярных кристаллов. В таких образцах наблюдаются и повышенные значения остаточной поляризации. Следовательно, явно просматривается корреляция P_r с морфологией образующихся сегнетоэлектрических кристаллов. Применительно к сополимерам ВДФ/ТрФЭ такие корреляции рассмотрены в серии работ^{180–186}. В статье¹⁸¹ авторы коснулись проблемы структурообразования в сополимерах с высоким содержанием ВДФ: 86.88 и 94 мол.%. Эти объекты интересны, с одной стороны, тем, что при таких содержаниях ВДФ можно ожидать высокой температуры перехода Кюри (что важно при практической реализации преобразователей энергии), а с другой стороны, тем, что в них возможна кристаллизация в неполярной α -фазе.²⁸ В этой связи необходимо было разобраться в деталях структурообразования названных сополимеров и выявить их роль в изменении сегнетоэлектрических характеристик.

Пленки получали из раствора в диметилформамиде и отжигали несколько ниже точки плавления (при температуре T_h). Для анализа структурных характеристик использовали методы рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии и электронной дифракции. Морфологию образующихся кристаллов изучали с помощью световой и электронной микроскопии. Исследуемые сополимеры можно описать общей формулой $(\text{ВДФ})_x(\text{ТрФЭ})_{1-x}$; тип образующейся морфологии зависит от значений x . Если $0.82 \leq x \leq 0.9$, то всегда при указанном способе формирования пленок возникали толстые ламелярные кристаллы с размерами ~ 0.1 мкм, что ранее было отмечено и в сополимерах с $0.6 \leq x \leq 0.82$.¹⁷⁸ Для сополимеров с $x = 0.94$ толстые ламели возникают только при кристаллизации под высоким (~ 100 – 500 МПа) давлением; в обычных условиях кристаллизации образуется сферолитная морфология, типичная для α -фазы ПВДФ.²⁸ Анализ рентгеновских данных показывает, что толстые ламели образованы кристаллами α -, β - и возможно даже γ -фазы. Для сополимеров с $x \geq 0.9$ сферолиты образованы кристаллами α -фазы (рис. 33). Для стабильности образующихся кристаллов сополимеров одного состава морфология имеет большое значение. Это можно видеть, сравнив температурные зависимости интенсивности рентгеновских рефлексов пленок, включающих ламелярные кристаллы и тонкие фибриллы, полученные при отжиге одноосной вытяжке (рис. 33, *a, b*). Видно, что в первом случае заметное снижение интенсивности основных межмолекулярных рефлексов β -фазы 200, 110 начинается только при $\sim 100^\circ\text{C}$, а во втором (в ориентированном состоянии) — практически от комнатной температуры. Особую роль в отмеченной стабильности играют процессы поляризации пленок. После поляризации интенсивность рефлексов 200, 110 не меняется до 150°C (рис. 33, *b*). Детальный анализ показывает, что в циклах поляризации происходит полиморфный переход по типу $\alpha \rightarrow \beta$, о котором судили по изменениям соотношений интенсивностей рефлексов α - и β -фаз и характерных для них полос поглощения в ИК-спектрах.¹⁸¹

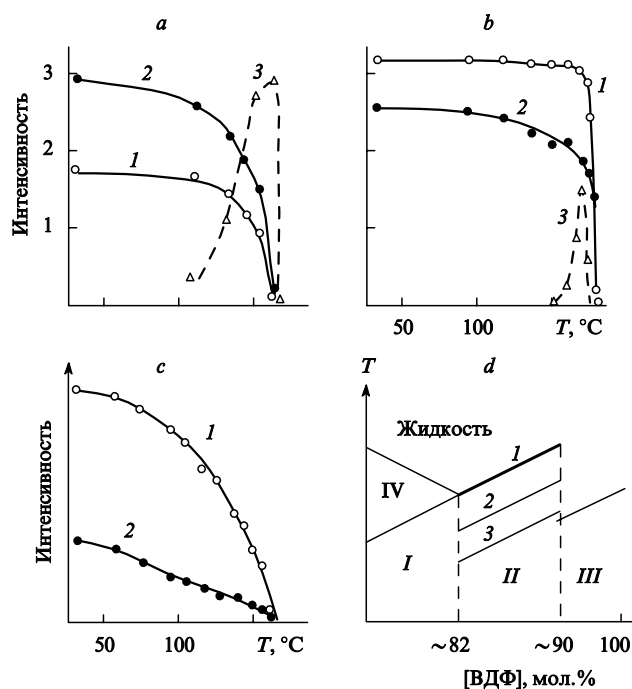


Рис. 33. Температурные зависимости интенсивности рентгеновских рефлексов изотропных (*a*) и одноосно-вытянутых (*c*) пленок сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 88/12 до (*a*) и после (*b, c*) поляризации и фазовая диаграмма для сополимеров с высокой долей ВДФ (*d*).¹⁸¹ *a*: 1 — β -фаза, совпадающие рефлексы 200, 110; 2 — α -фаза, рефлекс 101; 3 — ротаторная фаза; *b, c*: 1 — β -фаза, рефлексы 200, 110; 2 — β -фаза, рефлексы 001, 310, 020; 3 — ротаторная фаза; *d*: переход: 1 — β -фаза $\rightarrow$ жидкость, ротаторная фаза $\rightarrow$ жидкость; 2 — γ -фаза $\rightarrow$ ротаторная фаза; 3 — α -фаза $\rightarrow$ ротаторная фаза; I — β -фаза, толстые ламели; II — смесь α -, β - и γ -фаз, толстые ламели; III — α -фаза, сферолиты; IV — ротаторная фаза.

Наличие ротаторной фазы — важная особенность толстых ламелярных кристаллов, которая проявляется при повышенной температуре (см. рис. 33, *a, b*). Этой фазе соответствует рефлекс с угловым положением $2\theta \approx 18^\circ$, поэтому она может быть некоторой модификацией параэлектрической фазы. Область проявления ротаторной фазы зависит от структурных особенностей образца. Это можно видеть при сравнении кривых, приведенных на рис. 33, *a, b*. В исходном образце ламели содержат смесь кристаллов α - и β -модификаций, что подтверждается рентгеновскими и спектроскопическими данными. В этом случае ротаторная фаза начинает появляться уже при 100°C и сохраняется вплоть до температуры плавления. После поляризации эта фаза появляется только при $\sim 150^\circ\text{C}$, и область ее существования заметно сужается. После поляризации α -фаза трансформируется в полярную β -модификацию, а интенсивность полос, ответственных за конформацию TGTG⁻, в ИК-спектрах при этом заметно снижается.¹⁸¹ Таким образом, присутствие областей α -фазы (в смеси с β -фазой) и наличие конформационных дефектов в виде участков спиральной конформации при основной конформации плоского зигзага будут облегчать появление ротаторной фазы.

Высокие содержания ВДФ в сополимерах с ТрФЭ обуславливают ряд структурных особенностей (рис. 33, *d*). Если $x \leq 0.82$, то реализуется обычная фазовая диаграмма, когда при нагреве сегнетоэлектрическая фаза переходит в параэлектрическую и далее в расплав. Для области $0.82 \leq x \leq 0.90$, где толстые ламели образованы кристаллами α -, β - и γ -модификаций, следует ожидать мультиплетного характера переходов. По мере роста температуры в ротаторную фазу сначала переходят кристаллы α -, затем γ - и только потом β -фазы. Подтверждением справедливости такой схемы может слу-

Таблица 12. Электрофизические характеристики изотропных и ориентированных пленок сополимеров ВДФ/ТрФЭ после отжига при температуре T_h и поляризации в поле E .¹⁸¹

[ВДФ], мол. %	T_h , °C	E^a	K_t	P_r , мКл·м ⁻²	E_c (см. ^a)	v_s , км·с ⁻¹	d_{31} , пКл·Н ⁻¹
<i>Изотропные образцы^b</i>							
81	140	100	0.29	120	39	2.42	9.4
86	156	130	0.25	110	44	2.58	8.5
88	160	110	0.22	100	48	2.48	8.0
94	160	110	0	0	—	—	—
<i>Ориентированные образцы^c</i>							
81	140	75	0.28	95	31	2.36	8.9
86	154	72	0.16	—	—	2.24	18.0
88	160	80	0.18	—	—	2.13	19.0
94	150	81	0.19	—	—	2.27	20.5
100	170	101	0.20	—	—	2.30	25.0

^a Размерность МВ·м⁻¹. ^b Поляризация в переменном поле (треугольные импульсы частотой 10⁻² Гц) при комнатной температуре. ^c Поляризация в постоянном поле при 120–140°C.

жить обнаружение на термограммах сополимера состава 88/12 эндотерм трех переходов.¹⁸¹ Некоторые дополнительные данные по электрофизическим характеристикам исследованных сополимеров представлены в табл. 12. Как видно, для всех образцов с морфологией толстых ламелей характерны очень высокие значения остаточной поляризации и, соответственно, коэффициента электромеханической связи. Рост доли ВДФ в сополимере сопровождается закономерным повышением коэрцитивного поля, что было отмечено выше. На примере сопоставления значений E_c для образцов с $x = 0.81$ можно проверить и влияние на E_c фактора текстурирования. Ориентация пленки приводит к снижению E_c , что также отмечалось при анализе данных других работ.²⁸ В текстурированных пленках пьезоконстанта d_{31} в среднем оказывается более чем в 2 раза выше, чем в изотропных образцах. Но скорость звука в последних несколько выше. Если для определения скорости звука исходить из соотношения

$$v_s = \sqrt{\frac{c}{\rho}},$$

(c — модуль упругости, ρ — плотность вещества), то получается, что изотропные образцы обладают более низкой податливостью $1/c$, чем ориентированные. Это обстоятельство может проявиться в особенностях пьезоотклика текстурированных пленок.

Некоторые детали структурных превращений в тех же сополимерах с высоким содержанием ВДФ уточнены в работе¹⁸², где кристаллизацию проводили при высоких давлениях, за счет чего обеспечивалось образование морфологии в виде толстых ламелярных кристаллов. Результаты изучения сегнето- и пьезоэлектрических свойств таких сополимеров представлены в табл. 13. Для сопоставления в таблице приведены данные для одного сополимера, кристаллизованного при обычном давлении. Видно, что в сополимерах с содержанием ВДФ 86 мол. % и более точка Кюри оказывается выше точки плавления. С одной стороны, это можно объяснить проявлением большой толщины ламелярных кристаллов. С другой стороны, видно, что морфология сегнетоэлектрических кристаллов не сказывается на характере зависимости коэрцитивного поля от состава сополимера. Как и при других способах кристаллизации рост доли ТрФЭ закономерно смещает E_c к более низким значениям. Есть, правда, и необъяснимые факты. Например, для всех

Таблица 13. Сегнето- и пьезоэлектрические характеристики сополимеров ВДФ/ТрФЭ, закристаллизованных при высоких давлениях.¹⁸²

[ВДФ], мол. %	T_m , °C	T_c , °C	E_c , МВ·м ⁻¹	P_r , мКл·м ⁻²	K_t	v_s , км·с ⁻¹
75	150	124	45	79	0.17	2.41
75 ^a	150	124	40	110	0.29	2.41
86	165	175	54	76	0.19	2.39
94	184	210	62	64	0.12	2.40
100	205	230	75	97	0.13	2.72

^a Кристаллизация при давлении 0.1 МПа и 140°C.

пленок, закристаллизованных при повышенных давлениях, значения P_r и, соответственно, K_t оказываются ниже, чем в образцах, закристаллизованных при давлении 0.1 МПа. Причина не совсем ясна. Авторы статьи¹⁸² при трактовке этой аномалии исходят из не совсем обоснованного предположения о том, что кристаллизация под высоким давлением приводит к образованию менее совершенных кристаллов. В данной работе был сделан практически важный вывод: морфология толстых ламелярных кристаллов может быть использована для приготовления преобразователей энергии на основе рассмотренных сополимеров с повышенным рабочим температурным интервалом. В подтверждение этого приведены данные по импульсному эхо-сигналу от пленки сополимера состава 86/14 при 165°C.

Как отмечалось выше, толстые ламели характерны для КВЦ. Чаще в полимерах образуются кристаллы со складчатыми цепями (КСЦ), однако в особых условиях возможно появление КВЦ. В работе¹⁸⁷ эта проблема подробно изучена при кристаллизации ПЭ. Показано, что при кристаллизации из орторомбической фазы образуются КСЦ, а при кристаллизации из подвижной гексагональной фазы — КВЦ.¹⁸⁸ При менее плотной упаковке цепей в гексагональной фазе возможны процессы диффузионного скольжения, на которых основана теория утолщения ламелярных кристаллов.^{189, 190} Помимо ПЭ, образование КВЦ отмечено и в других кристаллизующихся полимерах, например в полихлортрифторэтилене (ПХТрФЭ), *транс*-1,4-полибутадиене,¹⁹¹ а также в сополимерах ВДФ/ТрФЭ. Последние, если имеют состав ниже тройной точки ($x \approx 0.82$) (см. рис. 33, *d*), могут кристаллизоваться (как и ПЭ) в орторомбической (сегнетоэлектрической) и подвижной гексагональной (параэлектрической) фазах. Подвижная гексагональная фаза может быть реализована даже при атмосферном давлении (сходное явление отмечено в ПХТрФЭ и *транс*-1,4-полибутадиене); в ПЭ подвижная гексагональная фаза возникает только при повышенных давлениях.¹⁸³

Первые результаты по обнаружению толстых ламелей в ПВДФ были получены для кристаллизации при повышенных давлениях.^{28, 192, 193} В последующем проверялась возможность формирования КВЦ и при атмосферном давлении. Для этой цели были выбраны сополимеры ВДФ/ТрФЭ с долей ВДФ (x) 0.75 и 0.78. Эти значения ниже значения x в тройной точке (0.82), поэтому согласно фазовой диаграмме (см. рис. 33, *d*) кристаллизацию можно проводить в подвижной гексагональной параэлектрической НТ-фазе. Данные сканирующей электронной микроскопии на образцах, закристаллизованных при различных переохлаждениях показывают, что морфология толстых ламелярных кристаллов в них действительно наблюдается. На ранних стадиях кристаллизации одиночные ламели имели толщину ~ 0.3 мкм. На более поздних стадиях замечена укладка ламелей в стопы с толщиной ~ 0.8 мкм. Отмеченное агрегирование в сополимерах ВДФ/ТрФЭ наблюдается чаще, чем в ПЭ, что относят за счет более существенной роли в первых винтовых дислокаций. Возникающие частицы имеют сигарообразную форму длиной 20–30 мкм. Кристаллизация этих же сополимеров

под высоким давлением (80 МПа) практически ничего не меняет в возникающей морфологии. Толщины одиночных ламелей остаются те же, а длина частиц составляет 10–20 мкм.¹⁸³ Для сополимеров с известной молекулярной массой оценивали ее полную вытяжную длину. Она оказалась ~ 0.7 мкм. Это означает, что цепи в ламели входят почти целиком.

Принципиальная возможность образования толстых ламелей, т.е. КВЦ, для сополимера ВДФ/ТрФЭ (см. рис. 33, *d*) существует и при x больше x в тройной точке. Действительно, в области $0.82 \leq x \leq 0.9$ возможно существование подвижной гексагональной (ротаторной) фазы.¹⁸¹ Проверке такого предположения посвящена работа¹⁸⁵. Изучались сополимеры ВДФ/ТрФЭ с долей ВДФ 0.88 и 0.89. Проводя кристаллизацию из расплава при атмосферном давлении для различных переохлаждений, авторы обнаружили сигарообразные частицы примерно таких же размеров, что и при кристаллизации сополимеров с $x < 0.82$. Таким образом, экспериментально подтверждена возможность образования КВЦ даже в области выше тройной точки фазовой диаграммы.

