

静电自组装铁电复合超薄膜及特性研究

叶芸¹, 蒋亚东²

(1. 福州大学 物理与信息工程学院, 福州 350002; 2. 成都电子科技大学 光电信息学院, 成都 610054)

摘要: 将极化处理后充负电荷的聚偏氟乙烯(PVDF)有机铁电聚合物薄膜经溶解,与BaTiO₃无机纳米粉体形成良好分散的PVDF-BT荷电阴离子溶液和聚二丙烯基二甲基氯化铵(PDDA)聚阳离子溶液,通过静电作用在石英基片上交替自组装PDDA/PVDF-BT铁电复合超薄膜。采用石英晶体微天平(QCM)、扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射分析(XRD)对该铁电复合超薄膜进行了表征。研究结果表明:自组装12层PDDA/PVDF-BT铁电复合超薄膜厚度为82nm,且静电自组装过程均匀,复合超薄膜表面平整、致密,无机纳米颗粒规整并均匀地覆盖在石英基底表面。通过在PDDA/PVDF复合超薄膜间引入BaTiO₃无机纳米铁电粉体,可实现对超薄膜内部结构以及膜厚度的控制,极化强度可提高到约3μC/cm²。

关键词: 静电自组装; 复合超薄膜; 铁电聚合物; 纳米粉体

中图分类号: TQ342

文献标识码: A

Preparation and Characterization of Ferroelectric Composite Ultrathin Film by Electrostatic Self-assembly

YE Yun¹, JIANG Ya-Dong²

(1. College of Physics and Telecommunication Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China; 2. School of Optoelectronic Information, University of Electric Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: The ferroelectric ultrathin multilayer of PDDA/PVDF-BT were fabricated on the pretreated quartz substrates between cationic electrolyte of poly (diallyldimethyl ammonium chloride) (PDDA) and anion reagent by electrostatic self-assembly method. Negatively charged poly (vinylidene fluoride) (PVDF) dispersed with inorganic BaTiO₃ nano-granules in organic solvent was using as anion reagent. The thickness of the 12-layer ferroelectric composite ultrathin films characterized by quartz crystal microbalance (QCM) is about 82nm, and there exists a nearly linear relationship between the thickness and layer number of ultrathin films. The results of SEM and XRD show that the composite ultrathin films are deposited on the quartz surface smoothly and densely with uniform distribution of BaTiO₃ nano-granules, and excellent crystalline performance. The hysteresis loop of ferroelectric composite ultrathin films shows that the electric polarization of the composite ultrathin films is increased to 3μC/cm².

Key words: electrostatic self-assembly; composite ultrathin films; ferroelectric polymer; nano-granules

利用有机聚合物材料优良的成膜性和无机陶瓷材料良好的电性能进行复合是获得薄膜智能材料的一条新途径,特别是有机铁电聚合物与铁电陶瓷微粉组成的复合材料不仅具有良好的铁电性,而且柔性好、易于制成任意形状及大面积均匀薄膜,因而受到重视^[1-3]。随着微电子、光电子和传感技术等的发展,对铁电材料提出了小型、轻量、可集成等要求,铁电薄

膜与超薄膜具有更短的响应时间和更高的灵敏度,因此,铁电及复合薄膜与超薄膜的制备成为了高新技术研究的前沿和热点之一^[4]。

目前制备铁电薄膜及超薄膜的方法有LB技术、自组装技术、分子束外延生长技术、旋涂技术等^[5-8]。层状自组装技术是通过分子间的相互作用,如静电作用、氢键或配位作用等在固/液界面上形成热力学稳

定的分子超薄膜的过程. 在纳米自组装多层膜的制备过程中, 多层膜的结构、厚度、表面特性可以在分子水平上控制. 将层状自组装方法应用于无机纳米微粒材料, 一方面可以研究和利用纳米微粒的特殊性质, 另一方面利用薄膜组装技术还可以将无机微粒同其他材料相结合, 实现任何一种单一材料所不具备的特殊性质, 从而设计出具有新功能的超薄膜材料. 其中基于静电相互作用的纳米微粒层状自组装方法是目前最为普遍的^[9-11]. 文献[12-15]报道了通过静电作用的自组装方法将不同种类的无机纳米微粒和纳米簇, 如 MnO_2 、 Cu 、 Fe_3O_4 、 TiO_2/PbS 、 CdS 、 ZnO 等复合纳米微粒组装到已修饰过的基片表面上, 可以形成具有不同功能的超薄膜体系.

