

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ/CONDENSED MATTER PHYSICS

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.170.97> EDN: DRRXYM

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОСЛОЯ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ П(ВДФ-ТрФЭ) ПРИ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИИ

Научная статья

Лотонов А.М.^{1,*}, Комова Н.Н.², Чен Т.Т.³² ORCID : 0000-0001-8036-6325;^{1, 2, 3} МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (lotonov[at]mirea.ru)

Предложена: 29.04.2026; Принята: 04.08.2026; Опубликовано: 17.08.2026

Аннотация

В настоящей работе представлены оригинальные результаты измерений диэлектрических параметров полимерных пленок Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) поливинилиденфторида с трифторэтиленом П(ВДФ-ТрФЭ) состава 70:30 масс. частей толщиной в один монослой. Измерения проводились на широкополосном диэлектрическом спектрометре Broadband Dielectric Spectrometer (Concept 40) Novocontrol Technologies в частотном диапазоне 10^{-1} – 10^7 Гц, температурном интервале от 20 °С до 120 °С. На образец подавалось измерительное напряжение 0,2 В. Терморегуляция осуществлялась криосистемой Novocool. Результаты измерений демонстрируют различные температурно-частотные зависимости действительной и мнимых частей диэлектрической проницаемости образцов в процессе нагрева и охлаждения. Наблюдаемые релаксационные процессы были аппроксимированы функциями Гавриляка-Негами и по этим данным построена температурная зависимость времен релаксаций наблюдаемых процессов при температурах ниже температуры фазового перехода. Полученные результаты показывают аномальное возрастание времён релаксации, причём существует разделение процесса на два со своими характерными временами релаксации и последующее слияние двух процессов в один при проведении измерений на повышение и понижение температуры.

Ключевые слова: сегнетоэлектрические пленки, диэлектрическая дисперсия, времена релаксации.

DIELECTRIC PROPERTIES OF LANGMUIR–BLODGETT MONOLAYER FILMS OF P(VDF-TRFE) UNDER THERMAL CYCLING

Research article

Lotonov A.M.^{1,*}, Komova N.N.², Chen T.T.³² ORCID : 0000-0001-8036-6325;^{1, 2, 3} MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation

* Corresponding author (lotonov[at]mirea.ru)

Suggested: 29.04.2026; Accepted: 04.08.2026; Published: 17.08.2026

Abstract

This work presents original results of measurements of the dielectric parameters of Langmuir–Blodgett (LB) polymer films of polyvinylidene fluoride with trifluoroethylene (P(VDF-TrFE)) in a 70:30 mass ratio, with a thickness of one monolayer. The measurements were carried out using a Broadband Dielectric Spectrometer (Concept 40) from Novocontrol Technologies in the frequency range 10^{-1} – 10^7 Hz and the temperature range 20 °C to 120 °C. A measurement voltage of 0.2 V was applied to the sample. Temperature control was carried out using a Novocool cryogenic system. The measurement results demonstrate various temperature–frequency dependencies of the real and imaginary parts of the samples' dielectric permittivity during heating and cooling. The observed relaxation processes were approximated using the Havriliak–Negami functions, and based on these data, a temperature dependence of the relaxation times of the observed processes at temperatures below the phase transition temperature was constructed. The results obtained show an anomalous increase in relaxation times; furthermore, the process splits into two processes, each with its own characteristic relaxation times, followed by the merging of the two processes into one when measurements are carried out during both heating and cooling.

Keywords: ferroelectric films, dielectric dispersion, relaxation times.

Введение

Тонкие полимерные пленки все более активно используются в различных областях нашей жизни. Полимерные пленки применяются в микроэлектронике, благодаря своим электрофизическим, и, в первую очередь, диэлектрическим свойствам. Значимое место пленки поливинилиденфторида с трифторэтиленом П(ВДФ-ТрФЭ) занимают в медицине при создании каркасов для формирования костной и нервной тканей, обеспечивая электростимуляцию повреждённых тканей, а также в других областях науки и техники.

