

**ВАКУУМНО-НАПЫЛЕННЫЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ  
И ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА  
ВИНИЛИДЕНФТОРИДА С ТРИФТОРЭТИЛЕНОМ**

© 2012 г. Ю. А. Драгинда, С. Г. Юдин, В. В. Лазарев, С. В. Яблонский, С. П. Палто

*Институт кристаллографии РАН, Москва*

*E-mail: lbf@ns.crys.ras.ru*

Поступила в редакцию 02.03.2011 г.

Изучены возможности применения вакуумного метода для приготовления сегнетоэлектрических пленок и фотонных гетероструктур из органических материалов. Сообщается о получении вакуумно-напыленных пленок фторполимеров и гетероструктур на их основе, а также исследовании их сегнетоэлектрических и спектральных свойств. В частности, получены гомогенные пленки из хорошо известного полимерного пьезоэлектрика поливинилиденфторида и сегнетоэлектрического сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом П(ВДФ/Тр.ФЭ). Экспериментальные исследования вакуумно-напыленных пленок П(ВДФ/Тр.ФЭ) подтвердили наличие у них сегнетоэлектрических свойств. Методом вакуумного напыления изготовлены гетероструктуры, состоящие из чередующихся слоев молекул сополимера П(ВДФ/Тр.ФЭ) и молекул азокрасителей. Благодаря контролируемой толщине слоев и существенной разнице показателей преломления сополимера П(ВДФ/Тр.ФЭ) и азокрасителей эти гетероструктуры обладают свойствами фотонных кристаллов. Это подтверждено возникновением фотонной зоны в спектрах пропускания гетероструктур.

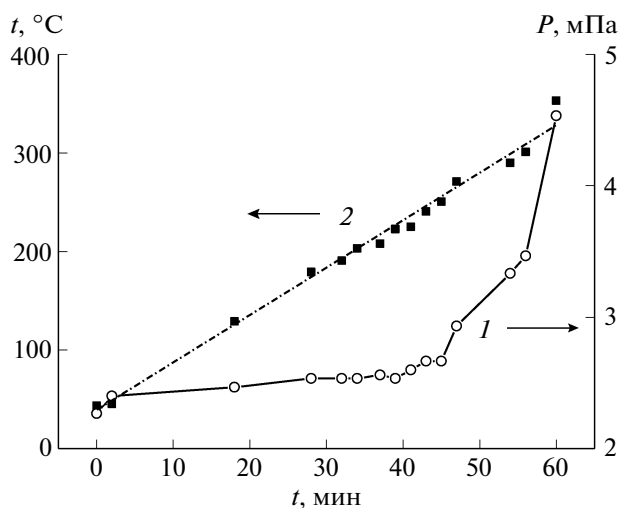
**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время для получения сегнетоэлектрических полимерных пленок активно развиваются и модернизируются как традиционные, так и новые технологии. В этом отношении известны такие способы получения сегнетоэлектрических полимерных пленок, как, например, центрифугирование [1] и техника Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) [2]. Настоящая работа посвящена получению сегнетоэлектрических полимерных пленок и гетероструктур на их основе методом вакуумного напыления. Если метод ЛБ для получения сегнетоэлектрических полимерных пленок развивается достаточно давно (с 1995 г.) и опубликованы десятки работ на эту тему [2–6], то о применении вакуумного напыления сегнетоэлектрических полимеров поливинилиденфторида (ПВДФ) и его сополимеров имеется лишь несколько публикаций [7–10].

Вакуумный метод широко используется для получения тонких пленок из различных неорганических материалов (металлов, полупроводников, диэлектриков). В ряде случаев этот способ применяется и для напыления органических веществ. Метод позволяет достигать высокого качества покрытий, что обуславливает его использование в различных высокотехнологических процессах. Так как вакуумное напыление сопряжено с нагреванием веществ до высоких температур, то существуют проблемы при напылении органических материалов, которые могут разлагаться и те-

рять свои функциональные свойства при температурах более 300°C. Кроме того, в малочисленных упомянутых работах использовались очень специальные материалы с низким молекулярным весом. Отсутствие работ в этой области можно связать с особенностями вакуумного термического испарения сегнетоэлектрических полимеров, обладающих высоким молекулярным весом. Вакуумный метод нанесения открывает широкие возможности получения пленочных структур на подложках большой площади и варьирования толщин пленок в широких пределах, часто необходимых для создания многоэлементных пленочных структур. Вакуумная методика получения органических полимерных пленок легко совмещается с напылением пленок из других материалов, в том числе и неорганических, (металлов, полупроводников, диэлектриков). Применение вакуумного напыления сегнетоэлектрических пленок ПВДФ расширяет возможности конструирования гетероструктур различного функционального назначения, что, в частности, демонстрируется в этой работе.