本工作将 BaTiO_3 铁电陶瓷纳米颗粒分散在极化处理后的聚偏氟乙烯 (Poly (vinylidene fluoride) PVDF) 荷负电阴离子溶液中, 采用具有相反电荷的有机聚合物溶液, 通过静电自组装技术将其转移到石英固体基片上, 制备 PDDA/PVDF-BT 无机-有机复合超薄膜.

1 实验

实验聚阳离子溶液聚二丙烯基二甲基氯化铵 (poly (dimethyldiallyl ammonium chloride), PDDA; Aldrich), 极化处理后的聚偏氟乙烯薄膜 (PVDF, $M_w = 530,000$; Aldrich) 经压电测试显示“-”号, 表明铁电聚合物存储了负电荷. 将极化后的 PVDF 薄膜溶解在 N,N-二甲基甲酰胺中, 加入经硅烷偶联剂处理后的纳米铁电 BaTiO_3 粉体, 按照一定的重量比例配制成 PVDF 荷电阴离子溶液. 静电自组装实验中的 PDDA 聚阳离子溶液及 PVDF 荷电阴离子溶液浓度均为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$. 将硅基底或石英基底先分别在丙酮、乙醇和超纯水中用超声波清洗 10min, 除去表面的油脂及其他杂质, 再放到 90 °C 的 piranha 溶液 ($V(\text{H}_2\text{SO}_4) : V(\text{H}_2\text{O}_2) = 7:3$ 处理 15min, 然后依次用超纯水淋洗干净, 氮气吹干, 这样得到含有大量—OH 基而荷负电的基片. 在此基础上交替浸入 PDDA 聚阳离子溶液和 PVDF 荷电阴离子聚合物中各 20min, 取出清洗吹干后得到铁电复合超薄膜.

整个静电自组装复合超薄膜的过程都是用 KSV-5000 自组装拉膜机 (Finland) 完成, 静电自组装的过程采用石英晶体微天平 (Quartz Crystal Microbalance, QCM) 表征. 静电自组装 PDDA/PVDF-BT 复合超薄膜的基本过程如图 1 所示.

PDDA/PVDF-BT 复合超薄膜的表面形貌采用 HITACHIS-3000N 型扫描电子显微镜进行观察, 用

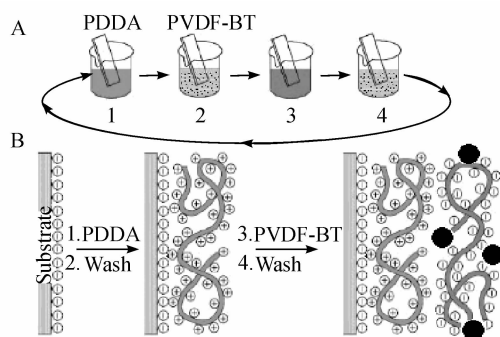


图1 静电自组装 PDDA/PVDF-BT 复合超薄膜示意图

Fig. 1 Scheme of PDDA/PVDF-BT composite ultrathin film fabricated by static-electro self-assembly

Philips Analytical 型 X 射线衍射仪进行晶相结构分析. 剩余极化强度 P_r 的测试使用 Radiant 公司的 LC 铁电测试系统.

2 结果与讨论

2.1 PDDA/PVDF-BT 铁电复合超薄膜 QCM 表征及分析

石英晶体微天平 (Quartz Crystal Microbalance, QCM) 的理论基础是利用石英谐振器表面的质量变化与频率变化成负相关关系, 检测下限可达 ng 级别. 所以实验选择 QCM 作为成膜的基底, 通过对其频率测量监控自组装铁电复合超薄膜的均匀性.