Двухкомпонентные пленки П(ВДФ-ТрФЭ) состава 70:30 мас. частей обладают высокой кристалличностью [1], проявляют сегнетоэлектрические свойства [2], [3]. При этом вектор спонтанной поляризации направлен перпендикулярно поверхности плёнки. Из диэлектрических измерений [4], [5] следует наличие температурного гистерезиса и сосуществование фаз, образующих структурную ориентацию и приводящую к сегнетоэлектрическому

состоянию. В работах [6], [7], [8] неоднократно исследовались электрические свойства этих пленок различной толщины и состава. Пленка ЛБ, состоящая из 30 монослоев, обнаруживает максимум диэлектрической проницаемости для $T=105^{\circ}\text{C}$ при нагревании и для $T=75^{\circ}\text{C}$ при охлаждении.

Методами рентгеновской, электронной и нейтронной дифрактометрии было показано, что эти пленки обладают кристаллической структурой, претерпевают сегнетоэлектрический фазовый переход и переключаются внешним полем [2], [3], [4].

Целью настоящей работы является исследование диэлектрических свойств пленки П(ВДФ-ТрФЭ) состава 70:30 мас.ч. толщиной в один монослой и выявления влияния изменения температур на релаксационные свойства этих пленок.

Экспериментальная часть

Методика изготовления плёнок представляет собой следующий порядок. Плёнки ЛБ получали из раствора сополимера в циклогексаноне с концентрацией 1,8 мас. %, затем переносили в открытый сосуд с дистиллированной водой. Поскольку исследуемая смесь полимеров нерастворима в воде, на водной поверхности образовывалась тонкая полимерная плёнка. После процесса плёнообразования на поверхности воды стеклянная подложка с напыленным алюминиевым электродом опускалась на поверхность пленки и поднималась вертикально вверх. Таким образом, на стекле оставался слой, в котором сохранялись первоначальная ориентация молекул и не возникали продольные механические напряжения. Толщина полученной пленки контролировалась методом атомной силовой микроскопии [9] и составляла 2 нм.

Образованный на стекле монослой смеси полимеров подвергался исследованию на широкополосном диэлектрическом спектрометре BDS (Concept 40) Novocontrol Technologies в частотном диапазоне $10^{-1} - 10^7$ Гц, температурном интервале от 20°C до 120°C . На образец подавалось измерительное напряжение 0,2 В. Терморегуляция осуществлялась криосистемой Novocool. Образец в измерительной ячейке продувался азотом заданной температуры для исключения влияния влаги и примесей газов из атмосферы. Диапазон температур от 20°C до 120°C , скорость изменения температуры от $0,1^{\circ}$ до $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Точность поддержания температуры составляла $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$.

Эволюция диэлектрической проницаемости образца с изменением его температуры и частоты измерительного поля указывают на существование полярной фазы и наличие фазового перехода. Также наблюдается существенное различие во внешнем виде трехмерных зависимостей, полученных при нагреве образца и последующем его охлаждении. Если сделать разрез поверхности в районе 1 кГц, то получим кривые температурного гистерезиса, характерные для фазового перехода, что уже отмечалось в [7]. В рассматриваемой сегнетоэлектрической системе полимеров наблюдается две фазы, определяемые свойствами поляризоваться макромолекул, — сегнетоэлектрическая и параэлектрическая. Сегнетоэлектрическая и параэлектрическая фазы в сегнетоэлектриках отличаются тем, что в сегнетоэлектрической фазе наблюдается спонтанная поляризация, а в параэлектрической отсутствует. Как правило, материалы демонстрируют сегнетоэлектрические свойства только ниже определённой температуры фазового перехода — температуры Кюри (T_c). Выше этой температуры спонтанная поляризация исчезает, и сегнетоэлектрический кристалл переходит в параэлектрическое состояние. В процессе изменения температуры полимеры претерпевают структурные изменения, влияющие на их диэлектрические свойства, которые характеризуются диэлектрической релаксацией.

