

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-БЛОНДЖЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА¹

© 2000 г. В. В. Кочервинский*, Б. В. Локшин**, С. П. Палто***, С. Г. Юдин***

*Государственный научный центр "Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований"
142092 Троицк Московской обл.

**Институт элементоорганических соединений Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

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

Поступила в редакцию 31.03.99 г.
Принята в печать 02.08.99 г.

Сопоставлены два способа подготовки поверхности подложки из KRS-5 для нанесения пленок поливинилиденфторида по методике Ленгмюра–Блондже. В первом случае поверхность обрабатывалась водой, во втором – этиловым спиртом. Для пленок с 30 монослоями во втором случае в объеме обнаружены повышенные нарушения сплошности пленки, что регистрировалось спектроскопически по снижению эффективной концентрации функциональных групп полимера и по особенностям морфологии пленки, наблюдаемой в поляризованном свете. Путем анализа конформационно чувствительных полос поглощения показано, что в этом случае нарушается и фазовое состояние образующихся кристаллов. Кристаллы сегнетоэлектрической β -фазы с конформацией плоского зигзага характеризуются появлением повышенного числа конформационных дефектов в виде связей в конформациях $TGTG^-$ и $T_3GT_3G^-$. Показано, что часть цепей кристаллизуется при этом в полиморфной γ -модификации. Высказана гипотеза о том, что оптическая гетерогенность пленки во втором случае есть результат образования микропустот при вытеснении кластеров воды, захватываемых формирующимся монослоем.

ПВДФ и его сополимеры с тетрафторэтиленом и трифторметиленом обладают сегнетоэлектрическими свойствами [1]. Помимо чисто научного интереса, связанного с изучением сегнетоэлектричества в кристаллизующихся полимерах, в этих соединениях обнаружено также сильное пьезоэлектричество [2] и пироэлектричество [3]. Пленки уже используются в целом ряде сенсоров с важными для техники характеристиками [3–5]. Одно из ценных свойств полимерных пленочных материалов – достаточно простая технология получения образцов относительно малой толщины. При малой удельной теплоемкости и плотности ПВДФ это, например, позволяет создавать пироэлектриче-

ские детекторы с высоким пространственным и временным разрешением [4].

Известно, однако, что возможность классических методов создания тонких полимерных пленочных материалов (экструдирование, спиннинг из раствора) ограничена пределом по толщине снизу. Принципиально новый подход в этом направлении открывается с применением кенным соединениям техники Ленгмюра–Блондже (ЛБ). Несколько лет назад на примере сополимера винилиденфторид–трифторметилен состава 70 : 30 была показана возможность применения метода ЛБ для создания пленок с мономолекулярными слоями [6–10]. В последнее время такие пленки получены и для гомополимера винилиденфторида [11]. В этом случае наряду с электрофизическими характеристиками при использовании метода ИК-спектр-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-02-16484).

роскопии впервые получена информация о конформационном состоянии цепей ПВДФ в ЛБ-пленках. Показано, что при толщинах более 15 нм полимер кристаллизуется в сегнетоэлектрической β -фазе с малым содержанием конформационных дефектов и низкой долей разупорядченных областей. При снижении толщины ЛБ-пленок до 7–5 нм в решетке β -фазы обнаружено повышение конформационных дефектов в виде последовательностей с конформациями $TGTG^-$ и $T_3GT_3G^-$ [11]. Одновременно отмечена тенденция к нарушению трехмерного порядка в образующихся кристаллах. Поскольку монослой в данной методике переносится на подложку (для ИК-спектроскопии это кристалл KRS-5), для формирования структуры крайне важно состояние ее поверхности и способы подготовки последней. В связи с этим в настоящей работе проведено исследование влияния предварительной подготовки поверхности кристалла KRS-5 на структуру формирующихся на ней ЛБ-пленок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве подложки использовали стандартный кристалл KRS-5. Поверхность, на которую наносился монослой ПВДФ, готовили двояким способом. В одном случае (метод I) ее промывали в дистиллированной воде и высушивали, а во втором (метод II) – протирали этиловым спиртом и далее опять высушивали. Для получения ЛБ-пленок ПВДФ использовали гомополимер марки Ф2Э эмульсионного способа полимеризации с содержанием дефектов по типу “голова к голове” 5 мол.% [12]. Пленки ЛБ формировали из 0,01%-ного раствора в ДМСО на поверхности воды, согласно методике [13].

