

05;06;07;08;11;12

Изготовление пьезо- и пирочувствительных пленок поливинилиденфторида вакуумным испарением в электрическом поле

© А.И. Вайтенков, О.Е. Коваленко

Институт прикладной оптики АН Белоруссии,
212793 Могилев, Белоруссия

(Поступило в Редакцию 6 августа 1997 г.)

Вакуумным электронно-лучевым испарением в постоянном электрическом поле изготовлены пленки поливинилиденфторида с тетрафторэтиленом толщиной несколько микрометров. Показано, что полимер, осажденный на отрицательном электроде, обладает структурой, аналогичной структуре одноосно растянутых и поляризованных пленок, и характеризуется высоким (до 85%) содержанием пьезоактивной β -фазы. Коэффициент электромеханической связи k_{33} и пирочувствительность полученных образцов существенно выше по сравнению со слоями, нанесенными в тех же условиях в отсутствие поля.

Интерес к изучению пленок поливинилиденфторида (ПВДФ) и его сополимеров с трифторэтиленом или тетрафторэтиленом (ТФЭ) поддерживается благодаря их высоким пьезо- и пирозлектрическим характеристикам [1,2]. Свободные пленки ПВДФ становятся пьезочувствительными после одноосного растяжения и поляризации в коронном разряде [1]. Иногда поляризуют вытянутые из раствора пленки на проводящих подложках, но получают, как правило, образцы с худшими и нестабильными параметрами [3]. В работах [4–6] показана возможность изготовления тонких пьезо- и пирочувствительных слоев ПВДФ путем лазерного или термического испарения полимера в вакууме с последующей их поляризацией. Перспективные результаты достигнуты также при термическом нанесении пленок в присутствии электрического поля [7]. Однако из-за низкой скорости осаждения здесь получались лишь очень тонкие слои активного полимера, мало пригодные для изучения его структуры и физических свойств.

В представленной работе демонстрируется возможность формирования относительно толстых пьезоактивных пленок ПВДФ/ТФЭ методом вакуумного электронно-лучевого испарения в электрическом поле. Исходным материалом служил сополимер винилиденфторида с 5% тетрафторэтилена марки Ф2-МЭ. Приготовленная горячим прессованием полоска полимера толщиной 0.5 mm с помощью вольфрамовой сетки укреплялась на подвижной охлаждаемой водой медной пластине. Испарялась она сканируемым с частотой 1 Hz электронным пучком с плотностью тока около 5 mA/cm² при парциальном давлении продуктов разложения полимера 5–7 · 10⁻² Pa. При более низких токах пучка доля конденсирующейся на подложке фракции была незначительной, а при более жестких условиях осаждаемый продукт имел явные признаки деструкции. Пленки наносились на кремниевые и стеклянные подложки при температуре 300 K со скоростью 4–10 nm/s, которая на порядок больше, чем в работе [7]. Достигнуто это благодаря сочетанию им-

пульсного поверхностного нагрева мишени с частичной ионизацией продуктов испарения. Положительная роль последней в повышении скорости осаждения полимерных пленок отмечена в [8,9]. В зоне конденсации полимера создавалось продольное или поперечное потоку пара постоянное электрическое поле (рис. 1). Расстояние между электродами равно 25 mm, величина подводимого напряжения ± 7 kV относительно земли. Протекающий в процессе испарения межэлектродный ток составлял несколько mA/cm².

Кристаллическая структура пленок исследовалась методами ИК спектроскопии на приборе UR-20. Спектры пропускания изготовленных в разных условиях слоев ПВДФ/ТФЭ толщиной от 2 до 3.5 μ m приведены на рис. 2. При любой конфигурации электродов на аноде осаждались пленки с признаками сильной деструкции и с размытыми, типичными для расплавленного ПВДФ [10] полосами поглощения. Совпадение полос в спектрах образцов, осажденных вне поля, на катоде и вытянутых из раствора в диметилацетамиде, а также их соответствие литературным данным [10,11] служат подтверждением идентичности химического состава пленок и исходного материала. Лишь по слабым полосам при 1600–1620 cm⁻¹ можно судить о наличии сопряженных C–C-связей в испаренном в вакууме полимере. Его показатель преломления n_s при s-поляризации света ($\lambda = 633$ nm), одновременно с толщиной слоев измерявшийся на волноводном рефрактометре, равен 1.425–1.430 и также хорошо согласуется с данными [12]. Значение показателя преломления пленок, осажденных на аноде, было не менее 1.50.

