

Study on the Properties of PVDF-TrFE Nanostructures Induced by Reconstruction of Sapphire Surface

Rongqiang Jin*, Yanda Ji, Jiyu Fan, Hao Yang

College of Science, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing Jiangsu
Email: *rqjin@outlook.com

Received: Nov. 20th, 2018; accepted: Dec. 3rd, 2018; published: Dec. 10th, 2018

Abstract

One-dimensional nanorods and two-dimensional nanofilms of PVDF-TrFE were prepared on reconstructed m-plane sapphire surface. The surface morphology, as well as piezo/ferroelectric properties of PVDF-TrFE, was studied. The results show that the aspect ratio of the nanorods can reach 50. By applying different voltages, the ferroelectric switching is observed in the single domain structure. In addition, the analysis of phase hysteresis loops and amplitude proves that the phase switching can reach 180° and the d_{33}^* is about 8 pm/V. These results indicate that nanostructured PVDF-TrFE exhibits reasonable piezoelectric and ferroelectric properties.

Keywords

Surface Reconstruction, Sapphire, Poly(Vinylidene Fluoride-Co-Trifluoroethylene), Ferroelectricity

重构蓝宝石表面诱导PVDF-TrFE纳米结构及其性质研究

金荣强*, 吉彦达, 樊济宇, 杨浩

南京航空航天大学理学院, 江苏 南京
Email: *rqjin@outlook.com

收稿日期: 2018年11月20日; 录用日期: 2018年12月3日; 发布日期: 2018年12月10日

*通讯作者。

摘要

本文利用m面蓝宝石表面重构形成的纳米沟槽，诱导生长一维纳米棒和二维纳米薄膜的PVDF-TrFE，研究了其表面形貌特征，压电和铁电性质。结果显示纳米棒的长宽比可以达到50，通过施加不同正负电压，观察到畴结构的翻转。并且相位与振幅滞回线分析证明相位翻转为 180° 、 d_{33}^* 约8 pm/V。所得结果表明在纳米结构中PVDF-TrFE依然保持着较好的压电和铁电性质。

关键词

表面重构，蓝宝石，PVDF-TrFE，铁电性

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

纳米材料由于其独特的物理化学性质，在材料、能源、信息、生物与环境等各方面起着越来越重要的作用。随着科学技术的发展，人类对纳米材料与纳米技术有了更多的需求。纳米材料的制备一般有溶胶-凝胶法、化学气相沉积、脉冲激光沉积、磁控溅射、分子束外延、模板法等。模板法由于其可以精确的控制纳米材料的尺寸、形状和结构常用来制备形貌特殊的纳米材料[1][2]。Mietek 等人在二氧化硅模板上制备了纳米碳球[3]，康飞宇等人在二氧化锰模板上生长了聚吡咯纳米结构，二氧化锰不仅作为模板还在反映初期作为氧化物参与反应[4]。由于阳极氧化铝(AAO)模板具有热稳定性好，易于制作成本低[5]，可以在纳米尺度调控聚合物结晶等特点被广泛应用于纳米结构的制备中[1]。聚偏氟乙烯-三氟乙烯(PVDF-TrFE)拥有良好的铁电性，可应用于非易失性存储器，有良好的应用前景。Meereboer 等人报道了在纳米尺度的空间约束下能促进 PVDF-TrFE 的 β 相形成与取向[5][6]，增强了压电、铁电性质。Dongjin Kim 等人在 AAO 模板上制备了垂直定向铁电 PVDF 中尺度杆阵列[7]，Tian 等人在 AAO 模板上合成 PVDF 纳米线阵列制作压电-热电纳米发电机[8]。我们考虑到晶体蓝宝石(Al_2O_3)与阳极氧化铝都是铝的氧化物具有相同的物理化学性质，选择蓝宝石作为模板是合适的。然而，这种传统的多孔氧化铝模板，虽然使用自上而下自组装的方法，但制备过程复杂且是垂直结构，不利于器件设计。并且蓝宝石在高温下退火后，由于表面热力学不稳定，表面会自发的分解成峰-谷结构[9][10]。这样 m 平面(10-10)蓝宝石表面会自发地向 r 平面(1-102)和 s 平面(10-11)过渡，并在表面形成波纹结构，这种自发形成的沟道结构成为了生长一维材料的模板。目前，利用这种天然绝缘的纳米面模板广泛应用在无机和有机纳米结构合成。Joselevich 等人报道在 m 平面表面实现了一系列功能纳米结构的引导生长，如 ZnS 纳米线[11]、CdSe 纳米线[12]、CsPbBr₃ 纳米线[13]和 P 型 ZnTe 纳米线[14]。Denise J. Erb 等人报道了通过在蓝宝石表面诱导生长高分子结构作为缓冲再生长纳米金属材料[15]，说明在蓝宝石表面诱导生长高分子结构是可行的方案，并且与传统的垂直结构相比，水平结构有利于器件设计的优点，其性质报道较少，本文采用模板法，直接在重构蓝宝石表面诱导生长水平 PVDF-TrFE 纳米结构。