Для исключения роли числа ЛБ-монослоев в формировании структуры [11] при обоих способах подготовки поверхности кристалла KRS-5, на него наносили 30 мономолекулярных слоев. ИК-спектры полученных пленок снимали на фурье-спектрометре Nicolet “Magna-750” с разрешением 4 см^{-1} . Накопление сигнала осуществляли путем 1024 сканирований. В случае перекрывания интересующих нас полос поглощения проводили их разделение. Контур описывали комбинацией гауссовой и лорентцевой кривых, а сходимость экспериментального и разделенного на компоненты спектров оценивали стандартной ошибкой. В случае хорошей сходимости рассчитывали интегральную и пиковую интенсивности разделемых компонент, а также полуширину линий поглощения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После подготовки подложки по методам I и II и нанесения ЛБ-пленок оказалось, что они достаточно сильно различаются даже визуально. Если в случае I они были прозрачны, то в случае II в них наблюдалась заметная опалесценция. Для выяснения причин такого различия пленки исследовали с помощью поляризационного микроскопа. Было обнаружено, что морфология пленок значительно отличается. Для пленки I она характеризуется гомогенностью поля просветления при наблюдении в поляризованном свете. Наоборот, в пленке II была выражена явная гетерогенность, которая проявляла себя в наличии областей с разной степенью интенсивности рассеяния. Это можно видеть при сравнении микрофотографий обоих образцов, приведенных на рис. 1а и 1б. Сплошность пленки в случае II сильно нарушена, причем размер “каверн” может достигать десятков микрон. С определенной вероятностью для формирующегося монослоя полимера это может быть связано с наличием кластеров воды, которые захватываются при переносе монослоя на подложку. Одна из причин увлечения таких кластеров вместе с монослоем – это сильные взаимодействия между молекулами воды с сорбируемыми на поверхности подложки молекулами этилового спирта. При переносе следующего монослоя формирование кристалла проходит скорее по эпитаксиальному механизму, поэтому указанные кластеры воды должны оставаться в объеме. Так как вода является крайне плохим растворителем для ПВДФ, при нанесении нескольких монослоев она должна вытесняться на поверхность ЛБ-пленки. Подтверждение этому – визуальное наблюдение небольших капелек воды на поверхности в готовой пленке, полученной по методу II, чего не было в случае пленок, сформированных по методу I. Выдавливаемые на поверхность пленок кластеры воды должны оставлять после себя микропустоты, которые и могут быть причиной наблюдаемой оптической негомогенности. Большая разница в показателях преломления полимера и таких областей создает предпосылку для возникновения заметного рассеяния света даже в таких тонких слоях. Ситуация усугубляется тем, что макромолекулы входят в кристалл, где затруднена поступательная и вращательная диффузия. Это обстоятельство и является, видимо, основным фактором отсутствия релаксации избыточного свободного объема, вследствие чего отмечаемые микропустоты сохраняются в пленке длительное время.

