

УДК 541.64:532.78

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА ИЗ РАСТВОРА И ЛЕНГМЮРОВСКИЕ ПЛЕНКИ НА ЕГО ОСНОВЕ

© 1999 г. В. В. Кочервинский*, Б. В. Локшин**, С. П. Палто***, Г. Н. Андреев***,
Л. М. Блинов***, Н. Н. Петухова***

*Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований
142092 Троицк Московской обл.

**Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

***Институт кристаллографии Российской академии наук
117333 Москва, Ленинский пр., 59

Поступила в редакцию 07.10.98 г.
Принята в печать 04.12.98 г.

Проанализированы условия кристаллизации блочных пленок ПВДФ из растворов в ряде полярных растворителей. Показано, что кристаллизация идет преимущественно в сегнетоэлектрической β -фазе. В ряде случаев возможно формирование смеси полярной и неполярной α -фаз. Предполагается, что это связано с обеднением раствора ионогенными примесями, которые могут захватываться на глубокие ловушки в виде полярных плоскостей кристаллов сегнетоэлектрической фазы. Определенную роль в формировании типа полиморфной модификации ПВДФ может оказывать фазовое состояние исходного растворяемого полимера. Впервые получены пленки Ленгмюра–Блодже (ЛБ) ПВДФ и охарактеризовано конформационное состояние макромолекул. Для пленок с 30 монослоями кристаллизация протекает в полярной β -фазе с текстурой монокристалла, о чем судили по значениям конечного остаточного пироотклика. Переключение поляризации в таких пленках требует на порядок более высоких коэрцитивных полей чем в блочных пленках. Снижение числа монослоев в ЛБ-пленках сопровождается ухудшением совершенства кристаллов, вследствие появления в структуре цепей с конформацией плоского зигзага конформационных дефектов в виде участков макромолекул с конформацией $TGTG^-$ и $T_3GT_3G^-$. Обнаружено, что при этом нарушается и кристаллографическая упорядоченность сегнетоэлектрической фазы. Подобные изменения в структуре сопровождаются заметным повышением коэрцитивных полей при переключении поляризации.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные сегнетоэлектрики активно исследуются последнее время [1–3]. Эти соединения являются удобными объектами для установления фундаментальных закономерностей сегнетоэлектричества в кристаллизующихся органических полимерах. Интерес к этим полимерам также подогревается возможностью реализации на их основе ряда сенсоров в медицине и в технике [2, 4], так как в них обнаружено сильное пьезо- и пироэлектричество.

Известно, что в ПВДФ сильно выражено явление полиморфизма [5]. Чаще всего пленки на его основе (в том числе и для практического использования в различных преобразователях энергии [4])

готовят кристаллизацией из расплава, поскольку в этом случае варьированием условий формования можно направленно регулировать фазовое и морфологическое состояние конечных образцов [5]. В меньшей степени изучены процессы формирования пленок ПВДФ кристаллизацией из раствора в различных растворителях. Применительно к названным объектам этот метод является достаточно перспективным, так как здесь можно использовать явление специфического влияния растворителя на конформационные характеристики цепей кристаллизующегося полимера [5]. Отдельный и даже более фундаментальный интерес к данному методу связан с возможностью получения из раствора мономолекулярных слоев рассматриваемых полимеров с помощью техники

Ленгмюра–Блодже (ЛБ) [6–10]. Все предыдущие сообщения в этом направлении сделаны для сополимеров ВДФ с трифтогорэтиленом, которые, как показано ранее [5], обычно кристаллизуются сразу в сегнетоэлектрической фазе. В этой связи представляет интерес вопрос о фазовом состоянии ЛБ-пленок из гомополимера ПВДФ, который из расплава образует обычно неполярную α -модификацию [5]. В свете сказанного в настоящей работе исследуются, с одной стороны, характеристики блочных (толстых) пленок ПВДФ, кристаллизованных из раствора в ряде сильно полярных растворителей. С другой стороны, впервые получены ЛБ-пленки из ПВДФ, для которых проведен анализ конформационного состояния молекулярных цепей, а также исследованы их некоторые электрофизические характеристики.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования служил гомополимер ВДФ, полученный во ВНИИСК (Санкт-Петербург), и продукт марки Ф2Э из ОНПО “Пластполимер”; в последнем случае доля дефектных присоединений по типу “голова к голове” составляет 5 мол. % [11]. Для приготовления блочных (не ЛБ) пленок использовали растворы ПВДФ в ДМСО и в ДМФА с концентрацией 10 мас. %. Пленки готовили испарением растворителя с последующей их сушкой под вакуумом. ЛБ-пленки данного полимера (марки Ф2Э эмульсионного способа полимеризации) получали, используя раствор в ДМСО с концентрацией 0.01 мас. %. Для формирования монослоя раствор наливали на поверхность бидистилята воды, а ЛБ-пленки переносили на подложку по способу Ленгмюра–Шефера [12]. Величина поверхностного давления составляла 5 мН/м, а температура ванны 16°C.

Для исследования конформационных характеристик ЛБ-пленки переносили на кристалл KRS-5. Для изучения электрических и электрооптических свойств мультислойные ЛБ-пленки наносили на стеклянные подложки с полупрозрачными алюминиевыми электродами. Поверх ЛБ-пленки в вакууме напыляли второй, аналогичный электрод. ИК-спектры измеряли на спектрометре ИКС-29 и фурье-спектрометре Nicolet “Magna-750” с разрешением 4 см^{-1} . Для накопления сигнала выбран режим 1024 скана. Пироэлектрический отклик ЛБ-пленок с электродами измеряли по току при

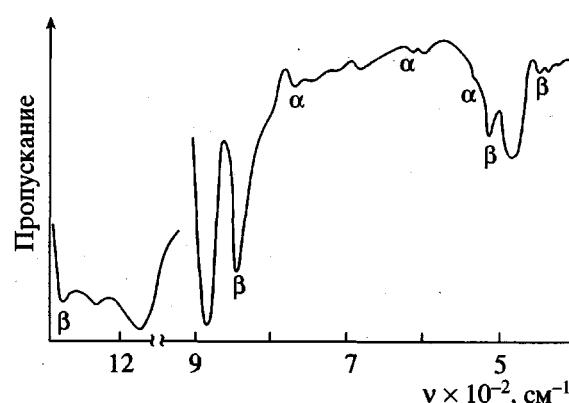


Рис. 1. ИК-спектр блочной пленки ПВДФ, полученной кристаллизацией из 10%-ного раствора в ДМСО.

