

静电自组装铁电超薄膜及其性能研究^{*}

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 利用静电自组装方法在石英玻璃表面交替沉积聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)和聚偏氟乙烯(PVDF)超薄膜,制得 PDDA/PVDF 铁电复合超薄膜.通过石英晶体微天平实时监测超薄膜的沉积,研究了超薄膜的表面形貌、结构及电性能.结果表明,自组装每层 PVDF 超薄膜的厚度为 7.5 nm. PDDA/PVDF 铁电复合超薄膜的表面平整、均匀,其中 Cl^- 的光电子能谱与极化处理后充负电荷的 PVDF 铁电聚合物一致,但 F^{1s} 由于溶解再组装过程而降低了 0.3 eV. 静电自组装材料纳米级的薄膜厚度和聚合物的络合作用导致了铁电复合超薄膜的非晶结构和高的表面电阻率.

关键词 静电自组装,铁电聚合物,超薄膜

21 世纪新材料的价值观已经从传统的重、厚、长、大的概念朝着轻、薄、短、小的概念转化.尤其是近年来,超薄膜、超细微粒、超分子等新概念相继出现,世界各国材料科学的科学家们齐心协力地致力于具有纳米级物质状态的研究^[1,2].

聚偏氟乙烯(PVDF)的铁电性于 70 年代初被发现并确认^[3],直到 1983 年 Kimura 等^[4]指出厚度在 0.5 ~ 2.5 μm 的 PVDF 薄膜也具有铁电性,人们才开始对 PVDF 超薄膜材料的制备和特性进行了大量的研究.目前, PVDF 超薄膜一般采用 LB 膜或旋涂膜技术制得.对 PVDF LB 超薄膜的铁电性作出最早研究的是 Bune 与 Blinov 等^[5,6],1998 年他们通过电容率研究了聚合物 PVDF 及其共聚物 LB 膜的铁电性^[7],接着又研究了其压电性、热释电性等^[8].研究结果表明 LB 膜中的铁电相变中并不存在一个明显的最小厚度,对于这样的二维体系铁电性的计算不能用于三维体系的平均场理论来计算^[9,10]. Aktsipetrov 等首次研究了 PVDF 的 LB 超薄膜的二维铁电性质和铁电-顺电相变^[11]. Kobayashi 小组研究利用 AFM 研究了旋涂法制备的 P(VDF-TrFE)铁电共聚物超薄膜的结构及其电性能^[12].

Decher 等^[13]在 90 年代初利用相反电荷的聚阴离子和聚阳离子逐层吸附,自组装形成多层复合膜,静电交替沉积超薄膜制备工艺简单,不受基

底形状与面积的限制,热稳定性和长期稳定性好,薄膜的组成和厚度可控,可人为设计来组装多元杂化结构等^[14].本文利用极化处理后 PVDF 荷负电,采用静电自组装方法制备 PVDF 铁电超薄膜,并研究了铁电超薄膜的自组装过程及电性能.

1 实验部分

1.1 PDDA/PVDF 铁电复合超薄膜的制备

极化处理后的聚偏氟乙烯薄膜(PVDF, $M_w = 5.3 \times 10^5$; Aldrich),经压电测试显示“-”号,表明铁电聚合物存储了负电荷.静电自组装的聚阳离子溶液和聚阴离子溶液分别采用美国 Aldrich 公司的聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)水溶液和 PVDF 的 N,N -二甲基甲酰胺溶液(DMAc),浓度均为 1×10^{-3} mol/L.自组装的石英基底依次在丙酮、乙醇和超纯水中用超声波清洗 10 min,除去表面的油脂及其他杂质,用超纯水淋洗干净,氮气吹干,再放到 90℃ 的 piranha 溶液($\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 7 : 3, \text{V/V}$)处理 15 min,淋洗吹干后,交替浸入 PDDA 聚阳离子溶液和 PVDF 聚阴离子聚合物中各 20 min,取出清洗吹干后得到 PDDA/PVDF 复合超薄膜.