Таким образом, в случае II можно ожидать нарушения сплошности формирующихся пленок

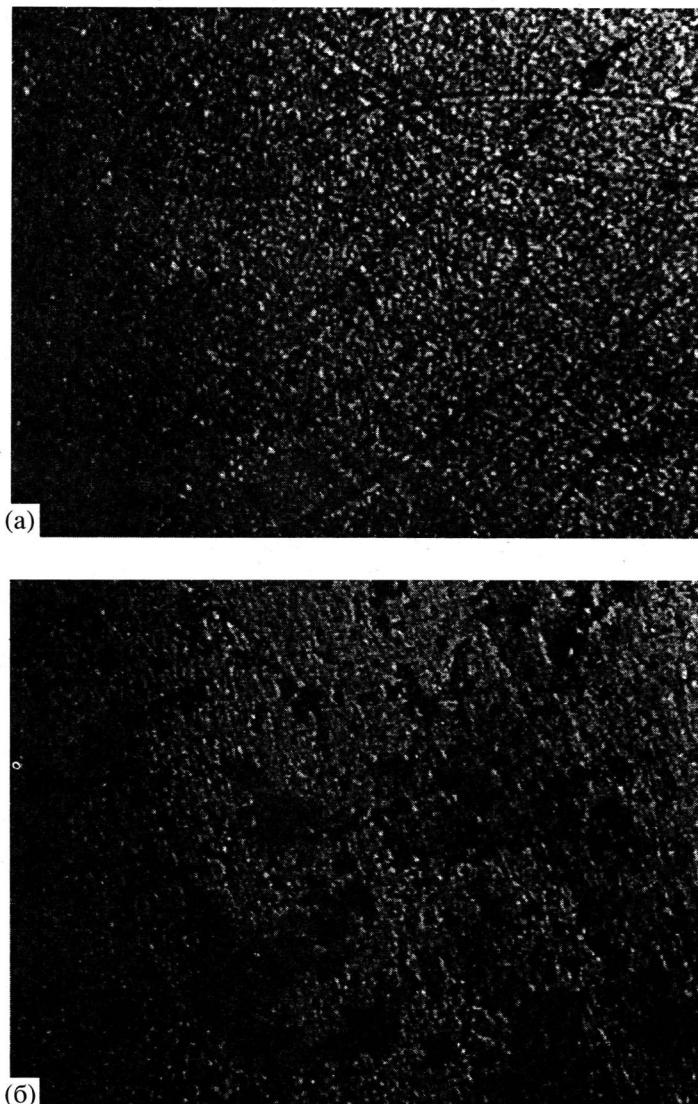


Рис. 1. Микрофотографии в поляризованном свете ЛБ-пленок ПВДФ, полученных на подложке KRS-5, методами I (а) и II (б).

ЛБ. Дополнительно к данным микроскопии такую гипотезу можно проверить по сравнению интегральных интенсивностей ряда полос поглощения в обеих пленках. Учитывая, что в них возможно формирование кристаллов с различной полиморфной модификацией, для сравнения следует выбрать полосы, не чувствительные к типу кристалла [14]. Согласно анализу, проведенному в последней работе, мы выбрали четыре конформационно нечувствительные полосы с достаточно высокой интенсивностью. Это полосы 1430, 1403 см⁻¹ (рис. 2а, 2б), 1185 и 1073 см⁻¹ (рис. 2в, 2г). Такие данные для обоих образцов приведены в табл. 1.

Поскольку толщина пленок в обоих случаях одинакова ($n = 30$), сравнивать можно просто ин-

тегральные интенсивности. Видно, что интенсивности всех четырех полос для первого образца более чем в 6 раз превышают таковые для второго. Это означает, что в последнем случае сплошность пленки нарушена, за счет чего резко снижается эффективная концентрация функциональных групп полимера. Таким образом, из спектроскопического метода следует, что более существенная гетерогенность морфологии в ЛБ-пленках, полученных по методу II, обусловлена именно нарушением сплошности формирующихся образцов.