воздействии модулированного теплового излучения от лампы накаливания мощностью 30 Вт. Для исключения в электрическом отклике фотоэлектрического вклада спектральный состав теплового излучения с помощью стеклянного фильтра ИКС-3 ограничивался областью 1–1.5 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектроскопия

Учитывая возможности специфического действия растворителей на конформационное состояние цепей ПВДФ, вначале будут рассмотрены свойства блочных пленок, полученных кристаллизацией из раствора в ДМСО.

На рис. 1 представлен ИК-спектр такой пленки толщиной 8 мкм. Видно, что полимер кристаллизуется преимущественно в сегнетоэлектрической β -фазе, так как здесь четко просматривается ряд полос, чувствительных к конформации плоского зигзага: 509, 840 и 1275 см^{-1} [5]. Присутствие слабо интенсивных полос 530, 612 и 765 см^{-1} , характерных для конформаций $TGTG^-$ [5], указывает, что лишь небольшая доля кристаллов формируется в неполярной α -фазе. Этот результат согласуется с данными работы [13], в которой в аналогичных условиях также наблюдали образование β -фазы, но противоречит результатам [14, 15], согласно которым в подобных пленках отмечено существование γ -фазы. Как было отмечено в работе [5], такие противоречия могут быть следствием невоспроизведимости условий эксперимента.

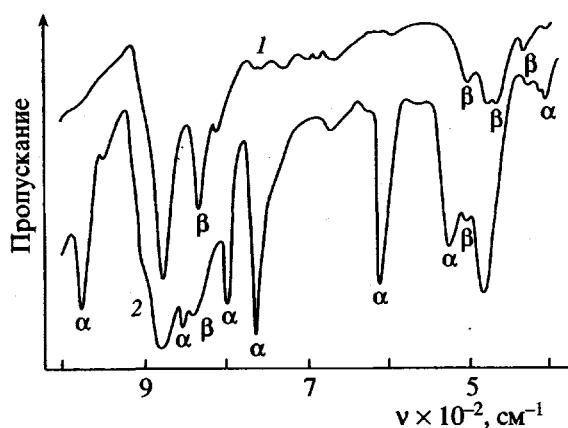


Рис. 2. ИК-спектр двух различных частей пленки ПВДФ, полученный из 10%-ного раствора в ДМФА: 1 – прозрачная часть, 8 мкм, 2 – опалесцирующая часть, 18 мкм.

В частности, растворители могли быть разной степени очистки. Последнее скажется на концентрации ионогенных примесей, которые влияют на фазовое состояние кристаллизуемого полимера [5]. Например, если ПВДФ кристаллизуется в смеси α - и γ -фаз, изменение концентрации ионов в растворе приводит к изменению соотношения указанных фаз [16]. Как уже обсуждалось [5], более высокая концентрация ионов в данном случае способствует их локализации на полярных плоскостях γ -кристаллов.

Снижение при этом электростатической энергии способствует росту именно полярных кристаллов. Данное обстоятельство было, по-видимому, ответственно и за совсем необычное явление, наблюдаемое нами, когда фазовое состояние в одной кристаллизуемой пленке оказалось различным для ее разных частей. Это легко видеть из рис. 2, где представлены ИК-спектры двух частей пленки ПВДФ, закристаллизованной из 10%-ного раствора в ДМФА. Условия кристаллизации были таковы, что исходный раствор в кювете имел форму клина. Кристаллизация начиналась в его тонкой части и заканчивалась в толстой. Оказалось, что обе части пленки разительно отличались по виду: если тонкая часть была абсолютно прозрачна, то толстая часть сильно опалесцировала. Спектры обеих частей пленки представлены на рис. 2. В прозрачной части наблюдаются полосы 840, 509, 470 и 422 см^{-1} , которые являются наиболее характерными для β -фазы, где цепи в решетке имеют конформацию плоского зигзага [5]. Для более толстой (опалесцирующей) части можно видеть дополнительные полосы 975, 855, 795, 765, 612, 530 и 411 см^{-1} , которые, согласно ра-

боте [5], характерны для α -фазы с конформацией $TGTG^-$.

Это означает, что в данной части пленки кристаллизация идет в смеси α - и β -фаз. Соотношение интенсивностей полос 530 и 509 см^{-1} , которое часто используют для оценки соотношения обеих фаз [5], указывает, что доля неполярной α -фазы здесь существенно выше. Столь разительные фазовые состояния в обеих частях пленки могут быть следствием отмеченной выше роли ионогенных примесей в процессах кристаллизации ПВДФ из растворов. Повышенная концентрация ионогенных примесей в исходном растворе (в том числе и из-за повышенной диэлектрической проницаемости сорбируемой растворителем воды), как было отмечено выше, способствует кристаллизации в полярной (в данном случае β -) фазе, что и наблюдается для формируемой на первой стадии прозрачной части пленки. Ионогенные примеси, которые закрепляются на полярных плоскостях, становятся связанными, так как полярные плоскости могут быть уподоблены глубоким ловушкам для свободных носителей. Если зона кристаллизации продвигается в направлении роста толщины слоя раствора, то это означает, что в данной части раствора концентрация ионных примесей ниже. Таким образом, здесь создаются условия для кристаллизации уже неполярной фазы, что и наблюдается в эксперименте. Сильная опалесценция в этой части пленки может быть следствием формирования α -кристаллами надмолекулярной структуры в виде сферолитов [5], которые являются эффективными центрами рассеяния света.

Наконец, еще одна причина формирования из раствора в ДМСО в нашем случае β -фазы (в противоположность данным [14, 15]) может быть отнесена к эффектам памяти фазового состояния макромолекул в исходном (до растворения) виде. Обоснование этого можно видеть на рис. 3, где представлен ИК-спектр исходного, порошкообразного ПВДФ. Здесь наряду с полосами 795, 765, 612, 530 и 410 см^{-1} для α -фазы отмечены и полосы 1275, 840, 509 и 470 см^{-1} , характерные для конформации плоского зигзага [5]. Это означает, что высаживание исследуемого продукта сопровождается кристаллизацией в смеси α - и β -фаз. В растворе ДМСО конформация плоского зигзага для последней фазы может стабилизироваться, и кристаллизация будет протекать в сегнетоэлектрической фазе.