2. 实验

2.1. PVDF-TRFE 薄膜的制备

在制备薄膜之前我们先进行蓝宝石基片的处理。将蓝宝石基片(10-10) (尺寸为 $10 \times 10 \times 0.5$ mm)分别经过乙醇、丙酮、异丙醇水浴超声 60°C 处理 5 min、40 min、5 min。然后将处理过的蓝宝石基片放入 KSL-1500X 箱式炉中, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 1400°C , 退火时间为 16 h。接下来以 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂, 分别取 100 mL 和 0.5 g PVDF-TRFE 粉末混成溶剂。然后采用旋转甩胶法(spin-coating), 以 2000 rpm 的速度旋转 1 min 得到湿膜。最后放入箱式炉中以 125°C 保温 2 h 得到 PVDF-TrFE 薄膜。

2.2. PVDF-TRFE 薄膜的表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, 型号为 Panalytical Empyrean)分析薄膜结晶取向。X 射线为波长为 1.54059 \AA 的铜靶发射, 高度准直的 $K\alpha_1$ 由 Ge (220)混合单色仪过滤。探测器为像素 1D, 256 个矩阵通道, 每个通道分辨率为 55 \mu m 。利用原子力显微镜(AFM, 型号为 MFP-3D-SA)表征其表面结构。用压电响应模块(PFM)测量薄膜的压电性与铁电性, 并采用外接高压模块的方式给样品施加高压。

3. 结果与讨论

图 1 为用 AFM 表征样品表面形貌结果, 其中图 1(a)显示蓝宝石 m 面经过退火后形成的表面沟槽结构。从图中可清楚看到台阶呈线性阵列规则排列, 沟槽深度在 6 nm 左右, 宽度约为 100 nm 。说明蓝宝石 m 面已形成天然的有序沟道阵列。图 1(b)表示通过表面诱导形成的 PVDF-TrFE 纳米棒, 纳米棒长度可达 5 \mu m 左右, 宽度约为 100 nm , 长宽比达到 50, 厚度约为 20 nm 。当继续增加纳米棒厚度, 如图 1(c)所示相邻纳米棒连成一体, 从而得到了纳米薄膜。测量表明薄膜厚度约为 200 nm 。在 $10 \times 10 \text{ \mu m}$ 的区域内, 粗糙度为 8.8 nm , 薄膜较为平整均匀。PVDF 有三种结晶相, α 相、 β 相和 γ 相[8], 其中 β 相极性最强具有较强铁电性。通过 TrFE 共聚, PVDF 稳定正在 β 相。通过 XRD 的 θ - 2θ 表征, 结果如图 2 所示, 可以看到 PVDF-TrFE 的衍射峰在 19.8° , 基片衍射峰为 68.2° 是蓝宝石(10-10)面, 这个结果证实了其 β 相。

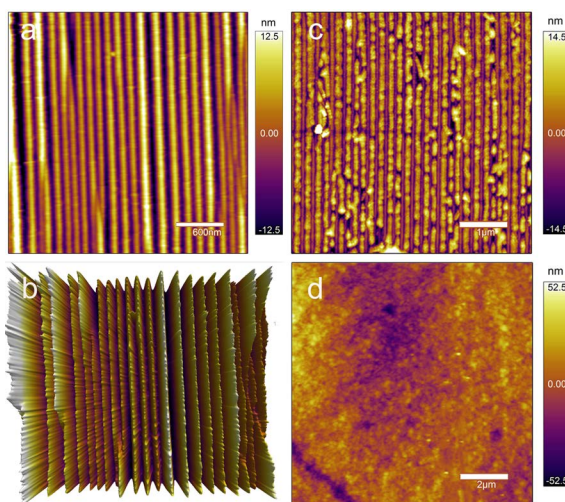


Figure 1. (a) Reconstructed sapphire surface topography; (b) 3D rendering of sapphire surface; (c) 1D nanorod structure surface topography; (d) 2D nanofilm surface topography