Другая задача, которая решалась в данной работе, – проверка влияния нарушения сплошности пленки на фазовое состояние образующихся кристаллов. С этой целью для обеих пленок можно

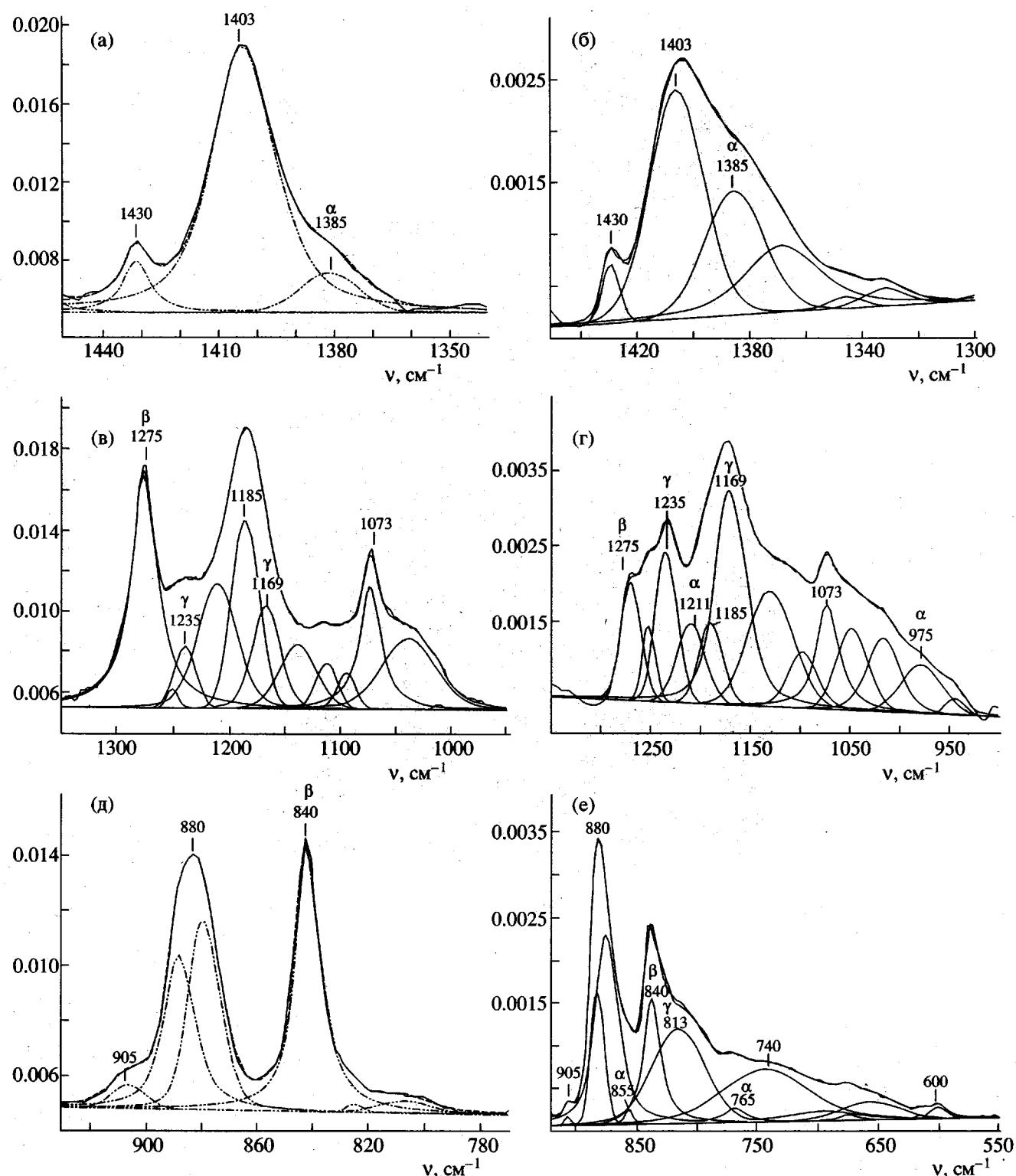


Рис. 2. ИК-спектры в области 1300–1450 cm^{-1} (а, б), 900–1350 (в, г) и 550–920 (д, е) ЛБ-пленок ПВДФ, полученных методами I (а, в, д) и II (б, г, е).

