Письма в ЖЭТФ, том 102, вып. 2, с. 130 – 134 © 2015 г. 25 июля

Влияние строения ленгмюровских пленок сополимера на протекание структурных фазовых переходов

В. Б. Зайцев[+1)], А. В. Зайцева[*], Н. Л. Левшин[+], С. Г. Юдин[×]

[+]Физический факультет МГУ им. Ломоносова, 119992 Москва, Россия

[*]ООО "НЭТ", инновационный центр Сколково, Москва, Россия

[×]Институт кристаллографии им. Шубникова РАН, 119333 Москва, Россия

Поступила в редакцию 27 мая 2015 г.
После переработки 18 июня 2015 г.

Методом атомно-силовой микроскопии обнаружен неожиданный результат, состоящий в том, что сверхтонкие пленки сополимера, изготовленные по ленгмюровской технологии представляют собой сетку переплетенных нитей. В полученных образцах отсутствует дальний порядок. Наблюдаемые нити состоят из нескольких параллельно упакованных цепочек сополимера. Форма сегнетоэлектрических доменов в пленке не связана с направлением цепочек сополимера. Каждый домен включает большое число нитей. На основании структурных данных проведено обсуждение природы высокотемпературного (сегнетоэлектрического) и низкотемпературного фазовых переходов.

DOI: 10.7868/S0370274X15140118

Введение. Сополимеры VDF/TrFE являются одним из наиболее популярных объектов исследования. Получение пленок этих веществ по ленгмюровской технологии позволило надеяться на изготовление сверхтонких совершенных по структуре пленок, претерпевающих сегнетоэлектрический фазовый переход. Предыдущие исследования показали, что эти пленки обладают участками с аморфной структурой, которые занимают не менее 20 % от всего объема пленки [1]. В литературе отмечалось, что пленки VDF/TrFE претерпевают фазовый переход и что низкотемпературная фаза является сегнетоэлектрической. Вместе с тем следует ожидать, что структура пленок, полученных в разных лабораториях, будет существенно зависеть от нюансов технологии их изготовления, а также от типа подложки и подготовки ее поверхности. В большинстве работ, посвященных ленгмюровским пленкам VDF/TrFE, предполагается существование идеальной структуры, соответствующей β-фазе. В настоящей работе проведены структурные исследования пленок и приведена интерпретация полученных нами ранее результатов с учетом структуры пленок.

Методика измерений. Для адсорбционных измерений использовались сегнетоэлектрические пленки сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом (70:30 мол. %) с общей формулой $(–CH_2–CF_2–)_n$ $(–CHF–CF_2–)_m$, нанесенные на подложки, представляющие собой кварцевые резонаторы с серебряными электродами. Пленки сополимера (толщиной 5 и 30 монослоев) формировали на поверхности резонаторов, перенося мономолекулярные слои методом Ленгмюра–Шеффера с поверхности воды при комнатной температуре и поверхностном давлении 5 мН/м. В этих условиях должен формироваться плотноупакованный монослой β-фазы сополимера толщиной 0.5 нм [2]. Таким образом, толщина пленок в 5 и 30 слоев должна составлять 2.5 и 15 нм соответственно.

Структура пленок после разного числа нанесений (от 1 до 40) была исследована с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) "Multimode V" (производства Veeco) в режиме прерывистого контакта. С помощью этого же прибора проводилось исследование поверхности в режиме электростатической силовой микроскопии (ЭСМ) с подачей разности потенциалов между зондом и образцом при движении кантилевера над образцом без соприкосновения с последним.

Измерение количества адсорбированных молекул N_a проводилось методом пьезорезонансных кварцевых весов [3]. Этот метод позволяет зарегистрировать прохождение образцом температуры структурного фазового перехода. Измерялись изотермы адсорбции (зависимости N_a от P/P_s, где P – давление, а P_s – давление насыщенных паров адсорба-

1)e-mail: vzaitsev@phys.msu.ru

(a) (b)