После представленного анализа можно обратиться к характеристике ЛБ-пленок на основе ПВДФ. На рис. 4 представлены их ИК-спектры

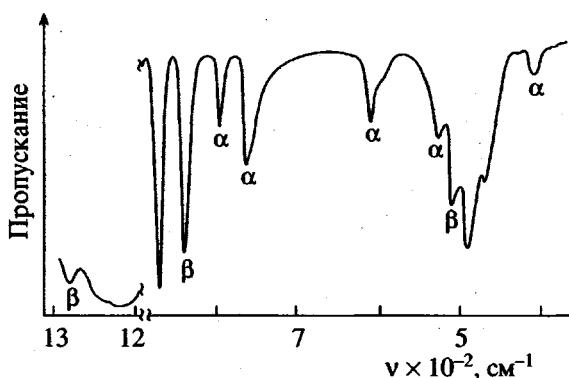


Рис. 3. ИК-спектр исходного порошка ПВДФ марки Ф2Э.

для разного числа мономолекулярных слоев n . Предполагая, что ЛБ-пленки с $n = 30$ ближе всего к блочным, сравним их спектры с соответствующими спектрами для толстых пленок (рис. 1; рис. 2, кривая 1). Сопоставление спектров показывает, что конформационное состояние цепей в ЛБ-пленке оказывается сходным с таковым в блочном образце с полярной, сегнетоэлектрической фазой. Действительно, в спектре ЛБ-пленки четко просматриваются полосы, характерные для конформации плоского зигзага: 470, 509, 840 и 1275 см⁻¹. Таким образом, в ЛБ-пленке с $n = 30$, как и в блочном состоянии, формируется сегнетоэлектрическая β -фаза.

Следует, однако, подчеркнуть, что если в блочной пленке образование β -фазы связывается с растворителем, то определяющая роль в формировании полярной фазы в ЛБ-пленках может быть обусловлена методикой их приготовления. Как было сказано выше, ленгмюровский монослой формируется на поверхности воды — эффективного осадителя (плохой растворитель) для ПВДФ. Учитывая, что вода является средой с высокой диэлектрической проницаемостью, а мономерное звено ПВДФ имеет высокий дипольный момент, на границе между ними могут быть очень сильные взаимодействия. На поверхности воды при формировании монослоя цепи полимера должны располагаться так, чтобы поверхностная свободная энергия была минимальной. Этого можно достичь, если скелет цепи будет располагаться вдоль поверхности воды, а поперечная составляющая дипольного момента мономерного звена ПВДФ будет направлена вдоль нормали к поверхности воды, компенсируя наведенный дипольный момент поверхностного слоя воды на максимально возможной площади (рис. 5).

Таким образом, имеются определенные предпосылки для регулярного расположения цепей ПВДФ в монослое на поверхности воды. Более того, учет рассмотренных дипольных взаимодействий между цепями ПВДФ и водой может объяснить и конформационное состояние формирующихся в монослое цепей ПВДФ. Действительно, поскольку скелет цепи должен располагаться в плоскости воды, максимальное снижение электростатического

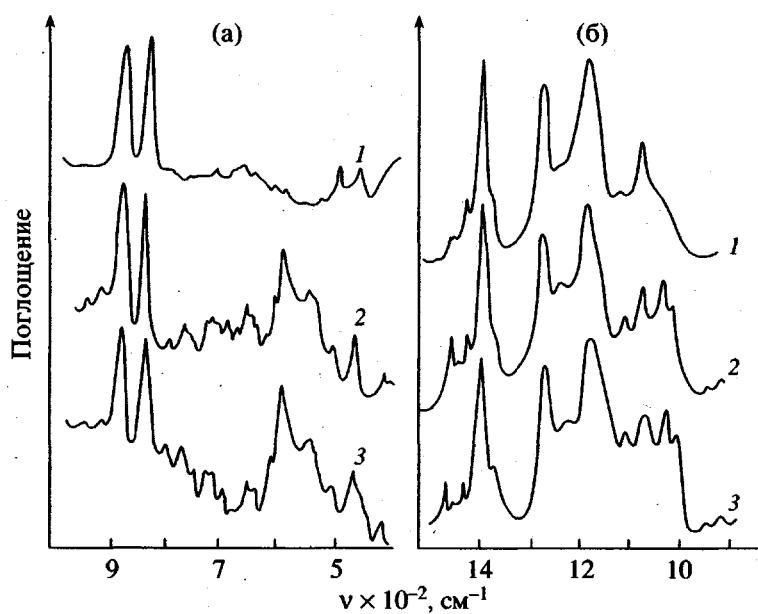


Рис. 4. ИК-спектры ЛБ-пленок ПВДФ с числом мономолекулярных слоев 30 (1), 15 (2) и 10 (3) для области спектра 400–1000 см⁻¹ (а) и 900–1500 см⁻¹ (б).

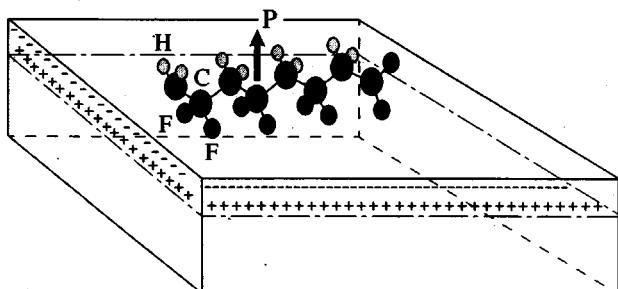


Рис. 5. Схема расположения макромолекулы ПВДФ на поверхности воды при формировании монослоя.

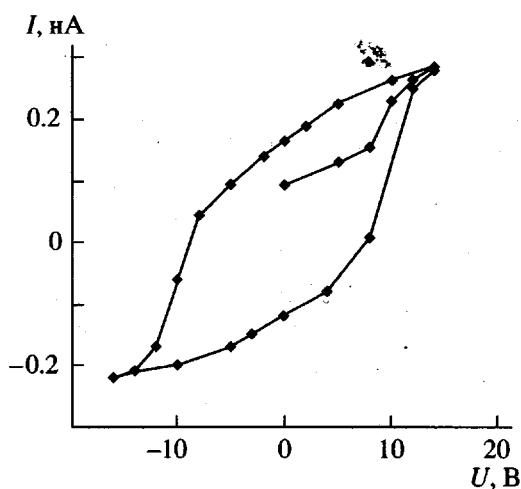


Рис. 6. Гистерезис пироотклика для ЛБ-пленки ПВДФ с 30 монослоями.