超薄膜的静电自组装采用芬兰的 KSV-5000 自组装拉膜机, PDDA/PVDF 复合超薄膜的静电自组装基本过程如图 1 所示.

^{*} 2008-10-20 收稿,2008-12-18 修稿;国家高技术研究发展计划(863 计划,项目号 2004AA302080)和国家自然科学基金项目(基金号 20474017)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: cmsong@chem.ecnu.edu.cn

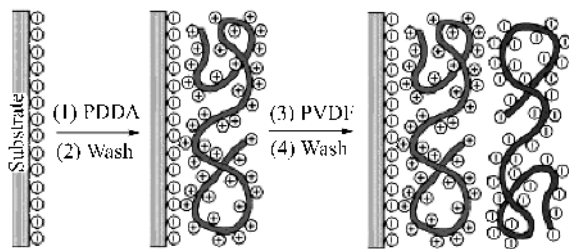


图 1 Scheme of electrostatic self-assembly PDDA/PVDF composite ultrathin films

1.2 PDDA/PVDF 铁电复合超薄膜的测试

PDDA/PVDF 复合超薄膜表面形貌采用日本的 SEIKO SPA400 原子力显微镜进行表征;XPS 能谱测试是在英国 ESCALAB-MK II 型 X 射线光电子能谱仪上下进行;用荷兰 Philips Analytical 型 X 射线衍射仪进行晶相结构分析;表面电阻率和剩余极化强度 P_r 的测试分别使用美国 Keithley 公司的 6517A 型高阻计与 Radiant 公司的 Workstation 铁电测试系统。

2 结果与讨论

石英晶体微天平 (quartz crystal microbalance, QCM) 对晶体表面质量变化具有极灵敏的频率响应,通过频率变化就可以进行定量分析。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,如下式的 Sauerbrey 方程^[15]:

$$\Delta f = - \frac{2f^2}{\sqrt{\rho\mu}} \cdot \frac{\Delta M}{A} \quad (1)$$

式中, Δf 表示每次自组装沉积后, QCM 的频率变化, f 为石英晶片的基频 $f = 9 \text{ MHz}$; ρ 为石英晶片的密度 $\rho = 2.648 \text{ g/cm}^3$; μ 为石英晶体的弹性模量 $\mu = 2.95 \times 10^6 \text{ N/cm}^2$; A 为相应石英晶片的面积 $A = 0.3165 \times 2 \text{ cm}^2$ 。代入式(1)得:

$$\Delta M(\text{ng}) = -3.455 \cdot \Delta f(\text{Hz}) \quad (2)$$

由式(2)可以看出,自组装沉积的质量 ΔM 与 QCM 的频率变化 Δf 呈线性变化。由 $\rho_{\text{PVDF}} = 1.78 \text{ g/cm}^3$ 进一步推算出自组装沉积的 PVDF 超薄膜的厚度:

$$\Delta d_{\text{PVDF}}(\text{nm}) = -0.0103 \cdot \Delta f(\text{Hz}) \quad (3)$$

图 2 为静电自组装 PDPA/PVDF 超薄膜的过程中, QCM 的频率与超薄膜自组装层数的关系示意图。由图可见,随着自组装层数的增加, QCM 的频率接近线性的下降或者增加,薄膜的厚度线性增加或者减少,即每次吸附 PDPA 以及 PVDF 的

量几乎相等。根据质量响应方程(2)和方程(3),静电自组装 12 层 PDPA/PVDF 超薄膜的厚度为 38 nm;自组装每层 PVDF 超薄膜, QCM 的频率平均降低了 730 Hz,每层 PVDF 超薄膜的平均厚度为 7.5 nm。同时还可以看出,当吸附有 PVDF 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。其原因为 PDPA 中存在亲油和亲水两种基团,在 PDPA 溶液中, PVDF 的基团与 PDPA 中亲油基团性质相似,因此 PDPA 的亲油基团与 PVDF 靠近,而 PDPA 的亲水基团被排斥在外,形成了 PDPA 包裹 PVDF 的乳化结构,由于亲水基团向外而分散在水中,这样导致了在一定时间范围内 PVDF 被 PDPA 溶液所“溶解”,产生了 QCM 频率的增加。如 Disawal 等^[16]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。