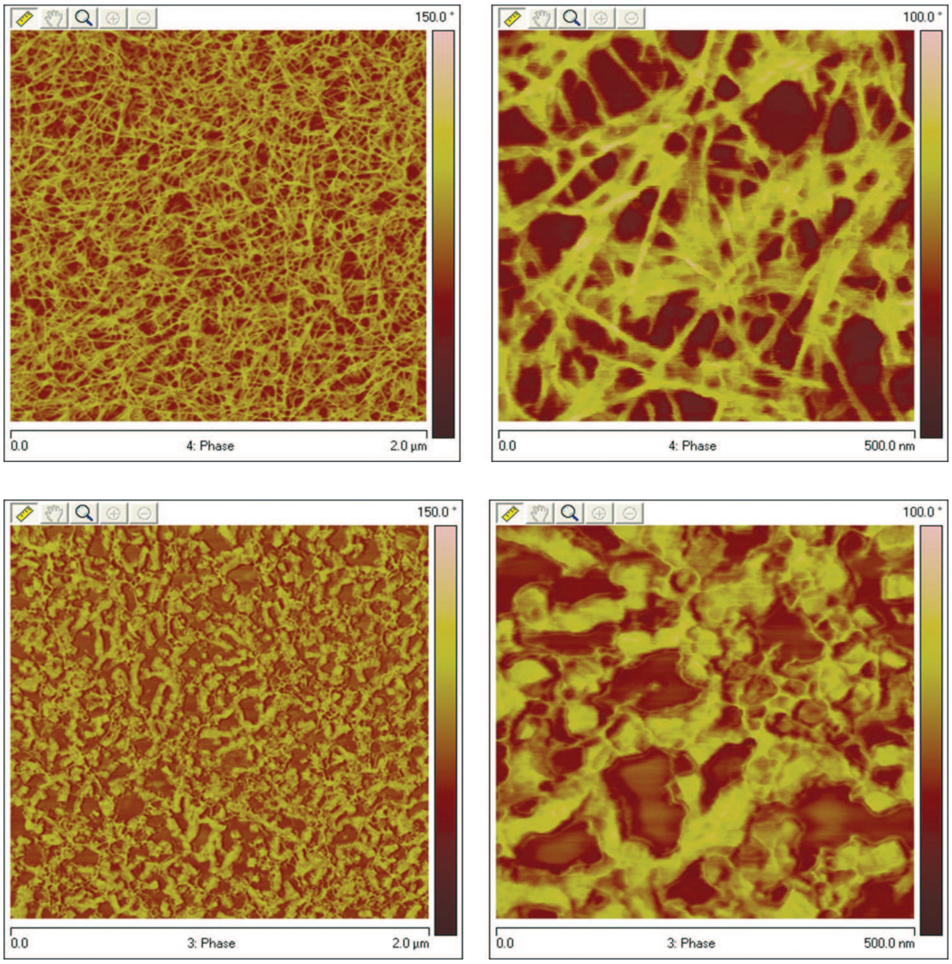

Рис. 1. АСМ-изображение пленки VDF/TrFE, полученной в результате 30 переносов по ленгмюровской технологии на кремниевой подложке, сразу после изготовления (a) и после отжига в течение 1 ч при температуре 380 K (b)

та) при различных температурах. При температуре фазового перехода регистрировалось резкое увеличение N_a (см., например, [4, 5]). Рабочая частота кварцевых резонаторов составляла 5 МГц. Геометрическая рабочая площадь поверхности пленки на резонаторе ≈ 1 см^2. Чувствительность метода при адсорбции паров воды составляла $\approx 6 \cdot 10^{12}$ молекул, гексана – 10^{12} молекул, кислорода – $3 \cdot 10^{12}$ молекул. Погрешность эксперимента определялась точностью измерения давления в ячейке и не превышала 5 %. Температуру образца измеряли с помощью платинового термометра сопротивления и поддерживали с точностью ± 0.5 % K. Для получения стандартной поверхности пленки перед измерением изотерм адсорбции образец в течение суток выдерживали в вакууме $\sim 10^5$ Па при комнатной температуре и далее в течение часа прогревали при $T = 410$ K.

В качестве адсорбатов были выбраны вода, кислород и гексан. Молекулы воды и кислорода входят в состав воздуха и проявляют, соответственно, донорные и акцепторные свойства по отношению к поверхности полупроводников и диэлектриков [6]. Молекулы H_2O, в отличие от O_2, обладают дипольным моментом. Для сравнения мы исследовали адсорбцию химически инертных больших по размеру молекул гексана.

Результаты и обсуждение. С помощью атомно-силового микроскопа была исследована структура пленок VDF/TrFE, изготовленных по ленгмюровской технологии. Сразу после выполнения от 1 до 3 переносов методом Ленгмюра-Шеффера структура покрытия была аналогична представленной в [7, 8] и состояла из отдельных нанокластеров, размер которых зависел от числа переносов. В [7, 8] отмечалось, что на пленках сополимера такого же состава, полученных по ленгмюровской технологии, нанокластеры высотой 20–30 нм и диаметром $\sim 100-200$ нм наблюдались после отжига при $\sim 400-410$ K в течение 3–6 ч.