взаимодействия между поляризованным (полярной макромолекулой ПВДФ) верхним слоем воды и цепями достигается только, когда будет максимальной поперечная составляющая дипольного момента цепи полимера. Известно, что это реализуется при конформации плоского зигзага, для которой дипольный момент направлен строго перпендикулярно скелету цепи. А, например, переход к конформации $TGTG^-$ должен приводить к снижению поперечной составляющей дипольного момента.

Определенным подтверждением высказанной гипотезы о роли воды для конформации цепи ПВДФ могут служить данные, по которым радиационная полимеризация ВДФ в водной среде всегда приводит к кристаллизации образующегося полимера в полярной β -фазе [17]. Кроме того, если сказанное справедливо, то формируемая ЛБ-пленка должна характеризоваться отличной

от нуля спонтанной поляризацией P_s . Действительно, как это было показано ранее [9], ЛБ-пленки на основе сополимера ВДФ–трифтотрэтилен состава 70 : 30 с $n = 30$ обнаруживали отличную от нуля P_s даже в отсутствие поляризации внешним полем. Из рис. 6 можно видеть, что это действительно имеет место и для ЛБ-пленок на основе гомополимера, так как конечное значение пироотклика в исходной (не поляризованной) пленке может быть только для отличного от нуля значения остаточной P_s поляризации. Вероятно, высказанная гипотеза имеет универсальное значение.

Еще одна часть исследования относится к ранее не затрагиваемой проблеме возможного изменения конформационного состояния макромолекул по мере снижения числа мономолекулярных слоев n в ЛБ-пленках. Предпосылкой для этого служит соображение общего порядка о том, что при снижении числа n в ЛБ-пленках должна усиливаться роль поверхностных состояний, энергетика которых может отличаться от таковой в объеме. Для поставленной цели можно сравнить ИК-спектры для пленок с различным числом мономолекулярных слоев (рис. 4). Как уже было отмечено, для пленки с $n = 30$ отчетливо просматриваются только полосы сегнетоэлектрической β -фазы: 1275, 840, 509 и 470 cm^{-1} . Полосы 600 и 905 cm^{-1} , которые характерны для неупорядоченных областей ПВДФ [5], здесь практически не выявлены. Это означает, что в направлении нормали к пленке все макромолекулы упакованы в трехмерный кристалл с цепями в конформации плоского зигзага. Его толщина, в предположении, что один моносвой имеет толщину 0.5 нм [9], составляет 15 нм; это сопоставимо с линейными размерами кристаллитов в поперечном направлении к скелету цепи в блочных пленках ПВДФ [5]. При переходе к пленке с $n = 15$ (рис. 4) в области спектра 400–900 cm^{-1} появляется ряд характерных для конформации $TGTG^-$ полос 530, 612, 765, 795 cm^{-1} , т.е. снижение толщины ЛБ-пленки вдвое сопровождается появлением некоторого числа участков цепей в конформации, характерной для неполярной α -фазы. Как видно, такая тенденция прослеживается и в ЛБ-пленке с $n = 10$. Характер кривой поглощения в области 600–800 cm^{-1} больше напоминает шумы, однако, детализация данной области спектра показывает, что следует говорить о целом ряде слабо интенсивных, но воспроизводимых полос, таких как 654, 694, 720, 770, 813 cm^{-1} . Эти полосы согласно работе [5], следует связывать с конформерами $T_3GT_3G^-$, присущими γ -фазе. Сложная форма полосы в области 530 cm^{-1}

Таблица 1. Относительные изменения нормированных интенсивностей ряда полос ИК-спектров в ЛБ-пленках ПВДФ с разным числом монослоев

Полоса, см ⁻¹	Конформация	Фазовое состояние	Интенсивность при <i>n</i>		
			30	15	10
470	(TT)	Аморфная фаза	0.29	0.28	0.53
509	(TT)	Аморфная и кристаллическая фаза	0.21	0.18	0.19
530	TGTG ⁻	—	0.04	0.16	0.28
600	—	Аморфная фаза	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	(TT) _n n ≥ 3	Кристаллическая фаза	1.09	1.02	0.97
905	—	—	0.06	0.36	0.22

подтверждает такое предположение, поскольку характерная для названной конформации полоса 552 см⁻¹ [5] оказывается просто не разрешенной с полосой 530 см⁻¹.

Характер изменения ряда названных полос в пленках с разным числом монослоев представлен в табл. 1, где сопоставляются их интенсивности. Во всех случаях обсуждается нормированная интенсивность. Для чего рассчитывали пиковую интенсивность полос не выше 800 см⁻¹, а нормировку осуществляли по конформационно не чувствительной полосе 880 см⁻¹. Как видно, снижение *n* в ЛБ-пленке приводит к росту нормированной интенсивности полос 530, 612 и 795 см⁻¹, ответственных за конформацию TGTG⁻ [5]. Для полос в области спектра выше 800 см⁻¹, в которой интенсивность полос более значительна (отношение сигнал : шум выше), расчет интенсивностей был проведен более корректно. Так как конформационно-чувствительные полосы, как правило, в той или иной степени являются перекрывающимися, проводили их разделение. Контур полосы характеризовали комбинацией гауссовой и лоренцевской кривых. Разделенные полосы оценивали полушириной и интегральной интенсивностью.

Примером этого может служить рис. 7, где штриховой линией показаны разделенные поло-

сы. В области 880 см⁻¹ задавали две компоненты, которые несколько различались по частотному положению. Как видно из рис. 7а, экспериментальный контур в этой области хорошо аппроксимируется (стандартная ошибка 1%) двумя полосами – 887 и 878 см⁻¹. Полученная разница в 9 см⁻¹ достаточно хорошо согласуется с отмечаемой в работе [5] 6 см⁻¹. Нормировку интегральных интенсивностей ряда конформационно-чувствительных полос осуществляли по суммарной интенсивности обеих названных компонент. Для области спектра 900–1400 см⁻¹ после разложения экспериментальных кривых на компоненты (рис. 7б), нормирование проводили по интегральной интенсивности полосы 1073 см⁻¹, наблюданной нами для ПВДФ, закристаллизованного как в α-, так и в полярной (β-) полиморфной модификации.