Целью данной работы была проверка возможности использования вакуумного напыления для получения сегнетоэлектрических пленок из сополимера винилиденфторида и трифторэтилена П(ВДФ/Тр.ФЭ) с весовым соотношением, равным 65/35. Нам удалось получить фотонные гетероструктуры, в которых чередуются слои органического азокрасителя (МЭЛ-63) и сополимера П(ВДФ/Тр.ФЭ). Известно, что в пленках МЭЛ-63

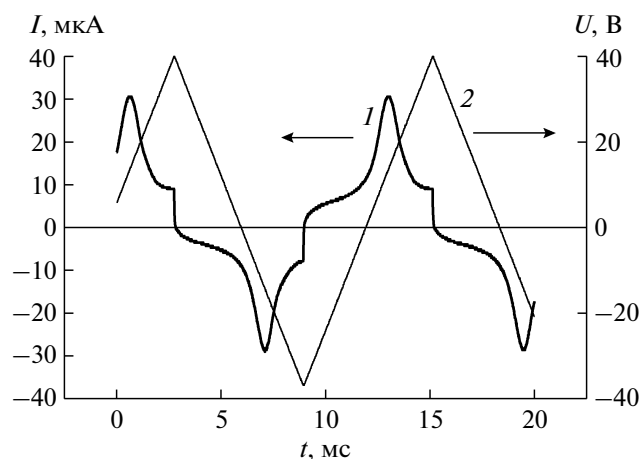


**Рис. 1.** Зависимости давления  $P$  в рабочем объеме (1) и температуры стенок испарителя (2) от времени в процессе напыления пленок сополимера П(ВДФ/Тр.ФЭ) состава 65/35.

наблюдается эффект фотоиндуцированной оптической анизотропии, что совместно с сегнетоэлектрическими свойствами сополимера П(ВДФ/Тр.ФЭ) наделяет фотонные гетероструктуры новыми функциональными свойствами, связанными с возможностью управления параметрами фотонной зоны [11, 12].

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для приготовления пленок методом вакуумно-го термического испарения использовали порошки сополимера П(ВДФ/Тр.ФЭ) состава 65/35 фирмы Solvey, а также полимер винилиденфторида Фторопласт-2М марки Е (продукция ОАО «Кирово-Чепецкого химического комбината»). Эксперименты по приготовлению пленок фторполимеров проводили на вакуумном посту ВУП-4 при начальном давлении в вакуумной камере  $2.5 \times 10^{-3}$  Па. Напыление осуществляли как из предварительно отожженных молибденовых испарителей объемом  $5 \times 25 \times 5$  мм<sup>3</sup>, так и из стеклянных испарителей диаметром 10 и высотой 8 мм. Контроль за температурой стенок испарителя осуществлялся с помощью платинового термосопротивления. Напыление пленок сополимера проводили на стеклянные подложки размером  $15 \times 25$  мм<sup>2</sup> с заранее приготовленными электродами из алюминия (Al) либо смеси окиси индия и двуокиси олова (ИТО). В качестве верхнего электрода в обоих случаях был алюминий. Подложки располагались на расстоянии примерно 90 мм от испарителя. В одном цикле напыления использовалось до четырех подложек. При этом различия в толщине пленок на разных подложках, вызван-

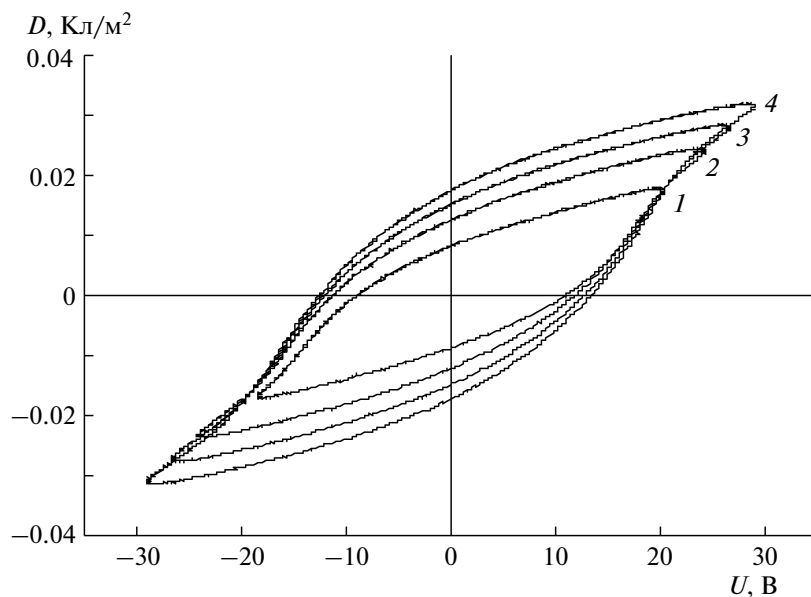


**Рис. 2.** Осциллограмма токового отклика (1) на напряжение треугольной формы (2), приложенное к вакуумно-напыленной пленке сополимера П(ВДФ/Тр.ФЭ) толщиной 200 нм. Амплитуда напряжения  $U = 40$  В, частота 80 Гц.