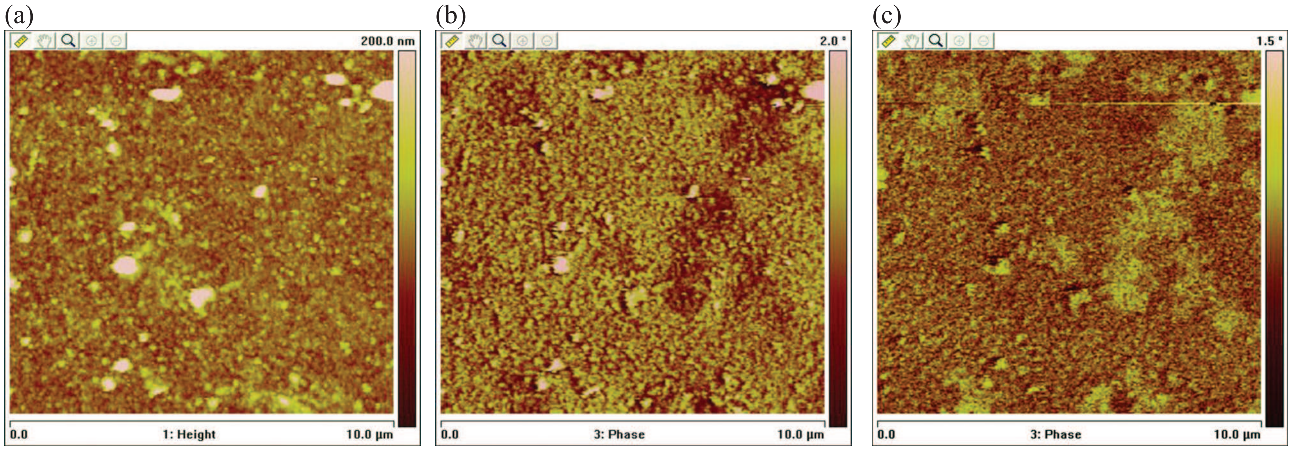

Рис. 2. ЭСМ-изображение пленок при подаче на зонд напряжения U: 0 В (a), −2 В (b), +2 В (c)

На образцах, полученных после большего числа переносов (от 5 до 40), вместо упорядоченной β-фазы была обнаружена хаотичная система переплетения полимерных нитей на поверхности подложки (рис. 1). Из рис. 1а видно, что длина нити составляет 200–500 нм, т.е. нить содержит большое количество мономеров. Толщина нитей на образце, не подвергнутом отжигу, составила около 3–5 нм. Такие размеры должны иметь нити, состоящие из нескольких (до десяти) параллельно расположенных цепочек сополимера [1]. Начиная с 5 переносов, перепад высот в пленке составляет не менее 10–20 нм, а значит, нити сополимера лежат на подложке в один-два слоя. На изображении отчетливо видны участки, на которых сополимер отсутствует.

После отжига при температуре ~ 380 К в течение одного часа толщина нитей существенно возросла до 25–40 нм (рис. 1b). По-видимому, при отжиге имеет место объединение по несколько нитей в одну. При этом концы вновь образованных нитей становятся округлыми. Ранее в большинстве экспериментов (в частности, и адсорбционных измерений) использовались образцы, подвергнутые отжигу. Считалось, что такая обработка способствует улучшению структуры пленки.

На рис. 2 представлены АСМ- и ЭСМ-изображения одного и того же участка отожженной пленки VDF/TrFE размером 10×10 мкм^2. На таком размере кадра не видны цепочки сополимера, картина подобна опубликованной в [7] системе кластеров. На рис. 2а представлено изображение поверхности, полученное при отсутствии электрического напряжения на зонде. Для визуализации доменной структуры были получены изображения того же участка пленки при подаче на зонд напряжения 2 В обеих полярностей. Регистрируемое в этом случае отклонение кантилевера определяется электростатическим взаимодействием между острием и образцом (а не переключением доменов) и позволяет строить карту электростатических сил. Полученное с помощью ЭСМ изображение содержит информацию о локальных электрически заряженных доменах на поверхности образца.