QCM 频率的变化与复合超薄膜厚度层数增加之间的线性关系说明,严格控制组装溶液的浓度,组装时间等工艺参数,能够使每一轮组装到基底的质量相等(在一定循环次数内)。

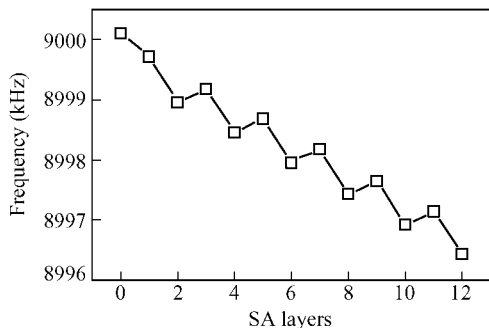


图 2 QCM monitoring of the self-assembly ultrathin PDPA/PVDF multilayer films

对于 PDPA/PVDF 复合超薄膜,重点是自组装 PVDF 超薄膜,因此, PVDF 的 F 与 C 元素的强度与结合能位置成为研究的重点。图 3 和图 4 是石英基底上静电自组装 12 层 PDPA/PVDF 复合超薄膜的 X 射线光电子能谱图。可以看出,对于 PDPA/PVDF 复合超薄膜 C1s 的结合能与极化处理后 PVDF 样品的 C1s 结合能位置一致^[17],表明静电自组装方法已经将 PVDF 超薄膜组装到基片上,但是, F1s 的结合能却降低了 0.3 eV。究其原因,可能是 PVDF 薄膜极化后再溶解,在溶解的过程中, PVDF 荷负电聚合物溶液的浓度很低,原膜中的结构缺陷俘获的负电荷释放出来。由于原子电负性的差异, PVDF 的负电荷可能在聚合物分子主链上发生转移,较均匀的分布在 F 原子周围,这是

静电自组装的前提.故基片自组装 PVDF 超薄膜后,F 元素的周围由于负电荷的作用降低了 0.3 eV.

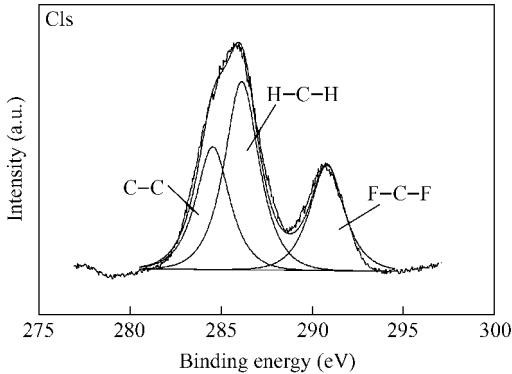


图 3 曲线拟合高分辨率 C1s XPS 谱图 12 层 PDPA/PVDF 超薄膜自组装 12 层

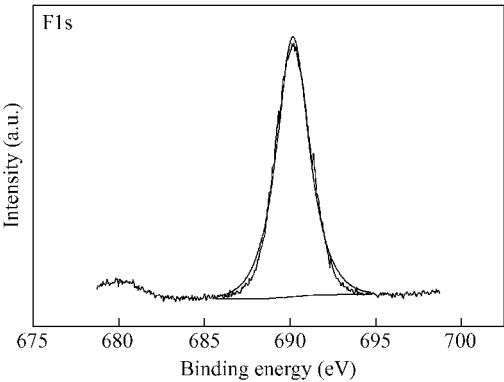


图 4 曲线拟合高分辨率 F1s XPS 谱图 12 层 PDPA/PVDF 超薄膜自组装 12 层

图 5 是在石英基底自组装 PDPA/PVDF 复合超薄膜的 AFM 表面形貌图像.其中图 5(a、b)的显示区域范围分别为 $50\text{ }\mu\text{m}\times 50\text{ }\mu\text{m}$ 、 $10\text{ }\mu\text{m}\times 10\text{ }\mu\text{m}$.可以看出在较大的扫描范围内,复合超薄膜的表面平整、致密、均匀.极化后再溶解的 PVDF 聚合物溶液的链段在静电自组装成膜过程中的应力场作用下流动时,伸展的分子链沿应力方向取向,发生线性成核,同时诱发周围分子链垂直于线性成核方向径向生长,同时分子链的 C 轴沿应力方向折叠,形成串晶结构.自组装过程有利于聚合物分子链的取向,易形成‘针状’串晶结构.