图 1. (a) 重构蓝宝石表面形貌; (b) 蓝宝石表面三维效果图; (c) 一维纳米棒结构表面形貌; (d) 二维纳米薄膜表面形貌

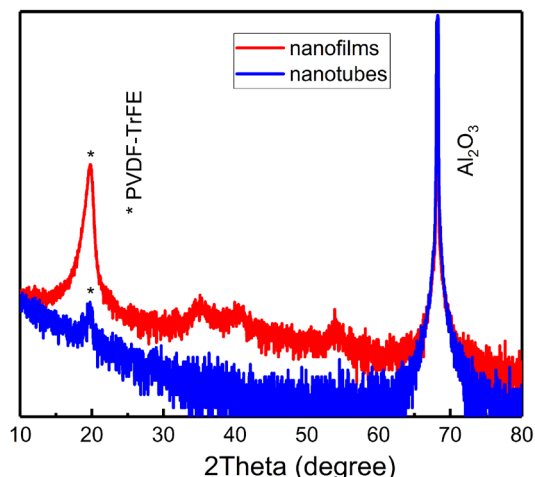


Figure 2. X-ray θ - 2θ scanning diffraction peak
图 2. X 射线 θ - 2θ 扫描衍射峰

为了进一步研究 PVDF-TrFE 纳米结构的性质，我们用 PFM 来表征其压电、铁电性能。如图 3 所示，在形貌图(a)中可以明显看到其纳米棒结构，一致于图 1(b)中的结构，纳米棒被限制在蓝宝石基片的沟槽之内；相图(b)显示了其自发极化后形成的畴结构，如图中红圈所示，① 区域黄色表示极化向上，相位在 200° ，② 区域紫色表示极化向下相位在 0° 。当给样品加+60 V 电压后如图(c)所示，可以看到②区域剩余极化方向发生了变化，相位在 175° ，说明正电压使畴发生了翻转，翻转了 175° ；当给样品加-60 V 电压后，如图(d)所示同样的可以看到①区域剩余极化方向发生了变化，相位在 -30° ，说明负电压也使畴发生了翻转，翻转了 170° 。这一结果表明无论正向还是负向电压，均可使一维 PVDF-TrFE 发生畴翻转。同时我们注意到在畴界外，则没有受到偏压的影响，表明该铁电单畴的极化状态能够被外加电场所调控，这为设计制造纳米铁电单畴器件，提供了一条新的思路。

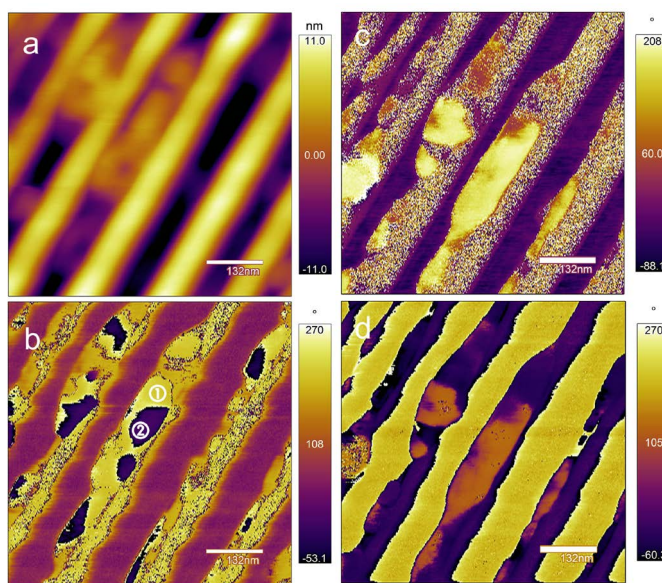


Figure 3. (a) Nanorod surface structure; (b) Spontaneous polarization domain structure; (c) Domain structure after +60V voltage addition; (d) Domain structure after -60 V voltage

