

УДК 534.16

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ПВДФ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ

© 2021 г. И. А. Горбачев¹*, А. В. Смирнов¹, Е. С. Шамсутдинова¹, В. В. Кашин¹,
С. Г. Юдин², В. И. Анисимкин¹, В. В. Колесов¹, И. Е. Кузнецова¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова Российской академии наук, Москва, Россия

²Федеральное государственное учреждение

“Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук,
Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: iliyagor36@gmail.com

Поступила в редакцию 09.12.2020 г.

После доработки 25.01.2021 г.

Принята к публикации 26.02.2021 г.

Представлены результаты исследования акустических свойств пленок поливинилиденфторида (ПВДФ) различной толщины, полученных с помощью технологии Ленгмюра–Блоджетт. Методом атомно-силовой микроскопии было изучено влияние количества мономолекулярных слоев (10, 20 и 40 слоев) и термической обработки на морфологию полученных пленок. Для пленок толщиной 40 слоев продемонстрировано наличие пьезосвойств. Показано, что при получении ленгмюровских пьезоактивных пленок ПВДФ можно не проводить их дополнительную поляризацию.

DOI: 10.31857/S0367676521060107

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы особую актуальность приобрела задача разработки компонентной базы для гибкой электроники. Это связано, во-первых, с продолжающимся процессом миниатюризации элементной базы, а, во-вторых, с расширением функционала электронных устройств. В частности, особо бурно развивается биомедицинское применение электронных приборов, в рамках которого особую актуальность приобретают задачи, связанные с созданием сенсорных платформ нового поколения. При этом перспективным направлением является создание и разработка сенсорных систем на основе акустоэлектронных устройств с нанесенным активным слоем.

При реализации подобных систем особо важным является создание новых материалов, обладающих заданными свойствами, а также разработка технологических подходов, способных обеспечить их получение. При обсуждении вопроса создания гибких акустоэлектронных устройств следует отметить большой интерес исследователей к пленкам поливинилиденфторида (ПВДФ) [1, 2]. Этот материал обладает пьезосвойствами и в последние годы активно используется для создания гибких звукопроводов и сенсорных устройств [3, 4].

Молекула ПВДФ наиболее часто встречается в трех различных структурных фазах – α , β , и γ

(рис. 1). Их отличие заключается в различном пространственном расположении атомов полимерной цепи друг относительно друга. Сильными пьезосвойствами обладает только β -фаза [5–7], поскольку в этом состоянии у элементарной ячейки молекулы ПВДФ, состоящей из 4 мономерных звеньев, отсутствует центр симметрии. В результате чего при давлении на молекулу происходит перераспределение электронных плотностей, которое приводит к поляризации молекулы. β -фаза не является естественным состоянием ПВДФ, т.к. молекула находится в напряжении, и поэтому получить ее можно только приложив внешнее воздействие для поляризации.

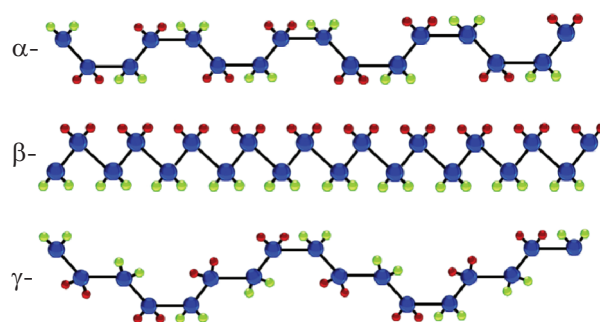


Рис. 1. Фазовые состояния молекулы поливинилиденфторида (ПВДФ).

В связи с этим одной из главных задач при формировании пленок ПВДФ является их поляризация, т.е. изменение фазового состояния молекул ПВДФ в пленке. Как правило, поляризация является отдельной технологической задачей, что приводит к усложнению всего производственного цикла.