Отмеченное явление авторы статьи¹⁸⁵ объяснили, тем не менее, не прибегая к представлениям о существовании некой ротаторной фазы, а исходя из «порогового» правила Оствальда. Температурные зависимости свободной энергии трех различных фаз с учетом определенных предположений¹⁹⁴ они получили в виде прямых с разным углом наклона. Это приводит к появлению двух точек плавления — в гексагональной (T_m^h) и орторомбической (T_m^o) фазах. Согласно этой диаграмме кристаллизация при некоторой температуре T_{cr} переводит жидкость в переохлажденное состояние.

В расплаве между макромолекулами существуют такие специфические дефекты, как «зацепления». Их «распутывание» при охлаждении расплава до T_{cr} требует времени, поэтому жидкость до некоторых пор остается в переохлажденном состоянии. После ее перехода в гексагональную фазу последняя будет некоторое время находиться в метастабильном состоянии. Ее переход в более равновесную орторомбическую фазу также требует времени, так как для этого, помимо изменения типа решетки, потребуются конформационные перестройки в цепях сополимера. Со временем будет наблюдаться смещение равновесия в смеси гексагональной и орторомбической фаз (параэлектрик – сегнетоэлектрик) в сторону последней. Часть кристаллов, остающихся в метастабильной гексагональной фазе, вследствие повышенной молекулярной подвижности будет формировать толстые ламелярные кристаллы в виде КВЦ.

Возможность формирования толстых ламелярных кристаллов в одноосно-вытянутом гомополимере ВДФ, кристаллизованном в β -фазе, проверялась авторами статьи¹⁸⁶. Использовали два режима кристаллизации (рис. 34, *a*).

Образцы 1–3 кристаллизовали в режиме постоянного давления (200, 400, 500 МПа соответственно) с подъемом температуры до максимума (280, 300, 300°C соответственно). Образцы 4–6 кристаллизовали в изотермическом режиме (217, 262, 282°C соответственно) с подъемом давления от начального до максимума (100 → 500, 200 → 500 и 200 → 500 МПа соответственно). Характер эндотерм плавления, по данным ДСК, в разных образцах существенно различается. Особенно выделяются термограммы образцов 2, 5 и 6 с интенсивными высокотемпературными пиками (температура максимума 205°C). Анализ данных оптической и электронной микроскопии кристаллизованных пленок показал, что именно в таких образцах наблюдаются толстые ламелярные кристаллы, т.е. реализуется морфология КВЦ. Энтальпии перехода в образцах 5 и 6 составляют соответственно 19.5 и 20.5 кал·г⁻¹. Указанные значения примерно равны сумме энтальпий для перехода Кюри и плавления в сополимере ВДФ/ТрФЭ состава 74/26.¹⁷⁹ Это

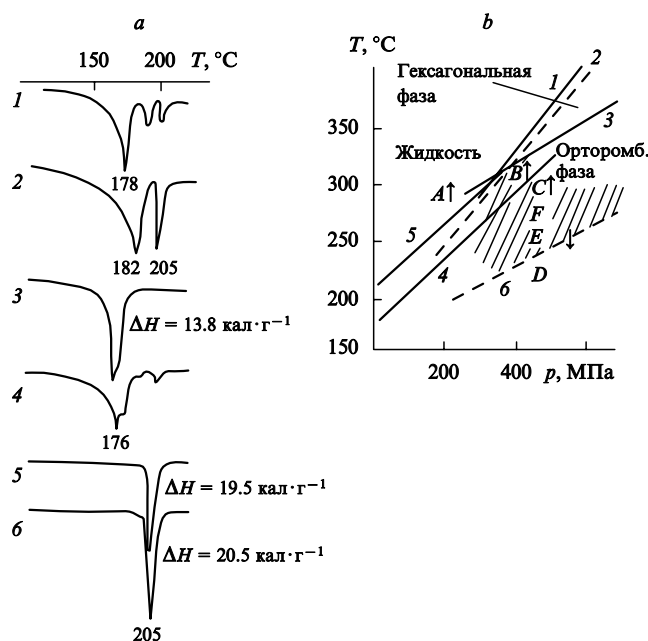


Рис. 34. Термограммы плавления вытянутых пленок ПВДФ после их кристаллизации под высоким давлением в различных режимах (*a*) и фазовая T – p -диаграмма (*b*).¹⁸⁶
b: 1 — T_m (гексагональная фаза); 2 — T_{cr} (гексагональная фаза); 3 — T_c перехода орторомбическая – гексагональная фаза; 4 — T_m одноосно-вытянутой пленки с β -фазой, 5 — T_m кристаллов β -фазы КВЦ, 6 — T_c перехода гексагональная – орторомбическая фаза при охлаждении. Заштрихована область режимов, благоприятных для образования КВЦ. Точки A–F соответствуют условиям кристаллизации образцов 1–6 (*a*).

означает, что в пленках ПВДФ точки Кюри и плавления совпадают, и потому регистрируется один процесс.

Диаграмма состояния в координатах T – p для ПВДФ, представленная на рис. 34, *b*, помогает сформулировать условия кристаллизации для формирования морфологии КВЦ. Так как точка Кюри в ПВДФ очень высока, то его кристаллизация в подвижной гексагональной фазе может сопровождаться процессами термодеструкции. Последние, безусловно, ухудшают структурные характеристики КВЦ. Из-за очень высокого гистерезиса перехода Кюри при нагреве и охлаждении предпочтительно проводить охлаждение расплава и переводить его в гексагональную фазу (метастабильное состояние), тогда кристаллизацию можно реализовать при значительно более низких температурах. Выше заштрихованной области неблагоприятно сказываются процессы термодеструкции, а ниже линии 6 система будет находиться в орторомбической фазе, в которой толстые ламелярные кристаллы не образуются. Толщина последних в образцах 5 и 6 (см. рис. 34, *a*) составляет 0.1–0.2 мкм, что сопоставимо с толщиной кристаллов в сополимерах ВДФ/ТрФЭ составов 79/21 и 75/25, хотя межплоскостные расстояния рефлексов 110 или 200 (4.25 Å) в рассматриваемых образцах на 5–7% ниже, чем в этих сополимерах.^{178, 179}

Анализ данных рентгеновской дифракции показывает, что даже в образце 6 ламели состоят из смешанных кристаллов β - и γ -фаз. Последняя при высокотемпературной поляризации пленок переходит в чистую β -фазу. Следовательно, еще раз была подтверждена гипотеза о том, что морфология в виде толстых ламелярных кристаллов способствует улучшению сегнетоэлектрических характеристик. Сопоставление кривых D – E -гистерезиса для исходной (ориентированной) пленки и образца 6 показывает, что значение P_r в последнем оказывается выше. Более подробно

Таблица 14. Сегнето- и пьезоэлектрические свойства ПВДФ и полимеров ВДФ.¹⁸⁶

Образец	$T_m, ^\circ\text{C}$	$T_C, ^\circ\text{C}$	K_t	ϵ' (5–10 МГц)	$v_s,$ км·с ⁻¹	$P_r,$ мКл·м ⁻²	$E_c,$ МВ·м ⁻¹	Примечание
ВДФ/ТрФЭ								
75/25	152	124	0.29	5.3	2.41	111	38	Образец отожжен в гексагональной фазе при 0.1 МПа. Данные работы ¹⁸⁰
88/12	170	177 ^a	0.22	5.3	2.43	100	48	Образец кристаллизован в метастабильной гексагональной фазе при 0.1 МПа и переведен в β -фазу при поляризации. Данные работы ¹⁸¹
β -ПВДФ	175	—	0.20	6.2	2.26	60	50	Данные работы ¹⁹⁵
β -ПВДФ (КВЦ)	205	240 ^a	0.27	5.9	2.72	95	70	Образец поляризован в переменном поле сначала при комнатной температуре, а затем при повышенной температуре

^a T_C оценивалось экстраполяцией значения, полученного из T – p -диаграммы, к давлению 0.1 МПа.

эти данные представлены в табл. 14. Точка Кюри (равно как и в сополимере с высоким содержанием ВДФ) оказывается выше области плавления. Наиболее высокие значения скорости звука в этих пленках и минимальные значения диэлектрической проницаемости косвенно указывают на наиболее высокие значения степени кристалличности. Но такие выводы противоречат результатам работы¹⁴⁰, в которой повышение степени кристалличности приводило к снижению коэрцитивного поля (см. рис. 31,с), оказавшегося в данной работе максимальным в ПВДФ с КВЦ (см. табл. 14). По мнению авторов статьи¹⁸⁶, это можно связать с тем, что решетка последнего оказывается не псевдогексагональной с отношением $a/b = \sqrt{3}$. Для ПВДФ с КВЦ a и b составляют соответственно 8.66 и 4.25 Å, что не дает такого отношения.

Наиболее разноречивы данные по структуре сополимеров ВДФ/ТрФЭ для критических составов $0.82 \leq x \leq 0.90$. Как отмечено выше, для таких сополимеров были обнаружены толстые ламели.¹⁸¹ В последние должны входить как сегнетоэлектрические кристаллы β -фазы, так и неполярные кристаллы α -фазы (а может, даже γ -фазы) (см. рис. 33,д). Такое предположение позволило объяснить совпадение точки Кюри и температуры плавления. Согласно данным работы¹⁹⁶, при медленном охлаждении сополимеров состава 86/14 также обнаруживаются толстые ламели размером ~ 0.1 мкм. Методом малоуглового рентгеновского рассеяния кроме толстых ламелей найдены еще и тонкие кристаллы ($l \simeq 8.5$ нм). Если считать, что предполагаемые кристаллы α -, β - и γ -фаз сосуществуют в обоих типах ламелей, то следует ожидать две точки плавления и два перехода Кюри, так как тонкие ламели исчезают в области 147–155°C, а толстые сохраняются вплоть до 165–170°C.¹⁹⁶ α -Фаза более легкоплавкая,²⁸ поэтому вероятно, что тонкие ламели образованы кристаллами α -фазы, а толстые — преимущественно β -фазы.

Морфология тонких ламелей является скорее всего метастабильной, так как в области $\sim 150^\circ\text{C}$ их содержание резко снижается.¹⁹⁷ Рост доли толстых ламелей указывает, что рекристаллизационные процессы в этой области температур могут сопровождаться твердофазными превращениями типа $\alpha \rightarrow \beta$.²⁸ Такое предположение не лишено оснований, так как, например, в сополимере ВДФ/ТрФЭ состава 94/6, закристаллизованном в метастабильном состоянии, такой переход действительно регистрировался рентгеновским методом,^{28,197} а в сополимере ВДФ/ТрФЭ состава 86/14 задолго до плавления отмечено снижение степени кристалличности.¹⁹⁷ Если в этой области температур реализуется переход Кюри, то его могут в определенной степени инициировать именно изменения динамики в неупорядоченных областях, о чем говорилось выше.

VIII. Сегнетоэлектрические свойства сверхтонких пленок

Ввиду большого влияния морфологии толстых ламелярных кристаллов на сегнетоэлектрические характеристики ПВДФ и сополимеров ВДФ представляет интерес рассмотреть результаты работ по изучению таких характеристик в тонких и сверхтонких пленках. В работе¹⁹⁸ проанализированы электрофизические характеристики трехслойной структуры металл–диэлектрик–полупроводник, состоящей из диэлектрической пленки сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 73/27 толщиной 32 (или 150 нм), нанесенной методом осаждения из раствора на кремниевую подложку с дырочной проводимостью. После покрытия сополимерной пленки защитным слоем из SiO_2 (50–70 нм) пробойная напряженность поля для нее составила $230 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$, что сопоставимо со значением, характерным для пленок обычной толщины. Анализ зависимости емкости (на частоте 1 МГц) от напряжения, подаваемого на структуру металл–диэлектрик–полупроводник, позволил оценить остаточную поляризацию в сополимерных пленках после поляризации ($\sim 100 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$). Для пленки толщиной 32 нм P_r составляет $5.9 \text{ мКл} \cdot \text{м}^{-2}$, а при толщине 150 нм — $4.1 \text{ мКл} \cdot \text{м}^{-2}$. Полученные значения примерно на порядок ниже, чем P_r для обычных пленок. Причина этого не совсем ясна, так как значения коэрцитивных полей здесь, как и в обычных пленках, составляют $40\text{--}33 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$ (см.¹⁹⁸).

В работах^{199,200} для нанесения сополимера использовали метод испарения в вакууме. В случае сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 80/20 подложкой служил кристалл КВг. При изучении пленок различной толщины (от ~ 10 до 60 нм) методом ИК-спектроскопии сделан вывод: стадия напыления сопровождается термодеструкцией макромолекул. С разрушением последних образуются не мономеры, а фрагменты, сохраняющие исходную конформацию цепи.

При изменении температуры подложки меняется ориентация цепей по отношению к поверхности. При 35°C (холодная подложка) оси макромолекул располагаются перпендикулярно к ней, при 80°C (нагретая подложка) — параллельно поверхности. Похожие эффекты описаны и в работах^{201,202}, в которых также отмечено, что ориентация цепей сополимера на подложке зависит и от толщины пленки. Можно считать, что температурные эффекты при формировании пленок на подложках имеют общую природу, так как их проявление обнаруживается и при эпитаксиальном росте рассматриваемых пленок из растворов.²⁸

Заманчиво было бы совместить процесс поляризации с напылением тонких пленок на подложку. Такая попытка предпринята авторами статьи²⁰⁰, где сополимеры ВДФ/ТрФЭ составов 54/46 и 73/27 напыляли на кварц со

скоростью $0.02 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$ в поле до $30 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$. Для пленок сополимера с 54 мол. % ВДФ толщиной 400 нм обнаруживались диэлектрические аномалии в области перехода Кюри только в случаях, когда напыление проводили в поле ($30 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$); при напылении в отсутствие поля диэлектрических аномалий не наблюдали. Как и в обычных пленках, переход Кюри имеет признаки перехода второго рода (без гистерезиса). Эти факты подтверждают очень важную роль электрического поля в формировании сегнетоэлектрической структуры. Отсутствие последней в пленках, не подверженных воздействию внешнего электрического поля, косвенно указывает на существование в цепях нерегулярностей скорее всего химической природы, которые затрудняют формирование сегнетоэлектрической фазы.

Подтверждением этого могут служить данные по сополимерам ВДФ/ТрФЭ состава 73/27. Для пленок, полученных напылением в поле, диэлектрические аномалии в области перехода Кюри ($\sim 120^\circ\text{C}$) не наблюдались, так как образец плавился уже при 105°C . Плавление могло быть обусловлено реакциями разрыва цепи, интенсивно протекающими при напылении, которые должны заметно снижать среднюю молекулярную массу цепи, а следовательно и температуру плавления. Вследствие термодеструкции должна повышаться концентрация (и подвижность) ионогенных примесей. Действительно, характер кривых $D-E$ -гистерезиса указывает на усиление роли свободных носителей.²⁰⁰ Последнее обстоятельство может повысить вероятность электрического пробоя пленок. Отмечены также более низкие (на два порядка) коэрцитивные поля. Качественно это можно объяснить более высокой степенью кристалличности получаемых пленок (см. рис. 31). Такая ситуация может возникнуть вследствие сильного понижения средней молекулярной массы в реакциях термодеструкции. В этом случае речь должна идти скорее всего о низкомолекулярном продукте.