Заметно, что на рис. 2b появились области, окрашенные более светлым тоном, чем рис. 2a. Эти области соответствуют более сильному отталкиванию зонда, на который подан отрицательный потенциал, по сравнению с нейтральным зондом и представляют собой домены размером 1–5 мкм. Как видно из рис. 2c, при смене знака напряжения контраст ЭСМ-изображения доменов меняется на противоположный, что говорит о неизменности самих доменов. Наличие напряжения на зонде не оказывало влияния на местоположение и форму доменов. В состав каждого домена входит большое количество нитей сополимера. Таким образом, разбиение на домены, по-видимому, не связано с самой структурой пленки и в качестве домена не выступают отдельные цепочки сополимера, как предполагалось в работах [9, 10].

Рассмотрим результаты адсорбционных измерений. В качестве примера на рис. 3 представлены изотермы адсорбции паров воды на пленке сополимера, полученной в результате 30 переносов. Время установления адсорбционного равновесия не превышало 30 мин. Все полученные изотермы были полностью обратимы. Из рис. 3 видно, что с повышением температуры величина адсорбции H_2O резко возрастает (при одном и том же значении относительного давления P/P_s) вплоть до температуры 370–385 К, а затем, после перехода сополимера при температуре 405 К из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую уменьшается. Аналогичные изотермы были

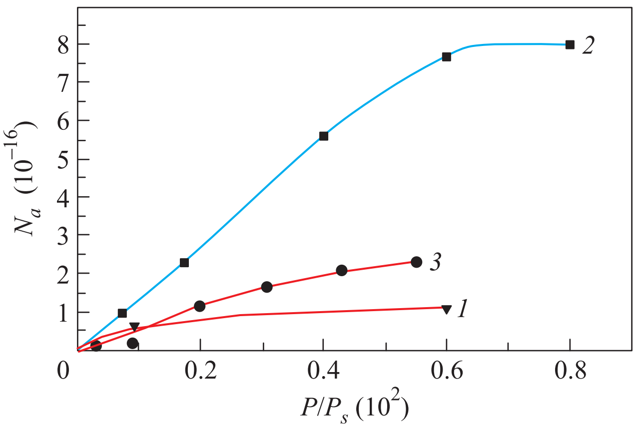

Рис. 3. Изотермы адсорбции паров воды на пленке сополимера при температуре 290 K (*1*), 383 K (*2*) и 403 K (*3*)

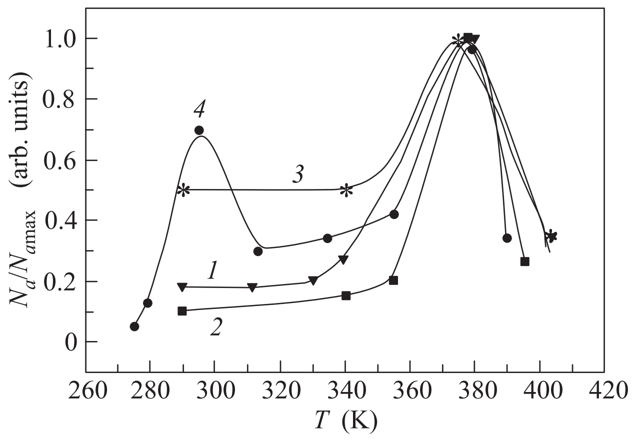

Рис. 4. Зависимости относительного количества адсорбированных молекул H_2O (*1*, *4*), C_6H_{14} (*2*) и O_2 (*3*) на пленках сополимера толщиной 15 нм (*1*–*3*) и 2.5 нм (*4*) от температуры. Относительное давление адсорбатов: $P/P_s = 0.004$ (*1*), 0.02 (*2*) и 0.002 (*4*); давление кислорода 2000 Па (*3*)

получены при различных температурах для гексана и кислорода.

В более тонких пленках (толщиной менее 30 переносов) наряду с фазовым переходом при $T \sim 380$ K был обнаружен низкотемпературный ($T \sim 300$ K) так называемый поверхностный фазовый переход.

Возрастание числа адсорбированных молекул при прохождении температуры 380 K сегнетоэлектрического фазового перехода объясняется увеличением подвижности цепочек сополимера внутри нитей и облегчением проникновения молекул адсорбата в глубь вещества пленки. Как правило, молекулы адсорбата могут легко разрушать ван-дер-ваальсовы связи между цепочками, из которых состоят полимерные нити. Адсорбат при этом проникает внутрь нитей. После завершения фазового перехода подвижность цепочек резко падает и адсорбционная способность образца уменьшается. В качестве иллюстрации на рис. 4 приведены зависимости числа адсорбированных молекул от температуры. Следует отметить, что максимумы адсорбционной способности таких различных адсорбатов, как вода, кислород и гексан наблюдаются при одной и той же температуре. Это позволяет связать рост адсорбционной способности с фазовым переходом, а не с какими-либо другими причинами.