Процедура поляризации заключается в нагреве пленки до температуры, порядка 110–115°C, которая меньше, чем температура Кюри для данного материала, и приложении внешнего электрического поля [8, 9]. Под воздействием температуры происходит растягивание полимерных цепей, а под действием электрического поля молекулы меняют свою ориентацию. В результате пьезоактивная β -фаза стабилизируется. Данный подход применяется при формировании пленок методом вакуумного осаждения или при их нанесении методом центрифугирования [10]. Для получения пленок в качестве исходного материала используется смесь ПВДФ и тетрафторэтилена (ТФЭ). В подобных пленках молекулы ПВДФ отвечают за наличие пьезосвойств, а молекулы ТФЭ увеличивают степень их стабильности. К недостаткам данных методов можно отнести, например, наличие зависимости между температурой Кюри у пленки ПВДФ и весовым соотношением в смеси ПВДФ/ТФЭ.

Одним из возможных вариантов упрощения производственного цикла, связанного с исключением процедуры поляризации пленки, является изменение подхода к формированию пленок молекул ПВДФ. Так, например, были предприняты попытки использования технологии Ленгмюра–Блоджетт для формирования пьезоактивных пленок ПВДФ [11, 12]. Для них проводились исследования диэлектрической проницаемости при их температурной обработке вблизи точки фазового перехода первого рода [13].

Основная идея технологии Ленгмюра–Блоджетт заключается в формировании тонкой упорядоченной мономолекулярной пленки поверхностно-активного вещества на границе раздела двух фаз – воды и воздуха с последующим ее переносом на твердую подложку. Реализация подобного подхода позволяет формировать пленки различной толщины. В этом случае толщина пленки определяется количеством монослоев и толщиной одного монослоя, зависящей от геометрических размеров молекулы [14]. При этом, основным достоинством данного технологического подхода к формированию монослоев ПВДФ, в отличие от методов, упомянутых выше, является отсутствие необходимости в дополнительной поляризации пленок на твердой подложке. Это объясняется тем, что поляризация молекул ПВДФ, а также их переход в пьезоактивную фазу происходит непосредственно в процессе формирования ленгмю-

ровского монослоя на поверхности воды. При попадании молекул ПВДФ на границу раздела происходит образование водородной связи между атомами фтора молекулы ПВДФ и ионами водорода, находящимися в водной субфазе. В результате молекулы ПВДФ ориентируются относительно поверхности воды таким образом, что атомы фтора, входящие в состав молекулы, попарно выстраиваются в одной плоскости, формируя таким образом пьезоактивную β -фазу [15]. Благодаря тому, что в процессе переноса монослоя на твердую подложку молекулы ПВДФ сохраняют свое фазовое состояние, указанным методом возможно формирование пленок ПВДФ с молекулами, находящимися в пьезоактивной β -фазе. Тем не менее, вопрос о необходимости проведения дополнительной поляризации пленок ПВДФ, получаемых методом Ленгмюра–Блоджетт, остается открытым [16–18]. В связи с вышесказанным, целью данной работы было сравнение пьезосвойств пленок ПВДФ, сформированных на основе ленгмюровских монослоев, подвергнутых и не подвергнутых дополнительной поляризации.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалы

В качестве исходного материала использовались гранулы ПВДФ (Sigma Aldrich, молекулярный вес $1.8 \cdot 10^5$, число звеньев $7.1 \cdot 10^4$). Для формирования ленгмюровских монослоев гранулы ПВДФ растворялись в диметилсульфидоксиде (ДМСО) (ДМСО ХЧ, производитель Merck). Весовая концентрация раствора составляла 0.02%. В качестве подложек использовалось предметное стекло размером 6×6 мм². На одной из сторон подложки, методом высокочастотного магнетронного напыления, формировалось тонкое проводящее покрытие из индий-оловянного оксида (электрод), необходимое для дальнейшего изучения пьезоэлектрических свойств формируемой пленки ПВДФ.

