

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2021. Т. 24, № 2. С. 71—78.
DOI: 10.17073/1609-3577-2021-2-71-78

УДК 621.315.671.5

Исследование сегнетоэлектрических нанокompозитов на основе P(VDF–TrFE) методами сканирующей зондовой микроскопии

© 2021 г. Ю. С. Терехова¹✉, Д. А. Киселев¹, А. В. Солнышкин²

¹ *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия*

² *Тверской государственный университет,
ул. Желябова, д. 33, Тверь, 170100, Россия*

✉ Автор для переписки: terehovajulia1@gmail.com

Аннотация. Нанокompозиты на основе керамики и полимеров сочетают в себе качества составляющих их компонентов: гибкость, упругость, перерабатываемость полимеров и характерные для стекол твердость, устойчивость к износу, высокий показатель светопреломления. Благодаря этому улучшаются многие свойства материалов по сравнению с исходными компонентами. В последнее время исследователи проявляют большой интерес к изучению свойств сложных композитных соединений. Во-первых, это связано с уникальными свойствами таких структур по сравнению с «обычными», однородными по составу веществами. Во-вторых, — с тем, что подобные соединения могут оказаться значительно более дешевыми, чем однородные структуры, при условии, что композит по ряду физических показателей и в диапазоне заданных параметров (температуры, частоты приложенного поля и т.д.) идентичен однородным веществам. Так, сегнетоэлектрические полимеры типа поливинилиденфторида (PVDF) и сополимеры на его основе нашли широкое применение в качестве функциональных элементов различных электротехнических устройств в современной электронике за счет своих относительно высоких пьезоэлектрических и пьроэлектрических свойств. Высокая спонтанная поляризация и образование полярных нецентросимметричных кристаллов обуславливают появление в этих материалах высокой пьезо- и пьроактивности. Методами сканирующей зондовой микроскопии исследованы сегнетоэлектрические нанокompозиты различных составов. В качестве образца-матрицы для исследования локального переключения поляризации на наномасштабе был выбран сополимер винилиденфторида с трифторэтиленом P(VDF–TrFE), обладающий достаточно высокой долей кристалличности. В качестве наполнителя для композита выбраны порошки сегнетоэлектриков титаната бария BaTiO₃ и дейтерированного триглицинсульфата DTGS, керамический порошок цирконата-титаната бария свинца BPZT. Показано, что эти материалы являются перспективными для использования в качестве элементов памяти.

Ключевые слова: нанокompозиты, сегнетоэлектрический полимер, пьезоэлектрические свойства, сканирующая зондовая микроскопия

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 20–32–90115 (Структура, механические и электрофизические свойства сегнетоэлектрических нанокompозитов) и на

оборудовании ЦКП «Материаловедение и металлургия» при финансовой поддержке РФ в лице Минобрнауки (№ 075–15–2021–696).

Для цитирования: Терехова Ю.С., Киселев Д.А., Солнышкин А.В. Исследование сегнетоэлектрических нанокompозитов на основе P(VDF–TrFE) методами сканирующей зондовой микроскопии. *Известия вузов. Материалы электрон. техники.* 2021; 24(2): 71–78. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-2-71-78>

Study of ferroelectric nanocomposites based on P(VDF–TrFE) by scanning probe microscopy

Yu. S. Terekhova¹✉, D. A. Kiselev¹, A. V. Solnyshkin²

¹ *National University of Science and Technology MISiS,
4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia*

² *Tver State University, 33 Zhelyabova Str., Tver 170100, Russia*

✉ *Corresponding author: terekhovajulia1@gmail.com*

Abstract. Ceramic and polymer based nanocomponents combine the properties of their constituents, e.g. flexibility, elasticity, polymer reprocessability, hardness typical of glass, wear resistance and high light refraction index. This helps improving many properties of the materials in comparison with the source components. Since recently researchers have been manifesting interest to the properties of complex composite compounds. This is primarily caused by the unique properties of their structures as compared with conventional materials having homogeneous composition. Secondly, this interest is caused by the fact that these compounds may prove to be much cheaper than homogeneous structures provided the physical properties of the composite in a preset range of parameters (temperature, applied field frequency etc.) are identical to those of the respective homogeneous materials. For example, polyvinyl idenfluoride (PVDF) type ferroelectric polymers and copolymers on its basis have found wide application for functional elements of various electromechanic devices in advanced electronics due to their relatively good piezoelectric and pyroelectric properties. The strong random polarization and the formation of polar non-centrosymmetric crystals provide for the high piezoelectric and pyroelectric activity in these crystals. Scanning probe microscopy has been used for study of ferroelectric nanocomposites having different compositions. The matrix specimen for study of local polarization switching at a nanoscale level was vinyl idenfluoride and trifluoroethylene P(VDF–TrFE) copolymer possessing sufficiently high crystallinity. The composite fillers were barium titanate BaTiO₃ and deuterized triglycinsulfate DTGS ferroelectric powders and zirconate–titanate lead barium BPZT ceramic powder. We show these materials to show good promise for use in memory cells.

Keywords: nanocomposites, ferroelectric polymer, piezoelectric properties, scanning probe microscopy

Acknowledgments: The work was carried out with financial support under RBRF Grant 20–32–90115 (Structure, Mechanical and Electrophysical Properties of Ferroelectric Nanocomposites) on equipment of Materials Science and Metallurgy Joint Use Center with financial support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (Grant No. 075–15–2021–696).