Таким образом, тонкие пленки, полученные методом напыления, проявляют сегнетоэлектрические свойства, однако структура цепи в них трансформируется таким образом, что сегнетоэлектрические характеристики чаще всего оказываются хуже, чем у толстых пленок. Более перспективным представляется метод формирования тонких пленок из раствора, где за счет специфического действия того или иного растворителя можно регулировать конформационные характеристики цепи и фазовое состояние образующихся кристаллов.²⁸ Этот метод позволил выйти на новый качественный уровень исследований после того, как российскими учеными была доказана возможность получения мономолекулярных слоев рассматриваемых полимеров с помощью техники Ленгмюра – Блоджет.^{45, 203–210}

Такие слои в случае обнаружения сегнетоэлектрического переключения перспективны для использования в оптических элементах памяти. В работах^{45, 203–210} изучали пленки сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 70/30, которые готовили из раствора в диметилсульфоксиде с концентрацией сополимера 0.01 мас.%. Пленки Ленгмюра – Блоджет формировали на поверхности водного бидистиллята с помощью установки, описанной в работе²¹¹. После переноса пленки на металлическую подложку и напыления верхнего электрода можно было исследовать электрофизические характеристики пленки. Анализ изотерм поверхностного натяжения показал, что толщина одного мономолекулярного слоя составляет $\sim 0.5 \text{ нм}$.⁴⁵ В основном работали с пленками в 5–40 монослоев. Сегнетоэлектрические характеристики, в частности спонтанную поляризацию, измеряли используя пирозэффект: регистрировали ток при воздействии на пленку импульса излучения ($\lambda = 1.06 \text{ мкм}$) длительностью 100 мкс от Nd-лазера. На рис. 35 представлены полевые зависимости пиреоотклика и плотности тока переполаризации пленки Ленгмюра – Блоджет с 30 монослоями. Наличие пироактивности в исходной (неполяризованной) пленке указывает на отличную от нуля остаточную (спонтанную) поляризацию,

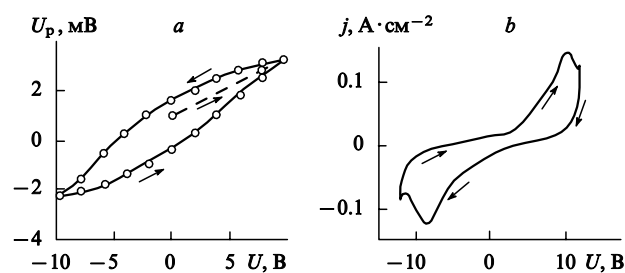


Рис. 35. Зависимости пирозлектрического отклика (а) и плотности тока переполаризации (b) от электрического напряжения в пленке Ленгмюра – Блоджет сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 70/30 толщиной 15 нм.²⁰⁶

которая может быть обусловлена специфическими условиями формирования пленки.

Наличие эффектов переключения однозначно свидетельствует о том, что такие пленки обладают сегнетоэлектрическими свойствами, которые проявляются специфическим образом. Во-первых, значения коэрцитивного поля $E_c = 300 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$ почти на порядок выше, чем наблюдаемые в обычных пленках (см. табл. 9). Во-вторых, анализ данных сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) показывает, что на поверхности пленки реализуется двумерная решетка с двумя периодами идентичности. Один из них (2.6 Å) практически постоянен для всех образцов и связан с периодом решетки $c = 2.56 \text{ Å}$ вдоль оси макромолекулы. Другой период идентичности меняется в пределах от 2.2 до 4 Å от образца к образцу и характеризует межмолекулярную упаковку. Пленки Ленгмюра – Блоджет должны обладать очень высокими пробойными полями (по крайней мере $600 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$). Для таких пленок характерно более высокое значение пироккоэффициента, чем для обычных пленок: 400 против $\sim 30 \text{ мКл} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$.

Если исходить в среднем из более плотной упаковки цепей в пленках Ленгмюра – Блоджет, то можно ожидать в них смещения точки Кюри к более высоким температурам, чем в толстых (блочных) пленках. Из рис. 36 видно, что в пленках Ленгмюра – Блоджет переход Кюри смещен по сравнению с обычными пленками ($\sim 15 \text{ мкм}$) в область более низких температур.

Таким образом, экспериментально наблюдаемое смещение точки Кюри противоположно тому, которое предполагалось. Скорее всего причина отмеченной «аномалии» обусловливает и необычное поведение спонтанной поляризации, которая начинает снижаться задолго до точки Кюри. Вероятно, отмеченные «аномалии» обусловлены различным энергетическим состоянием макромолекул на поверхности пленки и в ее объеме. В толстых пленках макроскопические

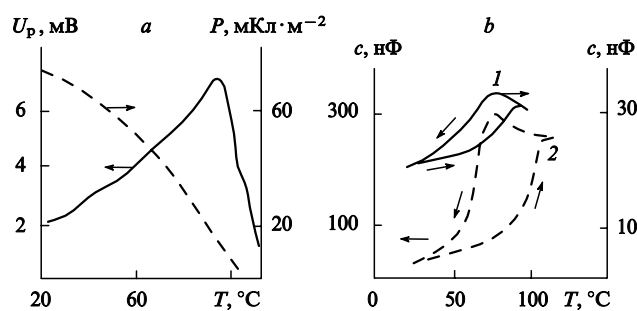


Рис. 36. Температурные зависимости пирозлектрического напряжения, поляризации (а) и емкости (b) в пленках Ленгмюра – Блоджет (1) и обычных пленках (2) сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 70/30.^{206, 212}

сегнетоэлектрические характеристики должны определяться параметрами цепей в объеме, в то время как в пленках Ленгмюра–Блоджет цепи на поверхности могут вносить в свойства более существенный вклад.

Наблюдение сегнетоэлектричества в пленках толщиной 100–200 Å означает, что такой слой позволяет сформироваться трехмерному кристаллу сегнетоэлектрической фазы. Цепи в конформации плоского зигзага упаковываются так, что полярная ось b получает преимущественное направление. Обычно измеряется компонента поляризации в направлении нормали к поверхности пленки, поэтому поперечный размер кристалла должен быть не меньше толщины пленки. Поперечный размер кристалла можно оценивать по ширине межмолекулярных рефлексов 200, 110 сегнетоэлектрической фазы. В случае морфологии тонких ламелей для блочных пленок он составляет $\sim 100\text{--}200\text{ Å}$ (см., например, табл. 11). Это означает, что в пленке Ленгмюра–Блоджет с 30 мономолекулярными слоями вдоль нормали формируется один кристалл, т.е. в этом направлении степень кристалличности должна быть 100%. Косвенно это подтверждается значениями спонтанной поляризации $0.1\text{--}0.15\text{ Кл}\cdot\text{м}^{-2}$ (см.²⁰⁶), которые сопоставимы с рассчитанными ($0.13\text{ Кл}\cdot\text{м}^{-2}$) для кристалла β -фазы.

Другим подтверждением выдвигаемой гипотезы служило бы значение компоненты диэлектрической проницаемости ϵ' вдоль нормали к пленке. Используя зависимости, представленные на рис. 36, для комнатной температуры авторы статьи²¹² нашли $\epsilon' = 4$, что существенно ниже, чем для пленки толщиной 15 мкм ($\epsilon' = 12$). Высокое значение ϵ для обычных пленок обусловлено вкладом аморфных областей с развитой кооперативной подвижностью, в которых диэлектрическая проницаемость заметно выше, чем в кристалле.²⁸ Поэтому низкие значения ϵ могут указывать на формирование одиночных ламелярных кристаллов по толщине пленок Ленгмюра–Блоджет. Это предположение более естественно, чем, например, гипотеза авторов работы²¹³ для тонких сегнетоэлектрических неорганических пленок.

Формирование пороговой толщины кристалла ($\sim 150\text{ Å}$) в случае образования пленок Ленгмюра–Блоджет является важным обстоятельством. Действительно, сопротивление таких пленок с числом слоев 12 и 7 оказывается заметно ниже, чем обычных пленок.²⁰³ Более того, выявлено закономерное повышение коэрцитивного поля по мере уменьшения числа мономолекулярных слоев в пленке: для пленки с 30 монослоями $E_c \approx 300$, с 12 монослоями — $400\text{--}700$, а с 7 монослоями — $1000\text{--}1200\text{ МВ}\cdot\text{м}^{-1}$.

В пленках Ленгмюра–Блоджет малой толщины под действием высокого электрического поля возможно возникновение проводимости по туннельному механизму. Это явление действительно было отмечено при снятии кривых пирозлектрического гистерезиса (рис. 37, a) в работе²⁰³, где одновременно с регистрацией пироотклика оценивали проводимость пленок Ленгмюра–Блоджет. При пирозлектрическом переключении проводимость менялась более чем на три порядка (от 10^{-6} до 10^{-9} Ом^{-1}).

Можно отметить еще одно различие характеристик перехода Кюри в обычных пленках и пленках Ленгмюра–Блоджет. Как видно из рис. 36, b , в последних максимальная емкость только в 1.6 раза выше, чем при комнатной температуре. Для обычной же пленки она увеличивается более чем в 5 раз. При комнатной температуре диэлектрическая проницаемость пленки Ленгмюра–Блоджет равна 4 (обычной пленки ~ 12), а в максимуме она достигает ~ 8.5 (обычной пленки ~ 60). Если исходить из того, что по толщине пленки Ленгмюра–Блоджет укладывается один кристаллит, то столь существенные различия для ϵ' в максимуме блочных пленок надо связывать с наличием участков неупорядоченной фазы. Это еще раз доказывает нетривиальную роль этой фазы в переходе, который в соответствии с классическими

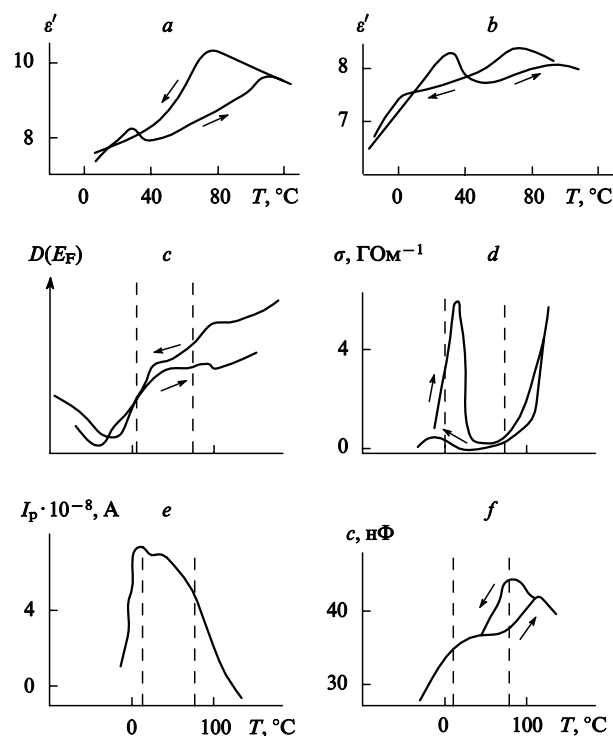


Рис. 37. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (a , b), плотности состояний на уровне Ферми (c), проводимости (d), пирозлектрического тока (e) и емкости (f) в пленках Ленгмюра–Блоджет сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 70/30 с числом монослоев 30 (a), 2 (b) и 5 ($c\text{--}f$).²³²

представлениями должен быть связан с кристаллической фазой.

Наличие аморфных областей с избыточным свободным объемом в обычных пленках позволяет оценивать локальное поле сегнетоэлектрических кристаллов. Для этого можно воспользоваться допированием сегнетоэлектрических сополимеров определенными красителями, создающими примесные центры окраски. Молекулы допанта располагаются в областях с увеличенным свободным объемом, т.е. в неупорядоченной фазе. Молекулы красителя обычно имеют высокие дипольные моменты, поэтому они должны захватываться полярными плоскостями, граничащими с аморфными областями. Таким образом, молекулы красителя будут находиться в поле сегнетоэлектрического кристалла и потому их оптические характеристики будут содержать информацию о локальных полях кристаллов. Это обстоятельство и легло в основу развитого в работе²⁰⁸ метода оценки таких характеристик.

Локальное поле E_1 в некоторой точке диэлектрика, поляризованного во внешнем поле E , может быть представлено суммой²⁰⁸

$$E_1 = E + E_1 + E_2 + E_3, \quad (43)$$

где E_1 — деполаризующее поле, обусловленное связанным поверхностным зарядом; E_2 — поле Лорентца, создаваемое зарядами внутренней поверхности воображаемой сферической полости вокруг выбранной точки, E_3 — поле зарядов внутри данной полости. Последнее для изотропных сред и для кристаллов кубической симметрии равно нулю. В замкнутом состоянии после поляризации $E + E_1 = 0$, поэтому в случае изотропного распределения атомов

$$E_1 = E_2 = \frac{P}{3\epsilon_0}, \quad (44)$$

где P — сумма индуцированной P_i и спонтанной P_s поляризации. Для сегнетоэлектриков $P_s > 100 \text{ мКл} \cdot \text{м}^{-2}$ и $P_s \gg P_i$, поэтому

$$E_1 = \frac{P_s}{3\epsilon_0}. \quad (45)$$

Если исходить из значения $P_s = 100 \text{ мКл} \cdot \text{м}^{-2}$, то в соответствии с уравнением (45) $E_1 \approx 4 \text{ ГВ} \cdot \text{м}^{-1}$. Для экспериментальной проверки полученного значения в сополимер ВДФ/ТрФЭ вводили три различных красителя: родамин 6Ж (Р6Ж), 4-диэтиламино-4'-нитроазобензол (ДЭАНАБ) и 4-диэтиламино-4'-нитростильбен (ДЭАНС), параметры возбужденных состояний которых хорошо известны.^{214–217} Поглощение молекулой красителя кванта света сопровождается изменением ее статического дипольного момента m и поляризуемости α .^{217, 218} Поэтому электрическое поле E по-разному снижает энергии основного (индекс g) и возбужденного (индекс e) состояний

$$\Delta W_g = -\mu_g E - \frac{\alpha_g E^2}{2}, \quad (46)$$

и

$$\Delta W_e = -\mu_e E - \frac{\alpha_e E^2}{2}. \quad (47)$$

Как следствие под действием поля частота оптического перехода (ν) смещается на величину²¹⁹

$$\Delta \nu = \frac{1}{hc} \left(\Delta \mu E + \frac{1}{2} \Delta \alpha E^2 \right), \quad (48)$$

где $\Delta \mu = \mu_e - \mu_0$ и $\Delta \alpha = \alpha_e - \alpha_0$ — изменения дипольного момента и средней поляризуемости молекулы красителя в возбужденном состоянии.

Частотный сдвиг имеет две составляющие: линейную и квадратичную по полю (см. уравнение (48)). Применительно к допированному сополимеру ВДФ/ТрФЭ справедливость этого уравнения проверялась на сополимере с ДЭАНАБ, концентрация которого составляла 0.5 мас.%. Пленки были неполяризованы, поэтому можно говорить только о локальном поле исходного сегнетоэлектрического кристалла E_1 . В соответствии с уравнением (45) ниже точки Кюри $E_1 \neq 0$, а в параэлектрической фазе $E_1 = 0$, так как $P_s = 0$. Следовательно, при переходе через точку Кюри (~ 370 – 380 К) полоса поглощения должна смещаться, что и наблюдается в эксперименте.²⁰⁸ Полосы поглощения красителей ДЭАНАБ и Р6Ж в области перехода Кюри изменяются по-разному: у первого они смещаются в синюю область, у второго, наоборот, в красную. Кроме того, в данных красителях существенно разные и величины смещения.²⁰⁸ Все эти факты также можно объяснить в рамках рассматриваемой модели. Действительно, по данным работ^{216, 220} для ДЭАНАБ $\Delta \mu = 8$ – 10 Д и $\Delta \alpha = +45 \text{ \AA}^3$, а для Р6Ж значения ниже — $\Delta \mu = 1.5 \text{ Д}$ и $\Delta \alpha = -1.2 \text{ \AA}^3$. В соответствии с уравнением (48) это должно приводить к более слабому спектральному смещению полосы Р6Ж, что и наблюдали в эксперименте.