Получение пленок

Получение изотерм сжатия, формирование монослоев и их перенос на твердые подложки осуществлялось с помощью установки Nima KSV LV Trough 2002, площадь ванны составляла 273 см². Формирование монослоев происходило по следующей методике. На поверхность деионизованной воды с удельным сопротивлением 18 МОм · см, закапывали аликвоту раствора молекул ПВДФ в ДМСО объемом 125 мкл. При попадании такого раствора на поверхность воды растворитель смешивается с объемом воды, в результате чего происходит частичный уход молекул ПВДФ под границу раздела. По прошествии 10 минут, отводи-

мых на адсорбцию молекул ПВДФ на границе раздела вода-воздух, монослой сжимался подвижными барьерами. Скорость сжатия во время эксперимента оставалась постоянной и составляла 10 мм/мин. В результате скорость убыли площади была равной 14 см²/мин. Перенос монослоя ПВДФ с поверхности воды на поверхность подложки с нанесенным электродом осуществлялся по методу горизонтального лифта (метод Шеффера). Перенос выполнялся при достижении величины поверхностного давления 5 мН/м. В результате были получены пленки, содержащие 10, 20 и 40 монослоев ПВДФ. Для формирования пьезоактивной фазы полученные пленки отжигались в электропечи SNOI 58/350 при постоянной температуре 115°C в течение 60 мин [10, 13].

Изучение морфологии и пьезоэлектрических свойств пленок

Морфологические свойства поверхности созданных пленок изучались методом атомно-силовой микроскопии на установке NT-MDT Ntegra в полуконтактном режиме.

Наличие пьезоэффекта в образцах определяется по следующей методике. В электромеханическом преобразователе, приведенном в контакт с поверхностью исследуемой пленки, при помощи электрического импульса возбуждалась продольная акустическая волна, которая распространялась по тестируемому образцу. При наличии пьезоэлектрических свойств в исследуемой пленке, она начинает исполнять роль электромеханического преобразователя с резонансной частотой, отличающейся от частоты возбуждающего импульса. В результате характеристики сигнала, генерируемого в исследуемой пленке, будут отображаться на экране подключенного осциллографа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведена зависимость изменения поверхностного давления π [мН/м] от площади на одну молекулу A [Å²], полученная в ходе формирования монослоя молекул ПВДФ. Эта зависимость называется графиком изотермы сжатия. Для анализа фазовых переходов монослоя удобно использовать зависимость изменения модуля сжатия или сжимаемости монослоя от площади на одну молекулу. Сжимаемость и модуль сжатия монослоя вычисляются согласно формуле (1):

$$\delta = -\frac{dA}{d\pi} \frac{1}{A}, \quad k = \frac{1}{\delta} \delta = -\frac{dA}{d\pi} \frac{1}{A}, \quad k = \frac{1}{\delta}, \quad (1)$$

где δ – сжимаемость монослоя, k – модуль сжатия, dA – изменение площади на одну молекулу, $d\pi$ – изменение величины поверхностного давления. Поскольку при изменении фазового состояния монослоя изменяется скорость роста поверх-

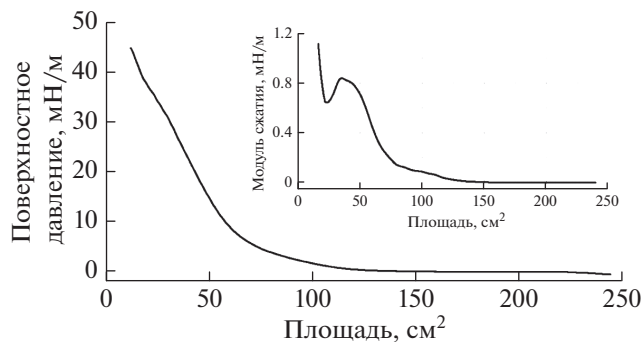


Рис. 2. Изотермы сжатия монослоя поливинилиденфторида (ПВДФ) и график изменения его сжимаемости (вставка).