For citation: Terekhova Yu.S., Kiselev D.A., Solnyshkin A.V. Study of ferroelectric nanocomposites based on P(VDF–TrFE) by scanning probe microscopy. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering.* 2021; 24(2): 71–78. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-2-71-78>

Введение

Композиционными называют материалы, состоящие из двух или более фаз с четкой межфаз-

ной границей [1]. На практике же это — системы, которые содержат усиливающие элементы (волокна, пластины) с различным отношением длины к сечению (что и создает усиливающий эффект), по-

груженные в полимерную матрицу. Удельные механические характеристики композитов (нормированные на плотность) заметно выше, чем у исходных компонентов. Именно благодаря усиливающему эффекту композиты отличаются от наполненных полимерных систем, в которых роль наполнителя сводится к удешевлению цены конечного продукта, но при этом заметно снижаются механические свойства материала. Композиционные материалы различаются типом матрицы (органическая, неорганическая), ее перерабатываемостью (термопласт, термосет), типом усиливающих элементов, их ориентацией (изотропная, одноосно ориентированная) и непрерывностью [2]. Механические свойства композитов зависят от структуры и свойств межфазной границы. Так, сильное межфазное взаимодействие между матрицей и волокном–наполнителем обеспечивает высокую прочность материала, а значительно более слабое — ударную прочность. В обычных композиционных материалах фазы имеют микронные и субмикронные размеры. В настоящее время получены десятки нанокompозитов с высокими физико–механическими свойствами [3].

Сегнетоэлектрические полимеры типа поливинилиденфторида (**PVDF**) и сополимеры на его основе нашли широкое применение в качестве функциональных элементов различных электротехнических устройств в современной электронике за счет своих относительно высоких пьезоэлектрических и пирозэлектрических свойств [4, 5]. Полимерные материалы обладают рядом преимуществ по сравнению с остальными веществами: малая плотность, стабильность электрофизических свойств, простота и относительно низкая стоимость получения. Также стоит отметить, что полимерной пленке можно придать практически любую форму без потери механической прочности и ударостойкости [6], что позволяет применять полимерные пленки во всех отраслях промышленности. В последнее время исследователи проявляют большой интерес к изучению свойств сложных композитных соединений. Во–первых, это связано с уникальными свойствами таких структур по сравнению с «обычными», однородными по составу веществами. Во–вторых, — с тем, что подобные соединения могут оказаться значительно более дешевыми, чем однородные структуры, при условии, что композит по ряду физических показателей и в диапазоне заданных параметров (температуры, частоты приложенного поля и т.д.) идентичен однородным веществам.

В работе представлены результаты исследования пьезоэлектрических свойств полимерных композитных сегнетоэлектрических материалов. Однако трудно оценить дипольное переключение и диффузию локальных доменов в полимерных пленках из–за наличия аморфных областей и низкой кристалличности [7–9]. Хорошо упорядоченные

пленки необходимы для исследования наноразмерных сегнетоэлектрических характеристик. Поэтому в качестве образца для исследования локального переключения поляризации на наномасштабе был выбран сополимер винилиденфторида с трифторэтиленом **P(VDF–TrFE)**, обладающий достаточно высокой долей кристалличности.

Образцы и методы исследования

При изготовлении образцов в качестве матрицы композиционного материала использовали сополимер **P(VDF–TrFE)** с соотношением **VDF/TrFE**, равном примерно 72/28. При кристаллизации сополимера **P(VDF–TrFE)** из раствора или расплава сегнетоэлектрическая кристаллическая фаза (β -фаза) формируется без дополнительной обработки, такой как механическая ориентационная вытяжка, отжиг и приложение сильных электрических полей. Этот сополимер имеет достаточно высокие значения пирозэлектрических и пьезоэлектрических коэффициентов и отличается высокой температурной стабильностью физических параметров.

В качестве наполнителя для композита выбрали порошки сегнетоэлектриков титаната бария (**BaTiO₃**) и дейтерированного триглицинсульфата (**DTGS**), керамический порошок цирконата–титаната бария свинца (**BPZT**). Порошки **BaTiO₃** и **DTGS** являются классическими модельными сегнетоэлектриками с высокими значениями пьезо– и пирозэлектрических параметров. Керамический порошок **BPZT** является керамикой средней сегнетожесткости, и при содержании **Ba** ~ 20 % и **Ti** ~40–50 % демонстрирует отличные пьезоэлектрические и пирозэлектрические свойства и имеет низкий коэффициент диэлектрических потерь.

Для получения образцов использовали метод кристаллизации из раствора. Порошок сополимера **P(VDF–TrFE)** растворяли в смеси диметилсульфоксида и ацетона. Порошок наполнителя добавляли в раствор после полного растворения сополимера. Раствор обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение ~1 ч до получения однородной взвеси. Полученный раствор разливали в специальную кювету для выпаривания растворителя и формирования пленочной структуры. Более подробное описание приготовления композитных образцов представлено в работах [10–13].