图 6 为 PDPA/PVDF 复合超薄膜的 XRD 衍射图像,可以观察到 PVDF 的微弱特征衍射峰(111)和(220).该衍射图表明,静电自组装复合超薄膜的结晶度很低,主要以非晶形态存在.在静电自组装过程中,极化后的 PVDF 薄膜在高温下溶解于

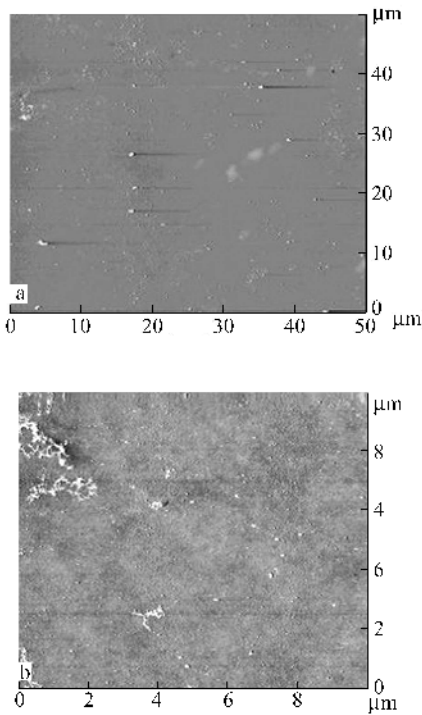


图 5 AFM 照片 PDPA/PVDF 超薄膜 a) 面积 $50\text{ }\mu\text{m}\times 50\text{ }\mu\text{m}$;b) 面积 $10\text{ }\mu\text{m}\times 10\text{ }\mu\text{m}$

DMAc,在溶剂的相互作用下,浓度很低的结晶聚合物分子链重新缠绕,大大降低了有序度和结晶度.当沉积荷电阴离子 PVDF 超薄膜层后,浸入 PDPA 聚阳离子溶液中,由于络合作用,相邻的聚合物层之间有相互穿插,PVDF 超薄膜的分子也不可能形成大的结晶区,使得 X 射线衍射光谱在小角度区域没有出现明显的 Bragg 衍射峰.

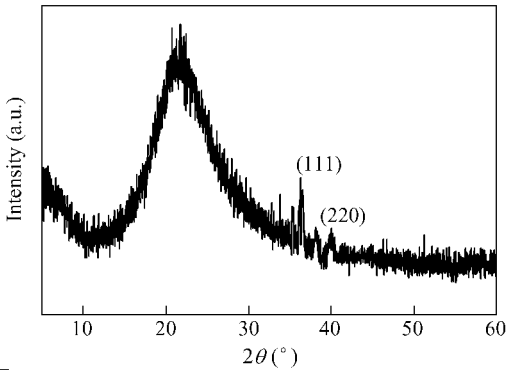


图 6 X 射线衍射 PDPA/PVDF 超薄膜

图 7 呈现了 PDPA/PVDF 复合超薄膜的表面电阻率与自组装层数的关系.由于自组装多层超薄膜的均匀性和界面效应,PDPA/PVDF 超薄膜的表面电阻率要高于 PVDF 薄膜的体积电阻率. PVDF 厚膜的体积电阻率一般在 $10^{13}\sim 10^{14}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$,

而 PDDA/PVDF 复合超薄膜的表面电阻率的值要高 3 ~ 4 个数量级,说明自组装方式获得了更有序的结构.