В табл. 1 и 2 показано изменение параметров, нормированных отмеченным образом, для ряда полос в ЛБ-пленках с разной толщиной. Из анализа представленных таблиц можно сделать вывод, что независимо от способа нормировки интенсивностей полос результат остается тем же. Снижение толщины ЛБ-пленки приводит к появлению конформаций TGTG⁻. Характер изменения интенсивности полос 770 и 813 см⁻¹ показывает, что наряду с ними возникают и изомеры T₃GT₃G⁻ [5]. Формальное использование соотношения

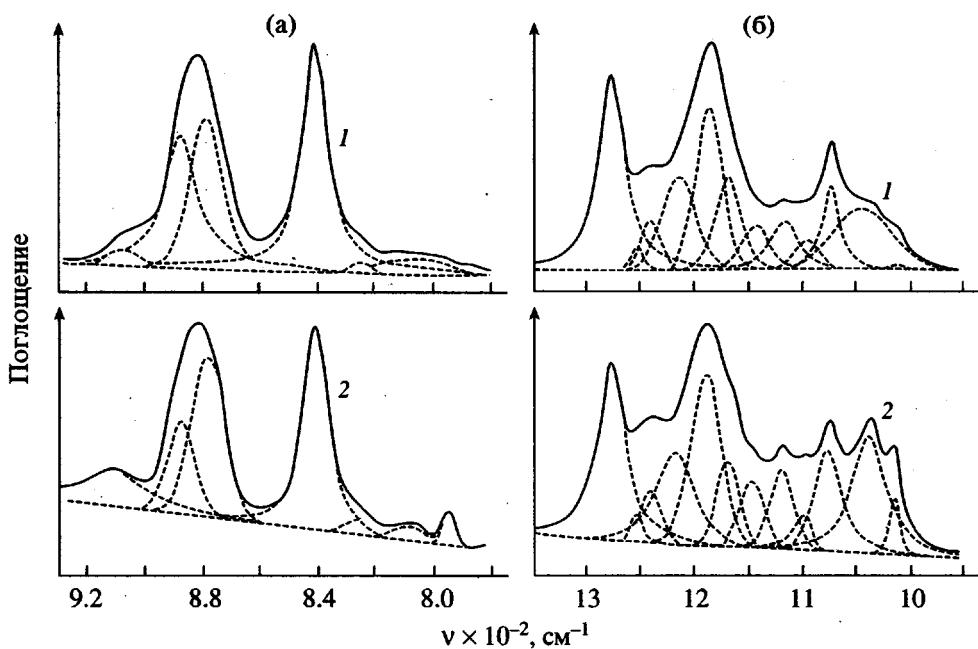


Рис. 7. ИК-спектры ЛБ-пленок ПВДФ с числом монослоев 30 (1) и 10 (2) для области 750–950 см⁻¹ (а) и 950–1550 см⁻¹ (б).

интенсивностей полос 509 и 530 см⁻¹ показывает, что значение $F(\beta)$, которое часто используют для оценки соотношения доли α - и β -фаз [5], существенно уменьшается по мере снижения числа монослоев в пленке при $n = 30 F(\beta) = 0.85$; для $n = 15 F(\beta) = 0.58$ и для $n = 10 F(\beta) = 0.45$. Названные изменения носят характер накопления конформационных дефектов в виде отмеченных изомеров в сегнетоэлектрической β -фазе. Из представленных таблиц видно, что такие дефекты возникают

внутри длинных последовательностей, находящихся в конформации плоского зигзага. Это следует из характера изменения интенсивностей полос 1275 и 840 см⁻¹, чувствительных к таким последовательностям [5]. В первую очередь затрагиваются самые длинные последовательности, так как снижение n с 30 до 10 приводит к понижению интенсивности полосы 1275 см⁻¹ на 30%, в то время как полоса 840 см⁻¹ снижается только на 10%.

Таблица 2. Относительные изменения нормированных интегральных интенсивностей ИК-полос поглощения в ЛБ-пленках с разным числом монослоев

Полоса, см ⁻¹	Конформация	Фазовое состояние	Интенсивность при n		
			30	15	10
1275	(TT) _n $n \leq 4$	Кристаллическая фаза	2.2	1.7	1.5
1235	$T_3GT_3G^-$	Кристаллическая фаза	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

Другой аспект отмечаемых структурных изменений при снижении толщины ЛБ-пленки сводится к тому, что при этом наблюдается ухудшение трехмерной упорядоченности существующих сегнетоэлектрических кристаллов. Об этом можно судить по повышению интенсивности двух полос "аморфности" 600 и 905 см⁻¹ [5] при снижении числа монослоев в ЛБ-пленке. Еще одно подтверждение – характер изменения интенсивности полосы 470 см⁻¹, которая связывается с трансизомерами в неупорядоченных областях ПВДФ [5]. Рост интенсивности этой полосы с понижением *n* указывает на тенденцию к разупорядочению цепей в конформации плоского зигзага. Характер изменения интенсивности полосы 1235 см⁻¹ также указывает на справедливость такого вывода. Известно [5], что данная полоса чувствительна к конформации $T_3GT_3G^-$ в упорядоченной фазе. Поэтому неоднозначный характер изменения интенсивности этой полосы по мере снижения толщины пленки можно трактовать следующим образом.

Рост интенсивности указанной полосы при снижении *n* с 30 до 15 означает накопление конформационных дефектов типа $T_3GT_3G^-$ в структуре плоского зигзага. Известно, что такие дефекты имеют тенденцию к агрегированию, что равнозначно появлению упорядоченных областей дефектных кристаллов. Снижение интенсивности данной полосы при уменьшении *n* с 15 до 10 свидетельствует о том, что при этом нарушается упорядоченность в дефектных кристаллах.

