ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2004, том 46, № 11, с. 1981–1984

УДК 541.64:536.7:537.3

О СУЩЕСТВОВАНИИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В СВЕРХТОНКИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА[1]

© 2004 г. Н. Л. Левшин*, С. Г. Юдин**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

**Институт кристаллографии Российской академии наук
119333 Москва, Ленинский пр., 59

Поступила в редакцию 28.01.2004 г.
Принята в печать 06.07.2004 г.

Исследованы сверхтонкие пленки ПВДФ, полученные методом Ленгмюра–Шефера. Измерением изотерм адсорбции молекул воды на поверхности пленок показано, что при ~335 К адсорбционная способность пленок имеет максимум, свидетельствующий о протекании структурного фазового перехода в области этой температуры. Обнаруженный фазовый переход существует только в пленках толщиной 7–11 слоев (5–8 нм); при увеличении толщины пленки до 30–40 слоев он исчезает.

ВВЕДЕНИЕ

Тонкие и сверхтонкие сегнетоэлектрические пленки сополимера винилиденфторида (**ВДФ**) с трифторэтиленом (**ТФЭ**) – удобный модельный объект для исследования сегнетоэлектрического фазового перехода в системах, обладающих пониженной размерностью [1]. Преимуществом органических пленок является возможность получения методом Ленгмюра–Шефера [2] упорядоченных структур толщиной от одного до нескольких десятков молекулярных слоев (1–20 нм), в которых могут отчетливо регистрироваться фазовые переходы. Отметим, что полное подавление фазового перехода в неорганических пленках наблюдается уже при толщине ~20–25 нм [1]. Поэтому сегнетоэлектрические полимерные пленки на основе ВДФ являются перспективными материалами для создания структур молекулярной электроники. Яркий пример проявления размерных эффектов в пленках ВДФ–ТФЭ толщиной менее 15 нм – обнаруженный в работе [3] низкотемпературный фазовый переход. Сегнетоэлектрический фазовый переход наблюдается при нагревании пленок этого сополимера с толщиной от двух до 30 монослоев при 370–380 К.

Тесная взаимосвязь между адсорбционно-десорбционными свойствами твердых тел и изменением симметрии их кристаллической решетки при фазовом переходе была продемонстрирована на примере фазовых превращений различного типа: полупроводник–металл [4, 5] и сегнетоэлектрик–параэлектрик [6]. Изучение изотерм адсорбции различных газов и паров позволило зарегистрировать высокотемпературный фазовый переход в пленках ВДФ–ТФЭ, а также низкотемпературный переход в сверхтонких пленках указанного сополимера [6]. Существование низкотемпературного фазового перехода в нем привело к предположению о возможности существования аналогичного фазового превращения в гомополимере винилиденфторида (**ПВДФ**), имеющем аналогичную структуру. В настоящей работе апробированный ранее метод измерения изотерм адсорбции применен для регистрации фазового перехода в пленках ПВДФ [6]. Как известно, в сегнетоэлектрических пленках ПВДФ температура фазового перехода из сегнето- в параэлектрическую фазу превышает температуру плавления [7, 8], что препятствует регистрации этого перехода. В сополимерных пленках ВДФ–ТФЭ переход из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую фазу наблюдается при содержании ТФЭ в составе сополимера не менее 20% [9].

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 03-02-17288 и 04-02-16466) и программы "Интеграция" (проект Б0082/828).

E-mail: lbf@ns.crys.ras.ru (Юдин Сергей Георгиевич).