图 3. (a) 纳米棒表面结构; (b) 自发极化畴结构; (c) 加+60 V 电压后畴结构; (d) 加-60 V 电压后畴结构

为了研究不同偏压对相位和振幅滞后作用,我们将 PFM 针尖定位到②处,获得结果如图 4(a)和图 4(b)所示。从中可以看出铁电翻转为变化在 180° , 从振幅蝴蝶曲线并利用公式:

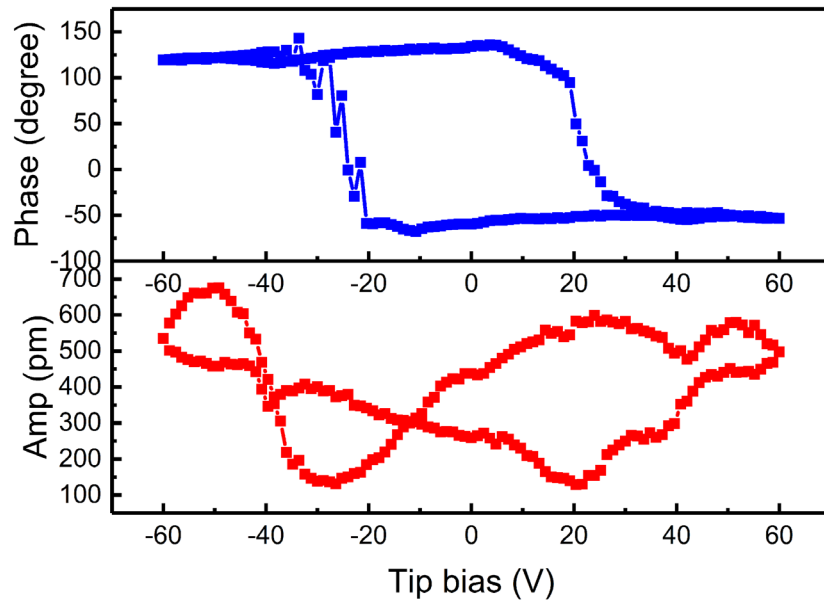


Figure 4. Single-domain phase and amplitude hysteresis loop
图 4. 单畴的相位与振幅滞后回路

$$d_{33}^* = \frac{A - A_0}{V - V_0}$$

式中 A 表示振幅, V 表示电压, A_0 、 V_0 表示交点处振幅和电压值。在蝴蝶曲线中取点计算得到样品压电系数 d_{33}^* 约为 8 pm/V 。传统垂直结构中所报道的 d_{33}^* 值约为 $20\sim 30 \text{ pm/V}$, 但考虑到测试时没有底电极(没有底电极是由于 PVDF-TrFE 直接生长在蓝宝石上, 蓝宝石本身不导电, 如果再加一层底电极又会把沟道覆盖), 电场是由 PFM 针尖散发的球型电场, 耗散较大, 测出的数值较小是合理的。

在更大的区域范围内, 如图 5(a), 将扫描区域分为三段, 从上到下分别不施压(即 0 V)、施加 -60 V 、 $+60 \text{ V}$ 的电压, 可以看到在有 PVDF-TrFE 的区域发生了不同的变化。在未施压的区域, 如红圈所示, PVDF-TrFE 畴自发极化有极化方向向上的明黄色区域, 相位在 210° 左右; 也有极化方向向下的深紫色区域, 相位在 10° 左右。在施加 -60 V 电压区域内, PVDF-TrFE 畴剩余极化基本呈现极化方向向下的深紫色区域, 相位在 -10° ; 而在施加 $+60 \text{ V}$ 电压的区域内, PVDF-TrFE 畴呈现极化方向向下的明黄色, 相位在 160° , 正负电压相位变化在 170° (其中, $+60 \text{ V}$ 区域内的紫色部分为蓝宝石基片)。在二维纳米薄膜结构中, 我们做了类似的操作, 如图 5(b)所示, 在薄膜 $1 \times 1 \mu\text{m}$ 区域内, 同样将其等分为三段, 上下两段施加 $+60 \text{ V}$ 电压, 中间一段施加 -60 V 电压。从图中可以看出施加 $+60 \text{ V}$ 的区域呈现明黄色极化方向向上, 相位为 143° ; 而施加 -60 V 的区域呈现深紫色极化方向向下, 相位在 -25° , 正负电压相位变化在 178° 。同样, 我们对生长出二维薄膜也进行了相位与振幅滞后回线测量, 如图 6 所示可以看出在 80 V 时相位才达到饱和极化, 相位翻转达到 180° , 在 $+100 \text{ V}$ 时振幅才达到饱和, 而左边 -100 V 却未达到饱和, 可能需要更高的电压, 经过计算 d_{33}^* 约为 1.7 pm/V 。相比一维纳米棒, 二维纳米薄膜需要更高的饱和极化电压, 压电系数 d_{33}^* 也更小, 可以看出其铁电压电性质都不如一维纳米棒。这是由于蓝宝石沟槽为纳米棒提供了更强的空间约束, 在重结晶过程中更容易产生极性晶体相。