Рассматриваемая модель позволяет оценить локальное поле после поляризации допированной пленки. Как отмечалось выше, процесс поляризации может сопровождаться значительными структурными изменениями, влияющими на E_1 . Для поляризации используются поля высокой напряженности, поэтому в пленку из материала электрода инжектируются носители заряда, также влияющие на E_1 . Локальное поле можно рассчитать по частотному сдвигу полосы поглощения после поляризации. Такой расчет был проведен авторами статей^{46, 47} на примере смесей ПВДФ с ПММА, допированных красителем. Более строго к решению этой проблемы подошли авторы работы.²⁰⁸ Они считали, что прямая регистрация сдвига полос в поле сложна, так как

полосы широкие. Поэтому было предложено регистрировать глубину модуляции света переменным полем, приложенным к образцу.^{218, 220–222} Практически задача сводилась к измерению приращения оптической плотности ΔD на частоте ν выбранной полосы при наложении электрического поля на образец. Оно должно быть пропорционально первой и второй производным оптической плотности по частоте²¹⁸

$$\Delta D(\nu) = A_1 \nu \frac{\partial D(\nu)}{\partial \nu} + A_2 \frac{\partial^2 D(\nu)}{\partial \nu^2}. \quad (49)$$

Предположив определенную симметрию распределения молекул при измерениях на первой и второй гармониках модулирующего поля, по коэффициентам A_1 и A_2 можно найти E_1 .

После поляризации пленки Ленгмюра–Блоджет в поле $\pm 40 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$ наблюдается значительный эффект Штарка, пропорциональный первой производной $\partial D / \partial \nu$. При изменении направления поляризуемого поля меняется знак линейного эффекта Штарка. Это означает, что дипольные моменты красителя также переориентируются в обратном направлении. Если наряду с модулирующим полем подать еще и постоянное поле E_n , то при изменении последнего амплитуда линейного эффекта Штарка меняется в соответствии с зависимостью, имеющей гистерезис. Причиной гистерезиса может быть взаимодействие диполей красителя с внутренним полем сегнетоэлектрика. Значение E_1 оказалось равным $300 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$. Таким образом, так же, как и в работах^{46, 47}, внутреннее поле оказалось заметно выше поляризуемого.

Структуры пленок Ленгмюра–Блоджет на примере гомополимера ПВДФ, который обычно кристаллизуется в неполярной α -фазе,²⁸ рассмотрены в работе²²³. Особое внимание уделено конформационным характеристикам пленок, полученным из раствора в диметилсульфоксиде.²²³ Анализ ИК-спектров показал, что в наиболее толстой пленке (число монослоев 30) кристаллизация протекает в сегнетоэлектрической β -фазе с конформацией плоского зигзага.²⁸ Это подтверждает наличие специфических полос поглощения — 470 , 509 , 840 и 1275 см^{-1} . Формированию отмеченной конформации, вероятно, способствует подложка, на которой появляется пленка. Такой подложкой служит вода, молекулы которой имеют высокий дипольный момент. В этих условиях минимум свободной энергии можно обеспечить за счет снижения электростатических взаимодействий. Максимальное снижение достигается, если цепь в конформации плоского зигзага параллельна поверхности воды.²²³

Указанную роль воды для конформации цепи ПВДФ в определенной мере подтверждает тот факт, что полимеризация ВДФ в водной среде всегда приводит к кристаллизации образующегося полимера в полярной β -фазе.²²⁴ Кроме того, если сказанное справедливо, то формируемая пленка Ленгмюра–Блоджет (в предположении, что перенос на твердую подложку не меняет ситуацию) должна характеризоваться спонтанной поляризацией P_s , отличной от нуля. Действительно, для неполяризованной пленки в эксперименте отмечено конечное значение пироотклика.²²³

При снижении числа мономолекулярных слоев n в пленках Ленгмюра–Блоджет вследствие усиления роли поверхностных состояний, энергетика которых может отличаться от таковой в объеме, возможно изменение конформационного состояния макромолекул. С целью проверки такого предположения в работе²²³ сравнивались ИК-спектры пленок с различным числом мономолекулярных слоев.²²³

Снижение числа монослоев в пленке Ленгмюра–Блоджет ($n = 15$ и 10) приводит к появлению в ней конформационных дефектов в виде изомеров TGTG[−] и T₃GT₃G[−], что обнаруживается по повышению интенсивности характерных для них полос поглощения (табл. 15). Вероятно, такие изменения носят характер накопления конформационных дефектов в виде отмеченных изомеров в сегнетоэлектрической β -фазе. Дефекты возникают внутри длинных последовательностей,

Таблица 15. Относительное изменение нормированных интенсивностей ряда полос в ИК-спектрах пленок Ленгмюра–Блоджет ПВДФ с разным числом монослоев.²²³

Полоса	Конформация	Фаза ^a	n		
			30	15	10
470	ТТ	а	0.29	0.28	0.53
509	ТТ	а, к	0.21	0.18	0.19
530	TGTG ⁻	—	0.04	0.16	0.28
600	—	а	0.09	0.74	1.14
612	TGTG ⁻	—	0.06	0.40	0.43
770	T ₃ GT ₃ G ⁻	—	< 0.05	0.20	0.31
795	TGTG ⁻	—	< 0.01	0.08	0.14
813	T ₃ GT ₃ G ⁻	—	0.05	—	0.14
840	(ТТ) _n ($n \geq 3$)	—	1.09	1.02	0.97
905	—	а	0.06	0.36	0.22
F(β)	—	—	0.85	0.58	0.45
1275	(ТТ) _n ($n \geq 4$)	—	2.2	1.7	1.5
1235	T ₃ GT ₃ G ⁻	к	0.37	0.67	0.29
1142	—	—	0.67	0.62	0.32
1115	—	—	0.27	0.52	0.73
1097	—	—	0.18	0.062	0.11
1035	—	—	1.09	1.19	1.33
1011	—	—	0.12	0.26	0.22

^a Аморфная (а) и кристаллическая (к) фазы.

находящихся в конформации плоского зигзага (см. табл. 15). Это подтверждается характером изменения интенсивностей полос 1275 и 840 см⁻¹, чувствительных к таким последовательностям.^{28, 225} В первую очередь затрагиваются самые длинные последовательности, так как снижение n с 30 до 10 приводит к снижению интенсивности полосы 1275 см⁻¹ на 30%, а полосы 840 см⁻¹ — только на 10%.

Структурные изменения при снижении толщины пленки Ленгмюра–Блоджет приводят к ухудшению трехмерной упорядоченности сегнетоэлектрических кристаллов. Об этом можно судить по повышению интенсивности двух полос «аморфности» — 600 и 905 см⁻¹. Этот вывод также подтверждает характер изменения интенсивности полосы 470 см⁻¹, которую относят к *транс*-изомерам в неупорядоченных областях ПВДФ.²⁸ Рост интенсивности данной полосы с понижением n указывает на тенденцию к разупорядочению цепей в конформации плоского зигзага.

Отмеченные структурные изменения в исследованных пленках могут сказываться и на их электрофизических характеристиках. Если считать, что изменения структуры в пленках Ленгмюра–Блоджет гомополимера ВДФ и сополимера ВДФ/ТрФЭ по характеру схожи, то в последних можно найти закономерности, например, в параметрах перехода Кюри.

В работе²²⁶ рассмотрены диэлектрические аномалии (максимум диэлектрической проницаемости) в области перехода Кюри в пленках Ленгмюра–Блоджет сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 70/30. Во всех пленках (n варьировали от 30 до 2) наблюдались две аномалии — низко- и высокотемпературная. Поскольку с понижением n первая аномалия становится более явной (см. рис. 37, *a, b*), то ее связали с проявлением поверхностного сегнетоэлектрического перехода. Если считать, что структурные изменения в очень тонких пленках Ленгмюра–Блоджет сополимера и гомополимера ПВДФ аналогичны, то можно сделать интересный вывод. Низкотемпературный переход Кюри может быть приписан кристаллам сегнетоэлектрической β -фазы с повышенным содержанием конформационных дефектов и с тенденцией к нарушению трехмерной упорядоченности в объеме.

Кривые пироотклика при переключении поляризации для пленок Ленгмюра–Блоджет на основе ПВДФ²²³ имеют

гистерезис типа того, который наблюдался в пленках Ленгмюра–Блоджет сополимера ВДФ/ТрФЭ (см. рис. 35).²²³ Для пленки ПВДФ с $n = 30$ напряженность рассчитанного коэрцитивного поля составляла 500 МВ·м⁻¹. Порядок величины этого поля совпадает с таковым для пленки сополимера ВДФ/ТрФЭ. Предварительные эксперименты с пленками ПВДФ Ленгмюра–Блоджет при $n = 15$ показывают, что напряжение переключения остается тем же (8–10 В), т.е. коэрцитивное поле повышается примерно в 2 раза. Как отмечено выше, похожее явление наблюдается и для пленок сополимера ВДФ/ТрФЭ. Таким образом, снижение числа мономолекулярных слоев в пленках Ленгмюра–Блоджет в рассматриваемых полимерах приводит к росту коэрцитивного поля. Учитывая это, а также данные о структурных изменениях в пленке ПВДФ, можно получить интересный вывод: рост интенсивности полосы 600 см⁻¹ по мере снижения числа монослоев формально означает снижение степени кристалличности, поэтому рост коэрцитивного поля обусловлен увеличением доли неупорядоченной фазы. Такой вывод подтверждается результатами, полученными и для блочных пленок ПВДФ, снижение степени кристалличности которых также приводит к линейному росту коэрцитивного поля, хотя по порядку величины последнее в блочных пленках существенно ниже.¹⁴⁰

При анализе гистерезисных зависимостей пироэлектрического отклика (см. рис. 35) отмечена еще одна особенность пленок Ленгмюра–Блоджет. Судя по значению прикладываемого напряжения при измерениях пироотклика, напряженность пробойного поля оказывается не ниже 1 ГВ·м⁻¹. Это значение существенно выше значений для блочных пленок. Причиной могут быть отмеченные структурные особенности пленок Ленгмюра–Блоджет. В направлении, перпендикулярном поверхности пленки, ее можно рассматривать как материал со 100 %-ной степенью кристалличности. Подвижность свободных носителей в нем значительно ниже, чем в материале с аморфной фазой, где цепи совершают кооперативные движения с большими амплитудами.²⁸ Пробой в исследуемых пленках Ленгмюра–Блоджет лимитируется скорее всего тепловым механизмом, для которого требуется определенная длина свободного пробега носителей. Может оказаться, что длина свободного пробега больше толщины пленки; в этом случае не возникают предпосылки для лавинного движения зарядов, которое лимитирует токи при тепловом механизме пробоя.

Локальные поля, создаваемые сегнетоэлектрическими кристаллами, подробно исследовали в работе²²⁷ с помощью метода штарк-спектроскопии. В качестве оптического зонда использовался мультислой антрахинонового красителя КД-78, имеющий основную полосу поглощения в области 15700 см⁻¹. Сегнетоэлектрическая часть пленки содержала 70 мономолекулярных слоев ПВДФ, а зондирующая часть включала шесть бимолекулярных слоев КД-78. В экспериментах использовали симметричную систему электродов из алюминия. Измерения изменений поглощения (ΔA) проводили на основной частоте (f) и на второй гармонике ($2f$). С использованием полученных в работе²²⁷ соотношений найдены две характеристики: амплитуда локального переменного поля (E_l) и значение статического локального поля (E_{dc}). На рис. 38 представлены экспериментальные штарк-спектры для пленок Ленгмюра–Блоджет ПВДФ, из которых и были рассчитаны указанные характеристики. В исходной неполяризованной пленке ярко выражен квадратичный эффект Штарка от зондирующего слоя, измеренный на второй гармонике. С учетом электрооптической константы для КД-78 $C_b = 5.7 \cdot 10^{-22}$ м² и амплитуды ΔA квадратичного эффекта Штарка найдено локальное поле, соответствующее 270 МВ·м⁻¹.

Эффект Штарка на первой гармонике для исходного образца оказывается в 20 раз слабее ($\Delta A \approx 1.2 \cdot 10^{-5}$), что соответствует значению статического локального поля

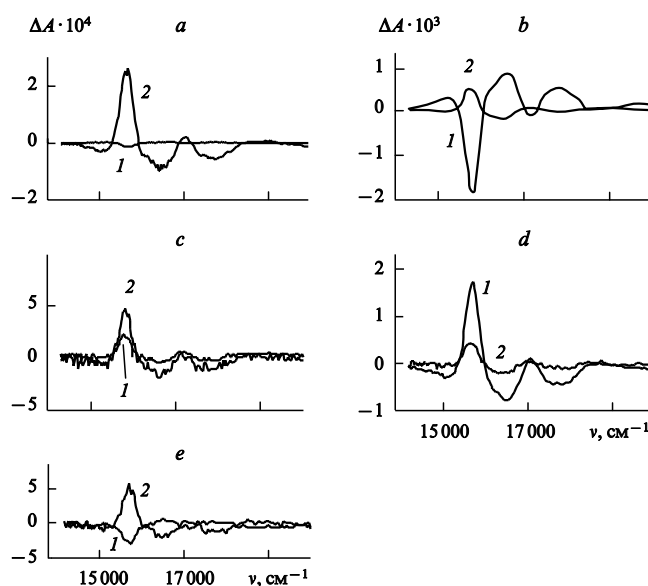


Рис. 38. Спектры эффекта Штарка на первой (1) и второй (2) гармониках, показывающие бистабильное переключение статического локального поля в исходной неполяризованной (а) и поляризованных (b–e) пленках Ленгмюра–Блоджет ПВДФ;²²⁶ b — к образцу приложено смещающее напряжение $U_{dc} = +10$ В; c — $U_{dc} = 0$ после поляризации напряжением $+10$ В; d — к образцу приложено смещающее напряжение $U_{dc} = -10$ В; e — $U_{dc} = 0$ после поляризации напряжением -10 В. Спектры измерены при амплитуде переменного напряжения $U = 5$ В, основная частота $f = 1000$ Гц.

$-13 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$ (см.²²⁷), которое обусловлено остаточной поляризацией в исходной пленке. После приложения постоянного смещающего напряжения ($+10$ В по отношению к электроду) на подложке остаточная поляризация резко повышается, так как амплитуда эффекта Штарка на первой гармонике увеличивается более чем на два порядка (см. рис. 38, b). Примерно в 2 раза повышается и ΔA , значения отмеченных выше локальных полей будут $E_1 \approx 380 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$ и $E_{dc} \approx -1.4 \text{ ГВ} \cdot \text{м}^{-1}$. Отношение $E_{dc}/E_1 \approx -3.7$, что по абсолютной величине заметно больше отношения постоянного смещения к амплитуде переменного напряжения, равного двум. Значит, на нулевых частотах фактор локального поля в ~ 1.9 раза выше, чем на частоте модуляции 1 кГц, т.е. имеет место дисперсия фактора локального поля.

Необычный результат получен при снятии напряжения $+10$ В (см. рис. 38, c). Как видно, на первой гармонике наблюдается смена знака эффекта, что однозначно указывает на изменение направления локального поля по сравнению с исходным (неполяризованным) образцом. Статистическое локальное поле уже оказывается равным $+170 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$, т.е. более чем на порядок выше значения для исходной пленки. Это может быть обусловлено существенными структурными перестройками (например, вследствие резкого снижения числа конформационных дефектов) в пленке Ленгмюра–Блоджет после поляризации. Напряжение противоположного знака (-10 В, см. рис. 38, d) уже не приводит к изменению эффекта Штарка на второй гармонике, т.е. E_1 не меняется. Но для первой гармоники он меняется. Если после этого понизить электрическое смещение до нуля, статическое поле сохранится, но с противоположным знаком: $-170 \text{ МВ} \cdot \text{м}^{-1}$. Такое поле в разумном временном интервале не релаксирует, но переключить его на обратное можно.

Таким образом, два направления локального статического поля соответствуют двум направлениям вектора поляризации в сегнетоэлектрическом кристалле. Однако автор

работы²²⁷ отметил одно «несоответствие». Действительно, направление локального статического поля должно совпадать с направлением остаточной поляризации. В описанном эксперименте имеет место обратная ситуация: знак эффекта Штарка на первой гармонике при наличии поляризующего поля противоположен знаку эффекта Штарка после снятия поля смещения (см. рис. 38, d, e).