ные разной удаленностью подложек от испарителя, не превышали 15%.

На рис. 1 представлены типичные зависимости давления в рабочем объеме вакуумной камеры (кривая 1) и температуры стенок испарителя (кривая 2) от времени в процессе напыления сополимера П(ВДФ/Тр.ФЭ). Из графиков видно, что при температуре испарителя  $t > 250^\circ\text{C}$ , существенно превышающей температуру плавления сополимера, начинается рост давления в вакуумной камере, который является следствием процесса термического испарения вещества с его последующим осаждением на подложки. Следует отметить, что при использовании испарителей из молибдена измеренные толщины пленок оказались в плохой корреляции с массой материала в испарителе. Использование одинаковых масс  $14 \pm 0.2$  мг вещества, помещаемого в испаритель, приводило к разбросу толщин пленок в диапазоне от 150 до 250 нм. Такой разброс по толщине существенно зависит как от конструкции испарителя, так и его материала. Применение испарителя из стекла в виде цилиндра диаметром 10 и высотой 8 мм позволило уменьшить относительный разброс толщин пленок примерно до 15%. Это связано как с геометрией испарителя, так и с меньшим коэффициентом смачиваемости между стеклянными стенками испарителя и расплавленным полимером. В результате меньшая доля вещества не испарялась, оставаясь на стенках испарителя.

Хотя при напылении температура стенок испарителя достигала  $400^\circ\text{C}$ , получаемые пленки имели высокое оптическое качество и сохранили сегнетоэлектрические свойства, характерные для сополимера П(ВДФ/Тр.ФЭ) состава 65/35. Так, на рис. 2 показана зависимость тока (кривая 1),



**Рис. 3.** Петли диэлектрического гистерезиса для вакуумно-напыленной пленки П(ВДФ-Тр.ФЭ) толщиной 200 нм, измеренные в схеме Сойера–Тауэра для четырех различных амплитуд внешнего синусоидального напряжения: 20 (1), 25 (2), 27.5 (3) и 30 В (4), частота 30 Гц.

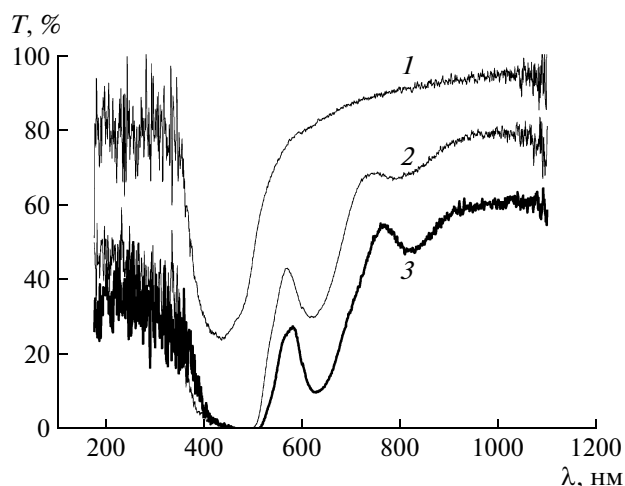
проходящего через сегнетоэлектрическую пленку, при приложении к ней напряжения треугольной формы (кривая 2). Характерные нелинейности, “всплески” на кривой тока соответствуют току смещения, обусловленному переключением макроскопической поляризации. Из площади под кривой тока, вычтя ток проводимости и ток смещения, обусловленный линейной емкостью, легко найти переключаемую поляризацию  $\sim 0.06$  Кл/м<sup>2</sup>. Это значение несколько превышает удвоенную остаточную поляризацию, так как оно соответствует отличному от нуля полю. На рис. 3 показаны петли гистерезиса поляризации, измеренные с использованием схемы Сойера–Тауэра на частоте 30 Гц. Как видно, остаточная поляризация (при нулевом поле) близка к величине 0.02 Кл/м<sup>2</sup>, а при напряжениях 30 В достигается насыщение поляризации (0.032 Кл/м<sup>2</sup>). Таким образом, оба способа (токовый, известный как метод Мерца, и Сойера–Тауэра) дают близкие по величине значения переключаемой поляризации. Следует отметить, что остаточная поляризация примерно в 4 раза меньше максимально возможной теоретической величины, что может быть отнесено к разупорядочению полимерных цепей и поликристалличности вакуумно-напыленных пленок.