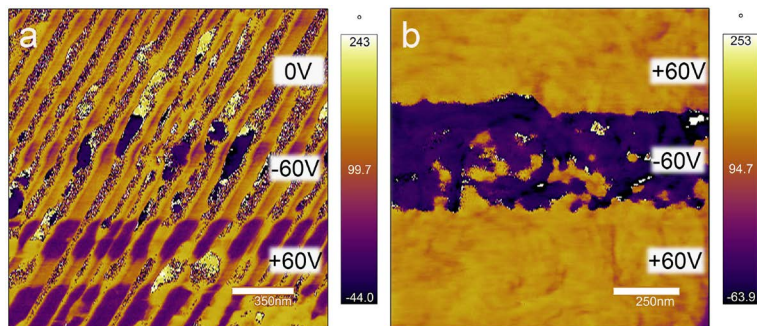


Figure 5. (a) Local polarization inversion of one-dimensional nanorods; (b) Local polarization inversion of two-dimensional nanofilms

图 5. (a) 一维纳米棒的局部极化翻转; (b) 二维纳米薄膜的局部极化翻转

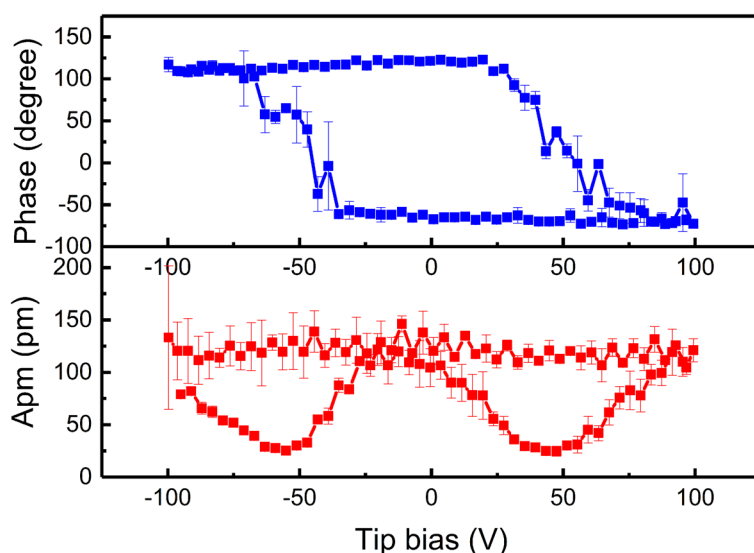


Figure 6. Phase and amplitude hysteresis loop of the film

图 6. 薄膜的相位与振幅滞后回路

4. 结论

通过 1400℃ 高温退火, 在蓝宝石(10-10)面自发有序的形成纳米沟槽结构, 用其作为模板, 成功制备了 PVDF-TrFE 一维纳米棒和二维纳米薄膜结构, 并测试了其铁电与压电性质。通过模板的约束, 诱导 PVDF-TrFE 在纳米沟槽内结晶生长, 经过 XRD 表征, 其衍射峰 2θ 为 19.8° 证明是 β 相。经过 PFM 测试表明 PVDF-TrFE 纳米结构也具有良好铁电性与压电性, 相位翻转为 180° , 压电系数 d_{33}^* 约为 8 pm/V 。证明了在蓝宝石表面生长水平结构的 PVDF-TrFE 是可行的方案, 为进一步的器件设计打下了基础。