Образцы исследовали методом силовой микроскопии пьезоотклика (**СМП**) и в режиме Кельвин–моды на сканирующей зондовой нанолaborатории **NtegraPrima (NT–MDT, Россия)**. Исследования структуры поверхности, локальных пьезоэлектрических свойств и поверхностного потенциала пленок исследовали на образцах чистого сополимера **P(VDF–TrFE)** и композитов на его основе: **P(VDF–TrFE) + 20 % BPZT + Fe**, **P(VDF–TrFE) + 5 % BaTiO₃**,

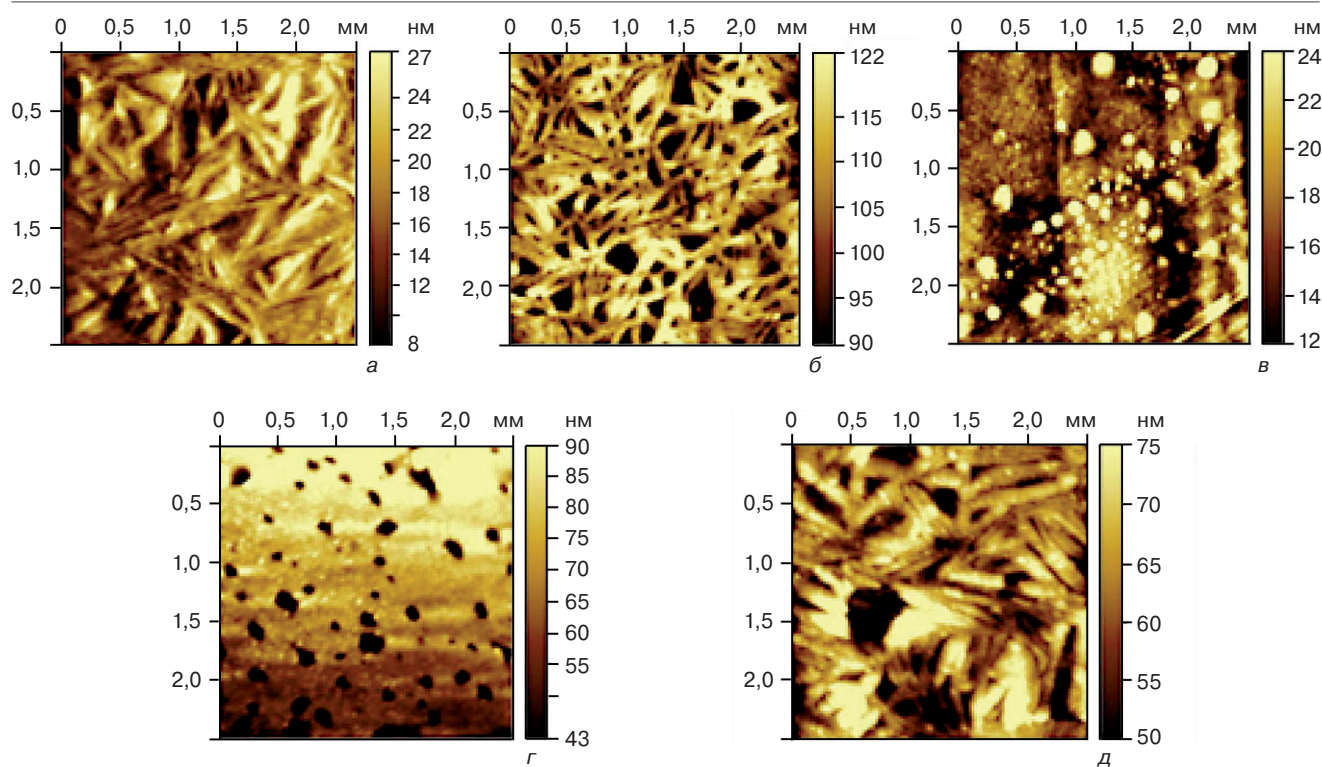


Рис. 1. Изображения поверхности пленок в режиме полуконтактной моды для сополимера P(VDF-TrFE) с различными добавками сегнетоэлектрических материалов:
 а — P(VDF-TrFE); б — P(VDF-TrFE) + 20%BPZT + Fe; в — P(VDF-TrFE) + 5% BaTiO₃; г — P(VDF-TrFE) + 0,5%DTGS;
 д — P(VDF-TrFE) + 10%DTGS

Fig. 1. Semi-contact mode film surface images for P(VDF-TrFE) copolymer with different ferroelectric material additions:
 (a) P(VDF-TrFE); (б) P(VDF-TrFE) + 20%BPZT + Fe; (в) P(VDF-TrFE) + 5% BaTiO₃; (г) P(VDF-TrFE) + 0,5%DTGS;
 (д) P(VDF-TrFE) + 10%DTGS