Спектры на рис. 2 указывают на присутствие в пленках α - и β -фаз полимера в различных, зависящих от условий нанесения пропорциях. Характерными для α -фазы являются полосы поглощения 535, 612, 765 и 805 cm⁻¹, а для пьезо- и пирозактивной β -фазы — полосы 510, 840 и 1273 cm⁻¹ [10,11]. Содержание β -фазы в пленках, нанесенных без поля, рассчитанное из сравнения интен-

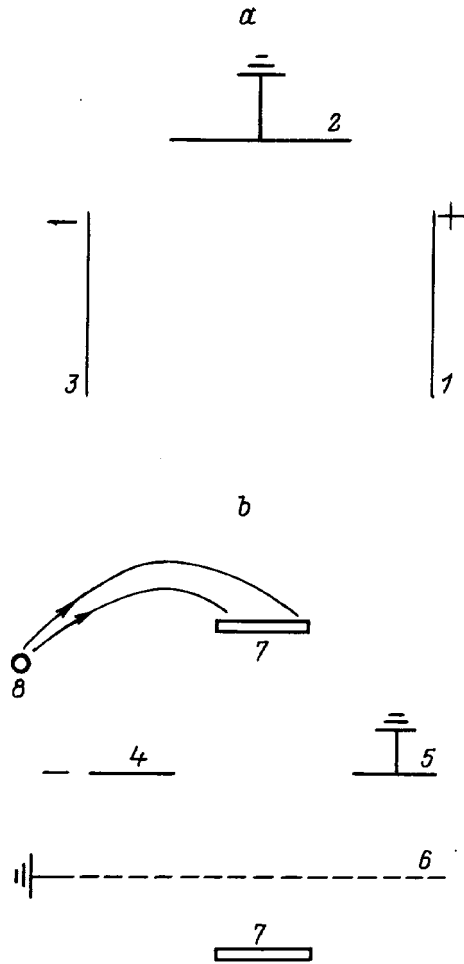


Рис. 1. Схема расположения электродов при нанесении пленок: 1–6 — электроды, 7 — мишень, 8 — электронная пушка.

сивностей полос поглощения 510 и 535 см^{-1} [13], не превышало 25%. В образцах, осажденных на катоде в продольном или поперечном полях, ее доля составляла от 70 до 85%. Результат дополнительно улучшался при подаче на сетку *б* примерно такого же по величине положительного по отношению мишени потенциала. Видимо, в данном случае сетка эффективнее экранирует растущую пленку от бомбардировки рассеянными электронами, а также понижает энергию осаждающихся на подложке ионов типа CF_3^+ , C_3F_5^+ и др., присутствующих в продуктах деструкции ПВДФ [8]. Слабо выраженная полоса поглощения 668 см^{-1} в спектрах 1 и 2 свидетельствует о меньшем, чем при использовании поперечного поля, количестве структурных дефектов ПВДФ/ТФЭ типа "голова к голове" и "хвост к хвосту". Однако, учитывая большую интенсивность полосы 840 см^{-1} по сравнению с полосой 1273 см^{-1} и опираясь на данные [11,13], можно сделать вывод об относительно невысокой доле длинных транспоследовательностей с $m \geq 4$ в кристаллической фазе полимера.