参考文献

- [1] Shingubara, S. (2003) Fabrication of Nanomaterials Using Porous Alumina Templates. *Journal of Nanoparticle Research*, **5**, 17-30. <https://doi.org/10.1023/A:1024479827507>
- [2] Huczko, A. (2000) Template-Based Synthesis of Nanomaterials. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, **70**, 365-376. <https://doi.org/10.1007/s003390051050>
- [3] Pan, M., Yang, L., Wang, J, et al. (2014) Composite Poly(vinylidene fluoride)/Polystyrene Latex Particles for Confined Crystallization in 180 nm Nanospheres via Emulsifier-Free Batch Seeded Emulsion Polymerization. *Macromolecules*, **47**, 2632-2644. <https://doi.org/10.1021/ma500249p>

- [4] Wang, J.-G., Wei, B. and Kang, F. (2014) Facile Synthesis of Hierarchical Conducting Polypyrrole Nanostructures via a Reactive Template of MnO₂ and Their Application in Supercapacitors. *RSC Advances*, **4**, 199-202. <https://doi.org/10.1039/C3RA45824E>
- [5] Meereboer, N.L., Terzic, I., Saidi, S., Merino, D.H. and Loos, K. (2018) Nanoconfinement-Induced Beta-Phase Formation inside Poly(vinylidene fluoride)-Based Block Copolymers. *ACS Macro Letters*, **7**, 863-867. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.8b00418>
- [6] Oksenberg, E., Popovitz-Biro, R., Rechav, K., et al. (2015) Guided Growth of Horizontal ZnSe Nanowires and Their Integration into High-Performance Blue-UV Photodetectors. *Advanced Materials*, **27**, 3999-4005. <https://doi.org/10.1002/adma.201500736>
- [7] Kim, D., Hong, S., Hong, J., et al. (2013) Fabrication of Vertically Aligned Ferroelectric Polyvinylidene Fluoride Mesoscale Rod Arrays. *Journal of Applied Polymer Science*, n/a-n/a.
- [8] Chen, X., Shao, J., Li, X., et al. (2016) A Flexible Piezoelectric-Pyroelectric Hybrid Nanogenerator Based on P(VDF-TrFE) Nanowire Array. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, **15**, 295-302. <https://doi.org/10.1109/TNANO.2016.2522187>
- [9] Heffelfinger, J.R., Bench, M.W. and Carter, C.B. (1995) On the Faceting of Ceramic Surfaces. *Surface Science Letters*, **343**, L1161-L1166 [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(95\)00896-9](https://doi.org/10.1016/0039-6028(95)00896-9)
- [10] Heffelfinger, J.R. and Carter, C.B. (1997) Mechanisms of Surface Faceting and Coarsening. *Surface Science*, **389**, 188-200. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(97\)00411-1](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(97)00411-1)
- [11] Rothman, A., Forsht, T., Danieli, Y., et al. (2018) Guided Growth of Horizontal ZnS Nanowires on Flat and Faceted Sapphire Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, **122**, 12413-12420. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b04063>
- [12] Shalev, E., Oksenberg, E., Rechav, K., et al. (2017) Guided CdSe Nanowires Parallely Integrated into Fast Visible-Range Photodetectors. *ACS Nano*, **11**, 213-220. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b04469>
- [13] Oksenberg, E., Sanders, E., Popovitz-Biro, R., et al. (2018) Surface-Guided CsPbBr₃ Perovskite Nanowires on Flat and Faceted Sapphire with Size-Dependent Photoluminescence and Fast Photoconductive Response. *Nano Letters*, **18**, 424-433. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b04310>
- [14] Reut, G., Oksenberg, E., Popovitz-Biro, R., et al. (2016) Guided Growth of Horizontal p-Type ZnTe Nanowires. *The Journal of Physical Chemistry C: Nanomater Interfaces*, **120**, 17087-17100. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05191>
- [15] Erb, D.J., Schlage, K. and Röhlberger, R. (2015) Uniform Metal Nanostructures with Long-Range Order via Three-Step Hierarchical Self-Assembly. *Science Advances*, **1**, e1500751.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7567, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: app@hanspub.org