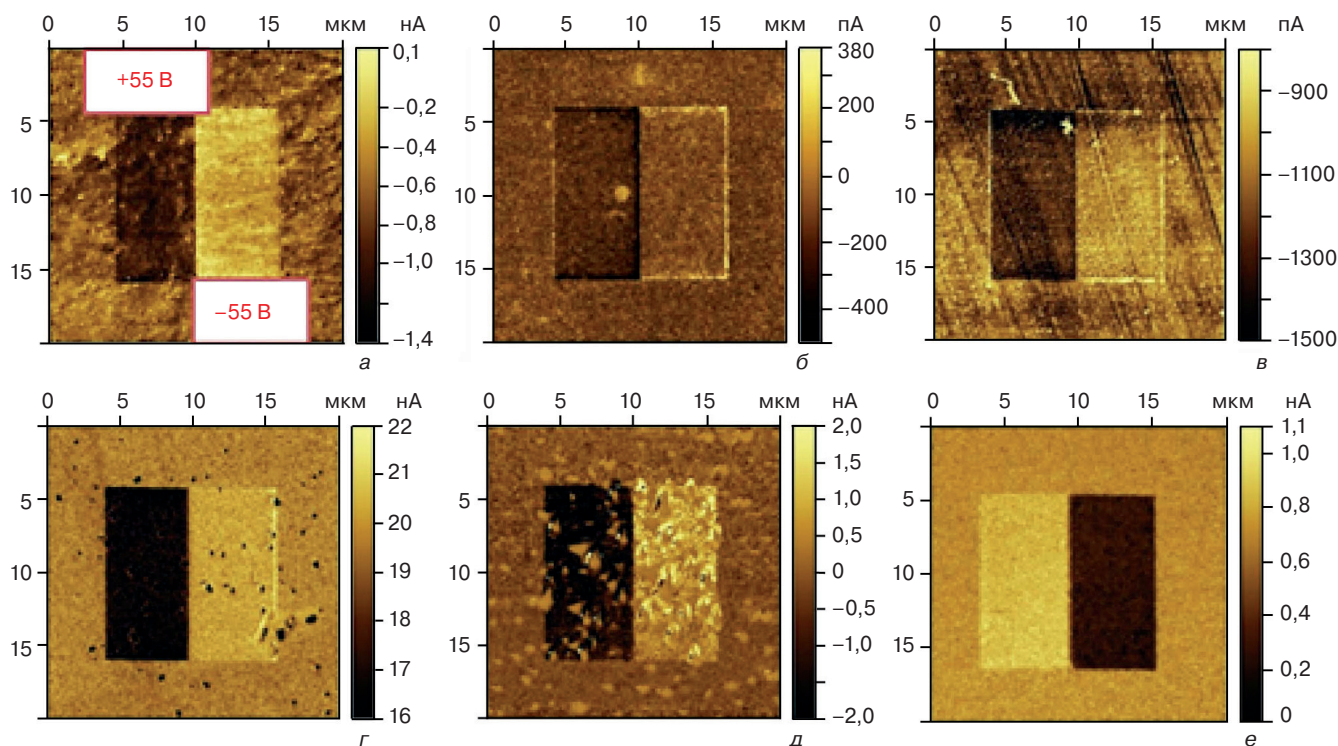


Рис. 2. СПМ-изображения полимерных пленок после поляризации постоянным напряжением:
 а — P(VDF-TrFE); б — P(VDF-TrFE) + 20%BPZT + Fe; в — P(VDF-TrFE) + 5%BaTiO₃; г — P(VDF-TrFE) + 0,5%DTGS;
 д — P(VDF-TrFE) + 10%DTGS; е — PZT

Fig. 2. PFM images after polarization:
 (a) P(VDF-TrFE); (б) P(VDF-TrFE) + 20%BPZT + Fe; (в) P(VDF-TrFE) + 5% BaTiO₃; (г) P(VDF-TrFE) + 0,5%DTGS;
 (д) P(VDF-TrFE) + 10%DTGS; (е) PZT

а также P(VDF-TrFE) + 0,5 % DTGS и P(VDF-TrFE) + 10 % DTGS.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе в режиме полуконтактной моды [14] были получены изображения поверхности исследуемых пленок (рис. 1). Из рис. 1 видно, что структуры поверхности полимеров отличаются друг от друга. Это связано с различием в получении и подготовке образцов [15—17]. Увеличение степени легирования приводит к значительному изменению структуры поверхности, что отражено на рис. 1.

Проведена серия экспериментов по исследованию поляризационного эффекта в пленках сополи-

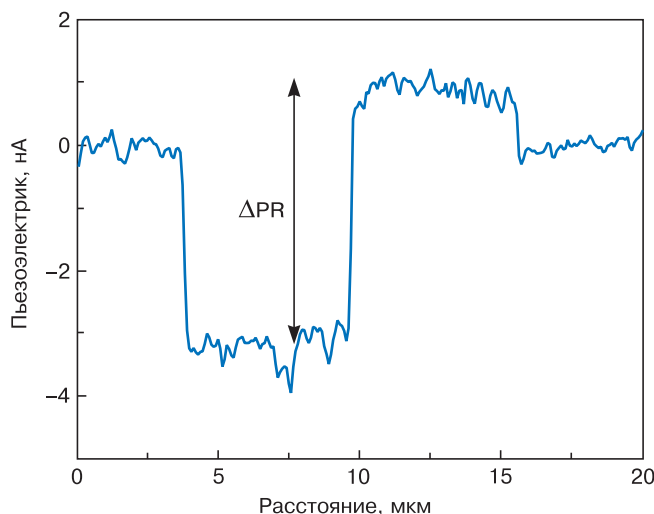


Рис. 3. Профиль сигнала пьезоотклика, проведенный посередине скана для образца P(VDF-TrFE) + 0,5%DTGS

Fig. 3. Piezoresponse signal profile in the middle of scan for P(VDF-TrFE) + 0,5%DTGS specimen