В модели, развитой в работе²²⁷, предполагалась полная симметрия приэлектродных областей с одинаковым пространственным распределением заряда. Анализ ситуации в отсутствие такой симметрии показывает, что локальное статическое поле может иметь направление, противоположное поляризации. В этом случае возникает вопрос, насколько физически обосновано предположение об асимметрии пространственного заряда со стороны прикатодной и прианодной областей.²²⁸ Чтобы получить ответ, можно воспользоваться результатами ряда работ по изучению поведения ПВДФ в сильных электрических полях. Авторы статьи²²⁹ исследовали пьезоэлектрические характеристики поляризованных образцов при подаче тепловых импульсов как со стороны анода, так и со стороны катода. Оказалось, что пьезоэффект в последнем случае выше. Это трактовалось как указание на асимметрию пространственного заряда со стороны катода и анода.

Другая независимая группа экспериментов сводилась к исследованию возможности появления изгибающего момента в поляризованных пленках при подаче электрического поля.²³⁰ Показано, что в случае неблокированного электрода (т.е. когда были предпосылки для инжекции носителей из электрода в полимер) при не слишком высоких полях поляризации при работе в режиме обратного пьезоэффекта в пленке действительно возникал изгиб. Этот факт однозначно связывали с асимметрией возникающего пространственного заряда со стороны катода и анода.²³⁰ Отмеченная асимметрия может появиться, если условия инжекции электронов и дырок в полимер оказываются не равнозначными. Анализ вольт-амперных характеристик пленок ПВДФ при исследовании проводимости в сильных электрических полях также подтверждает такое предположение.²³¹ Авторы цитированных работ^{229, 230} пришли к одинаковому выводу о том, что при контактной поляризации ПВДФ инжекция дырок в материал оказывается более предпочтительным процессом, чем инжекция электронов. Таким образом, выдвинутое в работе²²⁷ объяснение «аномалий» с направлением локального поля после снятия поляризующего напряжения подтверждается независимыми экспериментами.

Наряду с электрофизическими характеристиками тонких пленок Ленгмюра–Блоджет ($n = 5$) в качестве дополнительного обоснования наличия поверхностного сегнетоэлектричества рассматривали изменения спектров прямой и обратной фотоэмиссии (соответственно СПФЭ и СОФЭ).²³² Методы электронной спектроскопии, чрезвычайно чувствительные к состоянию поверхности, могут дать полезную и независимую информацию по этой проблеме. Анализ температурных зависимостей указанных спектров показывает, что в пленках в области низкотемпературного перехода (20°C) (рис. 37, a, b, f) происходит существенное изменение электронной структуры, по типу того, что наблюдается в поверхностных слоях германия^{233, 234} и кремния.²³⁵ Плотность состояний на уровне Ферми в области низкотемпературного перехода существенно меняется (см. рис. 37, c). Это трактуется как указание на сильные электрон-фононные взаимодействия в области отмеченного перехода. Исходя из предположения о том, что состав сополимера в поверхности и в объеме одинаков, авторы статьи²³² пришли к выводу, что различие в электронных структурах в объеме и в поверхностном слое может быть отнесено за счет низкой координации атомов в последнем. Наличие характерных точек на температурных зависимостях проводимости, пьезоэлектрического тока, диэлектрической проницаемости или электри-

ческой емкости также трактуется как проявление двух типов перехода — на поверхности и в объеме.

Совокупность всех рассмотренных данных позволяет провести некоторое уточнение механизма формирования сегнетоэлектрической фазы при уменьшении толщины пленок Ленгмюра–Блоджет. Действительно, трактовка авторами статей^{226, 232} своих данных не позволяет объяснить ряд деталей на экспериментальных кривых. Например, две диэлектрические аномалии на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости наблюдаются и в блочных пленках сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 65/35 (см. рис. 18 и 27). Согласно данным рентгеновской дифракции, в этих соединениях должны наблюдаться два типа сегнетоэлектрической фазы — QL и LT.²⁸ Менее совершенная фаза QL может быть ответственна за низкотемпературный переход.

Некоторые косвенные данные в пользу объяснения указанных в работах^{226, 232} аномалий с учетом существования сегнетоэлектрических фаз QL и LT можно найти и в более ранних работах тех же авторов. Действительно, в сходной пленке Ленгмюра–Блоджет низкотемпературный переход не отмечался (см. рис. 36), т.е. он не всегда воспроизводится. Низкотемпературная «аномалия» диэлектрической проницаемости существенно более выявлена для цикла нагрева, в то время как для цикла охлаждения она ослаблена, а высокотемпературная аномалия усиливается (см. рис. 37). Учитывая, что в данном случае пленка образована всего двумя монослоями сополимера (где объема как такового нет), можно предположить, что структура пленки в циклах нагрева и охлаждения должна быть различной. Аналогичное поведение характерно и для более толстых ($n = 5$) пленок. Так, «аномалия» проводимости в области низкотемпературного перехода выражена ярче также в цикле нагрева (см. рис. 37, *d*). Более того, данные электронной спектроскопии указывают, что переход, связываемый с объемом, четко выявляется в цикле охлаждения (см. рис. 37, *c*).

Отмеченные факты проще можно объяснить, приняв во внимание существование фаз QL и LT. В таком случае изменение соотношения «аномалий» при 20 и 80°C, очевидно, обусловлено взаимопревращениями этих фаз. В частности, в цикле нагрева (до достаточно высоких температур) могут протекать процессы отжига, которые в кристаллизующихся полимерах всегда сопровождаются повышением порядка в решетке. В данном случае это переход по типу QL → LT. Увеличением доли последней (более совершенной) фазы, вероятно, и обусловлены отмеченные «аномалии» ряда характеристик перехода в циклах нагрев–охлаждение.

По данным STM для пленок Ленгмюра–Блоджет сополимера²²⁶ характерны изгибы скелета цепи, что согласуется с одной из моделей строения фазы QL (см. рис. 21, *a*).²⁸ Исследования с помощью этого метода показывают,²²⁷ что период идентичности поперек цепи изменяется в пределах от 2.7 до 5 Å для различных областей пленки. Этот факт можно связать с попаданием в зону сканирования в методе STM областей той или иной фазы, различающихся плотностью упаковки в поперечном к цепи направлении.^{28, 67}

Таким образом, в пленках Ленгмюра–Блоджет можно предположить наличие двух типов сегнетоэлектрических фаз с разной степенью совершенства. Их соотношение может меняться при уменьшении толщины пленки за счет обогащения менее совершенной сегнетоэлектрической фазой. Это подтверждают данные ИК-спектроскопии (см. табл. 15).

Привлечение представлений о двух типах сегнетоэлектрических фаз для гомополимера ПВДФ и сополимеров ВДФ может помочь при объяснении еще одного явления, наблюдавшегося в пленках Ленгмюра–Блоджет сополимера ВДФ/ТрФЭ. Авторы работы²³⁶ проверяли гипотезу Девошира²³⁷ о наличии в сегнетоэлектриках с фазовым переходом первого рода (в точке Кюри) критической температуры (T_{cr}) и критического электрического поля (E_{cr}). Практически задача сводилась к наблюдению за гистерезисными кри-

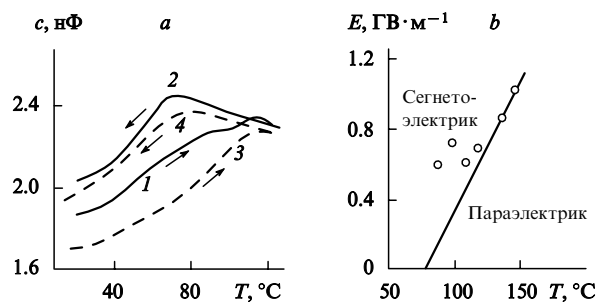


Рис. 39. Температурные зависимости емкости в циклах нагрев–охлаждение в отсутствие поля и при наличии поля смещения (*a*) и фазовая E – T -диаграмма ($p = 1$ атм) для пленок Ленгмюра–Блоджет сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 70/30 с $n = 30$.²³⁶ 1, 2 — отсутствие поля смещения; 3, 4 — наличие поля смещения, $U = 5$ В.

выми диэлектрической проницаемости ϵ' при наложении переменного электрического поля на пленку Ленгмюра–Блоджет. Показано, что до 70°C полевые зависимости ϵ' характеризуются одиночным пиком (хотя и асимметричным), приходящимся на область коэрцитивного поля. В интервале температур от 90 до 140°C кривые $\epsilon'(E)$ характеризуются уже двумя максимумами, положение которых зависит от температуры.²³⁶ Для указанных температур предложено описывать фазовую диаграмму в координатах E – T (при 1 атм) линейной зависимостью точки Кюри от напряженности поля (см. рис. 39, *b*) по типу той, что можно получить для блочных пленок сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 52/48 (см., например, рис. 25).⁹⁵ Путем обработки экспериментальных данных²³⁶ установлены критические параметры пленок. Данные для этих пленок, а также для других сегнетоэлектриков представлены в табл. 16. Как видно, критическое поле для пленки Ленгмюра–Блоджет на несколько порядков выше, чем поля других сегнетоэлектриков. Это обстоятельство предсказуемо для сополимеров ВДФ, так как для них оказываются существенно выше и коэрцитивные поля. Больше вопросов вызывает различие T_C в пленках Ленгмюра–Блоджет и в блочной пленке сополимера. Частично ответы можно найти, проанализировав рис. 39. При измерениях в цикле нагрева и в отсутствие поля (кривая 1) регистрируются два типа перехода с температурами в области ~80 и ~110°C, а для цикла охлаждения (кривая 2) с учетом температурного гистерезиса — уже один. Это обстоятельство указывает на присутствие двух типов сегнетоэлектрических фаз, соотношение между которыми меняется при переходе от цикла нагрева к циклу охлаждения, что объясняется переходами QT → LT при отжиге

Таблица 16. Параметры сегнетоэлектрических фазовых переходов в пленках Ленгмюра–Блоджет ($n = 30$)²³⁶ и блочных²³⁸ пленках сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 70/30, в ВаTiO₃ (см.²³⁹), в кристаллах дейтерированного дигидрофосфата калия (ДДФК)²⁴⁰ и в жидкокристаллическом сегнетоэлектрике (ЖКС).²⁴¹

Параметр	Пленка Ленгмюра–Блоджет	Блочная пленка	ВаTiO ₃	ДДФК	ЖКС
T_C , °C	80 ± 10	102	108	–61	55.0
T_{cr} , °C	145.5	—	116	–60	55.8
$E_{cr} \cdot 10^6$, В·м ^{–1}	(0.93 ± 0.1) · 10 ³	—	0.6	0.83	5.0
$\frac{dT_C}{dE}$, м·(°C)·В ^{–1}	(7 ± 2) · 10 ^{–8}	12 · 10 ^{–8}	6.5 · 10 ^{–4}	1.25 · 10 ^{–6}	1.6 · 10 ^{–7}

(нагреве). Такой переход может протекать и под действием электрического поля смещения, так как даже в цикле нагрева есть только один переход (см. кривую 3).

Необходимо отметить одно обстоятельство, на котором авторы статьи²³⁶ подробно не остановились, — это очень широкий интервал температур, в котором реализуются петли двойного гистерезиса ε' . Для пленок Ленгмюра–Блоджет он составляет 65°C, в то время как для ВаTiO₃ он занимает всего 8°C (а в других сегнетоэлектриках и еще меньше). Это можно объяснить, также учитывая гипотезу о наличии двух типов сегнетоэлектрических фаз — QL и LT. Если эти фазы отличаются по степени совершенства решетки, то коэрцитивные поля для них тоже должны отличаться, что отражается наличием двойных петель гистерезиса на кривых $\varepsilon'(E)$.²³⁶ Если исходить из такой гипотезы при объяснении широкого интервала критических температур (см. табл. 16, рис. 39), то следует ожидать и столь же широкой области температур сосуществования фаз. Действительно, для сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 65/35 (т.е. примерно такого же состава, как и сополимера, изученного в работе²³⁶) фазы QL и LT сосуществуют в области температур не ниже 70°C (см. рис. 20). Это значение близко к данным рис. 39, что еще раз подтверждает справедливость развиваемой гипотезы.

В литературе можно найти определенные указания на то, что сегнетоэлектрическая фаза QL может присутствовать не только в сополимерах ВДФ/ТрФЭ, но и в гомополимере ПВДФ, а также в других сополимерах (например, с ТФЭ). Если считать, что низкотемпературный переход обусловлен превращением типа QL → параэлектрик, то его следует ожидать и в пленках Ленгмюра–Блоджет ПВДФ. Предварительные результаты показывают, что это действительно имеет место.

Обсуждаемая фаза QL, скорее всего, отражает существование в неупорядоченной фазе рассматриваемых объектов так называемых квазидоменов, характеризующихся определенным типом дальнего порядка. О наличии квазидоменов судили по аномалиям низкотемпературных процессов диэлектрической релаксации в ПВДФ.²⁴² Эти процессы связывают с подвижностью в неупорядоченной фазе.²⁸ Обнаружено, что статическая диэлектрическая проницаемость в исследуемом температурном интервале повышается с температурой, а это не характерно для большинства полимеров. Общее термодинамическое соотношение для энтропии диэлектрика в поле E имеет вид²⁴³

$$S = S_0 + \frac{\partial \varepsilon_0}{\partial T} \frac{E^2}{8\pi},$$

где S_0 — энтропия в отсутствие поля. Наложение поля приводит к повышению энтропии. Это можно трактовать только как указание на существование в неупорядоченных областях коррелированных участков цепей с определенным дальним порядком.²⁴³

В отмеченных квазидоменах (как и в классических доменах) должен быть переход в разупорядоченное (параэлектрическое) состояние. Указанием на это служит обнаружение диэлектрических аномалий (в частности, максимума диэлектрического поглощения $\Delta\varepsilon$) для β -релаксации ПВДФ.²⁴⁴ Этот максимум в гомополимере часто маскируется α -релаксационной областью.²⁸ Ее интенсивность сильно снижается с понижением степени кристалличности. Поэтому в аморфизованных полимерах этого класса наблюдение диэлектрических аномалий в области предполагаемого перехода должно быть облегчено.

Одним из эффективных способов аморфизации ПВДФ является сополимеризация с сомономерами, включающими объемные заместители. В качестве последнего можно использовать, например, гексафторпропилен (ГФП). Действительно, кристалличность сополимера ВДФ/ГФП состава 86/14 оказывается ниже, чем ПВДФ.²⁴⁵ Температурные же

зависимости диэлектрической проницаемости в области 40–50°C характеризуются аномалией, которую связали с размытым переходом квазидоменов в разупорядоченное состояние.