Интересные изменения в спектре можно отметить в области полосы 1073 см⁻¹, которая связывается с веерными колебаниями Н, F и с колебаниями скелета цепи [18]. Из рис. 7б видно, что для ЛБ-пленки с *n* = 30 эта полоса имеет низкочастотный "хвост", указывающий на присутствие здесь еще и других полос. Снижение *n* до 10 приводит к сильному повышению их интенсивности, вследствие чего они оказываются уже разрешенными. Из табл. 2 следует, что интенсивности наблюдавшихся пяти компонент по мере снижения числа монослоев в ЛБ-пленке ведут себя по-разному. Если интенсивность полос 1115, 1035 и 1011 см⁻¹ возрастает, то для остальных она, наоборот, снижается.

Отмеченные структурные изменения в исследованных пленках могут сказываться на их электрофизических характеристиках. Если считать, что характер изменения структуры в наших ЛБ-пленках и в сополимерах ВДФ–трифтотрэтилен схож, то можно анализировать параметры перехода Кюри. Одна из последних работ [19] связана с изучением в ЛБ-пленках сополимера

ВДФ–трифтотрэтилен состава 70 : 30 диэлектрических аномалий (максимум диэлектрической проницаемости) в области перехода Кюри. Во всех пленках (*n* варьировали от 30 до 2) наблюдали две области аномалии – низкотемпературную и высокотемпературную. Поскольку с понижением *n* первая аномалия становится более выявленной, в работе [19] ее связали с проявлением поверхностного сегнетоэлектрического перехода. Если считать, что в очень тонких ЛБ-пленках сополимера отмечаются те же структурные изменения, что и в ЛБ-пленках гомополимера, то можно сделать интересный вывод: низкотемпературный переход Кюри может быть приписан кристаллу сегнетоэлектрической β -фазы, которая содержит повышенное число конформационных дефектов и имеет тенденцию к нарушению трехмерной упорядоченности в объеме.

Справедливости ради следует оговорить, что объект, выбранный в работе [19] для регистрации низкотемпературной диэлектрической аномалии, является не совсем подходящим. Действительно, согласно данным [20], для сополимера ВДФ–трифтотрэтилен состава 65 : 35 две диэлектрические аномалии на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости наблюдаются и при исследовании блочных пленок. Трактовка этого обстоятельства основывалась на данных рентгеновской дифракции, по которым в указанных соединениях должны наблюдаваться два типа сегнетоэлектрической фазы – так называемые *QL*- и *LT*-фазы [21]. Первая из них, как менее совершенная, может быть ответственна за низкотемпературный переход. Некоторые косвенные данные в пользу объяснения двух диэлектрических аномалий в работе [19] с позиций существования в этих пленках сегнетоэлектрических *QL*- и *LT*-фаз можно видеть и в данных работы [19]. Действительно, низкотемпературный максимум ϵ' для толстых ЛБ-пленок (*n* = 30) наблюдали только при измерениях в режиме нагревания. Если исходить из представления о существовании сегнетоэлектрических фаз двух типов, то в процессе нагревания при высокой температуре (отжиге) протекает переход $QL \rightarrow LT$. Это приводит к тому, что в режиме охлаждения низкотемпературная диэлектрическая аномалия не будет иметь место, что и наблюдалось в эксперименте [19]. Кроме того, данные сканирующей тунNELьной микроскопии для ЛБ-пленок сополимера, приведенные в указанной работе, обнаруживают присутствие изгибов в скелете цепи, что согласуется с одной из моделей строения *QL*-фазы [21].

Переключение поляризации в ЛБ-пленках на основе ПВДФ

Одним из стандартных свойств, присущих сегнетоэлектрикам, является переключение спонтанной поляризации. Нами действительно обнаружено переключение спонтанной поляризации в ЛБ-пленках из гомополимера ПВДФ. На рис. 6 показана петля гистерезиса пироотклика в ЛБ-пленке из 30 монослоев. Исходя из толщины пленки, равной 15 нм, коэрцитивное поле $E_c = 5 \times 10^8$ В/м, что значительно превышает соответствующее значение для блочных образцов, равное 5×10^7 В/м [21]. При переходе к пленкам из 15 монослоев напряжение переключения примерно сохраняется (8–10 В), т.е. наблюдается тенденция к увеличению коэрцитивного поля при уменьшении толщины пленки. Аналогичная картина уже отмечалась для пленок сополимера ВДФ–трифтотрэтилен состава 70 : 30 [22], и, по-видимому, отражает общее свойство полимерных сегнетоэлектриков. Действительно, для отмеченного сополимера снижение числа слоев в ЛБ-пленке с 30 до 12 приводит к росту E_c с 300 до 400–700 МВ/м. Дальнейшее снижение числа монослоев до семи повышает поле до 1–1.2 ГВ/м [22]. Таким образом, наблюдается устойчивая тенденция роста коэрцитивного поля по мере снижения числа монослоев в ЛБ-пленке. Если соотнести этот результат с полученными данными о структурных изменениях в пленке ПВДФ, то можно прийти к интересному выводу. Повышение интенсивности полосы 600 см^{-1} по мере снижения числа монослоев в наших пленках формально означает снижение степени кристалличности. Поэтому увеличение коэрцитивного поля может быть связано с возрастанием доли “неупорядоченной” фазы.

Такой вывод хорошо укладывается в результаты, полученные для блочных пленок ПВДФ, где снижение степени кристалличности также приводит к линейному росту коэрцитивного поля [23]. Поскольку вклад в локальное поле от “неупорядоченной” фазы ожидается меньше, увеличение ее доли приведет к уменьшению суммарного локального поля в области переключаемого домена и, следовательно, к увеличению коэрцитивного поля. Для случая совсем тонких ЛБ-пленок (1–2 монослоя) вклад в локальное поле уменьшается и в силу перехода к двумерному слою; это также должно способствовать увеличению коэрцитивного поля.

Следуя результатам настоящей работы, по мере уменьшения числа монослоев в ЛБ-пленках ПВДФ можно ожидать снижения спонтанной поляризации. Согласно работе [19] при варьировании числа монослоев в пленках сополимера ВДФ–трифтотрэтилен с 30 до 5 и далее до двух такая тенденция действительно наблюдается.