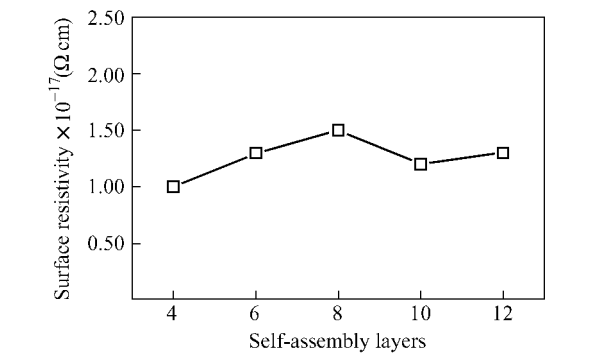


图 7 静电自组装 PDDA/PVDF 超薄膜的表面电阻率

由于超薄膜的尺度为纳米数量级,极小的偏压就足使 PVDF 中的偶极子偏转取向,因此,铁电超薄膜无需极化工艺.静电自组装十二层 PDDA/PVDF 复合超薄膜的电滞回线如图 8 所示.从图中可以看出,PDDA/PVDF 复合超薄膜的电滞回线不饱和,且形状不规则,与纯 PVDF 薄膜的电滞回线差别很大.PDDA/PVDF 复合超薄膜的剩余极化值 P_r 小,约为 $0.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$,矫顽电场 E_c 为 $20 \text{ MV}/\text{m}$.

静电自组装交替沉积 PVDF 超薄膜是通过 PDDA 正电荷层和 PVDF 负电荷层静电作用形成 PDDA/PVDF 复合超薄膜,其中铁电聚合物薄膜的含量决定了薄膜的最终特性.对于 PDDA/PVDF 复合超薄膜,PDDA 是非铁电性物质,复合层必然会

降低 PVDF 的偶极子浓度与密度,增加 PVDF 中偶极子的偏转难度,极性降低,也降低了超薄膜的剩余极化值,造成电滞回线形状不规则.

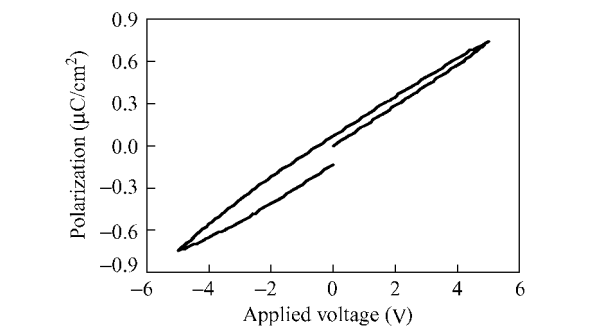


图 8 PDDA/PVDF 超薄膜的电滞回线

3 结论

将极化处理后充负电荷的 PVDF 铁电聚合物溶解于 DMAc 中,形成 PVDF 荷电阴离子溶液,和 PDDA 聚阳离子水溶液,通过静电作用在基片上交替自组装 PDDA/PVDF 铁电复合超薄膜.QCM、XPS、XRD 及电性能测试的分析表明采用静电自组合法制备了 PDDA/PVDF 铁电复合超薄膜.静电自组装一层 PVDF 超薄膜的平均厚度约为 7.5 nm ,12 层 PDDA/PVDF 铁电复合超薄膜的厚度约为 38 nm ,且静电自组装过程均匀.PDDA/PVDF 该铁电复合超薄膜呈非晶结构,表面电阻率高,其剩余极化强度值 P_r 约为 $0.16 \mu\text{C}/\text{cm}^2$,矫顽电场 E_c 为 $20 \text{ MV}/\text{m}$.