сравнить области поглощения, чувствительные к той или иной полиморфной модификации [14]. Как было показано ранее [11], пленки из 30 монослоев, полученные по методу I, т.е. сформован-

ные в стандартных условиях, характеризуются присутствием слабодефектной сегнетоэлектрической β -фазы. Как видно, например, из рис. 2а, 2б для пленки, полученной по методу II, становит-

ся существенно более выраженной полоса поглощения 1385 см^{-1} , которая характерна для α -модификации ПВДФ [14]. О наличии в пленке этого типа кристаллитов с конформацией $TGTG^-$ свидетельствует также то обстоятельство, что в ней обнаружены характерные конформационно чувствительные полосы $1211, 975, 855$ и 765 см^{-1} (рис. 2г–2е). Одновременно можно видеть появление в указанной пленке и кристаллитов γ -модификации. Об этом можно судить по сильно возросшей интенсивности полосы “кристалличности” данной фазы при 1235 см^{-1} [14] (рис. 2г).

Дополнительным аргументом в пользу увеличения в пленке, полученной методом II, содержания групп в конформации $T_3GT_3G^-$ служит и повышение интенсивности полос 1169 и 813 см^{-1} , чувствительных к такой конформации [14] (рис. 2г–2е). Сильно выраженная полоса 740 см^{-1} наряду с полосами 905 и 600 см^{-1} , которые относятся к полосам “аморфности” [14], указывают на то, что при нарушении сплошности пленки ЛБ часть цепей ПВДФ в образце II оказывается в разупорядоченном состоянии. Следует подчеркнуть, что полоса 740 см^{-1} крайне уширена ($\Delta\nu = 84 \text{ см}^{-1}$), что можно объяснить скорее всего вкладом в нее и некоторых других полос. Поскольку при измерении использовали режим с низким разрешением (4 см^{-1}), это могут быть не разрешаемые полосы 723 и 776 см^{-1} , характерные также для конформации $T_3GT_3G^-$ [14].

Более подробные данные по интегральным интенсивностям ряда конформационно чувствительных полос поглощения в пленках, полученных разными методами, представлены в табл. 2. Так как в пленке, полученной методом II, отмечены существенные нарушения сплошности материала, в обеих пленках сравнивали интегральные интенсивности, нормированные на интегральные интенсивности таких конформационно нечувствительных полос как $1403, 1185$ и 880 см^{-1} . Также можно видеть, что при переходе от пленки, полученной по методу I, к пленке, сформованной по методу II, действительно заметно повышается концентрация связей в нехарактерных для сегнетоэлектрического кристалла конформациях $TGTG^-$ и $T_3GT_3G^-$. Их скорее всего надо связывать с возникновением в отмеченном кристалле конформационных дефектов. Сопоставление характера изменения интегральных интенсивностей полос, ответственных за отмеченные дефекты, показывает, что в пленке, полученной методом II, в большей степени накапливаются группы в конформации $T_3GT_3G^-$, так как интегральные интенсивности ха-

Таблица 1. Соотношение интегральных интенсивностей конформационно нечувствительных полос поглощения в ПВДФ пленках ЛБ, полученных по методам I и II

Образец	I_{1430}	I_{1403}	I_{1185}	I_{1073}
I	0.0309	0.34	0.298	0.224
II	0.0045	0.055	0.033	0.055

рактерных для них полос повышаются в ряде случаев более чем на порядок. Кроме того, сильный рост интегральной интенсивности полосы 1235 см^{-1} в образце II указывает на то, что часть цепей ПВДФ кристаллизуется уже в γ -модификации, так как, согласно работе [14], данная полоса чувствительна к присутствию кристаллической фазы. Из таблицы следует, что такая кристаллизация осуществляется частично за счет снижения концентрации длинных последовательностей в конформации плоского зигзага. Об этом можно следить по почти двукратному снижению интегральной интенсивности полос 1275 и 840 см^{-1} , ответственных за указанные последовательности [14].