ностного давления, то использование зависимостей изменения сжимаемости или модуля сжатия является наиболее простым и информативным способом определения фазовых переходов в монослое. Анализ изотерм сжатия проводился согласно методикам, описанным в работах [19–21].

Анализ графика изотермы сжатия монослоя ПВДФ показывает, что монослой имеет три фазовых состояния – “газовую” фазу, “жидкую” и “конденсированную”. “Газовая” фаза наблюдается при величинах поверхностного давления, не превышающих 1 мН/м. В ней взаимодействие между молекулами минимально, из-за чего показатель поверхностного давления меняется слабо, а величина модуля сжатия – минимальна. Начало роста величины модуля сжатия, наблюдаемое при величине поверхностного давления 1 мН/м, свидетельствует о фазовом переходе из “газовой” фазы монослоя в “жидкую”. В “жидкой” фазе расстояние между молекулами ПВДФ уменьшается и сопоставимо с их размерами. Межмолекулярное взаимодействие молекул ПВДФ приводит к росту поверхностного давления. При этом молекулы ориентированы параллельно границе раздела вода-воздух. Максимальное давление, достигаемое в “жидкой” фазе, равно 10 мН/м. При дальнейшем сжатии монослой переходит в “конденсированную” фазу, для которой величина поверхностного давления больше 10 мН/м. Для монослоев типичных поверхностно-активных веществ (ПАВ) переход монослоя в “конденсированную” фазу сопровождается наслаиванием карбоксильных групп соседних молекул друг на друга. При этом пленка на поверхности воды продолжает сохранять свое монослойное состояние, поскольку полярные части молекул ПАВ остаются под границей раздела вода–воздух. В отличие от типичных молекул ПАВ молекулы ПВДФ не обладают полярными частями, поэтому при переходе монослоя в “конденсированную” фазу наблюдается тенденция к формированию мультислойной структуры. Из-за