当质量为 Δm 的薄层外来物均匀沉积于石英晶片表面时, 晶体频率发生改变, 由下式的 Sauerbrey 方程^[16]代入各参数可得复合超薄膜的厚度计算式(1):

$$\Delta d = \frac{-3.455 \cdot \Delta f}{\bar{\rho} \cdot A} \quad (1)$$

式中, Δf 表示每次自组装沉积后 QCM 的频率变化; A 为超薄膜的自组装面积; $\bar{\rho}$ 为 PVDF-BT 的复合密度.

图 2 是静电自组装 PDDA/PVDF-BT 复合超薄膜的过程中, QCM 的频率与超薄膜的自组装层数的关系. 由图可见, 随着自组装层数的增加, QCM 的频率出现规律性的下降或增加, 即自组装过程中每次吸附 PDDA 以及 PVDF-BT 的质量几乎相等, 通过式(1)计算获得每次组装的 PVDF-BT 超薄膜厚度基本相同, 表明复合超薄膜的厚度呈线性的增加. 根据式(1), 当 $m(\text{PVDF}) : m(\text{BT}) = 1:1$, 静电自组装 12 层 PDDA/PVDF-BT 复合超薄膜的厚度约为 82nm; 并且 QCM 的频率变化较为均匀, 说明 BaTiO_3 纳米无机粉体在 PVDF 溶液中分散均匀. 当 $m(\text{PVDF}) : m(\text{BT}) = 3:1$, 则自组装 12 层复合超薄膜的厚度约为 67nm; 由于 BaTiO_3 纳米无机粉体含量较少, 在 PVDF 溶液中的分散不够均匀, 在纳米

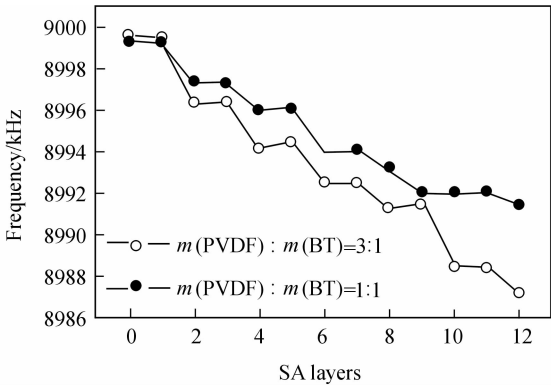


图 2 PDPA/PVDF-BT 复合超薄膜的 QCM 频率与自组装层数的关系

Fig. 2 Variation of QCM frequency with self-assembly layers of PDPA/PVDF-BT composite ultrathin films

微粒层状静电自组装或冲洗过程中,极少的复合 BaTiO₃ 量的变化都引起 QCM 频率变化不均匀. 同时还可以看出,当吸附有 PVDF-BT 荷负电的膜层浸入 PDPA 阳离子溶液后,频率会有一个增加过程. 其原因在于自组装过程中,QCM 上少量的 PVDF 进入聚阳离子溶液中,与 PDPA 阳离子存在微弱的络合作用,导致频率变化发生反转. Disawal 等在不同的聚合物/聚离子自组装体系中也观察到这种频率反转现象^[17].

2.2 PDPA/PVDF-BT 铁电复合超薄膜 SEM 表征及分析

为进一步研究静电自组装 12 层 PVDF-BT/PDPA m(PVDF):m(BT)=1:1 复合超薄膜的均匀性,观察了复合超薄膜的 SEM 形貌,如图 3 所示. 可以看出,在该含量比例下,静电自组装的无机-有机复合超薄膜表面平整,无机 BaTiO₃ 纳米粉体分布均匀.