Для идентификации низкотемпературной диэлектрической аномалии в пленках Ленгмюра–Блоджет сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 70/30²²⁶ можно более подробно сопоставить диэлектрические данные для образцов близкого состава, полученных обычным методом (блочные пленки) и методом Ленгмюра–Блоджет. Выше отмечалось, что для обоих типов пленок характерны два перехода (см. рис. 18, *a* и 37, *a, b, f*). Авторы некоторых работ провели разделение вкладов в суммарные кривые компонент комплексной диэлектрической проницаемости от аморфной и кристаллической фаз.²⁴⁶ Оказалось, что для всех рассмотренных сополимеров ВДФ/ТрФЭ (составов 73/27, 65/35 и 54/46) аморфная фаза в области 0–40°C характеризуется размытым максимумом. Примерно в этой же области температур локализуется максимум диэлектрической проницаемости пленок Ленгмюра–Блоджет сополимера ВДФ/ТрФЭ,²²⁶ гомополимера ПВДФ^{242, 244} и сополимера ВДФ/ГФП.²⁴⁵ Это дает основание приписать максимумам общую природу: для блочных пленок это переход квазидоменов неупорядоченных областей в разупорядоченное состояние, для пленок Ленгмюра–Блоджет — аналогичный переход в макромолекулах поверхностных слоев, конформационное состояние которых будет близким к таковому в аморфной фазе блочных пленок.²²³

Очевидно, природа формирования квазидоменов (QL-фазы) кроется в том, что цепи аморфной фазы вблизи кристаллов сегнетоэлектрической β -фазы находятся под действием сильных локальных полей. Согласно теоретическим оценкам²⁴⁷ при комнатной температуре в ПВДФ (с кристаллами β -фазы) E_l достигает значения 9,28 ГВ·м⁻¹. Для сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 70/30 E_l того же порядка (4 ГВ·м⁻¹), хотя экспериментальные значения несколько ниже. Столь высокие поля в области локализации цепей неупорядоченной фазы создают предпосылку для формирования квазидоменов. Действительно, для ПВДФ потенциальная энергия диполя связи CF₂ при комнатной температуре в таком поле имеет очень высокую величину — 11,7 ккал·моль⁻¹ (см.²⁴⁷). Но формирование квазидоменов (QL-фазы) в неупорядоченной фазе в этом случае возможно только при наличии в ней флуктуаций в виде кооперативной подвижности с высокими амплитудами. Особенность ПВДФ и сополимеров ВДФ заключается в том, что из-за низкой температуры стеклования при комнатной температуре в аморфной фазе такие движения (с временами релаксации $\sim 10^{-7}$ с) действительно существуют,^{28, 242} поэтому предпосылки для формирования в приграничных к кристаллам областях участков с промежуточной формой упорядоченности вполне могут реализоваться.

Если предполагать такую природу формирования квазидоменов (QL-фазы), то одна из причин перехода отмеченных флуктуационных образований в разупорядоченное состояние (низкотемпературный переход) может заключаться в следующем. Учет вклада дипольных осцилляций в сегнетоэлектрическом кристалле β -фазы²⁴⁷ показывает, что рост температуры приводит к снижению спонтанной поляризации и, соответственно, локального поля по границам с неупорядоченной фазой. Поэтому при определенной температуре отмеченные квазидомены будут разрушаться, что и фиксируется по присутствию низкотемпературной диэлектрической аномалии.

Еще один аргумент в пользу существования квазидоменов в аморфной фазе может быть найден при рассмотрении характеристик динамики цепей, полученных методами ЯМР. Например, авторы работы¹⁰⁰ сравнивали времена спин-решеточной релаксации T_1 для аморфной (T_{1a}) и кристаллической (T_{1c}) фаз сополимера ВДФ/ТрФЭ. Оказалось, что ниже точки Кюри эти характеристики различаются более

чем на порядок, а выше этой точки — всего в два раза. Таким образом, динамика цепей в неупорядоченной фазе характеризуется примерно такими же параметрами, как и параэлектрическая фаза. Этот факт можно рассматривать как косвенное доказательство существования в аморфной фазе упомянутых квазидоменов с несовершенным дальним порядком по типу того, что существует в параэлектрической фазе.

Модификация метода ЯМР — метод широких линий — также дает определенные указания на присутствие в аморфной фазе квазидоменов. Если последние действительно существуют, то динамика в них должна быть отличной от динамики в собственно неупорядоченной (изотропной) фазе и в кристалле. Информацию об этом можно получить при строгом анализе формы линии в спектрах ЯМР исследуемых соединений. Это было показано на примере тех же сополимеров ВДФ/ТрФЭ.¹¹⁰ В частности, если состав 70/30, то сигнал свободной индукции (на ядрах ^1H) в области 15–60°C описывается тремя компонентами. Самая широкая из них относится к сегнетоэлектрической фазе, а наиболее узкая — к изотропной аморфной фазе. Промежуточная же компонента приписывается так называемой напряженно-аморфной фазе. Под ней можно понимать упоминавшиеся квазидомены, динамика в которых вследствие определенного дальнего порядка должна быть более заторможенной, чем в изотропной аморфной фазе. Более того, представленные в работе¹¹⁰ данные по температурной зависимости интенсивности промежуточной компоненты могут получить другую трактовку. Показано, что в области 60–120°C (до точки Кюри) интенсивность промежуточной компоненты сильно повышается. Авторы связали это с частичным переходом сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую. Но такая гипотеза имеет серьезное возражение. Как отметили сами авторы, экспериментальное значение второго момента ΔH_2^2 для такой компоненты 2.5 Гс², что существенно ниже, чем рассчитанное для решетки параэлектрической фазы (11.6 Гс²).

Для объяснения такого противоречия пришлось предположить определенный тип движения в параэлектрической решетке — вращательные движения цепей вокруг их осей. Если связать промежуточную компоненту с квазидоменами, то названный факт можно объяснить. В области 60–120°C часть доменов (в кристаллах малого размера и с менее совершенной упаковкой) может переходить в состояние с более высокой симметрией (квазидомены). В последних упаковка менее совершенна, чем в параэлектрической фазе, поэтому динамика будет более расторможенной, что и обуславливает низкое экспериментальное значение ΔH_2^2 .

Определенным указанием на идентичность сегнетоэлектрической фазы QL и квазидоменов, обнаруживаемых в аморфной фазе в ряде экспериментов, могут служить температурные зависимости параметров рентгеновской дифракции на изотропных и текстурированных образцах сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 94/6.¹⁹⁶ При температуре 160°C (до точки плавления) наблюдаются два рефлекса, один из которых относится к β -фазе, а второй, гало-рефлекс — к параэлектрической фазе (рис. 40). Об этом можно судить по значениям межплоскостных расстояний, которые совпадают с таковыми в данной фазе для сополимера ВДФ/ТрФЭ (см. рис. 20).

В области температур 170–180°C в параэлектрической фазе межплоскостное расстояние резко увеличивается (см. рис. 40, б). Это может свидетельствовать о сосуществовании вплоть до точки плавления сегнетоэлектрической и параэлектрической фаз. Если считать, что точка Кюри приходится на область плавления (из-за очень высокой доли ВДФ в сополимере), то последний процесс будет сопровождаться и переходом сегнетоэлектрик — параэлектрик. Фактически здесь можно говорить и о плавлении параэлектрических кристаллов, так как резко меняется межплоскостное расстояние в решетке параэлектрической фазы (см. рис. 40, б). Для

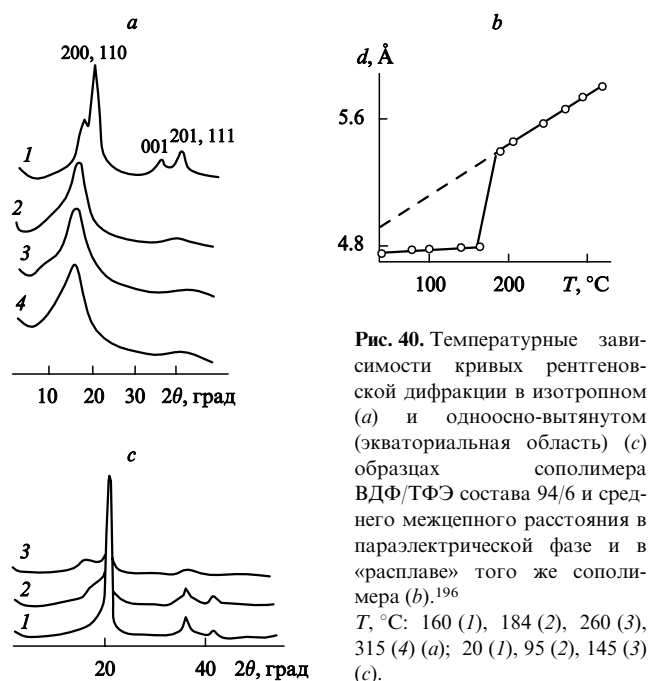


Рис. 40. Температурные зависимости кривых рентгеновской дифракции в изотропном (а) и одноосно-вытянутом (экваториальная область) (с) образцах сополимера ВДФ/ТрФЭ состава 94/6 и среднего межцепного расстояния в параэлектрической фазе и в «расплаве» того же сополимера (b).¹⁹⁶
 T , °C: 160 (1), 184 (2), 260 (3), 315 (4) (а); 20 (1), 95 (2), 145 (3) (с).

расплава ($T > 184^\circ\text{C}$) остающийся гало-рефлекс имеет сложную структуру: наряду с основной линией отмечается ее заметная асимметрия со стороны малых углов. Как видно, полуширина основного рефлекса (см. рис. 40, а) достаточно мала, что не характерно для изотропных систем с ближним порядком. Поэтому было предложено считать,¹⁹⁶ что аморфная фаза расплава имеет две компоненты. Одна из них соответствует изотропной составляющей, которой отвечает малоугловая асимметрия рефлекса — гало в расплаве. Основная же линия характеризует присутствие областей с анизотропным распределением полимерных сегментов. Такие области могут характеризоваться определенным дальним порядком типа дальнего порядка в нематической фазе жидких кристаллов. Эти образования должны быть достаточно устойчивы к температуре, так как отмеченный гало-рефлекс сохраняется вплоть до 315°C (рис. 40, а).

Если оценивать энергию взаимодействия средним межцепным расстоянием, то такой вывод подтверждается и рис. 40, б: экстраполяция высокотемпературной прямой к комнатной температуре дает $d = 4.92$ Å, в то время как в параэлектрической фазе $d = 4.76$ Å.

Если образцы рассматриваемых сополимеров текстурировать (например, за счет процессов одноосной вытяжки), то обе компоненты аморфной фазы легко отделить друг от друга. Изотропная компонента будет проявлять себя в виде азимутально-независимого гало, а анизотропная компонента будет давать рассеяние только в экваториальной области.¹⁹⁶ Энергия взаимодействия в областях, описываемых анизотропной компонентой, должна быть существенно ниже, чем в сегнетоэлектрическом кристалле (см. рис. 40, с). Об этом можно судить по температурной зависимости среднего межцепного расстояния для обеих фаз. При съемке в изометрических условиях (когда исключаются процессы разориентации кристаллитов β -фазы) анизотропная компонента на дифрактограммах в экваториальном направлении оказывается лучше разрешенной от основного межмолекулярного рефлекса сегнетоэлектрической фазы именно при высоких температурах.

Таким образом, анализ перечисленных данных позволяет в общих чертах охарактеризовать нюансы фазового состояния полимерных сегнетоэлектриков на основе ПВДФ. Наиболее плотную упаковку имеют решетки сегнетоэлектрического кристалла. Если эту плотность характеризовать средним

межцепным расстоянием, то о ней можно судить по периоду идентичности d для плоскости 200, 110 β -фазы. В сополимере ВДФ/ТФЭ состава 94/6 при комнатной температуре d для отмеченного кристалла составляет 4.30 Å.¹⁹⁶ Переход из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую сопровождается значительным снижением плотности упаковки в кристалле: при комнатной температуре d повышается с 4.30 до 4.76 Å (см. рис. 40, *b*). Существенно, что для сополимеров ВДФ/ТФЭ с высоким содержанием первой компоненты обе фазы могут сосуществовать вплоть до температуры плавления. На эту же область приходится и переход Кюри, при котором кристаллы в сегнетоэлектрической фазе переходят в неполярную форму.

Аморфная фаза этих полимеров должна включать два вида структур, одна из которых характерна для изотропных жидкостей. Анизотропная составляющая аморфной фазы должна характеризоваться присутствием областей с определенным типом дальнего порядка. Сегменты цепей в них могут быть упакованы так, что направления их дипольных моментов в определенной области одинаковы. В этом случае можно говорить о так называемых квазидоменах, локализованных в аморфной фазе, которые можно отнести к несовершенной сегнетоэлектрической фазе QL. Как отмечалось выше при анализе данных ЯМР, энергия взаимодействия в этих квазидоменах должна быть близка к таковой в параэлектрической фазе.¹¹⁰

Таким образом, цепи в квазидоменах имеют более рыхлую упаковку, чем в доменах собственно кристаллической фазы (для сополимера ВДФ/ТФЭ состава 94/6 эта разница составляет ~15%). С учетом этого в рассматриваемых соединениях должны быть два перехода Кюри, которые зафиксированы как в блочных пленках, так и в пленках Ленгмюра–Блоджет. Специфика последних сводится к тому, что при снижении числа монослоев повышается доля цепей, где теряется трехмерный порядок и накапливаются конформационные дефекты. Таким образом, для смеси домен–квазидомен (или смеси LT- и QL-фаз) равновесие будет смещаться в сторону обогащения последними. Экспериментально это проявляется в усилении низкотемпературного перехода.

IX. Заключение

Анализ литературных данных о проявлении сегнетоэлектрических свойств ПВДФ и сополимеров на его основе, проведенный в данном обзоре, позволяет сделать следующие основные выводы.

Аморфная фаза в рассматриваемых кристаллизующихся полимерах играет роль не только некоторой инертной матрицы. Кооперативная подвижность в неупорядоченной фазе вносит свой вклад в процессы переключения сегнетоэлектрических доменов.

При поляризации отмечены процессы необратимого повышения степени кристалличности. Они могут реализовываться через повышение поперечного размера кристаллитов β -фазы за счет вхождения в них части цепей неупорядоченной фазы.

Размораживание кооперативной подвижности в аморфной фазе облегчает в ней структурные перестройки под действием поля. Форма и степень подвижности в окружающих сегнетоэлектрические кристаллы неупорядоченных областях сказывается на коэрцитивном поле.

Высокая динамическая гетерогенность в ПВДФ при комнатной температуре может быть причиной стабильности сегнетоэлектрических характеристик, в частности остаточной поляризации. При воздействии поля высокой напряженности новое положение доменов стабилизируется за счет их «экранирования» пространственным зарядом. Эффективная подвижность носителей при этом лимитируется временами релаксации сегментов в неупорядоченной фазе, которые при

комнатной температуре составляют ~100 нс. В этих условиях новое равновесное состояние пространственного заряда достигается за короткие времена, что и обеспечивает отмеченную стабильность переключенных доменов.

Обнаружено влияние типа надмолекулярной структуры на ряд сегнетоэлектрических характеристик. В частности, морфология толстых ламелярных кристаллов оказывается благоприятной для получения повышенных значений спонтанной поляризации. Обеспечение условий кристаллизации цепей в текстурированном ПВДФ в виде КВЦ позволяет также существенно поднять точку Кюри.

Для ПВДФ и его сополимеров характерно наличие двух типов сегнетоэлектрических фаз, которые различаются степенью совершенства. Дизэлектрические аномалии для релаксационной области, связываемой со стеклованием, позволяют считать, что фаза QL может локализоваться в неупорядоченных областях полимера.

Пленки Ленгмюра–Блоджет ПВДФ и его сополимера с ТрФЭ характеризуются текстурой монокристалла, так как в неполяризованном состоянии они обладают конечным значением пироотклика. По мере снижения числа монослоев в таких пленках отмечено накопление конформационных дефектов и обнаружена тенденция к нарушению кристаллографического порядка.