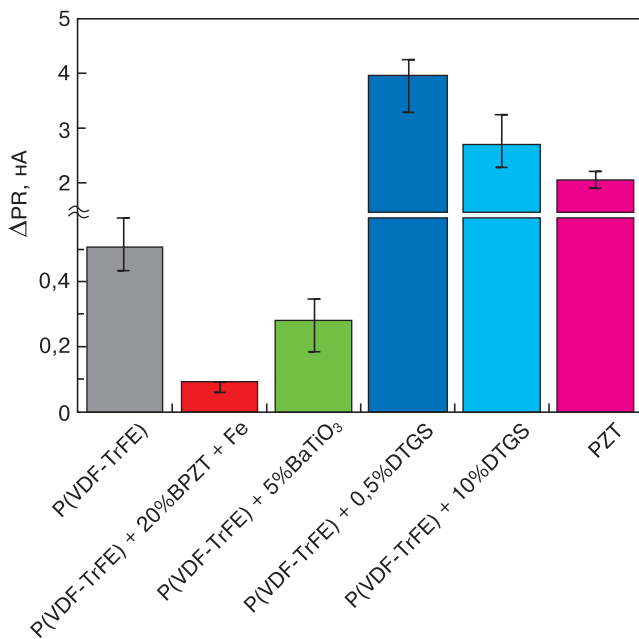


Рис. 4. Величина остаточного пьезоотклика для исследуемых образцов

Fig. 4. Residual piezoresponse for test samples

мера с различным содержанием добавок сегнетоэлектрических материалов. В этом эксперименте индуцированные макродоменные области создавались путем сканирования участка пленок постоянным напряжением, подаваемым на проводящий кантилевер, который играл роль верхнего электрода. Таким образом получали две поляризованные области площадью $6 \times 12 \text{ мкм}^2$: «светлая» при -55 В , «темная» при $+55 \text{ В}$. На рис. 2 представлены сканы сигнала пьезоэлектрического отклика после процесса поляризации. Эффект «обратного» переключения (при подаче «+» получаем сигнал «-») заметен только в сегнетоэлектриках с отрицательными значениями пьезомодуля d_{33} , к которым относятся полимеры [3]. Для сравнения на рис. 2 также представлен скан пленки титаната-цирконата свинца (PZT), у которой d_{33} имеет положительные значения, где «темный» прямоугольник соответствует поляризации отрицательным напряжением, а «светлый» — положительным. Из рис. 2 видно, что в зависимости от материала добавки в сополимер контраст индуцированных областей различается. Для наглядности сказанного выше все изображения на рис. 2 построены в одинаковом вертикальном масштабе (контраст выровнен относительно нулевого уровня).

Для анализа полученных экспериментальных данных, нами предложена следующая методика расчета индуцированного пьезоэлектрического отклика.

На рис. 3 показан профиль сигнала пьезоэлектрического отклика, проведенный посередине скана для пленки сополимера P(VDF-TrFE) + 0,5%DTGS. Значение остаточного индуцированного пьезоэлектрического отклика (ΔPR) определяли по высоте «ступени» между положительной и отрицательной заполяризованными областями. Для иссле-

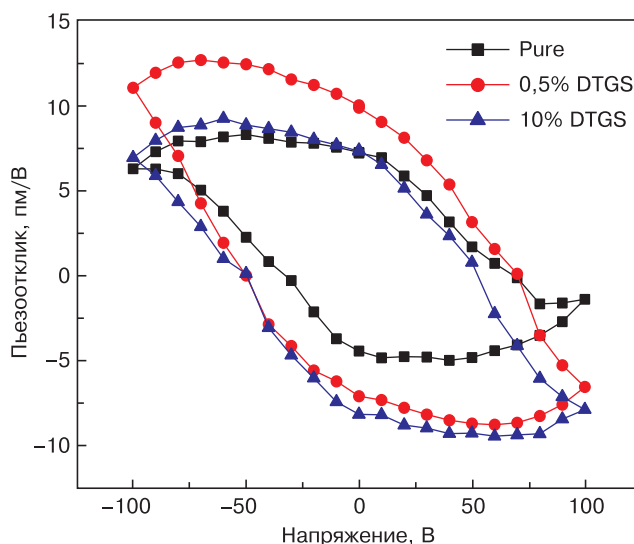


Рис. 5. Остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса для «чистого» сополимера (■) и сополимера с различным процентным содержанием DTGS (●, ▲)

Fig. 5. Residual piezoelectric hysteresis loops for pure copolymer (■) and copolymer with different DTGS percentages (●, ▲)