2.3 PDPA/PVDF-BT 铁电复合超薄膜 XRD 表征及分析

图 4 为 PDPA/PVDF-BT 复合超薄膜的 XRD 图谱,可以看出,BaTiO₃ 纳米无机粉体在静电自组装过程中没有发生化学反应,结晶性良好,而图中较强的

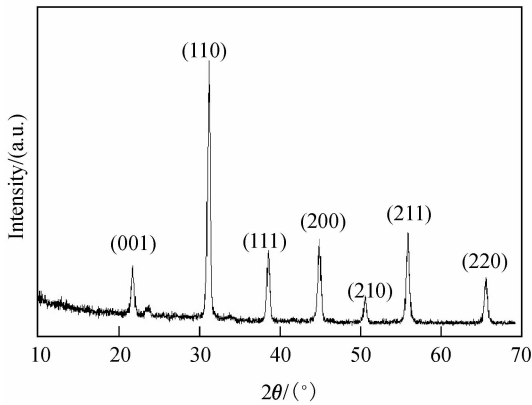


图 4 PDPA/PVDF-BT 复合超薄膜的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD pattern of PDPA/PVDF-BT composite ultrathin film

基底峰说明复合超薄膜中有机的 PVDF 与 PDPA 主要以非晶的形态存在.

根据 Scherrer 方程^[18]可以求出复合超薄膜中 BaTiO₃ 纳米无机粉体的晶粒尺寸 L,如式(2):

L = (Kλ) / (βcosθ) (2)

其中,K 是常数(0.89);λ 为波长(0.154056nm);β 为衍射峰的半高宽;θ 为衍射峰所对应的 2θ 角的半角值. 经计算得 PDPA/PVDF-BT 复合超薄膜中 BaTiO₃ 纳米无机粉体的粒径为 15nm.

2.4 PDPA/PVDF-BT 复合超薄膜铁电特性

BaTiO₃ 无机纳米粉体与 PVDF 有机聚合物复合可以提高薄膜的铁电性能. 图 5 是 PDPA/PVDF-BT 复合超薄膜在不同的偏置电压下的电滞回线图,可以看出,复合超薄膜的电滞回线平滑、形状规则,其极化强度值 P 可达约 3μC/cm²,矫顽电场 E_c 为 10MV/m. PVDF 超薄膜的极化强度约为 0.4μC/cm²,远小于 PDPA/PVDF-BT 复合超薄膜的极化强度值. 纳米粉体尺寸小,样品表面出现较大的表面张力,这种表

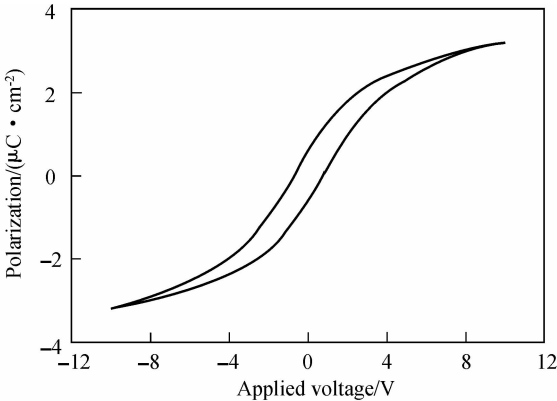


图 5 PDPA/PVDF-BT 铁电复合超薄膜的电滞回线

Fig. 5 Hysteresis loop of PDPA/PVDF-BT composite ultrathin film

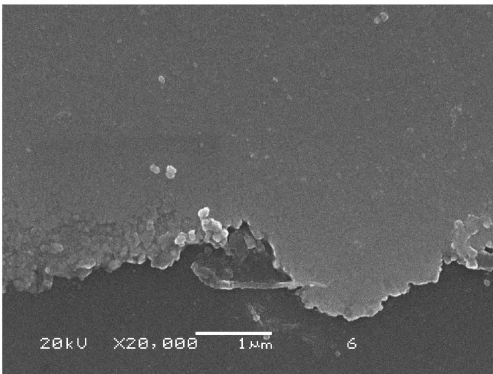


图 3 PDPA/PVDF-BT 复合超薄膜的 SEM 形貌图
Fig. 3 SEM image of PDPA/PVDF-BT composite ultrathin film

面抑制了自发极化. Zhong 等^[19]认为,随晶粒尺寸的减小,立方结构变为四方结构的相变温度向低温移动,而四方结构变为正交结构和正交结构变为三方结构的温度向高温移动. 随着晶粒尺寸的进一步减小,四方相和正交相这两个铁电结构变得不稳定,而没有铁电性的三方相变得稳定. 另外,由于纳米粉体各向异性较强,极化反转所要求的离子位移较大,导致了矫顽电场增强.