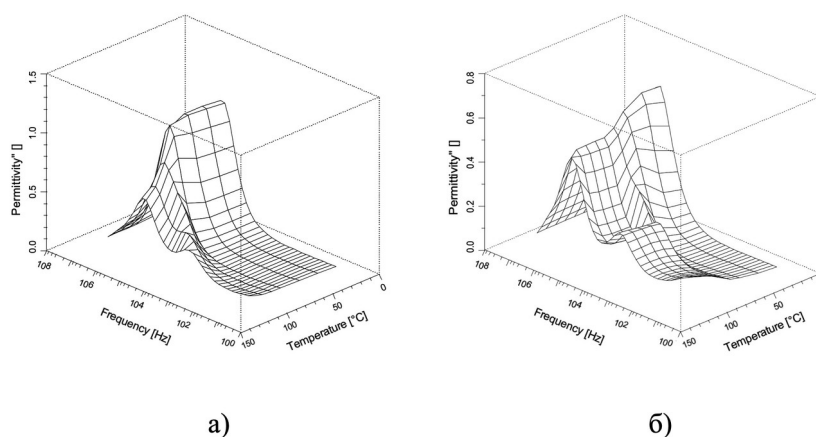


Рисунок 1 - Мнимая часть диэлектрической проницаемости ЛБ пленки П(ВДФ-ТрФЭ) 70:30 мас. ч., толщиной в 1 слой:

а) нагрев; б) охлаждение

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.170.97.1>

На рисунке 1 представлены трёхмерные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости ε'' , при: а) измерении на нагрев, и б) при последующем охлаждении в широком частотном диапазоне. Оба измерения зафиксировали наличие двух релаксационных процессов — двойные пики на зависимостях. На поверхности четко прослеживается динамика слияния двух процессов в один, при повышении температуры (рис. 1а). Последующее охлаждение делает релаксационные пики более отчетливыми. Эти два максимума находятся в области температурного гистерезиса диэлектрической проницаемости ε' .

С помощью программного обеспечения Win FIT нами произведена аппроксимация полученных зависимостей мнимой части диэлектрической проницаемости от частоты при различных температурах. На рисунке 2 продемонстрирован процесс аппроксимации наших экспериментальных данных функциями Гавриляка-Негами [10]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' = -i \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_v \omega} \right)^N + \sum_{k=1}^3 \left[\frac{\Delta \varepsilon_k}{(1 + (i\omega\tau)^{\alpha_k})^{\beta_k}} + \varepsilon_{\infty k} \right]$$

где $\varepsilon_{\infty k}$ — диэлектрическая проницаемость при бесконечной частоте; τ_k — время релаксации; $\Delta \varepsilon_k$ — глубина дисперсии k -го процесса; α_k и β_k — параметры k -го процесса, которые характеризуют отклонение процесса от дебаевского для которого $\alpha_k = \beta_k = 1$. Параметр $0 \leq \alpha_k \leq 1$ характеризует ширину распределения времен релаксации; β_k — асимметричность релаксационной кривой; σ_0 — проводимость на нулевой частоте; ε_v — диэлектрическая проницаемость вакуума, $0 < N \leq 1$. Численные значения для одной температуры 20 °С приведены в таблице.

Таблица 1 - Численные значения параметров аппроксимации для одного слоя ЛБ пленки П(ВДФ-ТрФЭ) 70:30

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.170.97.2>

T°,C	α	β	$\Delta\varepsilon$	ε_{∞}	σ_0
20	$8,5664 \cdot 10^{-1}$	1,0000	2,1355	2,0000	$6,1301 \cdot 10^{-14}$ Сименс/см