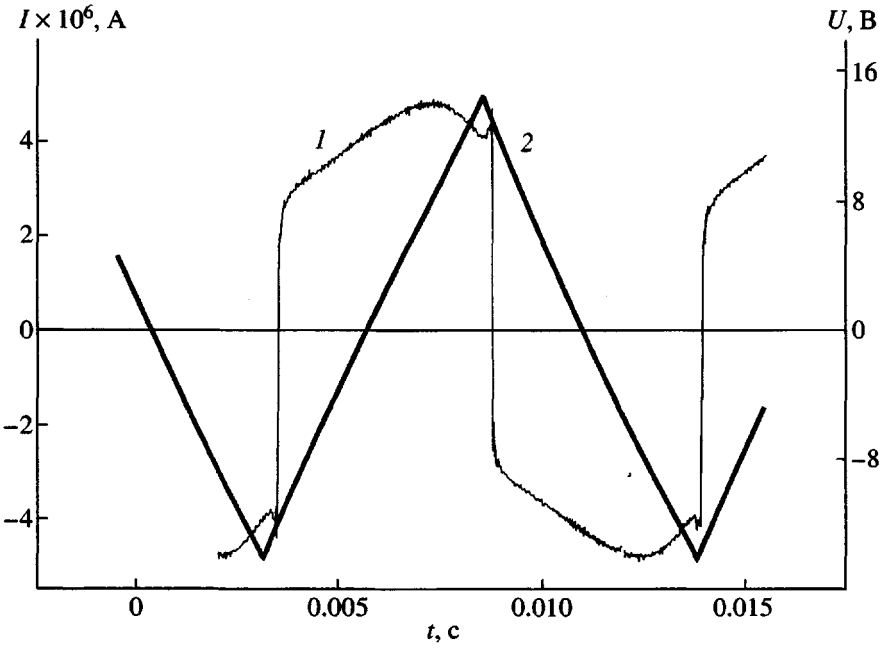

Рис. 1. Осциллограмма тока переключения пленки ПВДФ толщиной 15 слоев при 308 К (*1*), зарегистрированная при приложении напряжения треугольной формы с амплитудой 14 В и частотой 96 Гц (*2*).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки ПВДФ получали на автоматизированной установке, описанной в работе [9]. В работе использовали гомополимер ПВДФ марки Ф2Э ($M \approx 10^5$), изготовленный в ОНПО "Пластполимер", а также ПВДФ компании АТОСНЕМ, Франция. Пленки из этих материалов обладали идентичными свойствами. Растворителем ПВДФ служил ацетон. Концентрация раствора ПВДФ в ацетоне составляла 0.05–0.1 мас. %. Мономолекулярные слои переносили с поверхности воды на различные (в зависимости от проводимого эксперимента) подложки при поверхностном давлении 1.5–3 мН/м и температуре 18–20°С методом Ленгмюра–Шефера (горизонтальный лифт).

Полученные по описанной методике пленки ПВДФ обладали сегнетоэлектрическими свойствами, что было подтверждено наблюдениями за токами переключения. Такие токи были зафиксированы в широкой области температур 298–372 К. Так, на рис. 1 показаны токовые отклики на напряжение треугольной формы (частота f = 96 Гц, U_0 = 14 В) при 308 К для образца с 15 слоями ПВДФ, расположенного между двумя алюминиевыми электродами с площадью перекрытия 0.1 × 0.1 см^2. Токи переключения представляют собой по форме прямоугольные импульсы с нарастающими токами переполяризации, характерными для сегнетоэлектриков. Максимальная амплитуда импульсов приходится на область температур 303–322 К.

Для адсорбционных измерений использовали сегнетоэлектрические ленгмюровские пленки ПВДФ, перенесенные на кварцевые резонаторы с серебряными электродами. Пленки ПВДФ толщиной 7, 11, 15 монослоев получали на обеих поверхностях резонаторов. Измерение количества адсорбированных молекул N_a осуществляли методом пьезорезонансных кварцевых весов [6]. Частота кварцевых резонаторов ~5 МГц; геометрическая рабочая площадь поверхности пленки на резонаторе составляла ~1 см^2. Чувствительность метода при адсорбции паров воды ~6 × 10^{12} молекул. Погрешность эксперимента определялась точностью измерения давления p в ячейке и не превышала 5%. Температуру образцов регистрировали с помощью платинового термометра сопротивления и поддерживали с точностью 0.5 К. В качестве адсорбата были выбраны молекулы воды, адсорбцию которых мы изучали ранее на поверхности пленок сополимера ВДФ–ТФЭ [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Адсорбцию воды исследовали на пленках ПВДФ различной толщины. В качестве примера на рис. 2 представлены зависимости количества адсорбированных на пленке молекул воды от относительного давления паров воды p/p_s (p_s – давление насыщенного пара), измеренные при различных температурах. Как и в случае с образцами сополимера ВДФ–ТФЭ [6], время установления

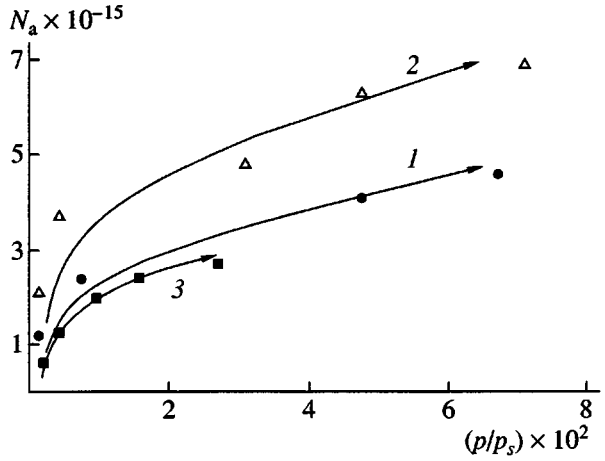

Рис. 2. Изотермы адсорбции паров воды на пленке ПВДФ толщиной 11 слоев при 326 (*1*), 333 (*2*) и 346 К (*3*).