3 结论

将极化处理后充负电荷的 PVDF 有机铁电聚合物薄膜经溶解,与 BaTiO₃ 无机纳米粉体形成 PVDF-BT 荷电阴离子溶液和 PDDA 聚阳离子溶液,通过静电作用在基片上交替自组装 PDDA/PVDF-BT 铁电复合超薄膜. 石英晶体微天平的频率变化表明自组装一层 PVDF-BT ($m(\text{PVDF}):m(\text{BT})=1:1$) 超薄膜的平均厚度约为 14nm,12 层 PDDA/PVDF-BT 铁电复合超薄膜的厚度为 82nm,且静电自组装过程均匀. PDDA/PVDF-BT 铁电复合超薄膜表面平整、致密,无机纳米颗粒的结晶性好,粒径为 15nm,有机聚合物呈非晶结构,具有规则的电滞回线. BaTiO₃ 无机纳米粉体提高了铁电复合超薄膜的铁电特性,其极化强度值 P_r 可达 $3\mu\text{C}/\text{cm}^2$,矫顽电场 E_c 为 10MV/m.

参考文献:

[1] Liu Z, Yuan R, Chai Y, *et al.* *Sens. Actuators B Chem.*, 2008, **134**(2): 625-631.

[2] Senthilkumar R, Sridevi K, Venkatesan J, *et al.* *Ferroelectrics*, 2005, **325**(1): 121-130.

[3] Jayadevan K P, Tseng T Y. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2002, **13**(8): 439-459.

[4] Tsutsumi N, Otsuji M. *J. Appl. Phys.*, 2007, **102**(10): 104101-1-4.

[5] Lazarev V V, Blinov L M, Palto S P, *et al.* *Thin Solid Films*, 2008, **516**(24): 8905-8908.

[6] Alexe M, Hesse D. *J. Mater. Sci.*, 2006, **41**(1): 1-11.

[7] 李金隆, 李言荣, 张鹰, 等(Li Jin-Long, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19**(5): 1207-1211.

[8] Park G T, Choi J J, Park C S, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(12): 2322-2324.

[9] Jiang S, Chen X D, Zhang L, *et al.* *Thin Solid Films*, 2003, **425**(1/2): 117-120.

[10] Fujita S, Shiratori S. *Nanotechnology*, 2005, **16**(9): 1821-1827.

[11] Serzawa T, Ohmori T, Akashi M. *Polymer Journal*, 2003, **35**(10): 810-814.

[12] Zhang X, Wang Y, Chen X, *et al.* *Mater. Lett.*, 2008, **62**(10/11): 1613-1616.

[13] Mugnier E, Pasquet I, Barnabe A, *et al.* *Thin Solid Films*, 2005, **493**(1/2): 49-53.

[14] Singh R S, Rangari V K, Sanagapalli S, *et al.* *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells*, 2004, **82**(1/2): 315-330.

[15] Wang J, Qi Y, Zhi Z, *et al.* *Smart Mater. Struct.*, 2007, **16**(6): 2673-2679.

[16] Sauerbrey G Z. *Physics*, 1959, **155**(2): 206-222.

[17] Disawal S, Qiu J H, Elmore B B, *et al.* *Colloids and Surfaces B*, 2003, **32**(2): 145-156.

[18] Calvin S, Luo S X, Caragianis B C, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**(23): 233102-1-3.

[19] Zhong W L, Wang Y G, Zhang P L, *et al.* *Phys. Rev. B*, 1994, **50**(2): 698-703.