Литература

1. H.Kawai. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **8**, 975 (1969)
2. В.В.Кочервинский. *Ученые химии*, **63**, 383 (1994)
3. *The Application of Ferroelectric Polymers*. (Eds T.T.Wang, J.M.Herbert, A.M.Glass). Chapman and Hall, London; New York, 1988
4. Y.S.Jo, M.Sakurai, Y.Inoue, R.Chujo, S.Tasaka, S.Miyata. *Polymer*, **28**, 1583 (1987)
5. T.T.Wang, Y.Takase. *J. Appl. Phys.*, **62**, 3466 (1987)
6. Y.S.Jo, Y.Maruyama, Y.Inoue, R.Chujo, S.Tasaka, S.Miyata. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **26**, 463 (1988)
7. S.Tasaka, N.Inagaki, T.Okutani, S.Miyata. *Polymer*, **30**, 1639 (1989)
8. D.Zou, S.Iwasaki, T.Tsutsui, S.Saito, M.Kishimoto, I.Seo. *Polymer*, **31**, 1888 (1990)
9. S.Ikeda, H.Kiba, M.Kutani, Y.Wada. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, 1870 (1989)
10. D.Zou, S.Iwasaki, T.Tsutsui, S.Saito, M.Kishimoto, I.Seo. *Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn.*, **32**, 383 (1989)
11. Y.Ohta, Y.Inoue, R.Chujo, M.Kishimoto, Y.Seo. *Polymer*, **31**, 1581 (1990)
12. Y.Inoue, Y.Maruyama, M.Sakurai, Y.S.Jo, R.Chujo. *Polymer*, **31**, 1594 (1990)
13. Y.Inoue, Y.Maruyama, M.Sakurai, Y.S.Jo, R.Chujo. *Polymer*, **31**, 850 (1990)
14. S.C.Mathur, B.A.Newman, J.I.Scheinbeim. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **26**, 447 (1988)
15. B.A.Newman, K.G.Kim, J.I.Scheinbeim. *J. Mater. Sci.*, **25**, 1779 (1990)
16. J.I.Scheinbeim, J.W.Lee, B.A.Newman. *Macromolecules*, **25**, 3729 (1992)
17. H.Ueda, S.U.Carr. *Polym. J.*, **16**, 661 (1984)
18. H.Von Berlepsch, W.Kunstler, A.Wedel, R.Danz, D.Geib. *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **24**, 357 (1989)
19. S.Tasaka, T.Shouko, N.Inugaki. *Jpn. J. Appl. Phys., Part. 2*, **31**, L1086 (1992)
20. Y.Takahashi, S.Ukashima, M.Ijima, E.Fukada. *J. Appl. Phys.*, **70**, 6983 (1991)
21. A.Prieto, R.Perez, J.A.Sabirana. *J. Appl. Phys.*, **66**, 803 (1989)
22. K.Sato, K.Otsuka, M.Matsumoto. *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **9**, 631 (1988)
23. W.Meier, H.Finkelman. *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **11**, 599 (1990)
24. H.R.Brand, H.Pleiner. *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **11**, 607 (1990)
25. Y.Kita, T.Manai, T.Sato. *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **69**, 444 (1991)

26. H.Maeda. *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 3013 (1991)
27. E.Fukada. *Progr. Polym. Sci.*, **2**, 329 (1971)
28. В.В.Кочервинский. *Успехи химии*, **65**, 936 (1996)
29. T.Furukawa, M.Date, E.Fukada. *J. Appl. Phys.*, **51**, 1135 (1980)
30. M.Tamura, S.Hagiwara, S.Matsumoto, N.Ono. *J. Appl. Phys.*, **48**, 513 (1977)
31. В.В.Кочервинский. *Высокомолекулярные соединения*, **33A**, 2106 (1991)
32. В.В.Кочервинский, В.Г.Соколов, В.М.Зубков. *Высокомолекулярные соединения*, **33A**, 530 (1991)
33. В.В.Кочервинский, В.Г.Соколов. *Высокомолекулярные соединения*, **33A**, 1625 (1991)
34. N.Koizumi, Y.Murata, H.Tsunashima. *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **EI-21**, 543 (1986)
35. D.Geiss, C.Rusher. *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **80**, 119 (1989)
36. I.L.Guy, D.K.Das-Gupta. *J. Appl. Phys.*, **70**, 5691 (1991)
37. J.C.Hicks, T.E.Jones, J.C.Logan. *J. Appl. Phys.*, **49**, 6092 (1978)
38. M.Date, T.Furukawa, E.Fukada. *J. Appl. Phys.*, **51**, 3830 (1980)
39. D.Naegele, D.Y.Yoon. *Appl. Phys. Lett.*, **33**, 132 (1978)
40. I.L.Guy, J.Unsworth. *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 532 (1988)
41. K.Nakamura, Y.Teramoto, N.Murayama. *Ferroelectrics*, **57**, 139 (1984)
42. R.G.Kepler, R.A.Andersen. *J. Appl. Phys.*, **49**, 1232 (1978)
43. A.J.Bur, J.D.Barnes, K.J.Wahlstrand. *J. Appl. Phys.*, **59**, 2345 (1986)
44. H.Dvey-Aharon, T.J.Sluckin, P.L.Taylor, A.J.Hopfinger. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **21**, 3700 (1980)
45. S.Palto, L.Blinov, A.Bune, E.Dubovik, V.Fridkin, N.Petukhova, K.Verkhovskaya, S.Yudin. *Ferroelectr. Lett.*, **19**, 665 (1995)
46. N.Tsutsumi, G.T.Davis, A.S.De Reggi. *Macromolecules*, **24**, 6392 (1991)
47. N.Tsutsumi, Y.Ueda, T.Kiyatsukuri. *Polymer*, **33**, 3305 (1992)
48. E.E.Havinga, P.van Pelt. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **83**, 816 (1979)
49. A.S.DeReggi, C.M.Guttman, F.I.Mopsik, G.T.Davis, M.G.Broadhurst. *Phys. Rev. Lett.*, **40**, 413 (1987)
50. F.I.Mopsik, A.S.DeReggi. *J. Appl. Phys.*, **53**, 4333 (1982)
51. M.Jimbo, S.Kobayashi, K.Horino, S.Ikeda, Y.Wada. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 2139 (1984)
52. S.Ikeda, M.Jimbo, S.Kobayashi, Y.Wada. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **23**, 1781 (1985)
53. T.Furukawa, G.E.Johnson. *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 1027 (1981)
54. T.Furukawa, M.Date, G.E.Johnson. *J. Appl. Phys.*, **54**, 1540 (1983)
55. K.Matsushige, S.Imada, T.Takemura. *Polym. J.*, **13**, 493 (1981)
56. Y.Tajitsu, T.Masuda, T.Furukawa. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 1749 (1987)
57. S.Ikeda, E.Fukada, M.Jimbo, K.Koyama, Y.Wada. *Jpn. J. Appl. Phys., Suppl.*, **24-2**, 865 (1985)
58. G.F.Leal Ferreira, R.A.Moreno. *J. Appl. Phys.*, **75**, 472 (1994)
59. S.Ikeda, E.Fukada, Y.Wada. *J. Appl. Phys.*, **64**, 2026 (1988)
60. M.Womes, E.Bihler, W.Eisenmenger. *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **24**, 461 (1989)
61. G.Eberle, E.Bihler, W.Eisenmenger. *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **26**, 69 (1991)
62. A. Odajima, T. T. Wang, Y. Takase. *Ferroelectrics*, **62**, 39 (1985)
63. J.D.Clark, P.L.Taylor. *Lett. Phys. Rev.*, **49**, 1532 (1982)
64. Н.А.Перцев, А.Г.Зембильготов. *Физика твердого тела*, **32**, 287 (1991)
65. S.Ikeda, H.Kominami, K.Koyama, Y.Wada. *J. Appl. Phys.*, **62**, 3339 (1987)
66. A.J.Lovinger, D.D.Davis, R.E.Cais, J.M.Kometani. *Macromolecules*, **21**, 78 (1988)
67. K.Tashiro, K.Takano, M.Kobayashi, Y.Chatani, H.Tadokoro. *Ferroelectrics*, **57**, 297 (1984)
68. K.Tashiro, H.Kato, M.Kobayashi. *Polymer*, **33**, 2915 (1992)
69. В.В.Кочервинский, Е.М.Мурашева. *Высокомолекулярные соединения*, **33A**, 2096 (1991)
70. A.J.Lovinger, D.D.Davis, R.E.Cais, J.M.Kometani. *Macromolecules*, **19**, 1491 (1986)
71. T.Yagi, N.Tatemoto, J.-I.Sako. *Polym. J.*, **12**, 209 (1980)
72. Y.Kubouchi, Y.Kumetani, T.Yagi, T.Masuda, A.Nakajima. *Pure Appl. Chem.*, **61**, 83 (1989)
73. N.Koizumi, N.Haikawa, H.Habuka. *Ferroelectrics*, **57**, 99 (1984)
74. R.M.Faria, J.M.G.Neto, O.N.Oliveira. *J. Phys. D, Appl. Phys.*, **27**, 611 (1994)
75. Y.Murata. *Polym. J.*, **20**, 771 (1988)
76. H.Ogura, S.Tohriyama, A.Hanaki, S.Sasaki, K.Kase, A.Chiba. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, **30**, 2819 (1991)
77. T.Furukawa, G.E.Johnson, H.E.Bair, Y.Tajitsu, A.Chiba, E.Fukada. *Ferroelectrics*, **32**, 61 (1981)
78. T.Furukawa, G.E.Johnson. *J. Appl. Phys.*, **52**, 940 (1981)
79. V.J.McBrierty, D.C.Douglass, T.Furukawa. *Macromolecules*, **15**, 1063 (1982)
80. F.Ishii, A.Odajima, H.Ohigashi. *Polym. Prepr. Jpn.*, **31**, 2325 (1982); **32**, 814 (1983)
81. Y.Oka, N.Koizumi, Y.Murata. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **24**, 2059 (1986)
82. T.Yamada, T.Ueda, T.Kitayama. *J. Appl. Phys.*, **52**, 948 (1981)
83. Z.Lin, V.H.Schmidt. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 2196 (1990)
84. F.J.Balta-Calleja, C.Santa Cruz, A.Gonzales-Arche, E.Lopez-Cabarcos. *J. Mater. Sci.*, **27**, 2124 (1992)
85. Y.Takahashi, A.Odajima, K.Nakamura, N.Murayama. *Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn.*, **22**, 151 (1979)
86. K.Tashiro, M.Nakamura, M.Kobayashi, Y.Chatani, H.Tadokoro. *Macromolecules*, **17**, 1452 (1984)
87. A.Odajima. *Ferroelectrics*, **57**, 159 (1984)
88. J.Ziman. *Models of Disorder*. Cambridge University Press, London, 1997. P. 460
89. N.Haikawa, N.Koizumi. *Polym. Prepr. Jpn.*, **31**, 2903 (1982)
90. M.Ohushi, A.Chiba, T.Furukawa, M.Date. *Polym. Prepr. Jpn.*, **31**, 2907 (1982)
91. L.Benguigui. *Solid State Commun.*, **14**, 669 (1974)
92. K.Tashiro, K.Takano, M.Kobayashi, Y.Chatani, H.Tadokoro. *Polym. Prepr. Jpn.*, **30**, 1882 (1981)
93. T.Muto, Y.Takagi. *Solid State Physics. Vol. 1*. (Eds F.Seitz, D.Turnbull). Academic Press, New York, 1955. P. 207
94. C.P.Bem, D.C.Rodbell. *Phys. Rev.*, **126**, 104 (1962)
95. M.Date. *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **EI-21**, 539 (1986)
96. К.А.Верховская, Ж.А.Красная, А.В.Буне. *Физика твердого тела*, **34**, 2157 (1992)
97. К.А.Верховская. *Кристаллография*, **39**, 939 (1994)
98. K.A.Verkhovskaya, V.M.Fridkin, A.V.Bune, A.S.Tatkov, J.F.Legrand. *J. Appl. Phys.*, **75**, 663 (1994)
99. E.Lopez-Cabarcos, A.Gonzales-Arche, F.Batallan, B.Frick. *Physica*, **156A**, 423 (1989)
100. J.F.Legrand, P.J.Schuele, V.H.Schmidt, M.Minier. *Polymer*, **26**, 1683 (1985)
101. V.J.McBrierty, D.C.Douglass, T.H.Weber. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **14**, 271 (1976)
102. V.H.Schmidt. *Ferroelectrics*, **73**, 333 (1987)
103. F.H.Ishii, A.Odajima. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 1641 (1987)
104. I.Tatsuzaki, K.Sakata, I.Todo, M.Takunaga. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **33**, 438 (1971)
105. I.Tatsuzaki, M.Takunaga. *Pure Appl. Chem.*, **40**, 115 (1974)
106. F.H.Ishii, A.Tsutsumi, A.Odajima. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, **27**, 917 (1988)
107. F.H.Ishii, A.Odajima, H.Ohigashi. *Polym. J.*, **15**, 875 (1983)
108. F.H.Ishii, A.Odajima. *Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn.*, **32**, 433 (1989)
109. F.H.Ishii, A.Odajima. *Polym. J.*, **23**, 999 (1991)
110. J.Hersinger, B.Meurer, G.Weill. *Polymer*, **28**, 721 (1987)
111. A.J.Lovinger, G.T.Davis, T.Furukawa, M.Broadhurst. *Macromolecules*, **15**, 323 (1982)
112. Y.Murata, N.Koizumi. *Polym. J.*, **17**, 385 (1985)
113. H.Tanaka, H.Yukawa, T.Nishi. *J. Chem. Phys.*, **90**, 6730 (1989)
114. H.Tanaka, H.Yukawa, T.Nishi. *J. Chem. Phys.*, **90**, 6740 (1989)
115. H.Tanaka, H.Yukawa, T.Nishi. *Macromolecules*, **21**, 2469 (1989)
116. K.Tashiro, K.Takano, M.Kobayashi, Y.Chatani, H.Tadokoro. *Polymer*, **22**, 1312 (1981)
117. K.Tashiro, M.Kobayashi. *Jpn. J. Appl. Phys., Suppl.*, **24-2**, 873 (1985)
118. A.Rigamonti. *Adv. Phys.*, **3**, 115 (1984)
119. G.T.Davis, T.Furukawa, A.J.Lovinger, M.Broadhurst. *Macromolecules*, **15**, 329 (1982)
120. J.Hirschinger, B.Meurer, G.Weill. *J. Phys. Fr.*, **50**, 563 (1989)
121. J.Hirschinger, B.Meurer, G.Weill. *J. Phys. Fr.*, **50**, 583 (1989)
122. G.Samara. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **27**, 39 (1989)
123. N.Koizumi, Y.Murata, N.Haikawa. *Jpn. J. Appl. Phys., Suppl.*, **24-2**, 862 (1985)
124. K.Matsushige, K.Tagashira, T.Horiuchi, S.Taki, T.Takemura. *Jpn. J. Appl. Phys., Suppl.*, **24-2**, 868 (1985)

