

Особенности структуры сегнетоэлектрических пленок PVDF, полученных методом 3D-печати

Н.В. Востров¹, А.В. Солнышкин¹, И.М. Морсаков¹, А.Н. Белов²

¹Тверской государственный университет, 170000 Тверь, Россия
e-mail: vostrov.n@yandex.ru

²Национальный исследовательский университет «МИЭТ», 124498 Зеленоград, Москва, Россия

Электроактивные полимеры достаточно интенсивно изучаются в течение последних десятилетий. Полимеры с сегнетоэлектрическими свойствами такие, как поливинилиденфторид (PVDF) и сополимеры на его основе представляют большой интерес ввиду возможности сочетать их технологические свойства с высокими электрофизическими характеристиками. Интерес к PVDF, возникший в шестидесятых годах XX века с момента обнаружения его пьезоэлектрических свойств, и на данный момент остается достаточно высоким. В настоящее время для формирования тонких пленок PVDF и сополимеров на его основе используются различные методы, такие как напыление вакуумными методами, метод Шепера, литье на подложку из раствора или расплава и т.п. Каждый из них имеет свои ограничения и недостатки, к примеру, низкая технологичность, низкая воспроизводимость свойств или малая площадь получаемых плёнок. Данные проблемы в изготовлении может решить использование аддитивных технологий (3D-печати) по методу послойного наплавления нити, что позволит использовать PVDF и его сополимеры не только в микроэлектронике в качестве пиро- и пьезоэлектрических сенсоров, а также создавать динамические элементы памяти, органические солнечные элементы и применяться в робототехнике.

Целью настоящей работы являлось получение пленочных структур с использованием полимерной нити PVDF методом 3D-печати и исследование особенностей морфологии образцов с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Морфологический анализ образцов PVDF выполнен вдоль свободной поверхности исследуемых пленки и вдоль поверхности их сколов, который проводился в жидком азоте. С помощью метода СЭМ в пленочных образцах PVDF обнаруживается существование двух фаз – полярной β -фазы и неполярной α -фазы. Кристаллическая фаза наблюдается в виде ламелярных кристаллов, хаотично ориентированных в матрице α -фазы. При этом доля кристалличности относительно невелика и достигает ~20%. Необходимо отметить, что формирование пленок на основе PVDF традиционными методами, в частности, методом кристаллизации из раствора или расплава, не приводит к образованию сегнетоэлектрической β -фазы, для этого необходима ориентационная вытяжка.

Вышеприведенные результаты относились к пленочным структурам PVDF, исследуемым непосредственно после 3D-печати. Как правило, для придания сегнетоэлектрическим полимерам макроскопических пиро- и пьезоэлектрических свойств помимо ориентационной вытяжки используется воздействие сильных поляризующих полей, превышающих коэрцитивное. Поскольку коэрцитивное поле для β -фазы PVDF превышает 1 МВ/см, во многих случаях используют метод поляризации полимерных пленок полем коронного разряда. Пленки PVDF, полученные с использованием аддитивных технологий, были поляризованы с использованием указанного выше метода, выполненного в определенном температурном режиме для получения устойчивого униполярного состояния. На основе топографических изображений, полученных методом сканирующей зондовой микроскопии, установлено значительное увеличение кристаллической фракции в пленках PVDF вследствие воздействия значительных электрических полей, создаваемых коронным разрядом. Степень кристалличности поляризованных пленочных образцов полимера достигала ~60%, что свидетельствует об эффективности метода 3D-печати наряду с поляризацией в поле коронного разряда для создания пленочных структур с высокой униполярностью на основе сегнетоэлектрических полимеров.