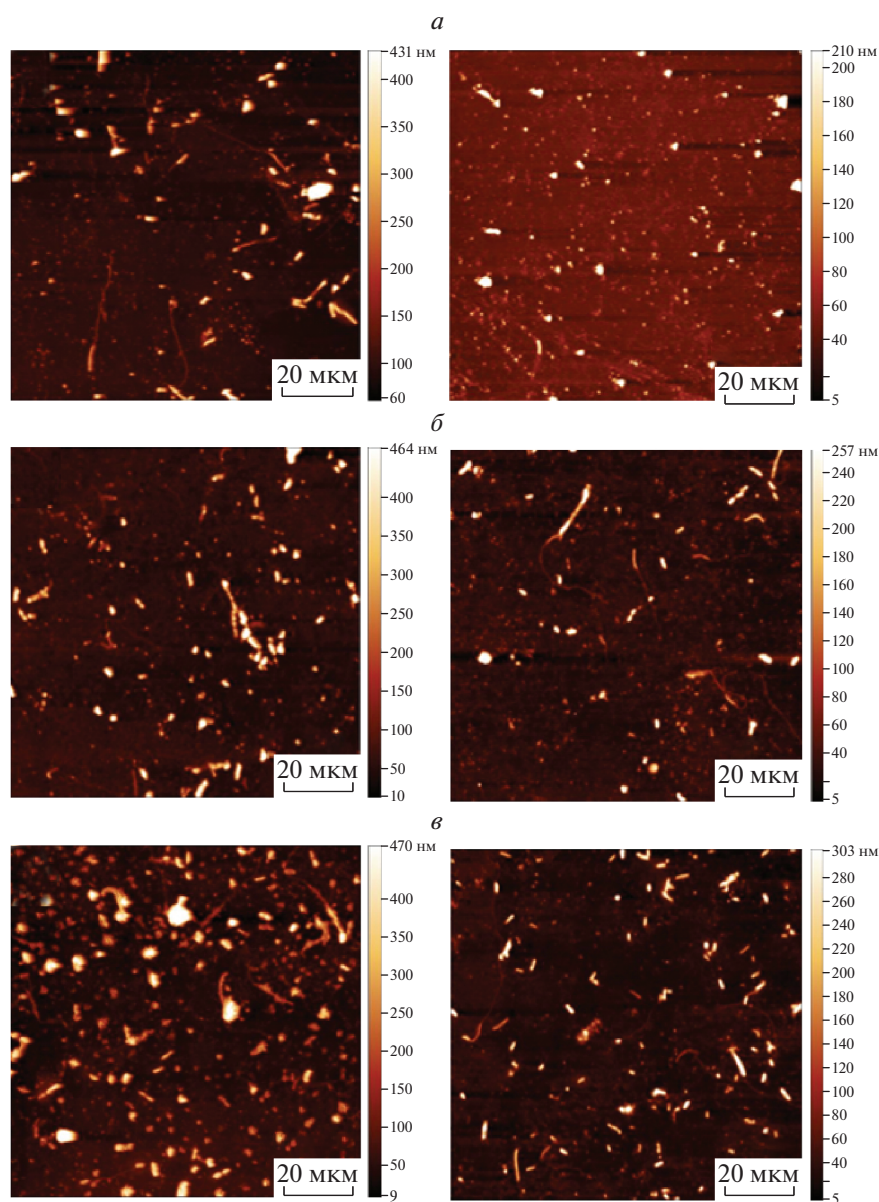


Рис. 3. Изображения, полученные при изучении поверхности пленок ПВДФ, содержащих 10 (а), 20 (б) и 40 (в) слоев, слева – до и справа – после термической обработки.

указанного нарушения монослойной структуры пьезоактивная β -фаза перестает формироваться [13]. В связи с этим перенос монослоя молекул ПВДФ на твердые подложки осуществлялся при величине поверхностного давления, равной 5 мН/м, что соответствует “жидкой” фазе монослоя.

Типичные изображения АСМ, полученные при исследовании пленок, содержащих 10, 20 и 40 слоев ПВДФ, перенесенные на кремниевые подложки, приведены на рис. 3.

На изображениях, полученных при изучении пленок ПВДФ, не подвергнутых термической обработке, заметно наличие большого числа агрега-

тов молекул, а пленка имеет неоднородный характер. При этом с увеличением числа монослоев, составляющих пленку, увеличивается как средняя толщина покрытия, так и среднее значение шероховатости пленки. Это может быть связано с наличием молекул воды, захваченными молекулами ПВДФ в процессе их переноса. Таким образом, с увеличением количества слоев в пленке растет и количество захваченной воды. Предложенное объяснение находит свое подтверждение при рассмотрении изображений АСМ пленок, подвергнутых отжигу, на которых морфология пленок имеет более однородный характер, а ко-

Таблица 1. Морфологические параметры пленок ПВДФ до и после отжига

Количество слоев	Толщина пленки, нм		Шероховатость пленки, нм	
	до отжига	после отжига	до отжига	после отжига
10	22.4	11.4	13.9	11.2
20	25.2	21.3	14.2	8.6
40	41.5	38.6	15.9	8.4

личество агрегатов значительно уменьшилось. В результате шероховатость пленок вместе с их средней толщиной уменьшилась. С другой стороны, уменьшение шероховатости и увеличение однородности морфологии пленок может быть связано с переупорядочиванием полимерных молекул ПВДФ в процессе отжига и поляризации пленок. Подтверждением этому предположению служит факт уменьшения разницы между средними толщинами обработанных и необработанных пленок с увеличением числа слоев. В случае наличия захваченных молекул воды данная разность должна была бы увеличиваться, поскольку количество захваченных молекул воды должно было бы расти с увеличением числа слоев в пленке. Но ее уменьшение говорит о том, что причина указанных изменений морфологии заключается в переупорядочивании звеньев полимерных молекул ПВДФ. Также о факте влияния переупорядочивания молекул ПВДФ при температурной обработке пленки говорит то, что с увеличением числа слоев происходит увеличение разности между величинами средней шероховатости до и после обработки пленок. При этом на изображениях АСМ видно уменьшение количества агрегатов, что может говорить об их сплавлении и, как следствие, увеличении однородности пленки. Численные значения величин шероховатости и средней толщины пленок приведены в табл. 1.