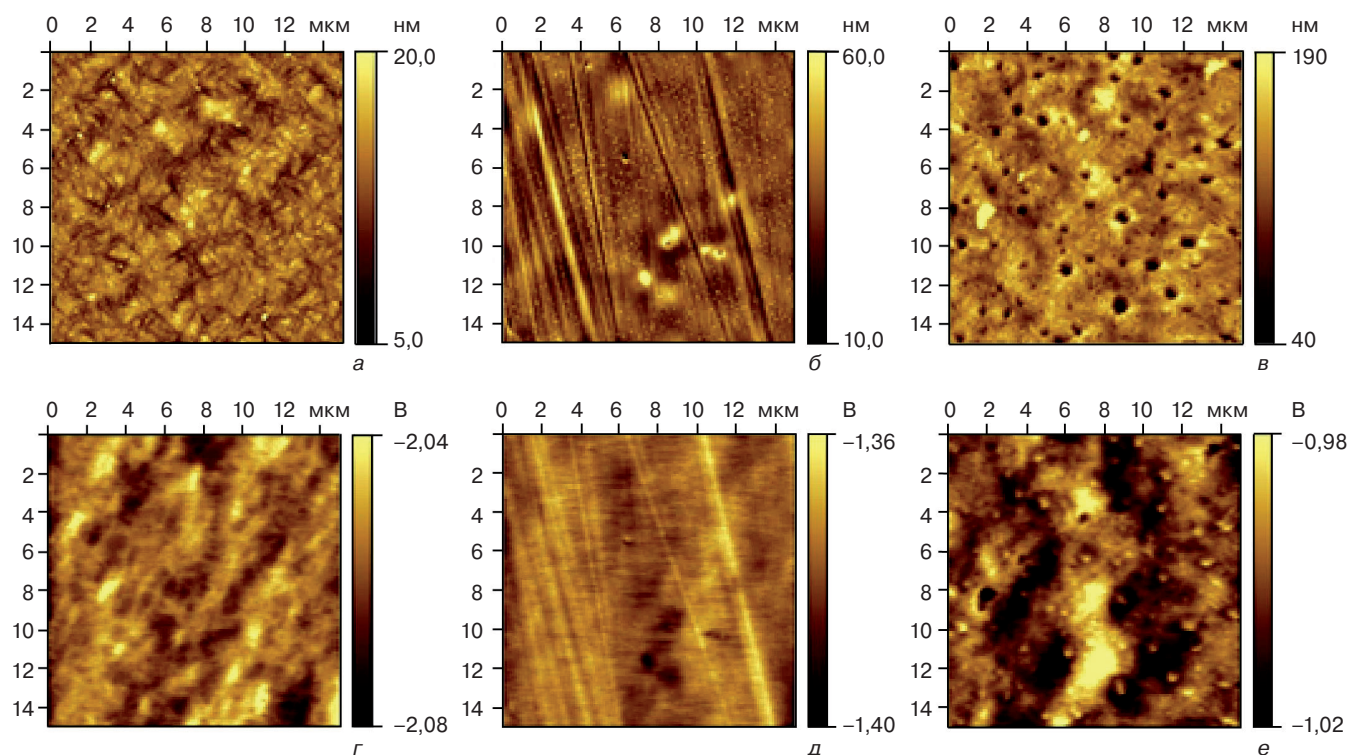


Рис. 6. Топография (а–в) и сигнал поверхностного потенциала (г–е) исследованных образцов:
а, г — чистый полимер P(VDF–TrFE); б, д — P(VDF–TrFE) + 5% BaTiO₃; в, е — P(VDF–TrFE) + 10%DTGS

Fig. 6. (a–v) topography and (г–е) surface potential for the test specimens:
(a and г) pure P(VDF–TrFE) copolymer; (б and д) P(VDF–TrFE) + 5% BaTiO₃; (в and е) P(VDF–TrFE) + 10%DTGS

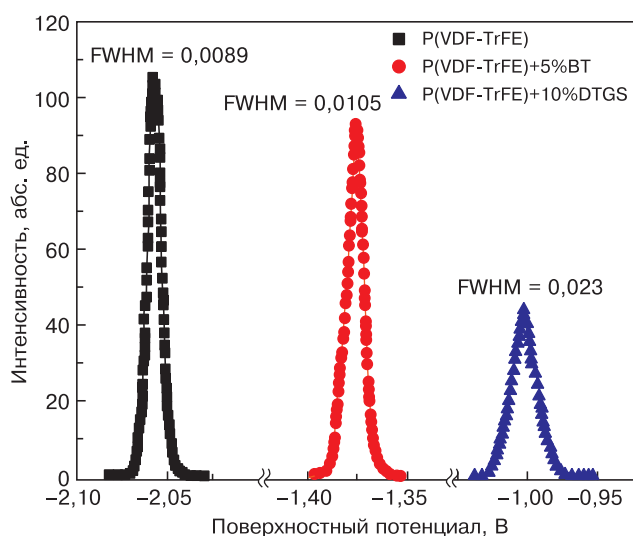


Рис. 7. Распределения сигнала поверхностного потенциала для исследованных образцов

Fig. 7. Surface potential signal distributions for the test copolymers

дованного образца это значение составило ~4,1 нА. Таким образом, можно найти значения ΔPR для всех исследуемых образцов. Кроме того, обращает на себя внимание разница в значениях амплитуды поляризованных областей. Так, среднее значение пьезоотклика для области заполяризованной при +55 В составляет –3,1 нА, а при +55 В — порядка 1 нА. Эффект асимметричного переключения наблюдался для всех исследованных образцов.

На рис. 4 представлена обобщенная диаграмма зависимости значений остаточного пьезоотклика от состава сополимера. Максимальное значение ΔPR определено для образца P(VDF–TrFE) + 0,5%DTGS, минимальное — для P(VDF–TrFE)+20%BPZT+Fe.

В режиме спектроскопии переключения локальной поляризации получены остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса (зависимость локальной деформации и фазы пьезосигнала от постоянного напряжения) для образцов P(VDF–TrFE), P(VDF–TrFE) + 0,5%DTGS, P(VDF–TrFE) + 10%DTGS (рис. 5).

Петли гистерезиса, измеренные в исследуемых образцах, демонстрируют влияние легирования на коэрцитивное напряжение, максимальные значения эффективного пьезоэлектрического коэффициента и площадь петли гистерезиса, которая соответствует эффективной работе переключения.

Измерение петель пьезоэлектрического гистерезиса позволяет получить дополнительную информацию о поведении доменной структуры при локальном переключении поляризации.

Экспериментально установлено, что наибольшие значения эффективного пьезоэлектрического коэффициента $d_{33} = 12,6$ пм/В наблюдаются для образца сополимера P(VDF–TrFE) + 0,5%DTGS.

Также, в режиме Кельвин–моды получены карты распределения поверхностного потенциала для образцов P(VDF–TrFE), P(VDF–TrFE) + 5% BaTiO₃, P(VDF–TrFE) + 10%DTGS.

Как видно на рис. 6, образцы имеют довольно большой отрицательный сигнал поверхностного потенциала, что свидетельствует о наличии эффекта самополяризации в исследованных образцах с направлением вектора спонтанной поляризации из объема к поверхности пленок. По изображениям поверхностного потенциала построены соответствующие графики распределения (рис. 7), отражающие наличие естественной униполярности (самополяризации) в исследуемых пленках.

Установлено, что с увеличением процентного содержания сегнетоэлектрических добавок в сополимер наблюдается смещение положения максимума кривой распределения и ее уширение.

Заключение

Методами сканирующей зондовой микроскопии исследована топография поверхности, локальные пьезоэлектрические характеристики композитных материалов на основе сегнетоэлектрического сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом. Выявлена различная топография поверхности композитных пленок. Установлено, что естественная униполярность фиксировалась во всех исследованных образцах. Максимальная величина остаточной поляризации ΔP_R и наибольшие значения эффективного пьезоэлектрического коэффициента $d_{33} = 12,6$ пм/В свойственны для образца сополимера P(VDF-TrFE) + 0,5%DTGS.