Отмеченные повышенные нарушения сплошности ЛБ-пленки при втором способе подготовки поверхности вряд ли стоит считать удивительным и новым явлением, учитывая последние данные [15]. В указанной работе с помощью комплекса физических методов подробно исследованы ЛБ-пленки из сополимера винилиденфторида с трифтотиленом состава 70 : 30. Плотность получаемых пленок ЛБ была изучена методом отражения тепловых нейтронов ($\lambda = 0.259 \text{ нм}$) и показано, что даже для сегнетоэлектрической фазы можно ожидать появления в пленке микропустот с объемной долей до 30% [15]. Отмеченное представляется достаточно странным, так как, согласно данным той же работы, собственно элементарная ячейка для кристаллов как сегнетоэлектрической, так и паразелектрической фаз характеризуется более плотной упаковкой (в a - и c -направлениях), нежели в обычных толстых пленках данного сополимера. Это кажущееся противоречие можно объяснить тем, что нарушение сплошности как в нашем случае, так и в случае сополимеров винилиденфторид–трифтотилен [15] скорее всего касаются плотности упаковки кристаллических доменов вдоль поверхности. Подтверждение такой гипотезе можно найти на рис. 1б: в условиях невысокого увеличения в микроскопе визуально наблюдается нарушение сплошности именно вдоль поверхности формирующейся ЛБ-пленки.

Одна из причин повышенного нарушения сплошности формируемой ЛБ-пленки при втором способе подготовки поверхности подложки

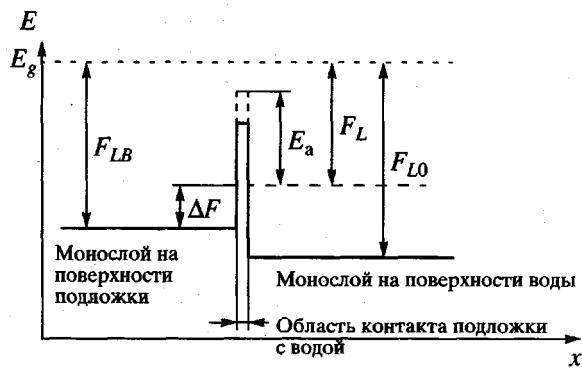


Рис. 3. Энергетическая диаграмма Мягкова [16] для состояния мономолекулярного слоя на поверхности воды и подложке. x – координата вдоль нормали к подложке; F_{L0} – свободная энергия ленгмюровского монослоя на поверхности воды в газовой фазе; F_L – свободная энергия сжатого мономолекулярного слоя; F_{LB} – свободная энергия монослоя на подложке; E_a – энергия активации процесса переноса; ΔF – выигрыш в свободной энергии при переносе; E_g – свободная энергия молекул в газовой фазе (уровень отсчета).

может сводиться к следующему. Ранее [11] было высказано соображение, что водная поверхность, на которой формируется ленгмюровская пленка ПВДФ, может играть нетривиальную роль для формирующейся конформационной структуры цепи. В частности, сильные дипольные взаимодействия на границе раздела полимер–вода могут

способствовать переводу цепи в не характерную для газового состояния конформацию плоского зигзага.

Известно [16], что процесс формирования мультислойной пленки на поверхности подложки в значительной степени зависит от разницы ΔF свободных энергий мономолекулярного слоя на поверхности воды и на подложке (рис. 3). Свободная энергия мономолекулярного слоя на поверхности воды возрастает при его сжатии, так что при определенном давлении может иметь место положительная разница ΔF , при которой возможна кристаллизация качественного монослоя на подложке. Однако ясно, что такая ситуация реализуется не всегда, поскольку чрезмерное увеличение поверхностного давления может привести к коллапсу монослоя на поверхности воды до того, как будет достигнуто положительное значение ΔF . Единственный выход в последнем случае – это модификация поверхности подложки.