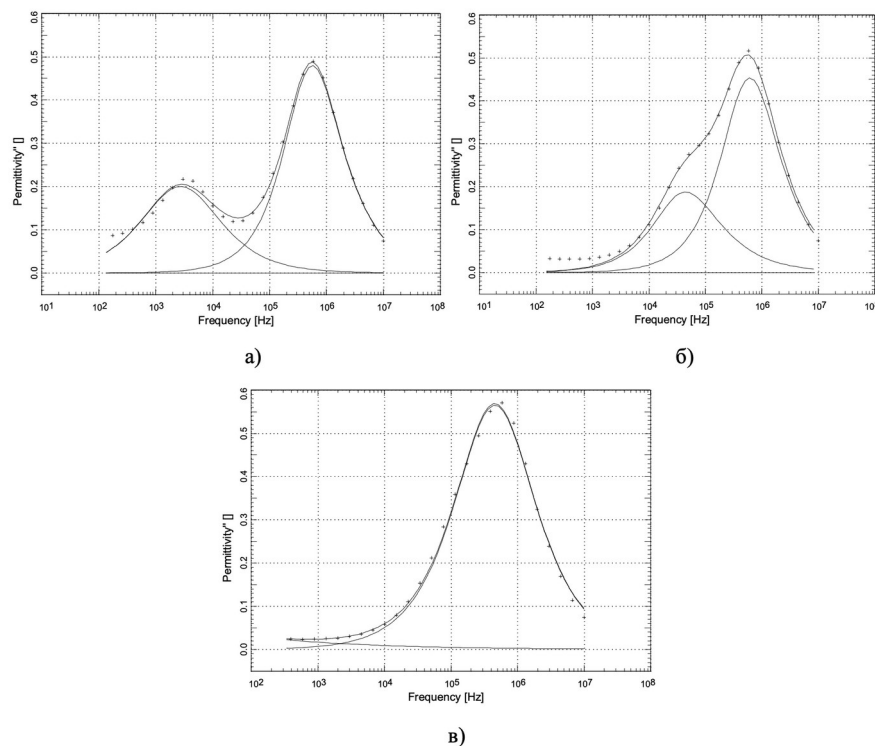


Рисунок 2 - Аппроксимация мнимой части и электрической проницаемости ЛБ пленки П(ВДФ-ТрФЭ) 70:30 мас. ч. в 1 слой:

а) $t=100^\circ\text{C}$; б) $t=70^\circ\text{C}$; в) 60°C

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.170.97.3>

Примечание: по данным измерения на охлаждение

Сам процесс представлен на рисунке 2. Был и произведены сечения 3Д поверхности $\varepsilon''(f,T)$ при различных температурах и полученные двумерные кривые аппроксимированы функциями Гавриляка-Негами. В результате получена температурная зависимость времен релаксаций двух процессов, обнаруженных при нагревании и последующем охлаждении образца (рис. 3). Наблюдаются два процесса «быстрый» с временами релаксации 10^{-7} с

(тёмные треугольники) и «медленный» 10^{-5} с (светлые треугольники). Разделение процессов условное, для их различения.

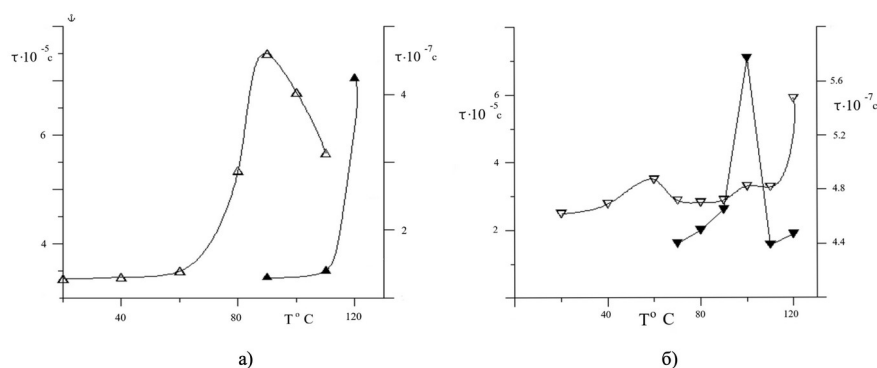


Рисунок 3 - Температурные зависимости времён релаксации двух процессов в монослое ЛБ пленки П(ВДФ-ТрФЭ) (70/30):

а) нагрев; б) охлаждение

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.170.97.4>

На рисунке 3: а) (светлые треугольники) наблюдается аномалия «медленного» процесса в области 80–90 °С, а при последующем нагреве б) этот пик смещается в область 50 °С. Аналогично начинающийся пик «быстрого» процесса при прохождении температурного отрезка на нагревание (рис. 3а) (темные треугольники) при измерении на охлаждение проявляется полностью на 100 °С. Таким образом, экспериментально показано, что при термоциклировании наблюдается температурное смещение аномалий времен процессов диэлектрической релаксации в монослое плёнки ЛБ П(ВДФ-ТрФЭ).