При перпендикулярном падении света спектры полученных нами пленок недихроичны. При наклонном положении пленки в *p*-поляризованном свете интенсивность полос 510 , 840 , 1273 , 3020 и 2980 см^{-1} , относящихся к различным типам колебаний CF_2 и CH_2 связей, существенно возрастает по отношению к слабо дихроичной полосе 880 см^{-1} . Одновременно уменьшается интенсивность полосы 1080 см^{-1} (антисимметричные С–С-колебания). Анизотропия показателя преломления $\Delta n = n_s - n_p$ пленок, осажденных в поле, составляла 0.015 – 0.020 , тогда как без приложения поля она была на порядок меньше. Предельное значение Δn одноосно ориентированных и поляризованных обычными способами пленок ПВДФ/ТФЭ достигает 0.04 [14].

Приведенные выше результаты указывают на то, что молекулярные цепи напыленного в поле полимера хаотично лежат в плоскости подложки, а CF_2 и CH_2 диполи преимущественно ориентированы перпендикулярно подложке. Наблюдается это и при продольной, и при поперечной конфигурациях электродов. Такие же конформационные особенности имеют одноосновытянутые и поляризованные пленки ПВДФ [1,11,13]. Таким образом, при электронно-лучевом осаждении пленок ПВДФ/ТФЭ в электрическом поле процессы ориента-

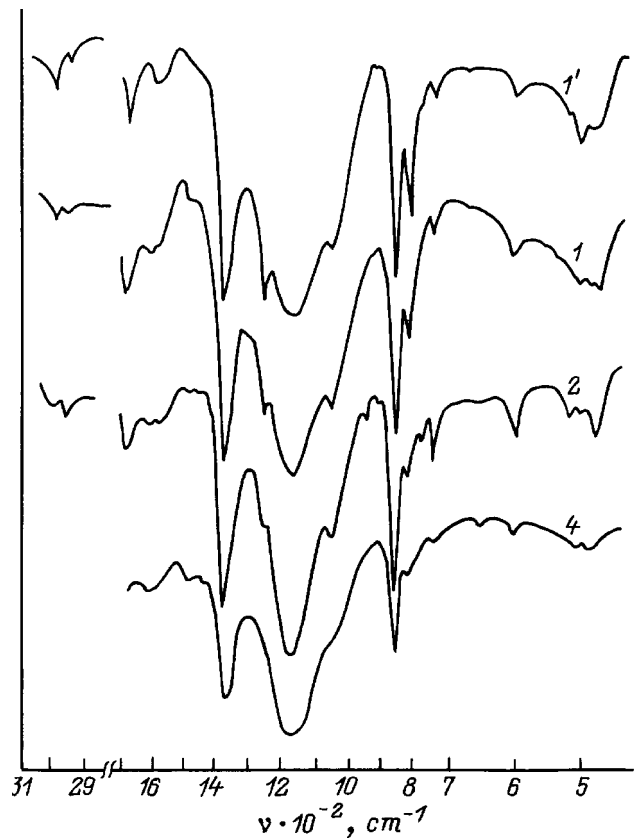


Рис. 2. Спектры пропускания напыленных пленок ПВДФ/ТФЭ. Номера кривых совпадают с обозначением электродов, на которые крепились Si подложки. Спектр 1' записан в *p*-поляризованном свете при угле падения 45° .

ции и поляризации полимера совмещаются. Тем самым создаются предпосылки для проявления в нем пьезо- и пирозлектрических свойств.

Коэффициент электромеханической связи k_{33} пленок измерялся по методу пьезотрансформатора [1], представлявшего собой расположенный на стеклянной подложке сэндвич из двух напыленных слоев полимера примерно одинаковой толщины, разделенных тонким алюминиевым электродом диаметром 12 мм. Такие же электроды располагались и на двух других поверхностях структуры. Измерения проводились на частоте 1 кГц через несколько дней после нанесения пленок, когда их характеристики в основном уже стабилизировались. Диэлектрическая проницаемость пленок на этой же частоте найдена равной 9.8. Значение k_{33} для пленок, напыленных без поля, не превышало 0.025, а для пленок, осажденных в продольном поле, колебалось в диапазоне от 0.11 до 0.14, т.е. приближалось к его значению для промышленных поляризованных образцов ПВДФ/ТФЭ [1,2].