Величина поляризации вакуумно-напыленных пленок оказалась меньше, чем для пленок той же толщины, получаемых методом ЛБ, что можно связать как с трехмерной разупорядоченностью вакуумно-напыленных пленок, так и с меньшей кристалличностью в сравнении с пленками ЛБ.

Скорость сегнетоэлектрического переключения в сегнетоэлектрических сополимерах может быть описана в терминах вращательной вязкости [13]. Поэтому интересно сравнить вращательную вязкость для пленок П(ВДФ/Тр.ФЭ), полученных вакуумным напылением и методом ЛБ. Согласно [13], эффективная вращательная вязкость может быть найдена из данных на рис. 2, используя соотношение:

$$\gamma^* = (AP_s^2/I_m)(U_m/d), \quad (1)$$

где  $I_m$  – значение тока смещения в максимуме, достигаемое при напряжении  $U_m$ ,  $P_s$  – остаточная поляризация,  $A$  – площадь перекрытия электродов,  $d$  – толщина пленки. Оценки по (1) дают значение вращательной вязкости для напыленных пленок  $\gamma^* \cong 1.5$  кПа·с. Это значение на 3 порядка меньше, чем в пленках ЛБ из аналогичного сополимера [13]. Следует отметить, что в [13] значения вязкости были измерены при условии, когда переключался практически весь объем пленки ЛБ (переключаемая поляризация близка к теоретической на очень низких частотах  $\sim 0.2$  Гц). В этом случае данные получены на частоте 80 Гц, когда переключаемая поляризация составляет  $\sim 25\%$  от максимально возможной. Можно предположить, что на частоте 80 Гц переключается лишь часть от всего объема –  $\sim 25\%$  наиболее “быстрых” поликристаллитов, для которых характерна пониженная вращательная вязкость, т.е. пониженное значение вязкости можно связать с поликристалличностью или микронеоднородностью напыленных пленок. Микронеоднородность пленок может



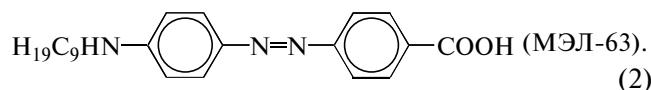
**Рис. 4.** Спектры оптического пропускания  $T$  для гетерогенных структур из чередующихся слоев сополимера П(ВДФ/Тр.ФЭ) и азокрасителя МЭЛ-63: 1, 2, 3 соответствуют разным числам чередующихся слоев, равным 2, 10 и 18 соответственно.

быть причиной сильной дисперсии времен переключения и вращательной вязкости. Аналогичное поведение характерно, например, для релаксоров [14] и, несомненно, заслуживает отдельного изучения как в вакуумно-напыленных, так и в пленках Ленгмюра–Блоджет П(ВДФ/Тр.ФЭ).

В специальных экспериментах по измерениям пирозлектрического сигнала при воздействии на пленку П(ВДФ/Тр.ФЭ) импульсами излучения, генерируемыми твердотельным неодимовым лазером ЛТИПЧ (длина волны  $\lambda = 1.06$  мкм, длительность на полувысоте равна 100 нкс), работающим в режиме свободной генерации, показано, что вакуумно-напыленные пленки обладают пирозэффектом. Пирозлектрические свойства оказались также близкими к свойствам пленок, полученным другими методами [1, 3]. Знак пироотклика менялся с изменением знака остаточной поляризации образца при сегнетоэлектрическом переключении.

В вакуумно-напыленных пленках полимера ПВДФ сегнетоэлектрические свойства не были выявлены.

Следует отметить достаточно высокое оптическое качество вакуумно-напыленных пленок сополимера. В отраженном свете пленки имели однородный цвет, который возникал в результате интерференции лучей, отраженных от границ пленки с воздухом и электродами. Хорошее оптическое качество привлекательно для получения фотонных гетероструктур. Поэтому методика вакуумного напыления была применена нами для получения гетероструктур из чередующихся слоев П(ВДФ/Тр.ФЭ) и азокрасителя со структурной формулой



Выбор азокрасителя обусловлен наличием в пленках из данного соединения эффекта фотоиндуцированной оптической анизотропии и, как следствие, особых функциональных свойств в фотонных гетероструктурах [12].