Так как разница в свободной энергии зависит не только от давления, но и от пространственного расположения молекулярных групп по отношению к воде и подложке, важными являются и особенности используемого метода переноса. В частности, нами использовался метод горизонтального лифта, известный как метод Ленгмюра–Шефера. В данном методе при переносе плоскость подложки параллельна поверхности воды. При контакте с монослоем более близкими к подложке оказываются гидрофобные фрагменты молекул, которые

Таблица 2. Соотношение интегральных интенсивностей конформационно чувствительных полос в ЛБ-пленках ПВДФ, полученных методами I и II

Соотношение интенсивности полос	Полиморфная модификация	Конформация цепи	Фазовое состояние	Метод	
				I	II
I_{1385}/I_{1403}	α	$TGTG^-$	–	0.11	0.59
I_{1235}/I_{1275}	γ	$T_3GT_3G^-$	Кристаллическая фаза	0.17	1.4
I_{1211}/I_{1275}	α	$TGTG^-$	–	0.65	1.00
I_{1169}/I_{1185}	γ	$T_3GT_3G^-$	–	0.59	4.21
I_{975}/I_{1275}	α	$TGTG^-$	–	–	0.82
I_{813}/I_{880}	γ	$T_3GT_3G^-$	–	0.054	0.72
I_{765}/I_{880}	α	$TGTG^-$	–	–	0.82
I_{740}/I_{880}	–	–	Аморфная фаза	–	0.67
I_{600}/I_{880}	–	–	Аморфная фаза	–	0.027
I_{1275}/I_{1403}	β	$(-TT-)_n n \geq 3$	Кристаллическая фаза	1.36	0.72
I_{840}/I_{880}	β	$(-TT-)_n n \geq 4$	Кристаллическая фаза	0.70	0.42

слабее взаимодействуют с водой. Поэтому понятно, что качественное формирование монослоя при использовании метода Ленгмюра–Шефера возможно, если выигрыш в свободной энергии реализуется именно при условии контакта с подложкой гидрофобных частей молекул. В процессе кристаллизации требуются минимальные изменения пространственного расположения молекулярных фрагментов. В случае гидрофильной подложки метод Ленгмюра–Шефера может оказаться неприемлемым, так как в процессе переноса наибольший выигрыш в свободной энергии будет реализован, если гидрофильные части молекул обращены к подложке. Последнее требует переориентации молекул в области контакта, что может сопровождаться изменением их конформационного состояния и дополнительным увеличением количества кластеров воды, нарушающим сплошность монослоя на подложке.

Все это позволяет объяснить наблюдаемые результаты резкого изменения конформационного состояния молекул и нарушения сплошности пленки в случае обработки поверхности KRC этиловым спиртом. Действительно, в данном случае из-за адсорбции спиртовых групп поверхность подложки становится более гидрофильной. Экспериментальные данные указывают на то, что в исходном состоянии макромолекулы находятся на поверхности воды в конформации плоского зигзага так, что более гидрофильные атомы (как мы предполагаем, атомы фтора [15]) обращены к этой поверхности. Использование более гидрофильной подложки при переносе методом Ленгмюра–Шефера требует пространственного “переворота” молекул полимера, что в свою очередь нарушает конформацию плоского зигзага и может создавать микропустоты при увлечении молекул воды. Все сказанное в наибольшей степени распространяется на условия формирования первого наносимого на подложку монослоя, так как далее кристаллизация может протекать по эпитаксиальному механизму.