REFERENCES

- 1 Lemieux M C,Julthongpiput D,Bergman K N,Cuong P D,Ahn H S,Yen Y H,Tsukruk V V. Langmuir,2004,20(23) :10046 ~ 10054
- 2 Kaneko F,Kato K,Shinbo K,Wakamatsu T. Mol Cryst Liq Cryst Sci Technol Sect A,2003,407(3) :63 ~ 72
- 3 Furukawa T,Date M,Fukada E. J Appl Phys,1980,51(2) :1135 ~ 1141
- 4 Kimura K,Ohigashi H. Appl Phys Lett,1983,43(9) :834 ~ 836
- 5 Ducharme S,Bune A V,Fridkin V M,Blinov L M,Palto S P,Petukhova N N,Yudin S G. Ferroelectrics,1997,202(1-4) :29 ~ 37
- 6 Ducharme S,Bune A V,Blinov L M,Fridkin V M. Phys Rev B,1998,57(1) :25 ~ 28
- 7 Ducharme S,Fridkin V M,Bune A V,Palto S P,Blinov L M,Petukhova N N,Yudin S G. Phys Rev Lett,2000,84(1) :175 ~ 178
- 8 Blinov L M,Fridkin V M,Palto S P,Sorokin A V,Yudin S G. Thin Solid Films,1996,284 :474 ~ 476
- 9 Bune A V,Zhu C X,Ducharme S,Blinov L M,Fridkin V M,Palto S P,Petukhova N G,Yudin S G. J Appl Phys,1999,85(11) :7869 ~ 7873
- 10 Fridkin V M,Ducharme S,Bune A V,Palto S P,Yudin S G,Blinov L M. Ferroelectrics,2000,236(1-4) :1 ~ 10
- 11 Aktsipetrov O A,Blinov L M,Fridkin V M,Misuryaev T V,Murzina T V,Palto S P,Yudin S G. Surf Sci,2000,454(1) :1016 ~ 1020
- 12 Kobayashi K,Masuda H,Yamada H,Matsushige K. Eur Polym J,2004,40(5) :987 ~ 992
- 13 Decher G,Lvov Y,Schmitt J. Thin Solid Films,1994,244(1-2) :772 ~ 777
- 14 Zhang X,Chen H,Zhang H. Chem Commun,2007,14(14) :1395 ~ 1405
- 15 Sauerbrey G. Z. Z. Physics,1959,155(2) :206 ~ 222
- 16 Disawal S,Qiu J H,Elmore B B,Lvov Y M. Colloids Surf B Biointerfaces,2003,32(2) :145 ~ 156

17 Jiang Y D,Ye Y,Yu J,Wu Z,Li W,Xu J,Xie G. Polym Eng Sci,2007,47(9) :1344 ~ 1350

CHARACTERIZATION OF FERROELECTRIC ULTRATHIN FILMS
FABRICATED BY ELECTROSTATIC SELF-ASSEMBLY

YE Yun¹ , JIANG Yadong²

(¹ College of Physics and Telecommunication Engineering , Fuzhou University , Fuzhou 350002)

(² School of Optoelectronic Information , University of Electric Science and Technology of China , Chengdu 610054)

Abstract Poly(diallyldimethyl ammonium chloride) (PDDA) and ferroelectric poly(vinylidene fluoride) (PVDF) composite ultrathin films on quartz glass prepared by electrostatic layer-by-layer self-assembly (SA) have been investigated. Physical measurements of deposited mass for each layer were performed with quartz crystal microbalance (QCM), while the morphology of ultrathin films was observed by atomic force microscope (AFM). And the element and composite structure of PDDA/PVDF were determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and grazing incident X-ray diffraction (XRD), respectively. The surface resistivity and electric hysteresis loop of ferroelectric ultrathin films have been studied also. The results showed that the thickness of each layer for self-assembled PVDF ultrathin films on QCM substrate was about 7.5 nm, and the morphology of composite ultrathin films was uniform. The binding energy of F1s in composite ultrathin films was decreased 0.3 eV comparing with the poled PVDF films, which was caused by the distribution of negative charges as the re-dissolution of polymer. In addition, the surface resistivity was improved to over $10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ for orderly self-assembly, and the remanent polarization was about $0.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ for non-ferroelectric PVDF in PDDA/PVDF ultrathin films.

Keywords Electrostatic self assembly, Ferroelectric polymer, Ultrathin film