Библиографический список

1. Сатл Н. Новые пьезоэлектрические полимеры. *Материалы и дизайн*. 1998; 9(6): 318—324.
2. Тамура М. Свойства и применение пьезоэлектрических полимеров. *Материалы ультразвукового симпозиума*. 1987: 344—346.
3. Чвалун С.Н. Полимерные нанокомпозиты. *Природа*. 2000; (7): 22—30.
4. Живулин В.Е., Жеребцов Д.А., Лебедева С.М., Штенберг М.В., Осипов А.А., Песин Л.А. Синтез и свойства продуктов высокотемпературной термической обработки поливинилиденфторида. *Физика твердого тела*. 2017; 59(2): 394—398. <https://doi.org/10.21883/FTT.2017.02.44069.247>
5. Солнышкин А.В., Морсаков И.М., Канарейкин А.Г., Богомолов А.А. Пьезоэлектрический эффект в композитах на основе сополимера P(VDF-TrFE) и сегнетоэлектрической керамики ЦТБС. *Известия РАН. Сер. физическая*. 2010; 74(9): 1343—1346.
6. Солнышкин А.В., Кислова И.Л., Белов А.Н., Сыса А.В., Строганов А.А., Шевяков В.И., Силибин М.В., Михалчан А.А., Лысенко А.А. Электропроводность пленочных композитов на основе поливинилиденфторида с углеродными нанотрубками. *Известия вузов. Электроника*. 2016; 21(6): 520—528.
7. Noda K., Ishida K., Kubono A., Horiuchi T., Yamada H., Matsushige K. Structures and ferroelectric natures of epitaxially grown vinylidene fluoride oligomer thin films. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2000; 39-1(11): 6358—6363.
8. Veprek S., Argon A.S. Towards the understanding of mechanical properties of super- and ultrahard nanocomposites. *J. Vac. Sci. and Technol.* 2002; 20(2): 650—664. <https://doi.org/10.1116/1.1459722>

9. Kuntz J.D., Zhan G.-D., Mukherjee A.K. Nanocrystalline-matrix ceramic composites for improved fracture toughness. *MRS Bulletin*. 2004; (1): 22—27. <https://doi.org/10.1557/mrs2004.12>

10. Солнышкин А.В., Киселев Д.А., Богомолов А.А., Холкин А.Л., Künstler W., Gerhard R. Исследование сегнетоэлектрических пленок сополимера P(VDF-TrFE) и композитов на его основе методом атомной силовой микроскопии. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2008; (9): 18—21.

11. Solnyshkin A.V., Morsakov I.M., Bogomolov A.A., Belov A.N., Vorobiev M.I., Shevyakov V.I., Silibin M.V., Shvartsman V.V. Dynamic pyroelectric response of composite based on ferroelectric copolymer of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) and ferroelectric ceramics of barium lead zirconate titanate. *Appl. Phys. A*. 2015; 121: 311—316. <https://doi.org/10.1007/s00339-015-9446-z>

12. Живулин В.Е., Жеребцов Д.А., Лебедева С.М., Штенберг М.В., Осипов А.А., Песин Л.А. Синтез и свойства продуктов высокотемпературной термической обработки поливинилиденфторида. *Физика твердого тела*. 2017; 59(2): 394—398. <https://doi.org/10.21883/FTT.2017.02.44069.247>

13. Данилов А.Ю. Получение полимерных композитов с высокими сегнетоэлектрическими и термическими свойствами: дис. ... канд. хим. наук. Тверь; 2015. 117 с.

14. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. *Уч. пособие для студентов старших курсов высших учебных заведений*. Нижний Новгород: ИФМ РАН; 2004. 114 с.

15. Кочервинский В.В., Киселев Д.А., Малинкович М.Д., Корлюков А.А., Локшин Б.В., Волков В.В., Киракосян Г.А., Павлов А.С. Топография поверхности, кристаллическая и доменная структура пленок сегнетоэлектрического сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом. *Кристаллография*. 2017; 62(2): 317—330. <https://doi.org/10.7868/S002347611702014X>

16. Кочервинский В.В., Киселев Д.А., Малинкович М.Д., Павлов А.С., Козлова Н.В., Шмакова Н.А. Влияние структуры сегнетоэлектрического сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом на характеристики локального пьезоэлектрического отклика. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*. 2014; 56(1): 53—68. DOI: 10.7868/S2308112014010064

17. Silibin M.V., Solnyshkin A.V., Kiselev D.A., Morozovskaya A.N., Eliseev E.A., Gavrilov S.A., Malinkovich M.D., Lupascu D.C., Shvartsman V.V. Local ferroelectric properties in polyvinylidene fluoride/barium lead zirconate titanate nanocomposites: Interface effect. *J. Appl. Phys.* 2013; 114(14): 144102. <https://doi.org/10.1063/1.4824463>