Обсудим теперь данные рис. 6. Прежде всего можно видеть, что при измерении кривой пироэлектрического гистерезиса к пленке прикладывали напряжение смещения до 15 В. С учетом толщины пленки это означает, что создаваемые поля в материале оказывались не меньше 1 ГВ/м. Таким образом, пробойные поля в ЛБ-пленках ПВДФ не ниже названной величины. Для ЛБ-пленки из сополимера ВДФ–трифтотрэтилен состава 70 : 30 оно оказывается даже в 2 раза более высоким, чем для ЛБ-пленок ПВДФ [22]. Для блочных пленок названные поля намного ниже. Можно думать, что причина такого различия в структурных особенностях. Как уже было отмечено, ЛБ-пленки можно представить в виде монокристалла скорее всего с плоскостной текстурой. Блочные пленки принципиально не могут иметь 100%-ную кристалличность. Аморфная фаза с объемной долей 0.5–0.4 находится при комнатной температуре в особом динамическом состоянии, когда фрагменты цепей из-за низкой температуры стеклования ПВДФ совершают микроброуновские движения с большими амплитудами [5]. Подвижность носителей в неупорядоченных областях полимера существенно выше, чем в кристалле. Поэтому в блочных пленках с большей вероятностью могут реализоваться процессы лавинного повышения тока в поле высокого напряжения, что и будет приводить к пробою по тепловому механизму. Усугубляющим фактором служит то, что в блочных пленках должна быть и более высокая концентрация свободных носителей. Помимо всего прочего, они должны состоять из ионогенных примесей, присутствующих собственно в полимере (остатки катализатора, фрагменты молекул термостабилизатора и т.д.). Эти ионогенные примеси скорее всего отсутствуют в ЛБ-пленках, так как методика приготовления последних предполагает их уход вместе с растворителем в воду, на поверхности которой формируется монослой. Кроме того, причина высоких пробойных полей ЛБ-пленок может скрываться и в их малой толщине, на которой не может реализоваться лавинный пробой.

В свете отмеченных выше структурных аспектов для пленок с более низким числом монослоев следует ожидать уменьшения электрического сопротивления. Действительно, появление конформационных дефектов и тенденция к нарушению кристаллографического порядка должна приводить к повышению эффективной подвижности и соответственно росту проводимости. С другой стороны, малая толщина ЛБ-пленок приводит к повышению роли зарядов, инжектируемых из электродов, а также к туннельному вкладу в проводимость вдоль нормали к пленке. Действительно, согласно данным [22], для ЛБ-пленок из сополимера ВДФ-трифтотрэтилен состава 70 : 30 снижение числа монослоев с 30 до 7 приводит к заметному снижению сопротивления.

Другой аспект полученных результатов – это форма гистерезисной кривой. Как видно из рис. 6, даже при столь высоких полях она далека от насыщения. Согласно работе [19], для ЛБ-пленок из сополимера ВДФ-трифтотрэтилен состава 70 : 30 с той же толщиной, в противоположность нашему случаю, отмечается высокий коэффициент прямоугольности. Также меняется и форма гистерезисных кривых в координатах $D-E$ для блочных пленок из гомополимера (в β -фазе) и соответствующего сополимера [21]. В этой связи можно думать, что такое различие отражает разницу в деталях упаковки цепей в сегнетоэлектрической фазе гомополимера и сополимера ВДФ-трифтотрэтилен. Известно, что введение в цепь ПВДФ сомономера трифтотрэтилена (играющего роль химического дефекта), с одной стороны, стабилизирует конформацию плоского зигзага, а с другой стороны, при формировании β -фазы делает упаковку цепей в направлении, перпендикулярном скелету, более рыхлой [5]. Возможно, именно это обстоятельство является ответственным за отмеченную разницу в форме гистерезисных кривых гомополимера и сополимера ВДФ-трифтотрэтилен. Согласно некоторым представлениям [21], переключение поляризации осуществляется через 120° или 180° вращения цепей вокруг оси. Если цепи упакованы менее плотно (как в сополимере), то полный разворот доменов может реализовываться при более низких полях, что соответствует быстрому достижению поляризации насыщения.

Рассмотрим также возможные структурные изменения в ЛБ-пленке гомополимера при наложении на нее напряжения смещения. Как видно из рис. 6, последнее необходимо при съемке гистерезисной кривой. Исходная точка на ней характеризуется отличным от нуля пироэлектрическим коэффициентом. Как было отмечено выше,

это связано с формированием текстуры "моно-кристалла", когда поперечная составляющая дипольного момента цепи ПВДФ (в конформации плоского зигзага) получает преимущественное направление вдоль нормали к плоскости пленки. В такой ситуации внешнее поле будет взаимодействовать с отмеченной составляющей дипольного момента, приводя скорее всего к сужению распределения дипольных моментов цепей относительно нормали.

Другой процесс, который при этом может иметь место, – это взаимодействие внешнего поля с присутствующими в цепи конформационными дефектами. О наличии последних в ЛБ-пленках даже с 30 монослоями можно судить по присутствию слабоинтенсивных полос 612 и 530 cm^{-1} (рис. 4). Им соответствуют "дефектные" конформации $TGTG^-$, которые характеризуются конечным значением поперечной составляющей дипольного момента. Снижение свободной энергии при наложении поля на такой фрагмент будет обеспечиваться повышением поперечной составляющей дипольного момента. Этого можно достичь, если реализуются перегруппировки по типу $TGTG^- \rightarrow (TT)_n$. Очевидно, что такие конформационные превращения в поле повышают эффективный дипольный момент на мономерное звено, что и приводит к обсуждаемому росту пироэффициента. Высказанная гипотеза об индуцированных полем конформационных изменениях подтверждается тем фактом, что при таких высоких полях в блочных пленках ПВДФ имеет место полиморфный переход $\alpha \rightarrow \beta$, где протекают именно отмеченные конформационные изменения.