В процессе изучения пьезоактивных свойств сформированных пленок было выявлено, что пьезоэффектом обладают только пленки ПВДФ, содержащие 40 монослоев, как подвергнутые температурной обработке, так и не прошедшие ее. Величина пьезоконстанты пленок составляла величину, порядка $0.31 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н, что существенно меньше, чем пьезоконстанта объемных пленок ПВДФ, сформированных традиционными методами, $(20-40) \cdot 10^{-12}$ Кл/Н [22, 23]. Подобное отличие может быть связано с высокой дефектностью сформированных пленок. Этим фактом, также можно объяснить отсутствие пьезоэффекта в образцах, содержащих 10 и 20 монослоев, независимо от их температурной обработки. Действительно, рассмотрим пленку, содержащую 10 монослоев. Для отожженного образца толщина пленки сравнима с величиной ее шероховатости, а для образца, не подвергнутого температурной обработке, она составляет величину, порядка 50% от толщины плен-

ки. Схожая картина наблюдается и для пленки, содержащей 20 монослоев. При этом толщина пленки при увеличении числа составляющих ее монослоев увеличилась незначительно – на величину порядка 3 нм. Данный факт также может говорить о наличии большого числа дефектов, связанных с захватом молекул воды в процессе переноса пленки. Это объясняет существенное уменьшение толщины пленки при ее отжиге – на 11 нм, а также большую величину ее шероховатости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе на основе ленгмюровских монослоев поливинилиденфторида (ПВДФ) были сформированы тонкие пленки, содержащие 10, 20 и 40 монослоев. Было изучено влияние температурной обработки на морфологию и наличие пьезосвойств полученных пленок. Показано, что образцы, содержащие 40 монослоев ПВДФ, обладают пьезоактивными свойствами. Отсутствие сегнетоэлектрических свойств у образцов, содержащих 10 и 20 монослоев ПВДФ, связано с высокой степенью дефектности получаемых пленок. Тем не менее, следует отметить, что использование метода Ленгмюра-Блоджетт при формировании пьезоактивных ПВДФ пленок существенно упростит технологию их получения. Проведенные эксперименты также показали, что при получении ленгмюровских пьезоактивных пленок ПВДФ можно не проводить их дополнительную поляризацию. Для получения ленгмюровских пленок ПВДФ с более высокими пьезоконстантами необходимо внести ряд корректив в технологический процесс формирования пленок. В частности, скорректировать время, отводимое на сушку пленки перед повторным нанесением следующего монослоя, что позволит уменьшить количество захватываемой в процессе переноса воды. Также вероятной причиной высокой степени неоднородности неотожженных образцов является наличие пыли в окружающей среде, которая осаждается на пленку в процессе высушивания образцов. И, наконец, использовать в качестве подложки более гидрофобный материал с менее развитой морфологией. Это позволит увеличить коэффициент переноса монослоя на подложку, а также уменьшить его дефектность, вносимую за счет разрыва

пленки об игольчатую структуру стекла с напыленным слоем ИТО.