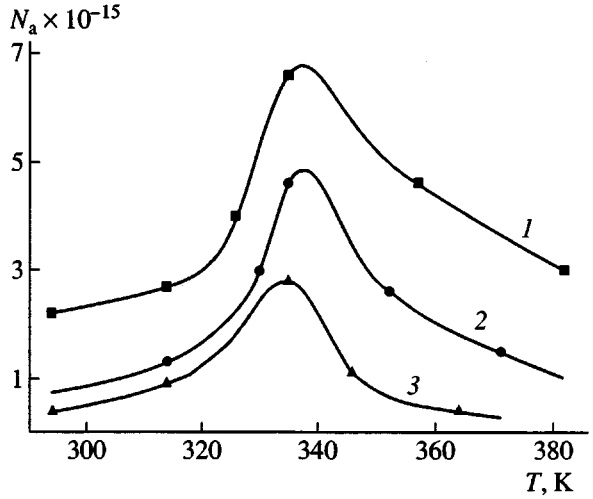

Рис. 3. Температурная зависимость количества адсорбированных молекул воды для пленок ПВДФ толщиной 7 (*1*), 11 (*2*) и 15 слоев (*3*). $p/p_s \approx 0.015$ (*1*) и 0.025 (*2*, *3*).

адсорбционного равновесия не превышало 30 мин. Изотермы адсорбции были полностью обратимы в цикле адсорбция паров–вакуумирование при комнатной температуре. Предварительное вакуумирование образца в течение нескольких часов удаляло основную часть молекул воды, связанной в пленке с цепями полимера связями Ван-дер-Ваальса. Из рис. 2 видно, что с ростом температуры число адсорбированных молекул первоначально резко увеличивается, а затем уменьшается.

Для оценки температуры, при которой пленки ПВДФ обладают максимальной адсорбционной способностью, были построены температурные зависимости числа адсорбированных молекул при одном и том же значении относительного давления p/p_s. На рис. 3 представлены такие зависимости для пленок ПВДФ различной толщины – 7, 11 и 15 слоев. Максимальное количество молекул воды адсорбируется при одной и той же температуре ~335 К независимо от толщины пленок ПВДФ.

Увеличение адсорбционной способности пленки при 335 К следует связать с протеканием структурного фазового перехода. Отметим, что аналогичные выводы были сделаны нами и для двух фазовых переходов в сверхтонких пленках ВДФ–ТФЭ [6]. Для сравнения на рис. 4 приведены температурные зависимости числа адсорбированных молекул на поверхности пленок этого сополимера и пленки ПВДФ. Перестройка кристаллической структуры пленки облегчает проникновение в нее молекул адсорбата, которые могут образовывать ван-дер-ваальсовы связи в пленках ПВДФ и ВДФ–ТФЭ.

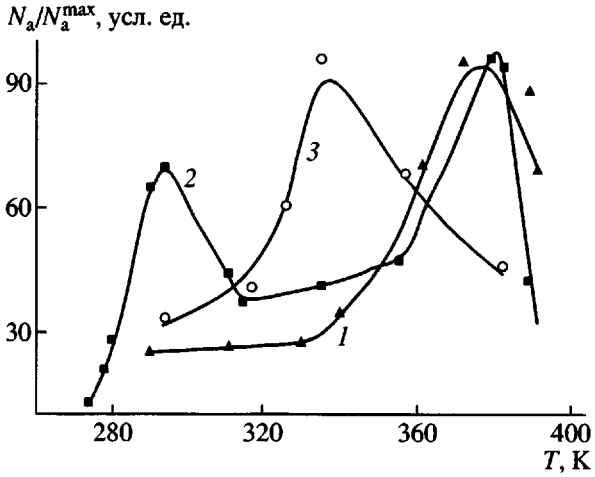

Рис. 4. Температурные зависимости относительного количества адсорбированных молекул воды для пленок сополимера ВДФ–ТФЭ толщиной 5 (*1*) и 30 слоев (*2*), а также пленки ПВДФ толщиной 7 слоев (*3*). $p/p_s \approx 0.004$ (*1*), 0.002 (*2*) и 0.015 (*3*).