В литературе принята точка зрения, согласно которой в сегнетоэлектрической фазе VDF/TrFE разбивается на домены. Как было обнаружено, домены включают в себя большое количество цепочек сополимера (см. рис. 2b и c), их форма и размеры не определяются параметрами цепочек. При температуре сегнетоэлектрического фазового перехода порядок–беспорядок (высокотемпературный переход с $T_c \sim 380$ K) происходит закручивание цепочки сополимера, направление диполей становится произвольным и спонтанная поляризация исчезает [10]. Адсорбционный метод, применяемый нами в данной работе, позволяет зафиксировать лишь протекание структурного фазового перехода. Установление его природы (сегнетоэлектрический, магнитный) может быть проведено с помощью дополнительных измерений. В отличие от высокотемпературного сегнетоэлектрического фазового перехода при низкотемпературном переходе обе фазы (ниже и выше $T \sim 300$ K) являются сегнетоэлектрическими. Однако при этом, как и при $T_c \sim 380$ K, наблюдается структурное фазовое превращение. Оно, по-видимому, связано с движением нити сополимера как единого целого. Напомним, что нить состоит из многих цепочек, соединенных параллельно с помощью слабых сил Ван-дер-Ваальса. Эти силы не препятствуют закручиванию цепочек при высокотемпературном переходе типа порядок–беспорядок. Вращение же цепочки как единого целого может быть затруднено из-за взаимодействия с другими цепочками. Вместе с тем при повышении температуры у нитей появляется возможность занять энергетически более выгодное положение относительно других нитей. При этом направление диполей во всей нити может быть одним и тем же. С увеличением числа переносов увеличиваются степень заполнения поверхности подложки нитями сополимера, а также число слоев, которые образуют нити, располагаясь друг поверх друга. Поэтому неудивительно, что в более толстых пленках указанный "поверхностный" фазовый переход исчезает: верхние слои препятствуют движению нижних нитей сополимера.

Заключение. Таким образом, в настоящей работе было проведено исследование структуры пленок VDF/TrFE, изготовленных по ленгмюровской технологии. Обнаружено, что структура образца представляет собой хаотическое пересечение нитей сополимера, не покрывающих всю поверхность подложки. В статье отмечается, что структура полученных нами пленок практически не отличается от литературных данных при соответствующих малых числах переносов. Обсуждаются возможные механизмы структурных перестроек, которые сопровождают высокотемпературный сегнетоэлектрический и низкотемпературный структурный фазовые переходы.

1. Y. F. Legrand, Ferroelectrics **91**, 303 (1989).
2. S. Palto, L. Blinov, E. Dubovic, V. Fridkin, N. Petukhova, A. Sorokin, K. Verkhovskaya, S. Yudin, and A. Zlatkin, Europhys. Lett. **34**(6), 465 (1996).
3. Н. Л. Левшин, С. А. Пестова, С. Г. Юдин, Коллоидный журнал **63**(2), 229 (2001).
4. Н. Л. Левшин, С. Г. Юдин, Высокомолекулярные соединения **46**(11), 1981 (2004).
5. В. Б. Зайцев, Н. Л. Левшин, С. Г. Юдин, Вест. Моск. ун-та, Сер. 3 Физика, астрономия **2**, 82 (2009).
6. В. Ф. Киселев, О. В. Крылов, *Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков*, Наука, М. (1978), с. 255.
7. R. V. Gaynutdinov, O. A. Lysova, S. G. Yudin, A. L. Tolstikhina, A. L. Kholkin, and V. M. Fridkin, Appl. Phys. Lett. **95**, 023303 (2009).
8. К. А. Верховская, А. А. Плаксеев, Н. Д. Гаврилова, Р. В. Гайнутдинов, А. М. Лотонов, О. А. Лысова, С. Г. Юдин, ФТТ **51**(10), 2055 (2009).
9. T. Furukawa and M. Date, J. Appl. Phys. **54**(3), 1540 (1983).
10. В. В. Кочервинский, Усп. химии **68**(10), 904 (1999).