На рис. 4 представлены спектры оптического пропускания фотонных гетероструктур, состоящих из различного числа слоев сополимера П(ВДФ/Тр.ФЭ) и азокрасителя МЭЛ-63. Очень хорошо видно, как по мере увеличения числа пар слоев П(ВДФ/Тр.ФЭ) и МЭЛ-63 нарастает длинноволновая полоса с минимумом пропускания на длине волны  $\lambda_m = 623$  нм. Это и есть полоса, соответствующая фотонной стоп-зоне, где возникает запрет на распространение фотонов. Снижение пропускания в области фотонной стоп-зоны сопровождается соответствующим увеличением коэффициента отражения. Спектральное положение стоп-зоны может варьироваться изменением толщины отдельных слоев в гетероструктуре. В данном случае толщины отдельных слоев П(ВДФ/Тр.ФЭ) и азокрасителя МЭЛ-63 могут быть найдены из длины волны  $\lambda_m$  для спектрального положения центра стоп-зоны:

$$d_{1,2} = \lambda_m / 4n_{1,2}, \quad (3)$$

где подстрочные индексы “1” и “2” относятся соответственно к слоям П(ВДФ/Тр.ФЭ) и МЭЛ-63,  $n_{1,2}$  – средние значения индексов преломления ( $n_1 = 1.42$ ,  $n_2 = 1.60$  для П(ВДФ/Тр.ФЭ) и МЭЛ-63 соответственно [12]). Так, из рис. 4  $\lambda_m = 623 \pm 4$  нм, что соответствует средним толщинам 110 и 97 нм соответственно для отдельных слоев П(ВДФ/Тр.ФЭ) и МЭЛ-63. Спектральная ширина фотонной стоп-зоны определяется разностью показателей преломления  $n_2$  и  $n_1$ . Благодаря эффекту фотоиндуцированной оптической анизотропии значение показателя преломления  $n_2$  можно целенаправленно изменять и таким образом влиять на поляризующие свойства фотонной зоны и ее ширину. Отметим, что наблюдаемая форма спектра в области фотонной зоны “колоколообразная” вместо “прямоугольной” для максимального числа пар слоев [12]. Это свидетельствует о значительном отклонении толщин отдельных слоев от указанных выше средних значений. Наши оценки показывают, что среднеквадратичное отклонение толщин составляет около 15%. Этот разброс можно уменьшить, если в процессе напыления использовать дополнительный датчик контроля массы напыляемого вещества.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе показано, что метод вакуумного напыления может успешно применяться для получения тонких органических пленок из высокомолекулярных сегнетоэлектрических сополимеров. Полученные вакуумным напылением пленки обладают сегнетоэлектрическими свойствами, характерными для пленок данного сополимера П(ВДФ/Тр.ФЭ), приготовленными другими способами. Метод вакуумного напыления фторполимеров и органических красителей позволяет получать гетерогенные сверхструктуры со свойствами фотонных кристаллов в отличие от метода центрифугирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-08-00-362а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Furukawa T.* // Phase Transitions. 1989. V. 18. P. 143.
2. *Bune A., Ducharme S., Fridkin V. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67 (26). P. 3975.
3. *Bune A.V., Fridkin V.M., Ducharme S. et al.* // Nature. 1998. V. 391. P. 874.
4. *Гейвандов А.Р., Юдин С.Г., Фридкин В.М., Дюшарм С.* // ФТТ. 2005. Т. 47. Вып. 8. С. 1528.
5. *Tolstousov A., Gaynutdinov R., Tadros-Morgane R. et al.* // Ferroelectris. 2007. V. 354. P. 1.
6. *Гайнутдинов Р.В., Лысова О.А., Юдин С.Г. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 90. Вып. 1–2. С. 35.
7. *Bodhane S.P., Shirodkar V.S.* // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 64. P. 225.
8. *Bodhane S.P., Shirodkar V.S.* // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 74. P. 1374.
9. *Войтенков А.И., Коваленко О.Е.* // ЖТФ. 1998. Т. 68. № 12. С. 101.
10. *Jaewu Choi E., Morikawa E., Ducharme Stephen, Dowben P.A.* // Mater. Lett. 2005. P. 3599.
11. *Драгинда Ю.А., Палто С.П., Юдин С.Г.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2009. Вып. 4 (30). С. 84.
12. *Палто С.П., Драгинда Ю.А.* // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 6. С. 1137.
13. *Lazarev V.V., Blinov L.M., Palto S.P., Yudin S.G.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 134122.
14. *Гладкий В.В., Кириков В.А., Нехлюдов С.В. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2000. Т. 71. С. 38.