Обсудим возможные причины появления фазового перехода в сверхтонких пленках ПВДФ. На рис. 3 отчетливо видно, что с увеличением толщины пленки происходит резкое снижение максимального числа адсорбированных молекул при структурном фазовом переходе, т.е. этот переход подавляется. При увеличении толщины пленки до 30–40 слоев переход исчезает. В настоящее время природа этого фазового перехода не ясна. Вместе с тем анализ формы изотерм адсорбции на образцах ПВДФ и ВДФ–ТФЭ, а также зависимости числа адсорбированных молекул от

температуры свидетельствует в пользу того, что поверхностные фазовые переходы в сверхтонких пленках протекают по одним и тем же механизмам. Действительно, в обоих полимерах температура двумерного фазового перехода существенно ниже, чем температура объемного перехода. Температура поверхностного перехода в пленках ПВДФ выше, чем в пленках ВДФ–ТФЭ. Низкотемпературные переходы исчезают практически при одной и той же толщине пленок ~30 монослоев. Оба перехода, по-видимому, связаны с перестройкой структуры полимера, поскольку обе фазы в окрестности точки перехода являются сегнетоэлектрическими.

В работе [10] исследованы ИК-спектры ленгмюровских пленок ПВДФ, содержащих различное число слоев. Установлено, что если в блочной пленке образование β-фазы определяется растворителем, то в пленках Ленгмюра–Блодже формирование полярной фазы связано с методикой их приготовления. Поэтому можно считать, что пленки, исследованные в настоящей работе и работе [10], практически идентичны. Было обнаружено, что пленки толщиной 30 монослоев и более обладают достаточно совершенной структурой, соответствующей β-фазе. Снижение числа монослоев приводит к изменению структуры, появлению других фаз, в том числе и неполярной α-фазы, а также к увеличению числа дефектов. Поэтому наиболее вероятной причиной возникновения новых фазовых переходов в квазидвумерных пленках является неизбежное ухудшение совершенства их структуры, связанное, например, с взаимодействием первого слоя цепочек полимера с подложкой. Небольшое количество слоев ленгмюровской пленки облегчает перестройку ее структуры. В этих условиях появляется возможность перехода структуры из метастабильных состояний в стабильные, т.е. могут наблюдаться новые структурные фазовые переходы.

Таким образом, в настоящей работе впервые зарегистрировано увеличение адсорбционной способности в сверхтонких пленках ПВДФ при температурах вблизи ~335 K. Это усиление адсорбции свидетельствует о протекании в сверхтонких пленках ПВДФ структурного фазового перехода, который отсутствует в пленках, содержащих более 30–40 монослоев.

С.Г. Юдин благодарит Nederlocnolse Organisatie voor Wetenschocnolse Onderzoek (NWO) за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Блинов Л.М., Фридкин В.М., Палто С.П., Буне А.В., Даубен П.А., Дюшарм С.* // Успехи физ. наук. 2000. Т. 170. № 3. С. 247.
2. *Langmuir J., Schaffer V.* // J. Chem. Soc. 1937. V. 59. P. 2400.
3. *Bune A.V., Fridkin V.M., Ducharme S., Blinov L.M., Palto S.P., Sorokin A.V., Yudin S.G., Zlatkin A.T.* // Nature. 1998. V. 391. № 2. P. 274.
4. *Киселев В.Ф., Левшин Н.Л., Поройков С.Ю.* // Докл. АН СССР. 1991. Т. 317. № 6. С. 1408.
5. *Левшин Н.Л.* // Физика твердого тела. 1997. Т. 39. № 3. С. 573.
6. *Левшин Н.Л., Пестова С.А., Юдин С.Г.* // Коллоид. журн. 2001. Т. 63. № 2. С. 229.
7. The Applications of Ferroelectric Polymers / Ed. by Wang T.T., Herbert J.M., Glass A.M. New York: Chapman and Hall, 1988.
8. *Koga K., Ohigashi H.* // J. Appl. Phys. 1986. V. 59. № 5. P. 2142.
9. *Yudin S.G., Palto S.P., Khavrichev V.A., Mironenko S.V., Barnik M.I.* // Thin Solid Films. 1992. V. 210–211. P. 46.
10. *Кочервинский В.В., Локшин Б.В., Палто С.П., Андреев Г.Н., Блинов Л.М., Петухова Н.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 8. С. 1290.

On the Phase Transition in Ultrathin Ferroelectric Poly(vinylidene fluoride) Films

N. L. Levshin* and S. G. Yudin**

**Faculty of Physics, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

***Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 59, Moscow, 119333 Russia*

Abstract—Ultrathin poly(vinylidene fluoride) (PVDF) films prepared by the Langmuir–Schaffer method were investigated. By measuring adsorption isotherms of water molecules on the film surface, it was shown that the adsorption capacity of the films has a maximum in the vicinity of 335 K, which is indicative of the existence of a structural phase transition in this temperature range. This transition was not observed previously; it takes place only in films of 7–11 monolayers (5–8 nm) in thickness and disappears when the film attains a thickness of 30–40 monolayers.