Работа частично выполнена в рамках государственного задания ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН и при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 20-37-70021 и № 20-57-18012).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Martinsa P., Lopesa A.C., Lanceros-Mendez S.* // *Progr. Polym. Sci.* 2014. V. 39. P. 683.
2. *Yin Z., Tian B., Zhu Q. et al.* // *Polymer.* 2019. V. 11. P. 2033.
3. *Guo Z., Liu S., Hu X., Qian Z. et al.* // *Sens. Actuat.* 2020. V. 306. Art. No. 11970.
4. *Sielmann C.J., Busch J.R., Stoeber B., Walus K.* // *IEEE Sens. J.* 2013. V. 13. No. 10. P. 4005.
5. *Weinhold S., Litt M.H., Lando J.B.* // *J. Polym. Sci.* 1979. V. 17. P. 585.
6. *Zaaroura B., Zhua L., Jina X.* // *Soft Mater.* 2019. V. 17. No. 2. P. 181.
7. *Карамов Д.Д., Лачинов А.Н., Корнилов В.М.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2020. Т. 84. № 5. С. 636; *Karamov D.D., Lachinov A.N., Kornilov V.M.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2020. V. 84. No. 5. P. 524.
8. *Lindemann W.R., Philip R.L., Chan D.W.W. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. No. 17. Art. No. 29335.
9. *Mandal D., Kim K.J., Lee J.S.* // *Langmuir.* 2012. V. 28. Art. No. 10310.
10. *Mai M., Martin B., Kliem H.* // *J. Appl. Phys.* 2011. V. 110. Art. No. 064101.
11. *Jiang Y., Ye Y., Yu J. et al.* // *Integr. Ferroelectr.* 2007. V. 88. P. 21.
12. *Zhu H., Mitsuishi M., Miyashita T.* // *Macromolecules.* 2012. V. 45. P. 9076.
13. *Верховская К.А., Плаксеев А.А., Лотонов А.М.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2010. Т. 74. № 5. С. 671; *Verkhovskaya K.A., Plakseev A.A., Lotonov A.M.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2010. V. 74. No. 5. P. 634.
14. *Jones C.A., Petty M.C., Roberts G.G.* // *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Contr.* 1988. V. 35. No. 6. P. 736.
15. *Chen S., Li X., Yao K., Tay F.E.H. et al.* // *Polymer.* 2012. V. 53. P. 1404.
16. *Liu P.F., Gottschall T., Skokov K.P. et al.* // *New J. Phys.* 2010. V. 12. Art. No. 023035.
17. *Ying Z., Jiang Y., Du X. et al.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. V. 106. P. 1024.
18. *Xie X., Zhou M., Lv L. et al.* // *Polymer.* 2017. V.132. P. 193.
19. *Bune A.V., Zhu C., Ducharme S. et al.* // *J. Appl. Phys.* 1999. V. 85. P. 7869.
20. *Блинов Л.М.* // *Усп. хим.* 1983. Т. 52. № 8. С. 1263.
21. *Блинов Л.М.* // *УФН.* 1988. Т. 155. № 3. С. 433.
22. *Дмитриев И.Ю., Курындин И.С., Лаврентьев В.К. и др.* // *ФТТ.* 2017. Т. 59. № 5. С. 1013.
23. *Луцейкин Г.А.* // *ФТТ.* 2006. Т. 48. № 6. С. 963.

Study of structural and piezoelectric properties of PVDF films obtained by the Langmuir–Blodgett method

I. A. Gorbachev^{a,*}, A. V. Smirnov^a, E. S. Shamsutdinova^a, V. V. Kashin^a, S. G. Yudin^b, V. I. Anisimkin^a, V. V. Kolesov^a, I. E. Kuznetsova^a

^a*Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics RAS, Moscow, 125009 Russia*

^b*Shubnikov Institute of Crystallography, Federal Research Center "Crystallography and Photonics RAS", Moscow, 119333 Russia*

**e-mail: iliyagor36@gmail.com*

We report the results of studying the properties of polyvinylidene fluoride films of various thicknesses, obtained using the Langmuir–Blodgett technology. The influence of the number of monomolecular layers (10, 20, and 40 layers) and heat treatment on the morphology of the resulting films was studied by atomic force microscopy. For films with a thickness of 40 layers, the presence of piezoelectric properties was demonstrated.