References

1. Sutl N. New piezoelectric polymers. *Materialy i dizain*. 1998; 9(6): 318—324. (In Russ.)
2. Tamura M. Properties and applications of piezoelectric polymers. *Materials of the ultrasonic symposium*. 1987: 344—346. (In Russ.)
3. Chvalun S.N. Polymeric nanocomposites. *Priroda*. 2000; (7): 22—30. (In Russ.)
4. Zhivulin V.E., Pesin L.A., Zherebtsov D.A., Lebedeva S.M., Shtenberg M.V., Osipov A.A. Synthesis and properties of polyvinylidene fluoride high-temperature treatment products. *Physics of the Solid State*. 2017; 59(2): 408—412. <https://doi.org/10.1134/S1063783417020366>
5. Solnyshkin A.V., Morsakov I.M., Kanareikin A.G., Bogomolov A.A. Pyroelectric effect in composites based on copolymer P(VDF-TrFE) and ferroelectric ceramics BPZT. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2010; 74(9): 1287—1290. <https://doi.org/10.3103/S1062873810090303>
6. Solnyshkin A.V., Kislova I.L., Belov A.N., Syasa A.V., Stroganov A.A., Shevyakov V.I., Silibin M.V., Mihalchan A.A.,

Lysenko A.A. Electrical conductivity of the composite films based on polyvinylidene fluoride and carbon nanotubes. *Proceedings of Universities. Electronics*. 2016; 21(6): 520—528. (In Russ.)

7. Noda K., Ishida K., Kubono A., Horiuchi T., Yamada H., Matsushige K. Structures and ferroelectric natures of epitaxially grown vinylidene fluoride oligomer thin films. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2000; 39–1(11): 6358—6363.

8. Veprek S., Argon A.S. Towards the understanding of mechanical properties of super- and ultrahard nanocomposites. *J. Vac. Sci. and Technol.* 2002; 20(2): 650—664. <https://doi.org/10.1116/1.1459722>

9. Kuntz J.D., Zhan G.-D., Mukherjee A.K. Nanocrystalline-matrix ceramic composites for improved fracture toughness. *MRS Bulletin*. 2004; (1): 22—27. <https://doi.org/10.1557/mrs2004.12>

10. Solnyshkin A.V., Bogomolov A.A., Kiselev D.A., Kholkin A.L., Künstler W., Gerhard R. Atomic force microscopy study of ferroelectric films of P(VDF-TrFE) copolymer and composites based on it. *Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2008; 2(5): 692—695. <https://doi.org/10.1134/S1027451008050042>

11. Solnyshkin A.V., Morsakov I.M., Bogomolov A.A., Belev A.N., Vorobiev M.I., Shevyakov V.I., Silibin M.V., Shvartsman V.V. Dynamic pyroelectric response of composite based on ferroelectric copolymer of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) and ferroelectric ceramics of barium lead zirconate titanate. *Appl. Phys. A*. 2015; 121: 311—316. <https://doi.org/10.1007/s00339-015-9446-z>

12. Zhivulin V.E., Pesin L.A., Zherebtsov D.A., Lebedeva S.M., Shtenberg M.V., Osipov A.A. Synthesis and properties of polyvinylidene fluoride high-temperature treatment products. *Physics of the Solid State*. 2017; 59(2): 408—412. <https://doi.org/10.1134/S1063783417020366>

13. Danilov A.Yu. Obtaining polymer composites with high ferroelectric and thermal properties: Dis. ... Cand. Sci. (Chem.). Tver; 2015. 117 p. (In Russ.)

14. Mironov V.L. *Osnovy skaniruyushchei zondovoy mikroskopii* [Fundamentals of scanning probe microscopy]. Nizhny Novgorod: IPM RAS; 2004. 114 p.

15. Kochervinskii V.V., Pavlov A.S., Kiselev D.A., Malinkovich M.D., Korlyukov A.A., Lokshin B.V., Volkov V.V., Kirakosyan G.A. Surface topography and crystal and domain structures of films of ferroelectric copolymer of vinylidene difluoride and trifluoroethylene. *Crystallography Reports*. 2017; 62(2): 324—335. <https://doi.org/10.1134/S1063774517020146>

16. Kochervinskii V.V., Pavlov A.S., Kozlova N.V., Shmakova N.A., Kiselev D.A., Malinkovich M.D. Effect of the structure of a ferroelectric vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene copolymer on the characteristics of a local piezoelectric response. *Polymer Science. Series A*. 2014; 56(1): 48—62. <https://doi.org/10.1134/S0965545X14010064>

17. Silibin M.V., Solnyshkin A.V., Kiselev D.A., Morozovskaya A.N., Eliseev E.A., Gavrilov S.A., Malinkovich M.D., Lupascu D.C., Shvartsman V.V. Local ferroelectric properties in polyvinylidene fluoride/barium lead zirconate titanate nanocomposites: Interface effect. *J. Appl. Phys.* 2013; 114(14): 144102. <https://doi.org/10.1063/1.4824463>

Информация об авторах / Information about the authors

Терехова Юлия Сергеевна — аспирант, инженер, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1222-6184>; e-mail: terehovajulia1@gmail.com

Киселев Дмитрий Александрович — канд. физ.-мат. наук, зав. лабораторией физики оксидных сегнетоэлектриков, PhD, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1047-3007>; e-mail: dm.kiselev@gmail.com

Солнышкин Александр Валентинович — доктор физ.-мат. наук, профессор, Тверской государственный университет, ул. Желябова, д. 33, Тверь, 170100, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4044-8761>; e-mail: Solnyshkin.AV@tversu.ru

Yuliia S. Terekhova — Graduate Student, Engineer, National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1222-6184>; e-mail: terehovajulia1@gmail.com

Dmitry A. Kiselev — Cand. Sci. (Phys.-Math.), PhD, Head of the Laboratory of Physics of Oxide Ferroelectrics, National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1047-3007>; e-mail: dm.kiselev@gmail.com

Alexander V. Solnyshkin — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Tver State University, 33 Zhelyabova Str., Tver 170100, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4044-8761>; e-mail: Solnyshkin.AV@tversu.ru

* * *