Таким образом, для одного слоя пленки ЛБ сополимера П(ВДФ/ТрФЭ) наблюдается одновременное развитие двух процессов релаксационной поляризации. Эти два процесса существуют в параэлектрической области при фазовом переходе при 110 °С и затем сохраняются в области температурного гистерезиса при охлаждении. Было сделано предположение, что происходит динамическая поляризация среды типа Максвелла—Вагнера, обусловленная подачей носителей заряда из электродов и их накоплением на границах неоднородностей, связанных с сосуществованием двух фаз.

Заключение

Впервые были исследованы монослойные пленки Ленгмюра–Блоджетт П(ВДФ-ТрФЭ) (70/30) методами диэлектрической спектроскопии в широком частотном и температурном диапазоне.

Новым физическим результатом является сосуществование двух процессов, протекающих в структуре однослойного образца при изменении температуры. Представленные авторами результаты — трехмерные зависимости наглядно демонстрируют эволюцию этих релаксационных процессов.

Проведена аппроксимация наблюдаемых релаксационных процессов функциями Гавриляка-Негами. Получены зависимости времён релаксации от температуры в процессе «нагрев-охлаждение» образца.

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы / References

1. Зайцев В.Б. Влияние строения ленгмюровских пленок сополимера на протекание структурных фазовых переходов / В.Б. Зайцев, А.В. Зайцева, Н.Л. Левшин [и др.] // Письма в ЖЭТФ. — 2015. — Т. 102. — № 2. — С. 130–134.
2. Furukawa T. Recent advances in ferroelectric polymers / T. Furukawa // Ferroelectrics. — 1990. — Vol. 104. — № 1. — P. 229–240.
3. Yamada T. Ferroelectric properties of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymers / T. Yamada, T. Kitayama // Journal of Applied Physics. — 1981. — Vol. 52. — № 11. — P. 6859–6863.
4. Verkhovskaya K.A. Dielectric relaxation in polymer ferroelectric nanostructures / K.A. Verkhovskaya, A.A. Plakseev, A.M. Lotonov [et al.] // Ferroelectrics. — 2010. — Vol. 400. — № 1. — P. 287–293.