125. K.Tashiro, S.Nishimura, M.Kobayashi. *Macromolecules*, **21**, 2463 (1988)
126. K.Matsushige, T.Horiuchi, S.Taki, T.Takemura. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, L203 (1985)
127. K.Tashiro, S.Nishimura, M.Kobayashi. *Macromolecules*, **23**, 2802 (1990)
128. K.Tashiro, K.Takano, M.Kobayashi, Y.Chatani, H.Tadokoro. *Polymer*, **25**, 195 (1984)
129. В.В.Кочервинский, В.А.Глухов, В.Г.Соколов, Л.Я.Мадорская, Б.В.Локшин. *Высокомол. соединения*, **31A**, 2590 (1989)
130. В.В.Кочервинский, В.А.Глухов, В.Ф.Ромадин, В.Г.Соколов, Б.В.Локшин. *Высокомол. соединения*, **30A**, 1916 (1988)
131. В.В.Кочервинский, В.Ф.Ромадин, В.А.Глухов, В.Г.Соколов, М.А.Саидрахметов. *Высокомол. соединения*, **31A**, 1382 (1989)
132. В.В.Кочервинский, В.А.Глухов, С.Ю.Кузнецова. *Высокомол. соединения*, **29A**, 1530 (1987)
133. R.Al-Jishi, P.L.Taylor. *Ferroelectrics*, **73**, 343 (1987)
134. R.Al-Jishi. *Ferroelectrics Lett*, **9**, 165 (1989)
135. B.R.Hahn. *J. Appl. Phys.*, **57**, 1294 (1985)
136. K.Matsushige, T.Takemura. In *Structure – Properties Relationships of Polymer Solids. Proceedings of the 55th Meeting of the American Chemical Society*. Atlanta, GA, 1983. P. 115
137. A.K.Doolittle. *J. Appl. Phys.*, **22**, 1571 (1951)
138. J.D.Ferry. *Viscoelastic Properties of Polymers*. Wiley, New York, 1970
139. Y.Takase, H.Tanaka, T.T.Wang, R.E.Cais, J.M.Kometani. *Macromolecules*, **20**, 2318 (1987)
140. S.Tasaka, S.Miyata. *J. Appl. Phys.*, **57**, 906 (1985)
141. W.Holzmuller, Wo Ilberg. *Rheolog. Acta*, **5**, 1 (1966)
142. Y.Takase, J.I.Scheinbeim, B.A.Newman. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **27**, 2347 (1989)
143. Y.Takase, J.I.Scheinbeim, B.A.Newman. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **28**, 1599 (1990)
144. J.I.Scheinbeim. *J. Appl. Phys.*, **51**, 5156 (1980)
145. A.Sen, J.I.Scheinbeim, B.A.Newman. *J. Appl. Phys.*, **56**, 2432 (1984)
146. Y.Takase, J.I.Scheinbeim, B.A.Newman. *Macromolecules*, **23**, 642 (1990)
147. T.Yagi, Y.Higashihata, K.Fukuyama, J.Sako. *Ferroelectrics*, **57**, 327 (1984)
148. I.L.Gay, J.Unsworth. *Annual Reports of Conference on Electrical Insulation and Dielectrical Phenomena*. Ottawa, 1988. P. 16
149. В.В.Кочервинский, В.Ф.Ромадин, В.А.Глухов, В.Г.Соколов, Б.И.Островский. *Высокомол. соединения*, **31A**, 2311 (1989)
150. J.K.Kruger, J.Petzelt, J.F.Legrand. *Colloid Polym. Sci.*, **264**, 791 (1986)
151. J.F.Legrand, J.Lajzerowicz, B.Berge, P.Delzenne, P.Macchi, C.Bourgau-Léonard, A.Wicher, J.K.Kruger. *Ferroelectrics*, **78**, 151 (1988)
152. J.F.Legrand, P.Delzenne, A.J.Dianoux, M.Bee, C.Poinsignon, D.Broussoux, V.H.Schmidt. *Polymer Motion in Condens Systems. Proceedings of Workshop Grenoble*. Berlin, 1985. P. 59
153. J.F.Legrand. *IEEE Trans Electr. Insul.*, **EI-28**, 336 (1993)
154. Y.Takahashi. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, **33**, 202 (1994)
155. С.Н.Чвалун, А.Н.Озерин, В.И.Селихова, Ю.А.Зубов, Н.Ф.Бакеев. *Высокомол. соединения*, **27A**, 1385 (1985)
156. K.Loufukis, B.Wunderlich. *Macromolecules*, **20**, 2474 (1987)
157. Y.Miyamoto, H.Miyaji, K.Asai. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 597 (1980)
158. Y.Takahashi, Y.Matsubara, H.Tadokoro. *Macromolecules*, **15**, 334 (1982)
159. Y.Takahashi. *Polym. J.*, **15**, 733 (1983)
160. Y.Takahashi. *J. Appl. Phys.*, **67**, 4060 (1990)
161. Y.Takahashi, H.Tadokoro, A.Odajima. *Macromolecules*, **13**, 1320 (1980)
162. Y.Takahashi, H.Tadokoro. *Ferroelectrics*, **57**, 187 (1984)
163. В.В.Кочервинский, В.А.Глухов, В.Г.Соколов, Ю.А.Овчинников, Н.А.Трофимов, Б.В.Локшин. *Высокомол. соединения*, **31A**, 1829 (1989)
164. В.В.Кочервинский, В.А.Глухов, В.Г.Соколов, Б.В.Локшин. *Высокомол. соединения*, **31A**, 282 (1989)
165. J.Martínez-Salazar, J.C.C.Camara, E.Lopez-Cabarcos, F.J.Balta-Calleja. *Colloid Polym. Sci.*, **266**, 41 (1988)
166. R.L.Moreira, R.Almairac, M.Latour. In *The 6th International Symposium on Electrets. (Abstracts of Reports)*. Oxford, 1988. P. 160
167. R.L.Moreira, R.Almairac, M.Latour. *J. Phys., Condens. Matter.*, **1**, 4273 (1989)
168. M.Latour, R.Almairac, R.L.Moreira. *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **24**, 443 (1989)
169. P.Sant-Gregoire, F.J.Schafer, W.Kleeman, J.Durand, A.Goiffon. *J. Phys. Solid State Phys.*, **17**, 1375 (1984)
170. G.M.Stack, R.Y.Ting. *Polym. Prepr.*, **27**, 161 (1986)
171. G.M.Stack, R.Y.Ting. *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.*, **26**, 55 (1988)
172. J.Petzelt, J.F.Legrand, S.Pacesova, S.Kamba, G.V.Kozlov, A.A.Volkov. *Phase Trans.*, **12**, 305 (1988)
173. R.G.Snyder, J.R.Scherer, A.Peterlin. *Macromolecules*, **14**, 77 (1981)
174. J.S.Green, B.L.Farmer, L.F.Rabolt. *J. Appl. Phys.*, **60**, 2690 (1986)
175. D.R.Buchman, R.L.McCulough, R.L.Miller. *Acta Crystallogr.*, **20**, 922 (1966)
176. M.Latour, R.L.Moreira. *J. Polym. Sci., B, Polym. Phys.*, **25**, 1717 (1987)
177. H.Ohigashi, N.Kagani, G.R.Li. *J. Appl. Phys.*, **71**, 506. (1992)
178. H.Ohigashi, S.Akama, K.Koga. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 2144 (1988)
179. K.Koga, H.Ohigashi. *J. Appl. Phys.*, **59**, 2142 (1986)
180. H.Ohigashi, K.Koga. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**, L455 (1982)
181. K.Koga, N.Nakano, T.Hattori, H.Ohigashi. *J. Appl. Phys.*, **67**, 965 (1990)
182. H.Ohigashi, T.Watanabe, G.R.Li, T.Hattori, Y.Takahashi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 111 (1991)
183. M.Hicosaka, K.Sakurai, H.Ohigashi, T.Koizumi. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, **32**, 2029 (1993)
184. M.Hikosaka, K.Sakurai, H.Ohigashi, T.Koizumi. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, **32**, 2780 (1993)
185. M.Hikosaka, K.Sakurai, H.Ohigashi, A.Keller. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, **33**, 214 (1994)
186. T.Hattori, M.Kanaoka, H.Ohigashi. *J. Appl. Phys.*, **79**, 2016 (1996)
187. B.Wunderlich, L.Milillo. *Makromol. Chem.*, **118**, 250 (1968)
188. D.C.Basset, S.Block, G.Piermarini. *J. Appl. Phys.*, **45**, 4146 (1974)
189. M.Hikosaka. *Polymer*, **28**, 1257 (1987)
190. M.Hikosaka. *Polymer*, **31**, 458 (1990)
191. M.Hikosaka, T.Kasahara, S.Rastogi, A.Keller, H.Kawabara, T.Komazawa. *Polym. Prepr. Jpn.*, **30**, 307 (1989)
192. K.Matsushige, T.Takemura. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **16**, 921 (1978)
193. K.Matsushige, T.Takemura. *J. Cryst. Growth*, **48**, 343 (1980)
194. D.C.Basset. *Developments in Crystalline Polymers-I*. (Ed. D.C.Basset). Appl. Sci., London, 1982. P. 115
195. H.Ohigashi. *J. Appl. Phys.*, **47**, 949 (1976)
196. В.В.Кочервинский, Н.Н.Кузьмин. *Неорг. матер.*, **31**, 859 (1995)
197. S.Sasaki, K.Kubo, A.Funato, A.Chiba. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, **35**, 3496 (1996)
198. N.Yamauchi, K.Kato, T.Wada. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2*, **23**, L671 (1984)
199. T.Okajima, K.Maki. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L2055 (1991)
200. T.Nagamori, T.Horiuchi, K.Hara, K.Matsushige. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, **31**, 1407 (1992)
201. K.Tashiro, K.Yamamoto, M.Kobayashi, O.Phaovibul. *Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn.*, **30**, 123 (1987)
202. K.Tashiro, M.Kobayashi. *Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn.*, **31**, 183 (1988)
203. A.Sorokin, S.Palto, L.Blinov, V.Fridkin, S.Yudin. *Mol. Mater.*, **6**, 61 (1996)
204. L.M.Blinov, V.M.Fridkin, S.P.Palto, A.Sorokin, S.Yudin. *Thin Solid Films*, **284–285**, 469 (1996)
205. L.M.Blinov, V.M.Fridkin, S.P.Palto, A.Sorokin, S.Yudin. *Thin Solid Films*, **284–285**, 474 (1996)
206. S.P.Palto, L.M.Blinov, E.Dubovik, V.M.Fridkin, N.Petukhova, A.Sorokin, K.Verkhovskaya, S.G.Yudin, A.Zlatkin. *Euro-Phys. Lett.*, **34**, 465 (1996)
207. L.M.Blinov, K.A.Verkhovskaya, S.P.Palto, A.V.Sorokin. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 2369 (1996)
208. Л.М.Блинов, К.А.Верховская, С.П.Палто, А.В.Сорокин, А.А.Тевосов. *Кристаллография*, **41**, 328 (1996)
209. Л.М.Блинов, К.А.Верховская, С.П.Палто, А.В.Сорокин, А.А.Тевосов. *Изв. АН. Сер. физ.*, **60**, 180 (1996)
210. L.M.Blinov, K.A.Verkhovskaya, S.P.Palto, A.V.Sorokin, A.A.Tevosov. *Crystallogr. Rep.*, **41**, 310 (1996)
211. S.G.Yudin, S.P.Palto, V.A.Khavrichiev, S.V.Mirinenko, M.I.Barnik. *Thin Solid Films*, **210/211**, 46 (1992)

212. S.P.Palto, L.M.Blinov, A.Bune, E.Dubovik, V.M.Fridkin, N.Petukhova, K.Verkhovskaya, S.Yudin. *Ferroelectrics*, **184**, 127 (1996)
213. W.Zhong, P.Zhang, Y.Wang, T.Ren. *Ferroelectrics*, **160**, 55 (1994)
214. O.Valdes-Ajuilera, D.C.Neekers. *Acc. Chem. Res.*, **22**, 171 (1989)
215. Н.В.Дубинин, Л.М.Блинов, С.В.Яблонский. *Оптика и спектроскопия*, **44**, 807(1978)
216. M.I.Barnik, L.M.Blinov, S.P.Palto, A.A.Tevosov, Th.Veyrauch. *Mol. Mater.*, **3**, 319 (1994)
217. Л.М.Блинов. *Успехи физ. наук*, **155**, 443 (1988)
218. L.M.Blinov, S.P.Palto, S.Yudin. *Mol. Mater.*, **1**, 183 (1992)
219. W.Liptay. *Advances in Electronic Excitation and Relaxation*. Academic Press, New York, 1974. P. 1
220. M.I.Barnik, L.M.Blinov, Th.Veyrauch, S.P.Palto, A.Tevosov, W.Haase. *Chem. Phys. Lett.*, **231**, 246 (1994)
221. Л.М.Блинов, С.П.Палто, С.Г.Юдин. *Метрология*, (11), 27 (1986)
222. L.M.Blinov, S.P.Palto, G.Ruani, C.Taliani, A.Tevosov, W.Haase. *Chem. Phys. Lett.*, **232**, 401 (1995)
223. В.В.Кочервинский, Б.В.Локшин, С.П.Палто, Г.Н.Андреев, Л.М.Блинов, Н.Н.Петухова. *Высокомолекулярные соединения*, **41A**, 1290 (1999)
224. Е.Л.Гальперин, Б.П.Космынин, В.Ф.Миндрул, В.К.Смирнов. *Высокомолекулярные соединения*, **12B**, 594 (1970)
225. Л.Н.Пирожная, О.Б.Зубкова, Л.А.Грибов. *Журн. прикл. спектроскопии*, **48**, 65 (1988)
226. A.V.Bune, V.M.Fridkin, S.Ducharme, L.M.Blinov, S.P.Palto, A.V.Sorokin, S.G.Yudin, A.Zlatkin. *Nature (London)*, **391/26**, 874 (1998)
227. С. П. Палто. Дис. д-ра физ.-мат. наук. ИК РАН, Москва, 1998
228. J.Fuhrmann, R.Hofmann, H.Streibel, U.Jahn. *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **EI-21**, 529 (1986)
229. R.J.Phelan, R.L.Peterson, C.A.Hamilton, G.W.Day. *Ferroelectrics*, **7**, 375 (1974)
230. M.A.Markus. *J. Appl. Phys.*, **52**, 6273 (1981)
231. K.Takahashi, H.Lee, R.E.Salomon, M.M.Labes. *J. Appl. Phys.*, **48**, 4694 (1977)
232. J.Choi, P.A.Dowben, S.Pebbley, A.V.Bune, S.Ducharme, V.M.Fridkin, S.P.Palto, N.Petukhova. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 1328 (1998)
233. S.D.Kevan, N.G.Stoffel. *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 702 (1984)
234. S.D.Kevan. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **32**, 2344 (1985)
235. L.Gravioli, M.G.Betti, C.Mariani. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3869 (1996)
236. S.Ducharme, A.V.Bune, L.M.Blinov, V.M.Fridkin, S.P.Palto, A.V.Sorokin, S.G.Yudin. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **57**, 25 (1998)
237. A.F.Devonshire. *Adv. Phys.*, **3**, 85 (1954)
238. T.Furukawa. *Phase Trans.*, **18**, 143 (1989)
239. W.J.Merz. *Phys. Rev.*, **91**, 513 (1953)
240. K.Okada, H.Sugie. *Phys. Lett.*, **37A**, 337 (1971)
241. C.Bahr, G.Heppke. *Phys. Rev. A, Gen. Phys., Ser. 3*, **39**, 5459 (1989)
242. Н.Д.Гаврилова, В.В.Кочервинский, И.А.Малышкина, А.М.Лотонов, Н.И.Кузнецова. *Высокомолекулярные соединения*, **41A**, (1999)
243. Г.Фрелих. *Теория диэлектриков*, Изд-во иностр. лит., Москва, 1960
244. K.Nakagawa, Y.Ishida. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **11**, 1509 (1973)
245. В.В.Кочервинский. *Высокомолекулярные соединения*, **40A**, 1636 (1998)
246. S.Ikeda, M.Kutani. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, **30**, 2456 (1991)
247. J.D.Carbeck, D.J.Lacks, G.C.Rutledge. *J. Chem. Phys.*, **103**, 10347 (1995)

FERROELECTRICITY OF POLYMERS BASED ON VINYLIDENE FLUORIDE

V.V.Kochervinskii

Troitsk Institute for Innovation for Fusion Research

142092 Troitsk, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(095)334-5776

Characteristics of the ferroelectricity in polymers based on vinylidene fluoride and homopolymer polyvinylidene fluoride (PVDF) with different thermomechanical prehistory are analysed. Switching of polarisation and the fluctuation mechanism of formation of new nuclei upon the appearance of conformation defects such as kink bonds are considered. The role of the spatial charge in stabilising the new polarisation position is noted. It is shown that the Curie transition can be either first- or second-order phase transition depending on the copolymer composition. The influence of the morphology of PVDF on some ferroelectric characteristics is found. In particular, the morphology of thick lamellar crystals is favourable for enhanced spontaneous polarisation. It is shown that a ferroelectric structure approaching the texture of an ideal single crystal can be created in Langmuir-Blodgett films. As the number of monomolecular layers decreases, the concentration of conformation defects in these films increases and the crystallographic order in the lattice is violated. This intensifies the low-temperature Curie transition. Bibliography — 247 references.

Received 23rd November 1998