Следует отметить еще один возможный процесс, протекающий в ЛБ-пленке при наложении внешнего поля. Как видно из рис. 4, даже в пленке с $n = 30$ наблюдается достаточно интенсивная полоса 470 cm^{-1} . Она, как следует из анализа ряда работ (см. обзор [5]), должна связываться с присутствием в разупорядоченной фазе участков цепей в конформации плоского зигзага. При наложении электрических полей высокой напряженностью в блочных пленках возможны процессы обратимого перехода неупорядоченных цепей в кристаллическую фазу [5, 21]. Такой же процесс может протекать и в ЛБ-пленках. Более высокое значение пироэффициента на гистерезисной кривой (рис. 6) при $E = 0$ (в цикле обратного понижения поля), нежели в исходном состоянии, указывает на произошедшие

необратимые изменения в структуре пленок. Они могут сводиться к совершенствованию порядка в расположении цепей на плоскости, приближаясь к текстуре "идеального" монокристалла. Необратимым может оказаться также снижение концентрации отмеченных выше конформационных дефектов (по типу участков цепей в конформации $TGTG^-$ и $T_3GT_3G^-$) под действием поля высокой напряженности. Последнее, как известно, приводит к инжекции носителей из электрода, поэтому следует, очевидно, учесть их нетривиальную роль в явлениях стабилизации рассмотренных выше структурных изменений.

ВЫВОДЫ

Таким образом, нами получены ЛБ-пленки на основе гомополимера ВДФ. В работе проведен сравнительный анализ ИК-спектров ЛБ-пленок со спектрами блочных пленок ПВДФ, способных при определенных условиях кристаллизоваться в полярной фазе. Исследование ИК-спектров, переключения спонтанной поляризации и локального электрического поля доказывают, что полученные ЛБ-пленки являются сегнетоэлектрическими. При снижении толщины ЛБ-пленок обнаружены определенные структурные превращения в кристалле и макромолекулах, которое сопровождается изменением параметров сегнетоэлектрических кристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kepler R.G., Anderson R.A. // Adv. Phys. 1992. V. 41. P. 1.
2. The Application of Ferroelectric Polymers / Ed. by Wang T.T., Herbert J.M., Glass A.M. Glasgow; London: Blackie, 1987.
3. Broadhurst M.G., Davis G.T. // Topics in Appl. Phys. 1987. V. 33. P. 285.
4. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 4. С. 383.
5. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 10. С. 936.
6. Palto S.P., Blinov L.M., Bune A., Dubovik E., Fridkin V.M., Petukhova N., Verkhovskaya K., Yudin S. // Ferroelectrics. 1996. V. 184. P. 127.
7. Blinov L.M., Verkhovskaya K.A., Palto S.P., Sorokin A.V., Tevosov A.A. // Cristallogr. Rep. 1996. V. 41. P. 310.
8. Blinov L.M., Verkhovskaya K.A., Palto S.P., Sorokin A.V. // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 66. P. 2369.
9. Palto S.P., Blinov L.M., Dubovik E., Fridkin V.M., Petukhova N., Sorokin A.V., Verkhovskaya K.A., Yudin S., Zlatkin A. // Euro-Phys. Lett. 1996. V. 34. P. 465.
10. Palto S.P., Blinov L.M., Bune A.V., Dubovik E.D., Fridkin V.M., Petukhova N., Vervovskaya K.A., Yudin S. // Ferroelectrics Lett. 1995. V. 19. P. 665.
11. Кочервинский В.В., Глухов В.А., Соколов В.Г., Мадорская Л.Я., Локшин Б.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2590.
12. Yudin S., Palto S.P., Khavrichev V.A., Mirinenko S.V., Barnik M.I. // Thin Solid Films. 1992. V. 210/211. P. 46.
13. Okuda K., Yoshida T., Sugito M., Asahina M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1967. V. 5. P. 465.
14. Макаревич Н.Н., Сушкин Н.И. // Журн. прикл. спектроскопии. 1969. Т. 11. С. 917.
15. Гальперин Е.Л., Косянин Б.П. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 7. С. 555.
16. Grubb D.T., Chebe P., Choi K.W. // Ferroelectrics. 1984. V. 57. P. 12.
17. Гальперин Е.Л., Косянин Б.П., Миндрул В.Ф., Смирнов В.К. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 8. С. 594.
18. Пирожная Л.Н., Зубкова О.Б., Грибов Л.А. // Журн. прикл. спектроскопии. 1988. Т. 48. № 1. С. 65.
19. Bune A.V., Fridkin V.M., Ducharme S., Blinov L.M., Palto S.P., Sorokin A.V., Yudin S.G., Zlatkin A. // Nature. 1998. V. 391/26. P. 874.
20. Ogura H., Tohyama S., Hanaki A., Sasaki S., Kase K., Chiba A. // J. Appl. Phys. Jpn. 1991. V. 30. Pt. 1. P. 2819.
21. Кочервинский В.В. // Успехи химии (в печати).
22. Sorokin A.V., Palto S.P., Blinov L.M., Fridkin V.M., Yudin S. // Mol. Mat. 1996. V. 6. № 1. P. 61.
23. Tasaka S., Miyata S. // J. Appl. Phys. 1985. V. 57. P. 906.

Poly(vinylidene fluoride): Crystallization from Solution and Preparation of Langmuir Films

V. V. Kochervinskii*, B. V. Lokshin**, S. P. Palto***, G. N. Andreev***,
L. M. Blinov***, and N. N. Petukhova***

*Institute of Innovation and Thermonuclear Research,
Troitsk, Moscow Oblast, 142092 Russia

**Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

***Shubnikov Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 59, Moscow, 117333 Russia

Abstract—Conditions for the crystallization of block PVDF films from solutions in various polar solvents are analyzed. It is concluded that the crystallization process proceeds predominantly in the ferroelectric β -phase. In some cases, a mixture of polar and nonpolar phases can be formed, which is explained by the polymer solution being depleted of the ionogenic impurities that can be trapped on deep traps represented by the polar planes of crystals in the ferroelectric phase. The type of polymorphous PVDF modification can depend to a certain extent on the initial state of dissolved polymer. The Langmuir–Blodgett (LB) films of PVDF were obtained for the first time and the conformation of macromolecules in these films was characterized. In the LB films containing 30 monolayers, the crystallization process takes place in the polar β -phase having a single-crystal texture (as judged from the value of the final pyroelectric response). The polarization switching in these films requires a tenfold increase in the coercive field strength as compared to that in the block films. A decrease in the number of monolayers in the LB films is accompanied by deterioration of the crystal perfection. This is explained by the appearance of flat zig-zag chains having conformation defects in the form of $TGTG^-$ and $T_3GT_3G^-$ sequences. These defects break the crystallographic order in the ferroelectric phase as well. These structural changes lead to a significant increase in the coercive fields strength necessary for the polarization switching.