5. Верховская К.А. Диэлектрическая спектроскопия в ультратонких полимерных сегнетоэлектрических пленках / К.А. Верховская, А.А. Плаксеев, А.М. Лотонов [и др.] // Физика твердого тела. — 2009. — Т. 51. — № 7. — С. 1297–1300.
6. Лотонов А.М. Влияние частоты электрического поля на энергию активации изменения проводимости сегнетоэлектрических тонких плёнок Ленгмюра-Блоджетт / А.М. Лотонов, Н.Н. Комова, К.Г. Федотов [и др.] // Перспективные материалы и технологии (ПМТ-2025) : сборник трудов конференции. — Москва : РТУ МИРЭА, 2025. — С. 1719–1724.
7. Palto S.P. Phase transitions and low-frequency dielectric dispersion in ferroelectric Langmuir-Blodgett films of the copolymer vinylidene fluoride with trifluoroethylene / S.P. Palto, A.M. Lotonov, K.A. Verkhovskaya [et al.] // Journal of Experimental and Theoretical Physics. — 2000. — Vol. 90. — № 2. — P. 301–307.
8. Лотонов А.М. Диэлектрическая дисперсия в пленках Ленгмюра – Блоджетт сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом / А.М. Лотонов // Вестник Московского университета. Серия 3: Физика, астрономия. — 2002. — Т. 4. — С. 51–55.
9. Tolstousov A. Ferroelectric Properties of Langmuir-Blodgett Copolymer Films at the Nanoscale / A. Tolstousov, R.V. Gaynutdinov, R. Tadros-Morgane [et al.] // Ferroelectrics. — 2007. — Vol. 354. — P. 99–105.
10. Havriliak S. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers / S. Havriliak, S. Negami // Polymer. — 1967. — Vol. 8. — P. 161–210.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Zaitsev V.B. Vliyanie stroeniya lengmyurovskikh plenok sopolimera na protekanie strukturnykh fazovykh perekhodov [Influence of the structure of Langmuir copolymer films on the course of structural phase transitions] / V.B. Zaitsev, A.V. Zaitseva, N.L. Levshin [et al.] // Pis'ma v ZhETF [JETP Letters]. — 2015. — Vol. 102. — № 2. — P. 130–134. [in Russian]
2. Furukawa T. Recent advances in ferroelectric polymers / T. Furukawa // Ferroelectrics. — 1990. — Vol. 104. — № 1. — P. 229–240.
3. Yamada T. Ferroelectric properties of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymers / T. Yamada, T. Kitayama // Journal of Applied Physics. — 1981. — Vol. 52. — № 11. — P. 6859–6863.
4. Verkhovskaya K.A. Dielectric relaxation in polymer ferroelectric nanostructures / K.A. Verkhovskaya, A.A. Plakseev, A.M. Lotonov [et al.] // Ferroelectrics. — 2010. — Vol. 400. — № 1. — P. 287–293.
5. Verkhovskaya K.A. Dielektricheskaya spektroskopiya v ul'tratonkikh polimernykh segnetoelektricheskikh plenках [Dielectric spectroscopy in ultrathin polymer ferroelectric films] / K.A. Verkhovskaya, A.A. Plakseev, A.M. Lotonov [et al.] // Fizika tverdogo tela [Physics of the Solid State]. — 2009. — Vol. 51. — № 7. — P. 1297–1300. [in Russian]
6. Lotonov A.M. Vliyanie chastoty ehlektricheskogo polya na ehnergiyu aktivacii izmeneniya provodimosti segnetoelektricheskikh tonkikh plyonok Lengmyura-Blodzhett [Influence of electric field frequency on the activation energy of conductivity change in Langmuir-Blodgett ferroelectric thin films] / A.M. Lotonov, N.N. Komova, K.G. Fedotov [et al.] // Perspektivnye materialy i tekhnologii (PMT-2025) [Advanced Materials and Technologies (PMT-2025)] : proceedings of the conference. — Moscow : RTU MIREA, 2025. — P. 1719–1724. [in Russian]
7. Palto S.P. Phase transitions and low-frequency dielectric dispersion in ferroelectric Langmuir-Blodgett films of the copolymer vinylidene fluoride with trifluoroethylene / S.P. Palto, A.M. Lotonov, K.A. Verkhovskaya [et al.] // Journal of Experimental and Theoretical Physics. — 2000. — Vol. 90. — № 2. — P. 301–307.
8. Lotonov A.M. Dielektricheskaya dispersiya v plenках Lengmyura – Blodzhett sopolimera vinilidenftorida s triftoreh tilenom [Dielectric dispersion in Langmuir-Blodgett films of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymer] / A.M. Lotonov // Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 3: Fizika, astronomiya [Moscow University Physics Bulletin]. — 2002. — Vol. 4. — P. 51–55. [in Russian]
9. Tolstousov A. Ferroelectric Properties of Langmuir-Blodgett Copolymer Films at the Nanoscale / A. Tolstousov, R.V. Gaynutdinov, R. Tadros-Morgane [et al.] // Ferroelectrics. — 2007. — Vol. 354. — P. 99–105.
10. Havriliak S. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers / S. Havriliak, S. Negami // Polymer. — 1967. — Vol. 8. — P. 161–210.