Таким образом, способ подготовки поверхности подложки при формировании ЛБ-пленок ПВДФ может существенно влиять на плотность формирующейся пленки и фазовое состояние кристаллизуемого полимера. Состав адсорбированного слоя на поверхности подложки является важным фактором для стабилизации конформационного состояния цепей в ленгмюровском слое при переносе его на твердую подложку. Слабое изменение граничных условий при отмеченном процессе переноса монослоя будет способствовать формированию более совершенных сегнетоэлектрических кристаллов ПВДФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 10. С. 904.
2. Kawai H. // Jpn. J. Appl. Phys. 1969. V. 8. № 7. P. 975.
3. Day G.W., Hamilton C.A., Peterson R.L., Phelan R.J., Mullen L.O. // Appl. Phys. Lett. 1974. V. 24. № 10. P. 456.
4. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 4. С. 383.
5. The Application of Ferroelectric Polymers / Ed. by Wang T.T., Herbert J.M., Glass A.M. Glasgow; London: Blackie, 1987.
6. Palto S.P., Blinov L.M., Bune A.V., Dubovik E., Fridkin V.M., Petukhova N., Verkhovskaya K., Yudin S.G. // Ferroelectrics. 1996. V. 184. P. 127.
7. Blinov L.M., Verkhovskaya K.A., Palto S.P., Sorkin A.V., Tevosov A.A. // Cristallography Rep. 1996. V. 41. № 2. P. 310.
8. Blinov L.M., Verkhovskaya K.A., Palto S.P., Sorkin A.V. // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. P. 2369.
9. Palto S., Blinov L., Dubovik E., Fridkin V., Petukhova N., Verkhovskaya K., Yudin S. // Euro-Phys. Lett. 1996. V. 34. № 6. P. 465.
10. Palto S., Blinov L., Bune A., Dubovik E., Fridkin V., Petukhova N., Verkhovskaya K., Yudin S. // Ferroelectrics Lett. 1995. V. 19. № 1. P. 65.
11. Кочервинский В.В., Локшин Б.В., Палто С.П., Блинов Л.М., Григорьев Г.А., Петухова Н.Н. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 8. С. 1290.
12. Кочервинский В.В., Глухов В.А., Соколов В.Г., Мадорская Л.Я., Локшин Б.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2590.
13. Yudin S.G., Palto S.P., Khavrichev V.A., Mirinenko S.V., Barnik M.I. // Thin Solid Films. 1992. V. 210/211. № 1. P. 46.
14. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 10. С. 936.
15. Choi J., Dowben P.A., Bune A., Poulsen M., Pebble S., Adenwalla S., Ducharme S., Hamilton W.A., Fridkin V.M., Palto S.P., Petukhova N., Yudin S.G. // Phys. Rev. B. (in press).
16. Мягков И.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: Научно-исследовательский ин-т физических проблем, 1986.

Effect of the State of the Support Surface on Development of the Langmuir–Blodgett Films Based on Poly(vinylidene fluoride)

V. V. Kochervinskii*, B. V. Lokshin**, S. P. Palto***, and S. G. Yudin***

*State Research Center "Troitsk Institute of Innovation and Nuclear 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—For the deposition of poly(vinylidene fluoride) films via the Langmuir–Blodgett procedure, two methods of the surface treatment of the KRS-5 support were compared. In the first case, the surface was treated with water and, in the second case, with ethanol. In the latter case, the films composed of 30 monolayers were characterized by an increased continuity distortions in the film volume, and this fact was evidenced by spectroscopic measurements as a decrease in the effective concentration of polymer functional groups and by the specific morphological features of the films as observed in the polarized light. Analysis of the conformationally-sensitive absorption bands shows that the phase state of the formed crystals is also disturbed. The crystals of a ferroelectric β -phase with a flat-zigzag conformation are characterized by the appearance of an increased number of conformational defects as bonds in $TGTG^-$ and $T_3GT_3G^-$ conformations. It was shown that a certain fraction of crystals crystallizes in a polymorphic γ -modification. According to the advanced hypothesis, the optical heterogeneity of the film obtained by the second method is related to the development of microvoids during the expulsion of water clusters absorbed by the formed monolayer.