Пироотклик пленок измерялся фотодинамическим методом. Образец с нанесенными на противоположные стороны алюминиевыми пленками толщиной $0.05 \mu\text{m}$ облучался прямоугольными лазерными импульсами с $\lambda = 633 \text{ nm}$ длительностью 40 мс. Глубина модуляции температуры оценивалась примерно в 2 К. Переменная составляющая пиросигнала была пропорциональна мощности пучка и измерялась с помощью фазочувствительного селективного вольтметра с входным сопротивлением $1 \text{ G}\Omega$. Отклик напыленных без поля пленок толщиной $1\text{--}3 \mu\text{m}$ не превышал в данных условиях 0.2 mV и был обусловлен, вероятно, наличием у них электретных свойств. Сигнал от пленок, приготовленных в продольном и поперечном полях, был существенно выше и составлял $4\text{--}8 \text{ mV}$. По этим данным имеем возможность приблизительно оценить значение пирозлектрического коэффициента. Оно равно $0.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2 \cdot \text{K}$, что на порядок ниже по сравнению со стандартными образцами ПВДФ [1].

Таким образом, физические характеристики полученных полимерных слоев сравнимы по величине с характеристиками пленок из этого материала, изготавливаемых обычными методами. Данный способ хорошо совместим с технологией микроэлектроники. Поэтому кроме традиционных областей применения наносимые непосредственно на подложку пьезо- и пирочувствительные полимерные структуры могут представить интерес для использования в качестве активных элементов интегральной оптики и быстродействующих матричных ИК детекторов.

Авторы выражают благодарность Э.П. Калущкой за измерение ИК спектров пленок.

Список литературы

- [1] Луццейкин Г.А. Полимерные пьезоэлектрики. М.: Химия, 1990. 176 с.
- [2] Gerchard-Multhaupt R. // *Ferroelectrics*. 1987. Vol. 75. N 2. P. 385–396.
- [3] Furukawa T., Wen J.X., Suzuki K. et al. // *J. Appl. Phys.* 1994. Vol. 56. N 3. P. 829–834.
- [4] Stephens A.W., Levine A.W., Fech J. et al. // *Thin Solid Films*. 1974. Vol. 24. P. 361–379.
- [5] Maki K., Terashima H., Kikuma K. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1990. Vol. 29. N 6. P. 991–994.
- [6] Takeno A., Okui N., Kitoh T. et al. // *Thin Solid Films*. 1991. Vol. 202. P. 205–211.
- [7] Yoshida Y., Horiuchi T., Matsushige K. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1993. Vol. 32. Pt 1. N 3A. P. 1248–1252.
- [8] Гриценко К.П. // *Укр. хим. журн.* 1991. Т. 57. № 7. С. 782–784.
- [9] Красовский А.М., Толстопятов Е.М. Получение тонких пленок распылением полимеров в вакууме. Минск: Наука и техника, 1989. 181 с.
- [10] Kobayashi M., Tashiro K., Tadokoro H. // *Macromolecules*. 1975. Vol. 8. N 2. P. 158–170.
- [11] Tashiro K., Kobayashi M., Tadokoro H. // *Macromolecules*. 1981. Vol. 14. N 6. P. 1757–1764.
- [12] Yamada T., Kurokawa T. // *Appl. Phys. Lett.* 1982. Vol. 40. N 5. P. 364–366.
- [13] Кочервинский В.В., Глухов В.А., Соколов В.Г. и др. // *Высокомолекуляр. соед. А*. 1989. Т. 31. № 12. С. 2590–2595.
- [14] Кочервинский В.В., Ромадин В.Ф., Глухов В.А. и др. // *Высокомолекуляр. соед. А*. 1989. Т. 31. № 7. С. 1382–1388.