

综述

功能化原子力显微镜在纳米电介质材料性能研究中的应用进展

孟菁饴¹⁾ 卢红伟^{1)2)†} 马世乐¹⁾ 张嘉奇¹⁾ 何富民¹⁾
苏伟涛¹⁾ 赵晓东¹⁾²⁾ 田婷¹⁾ 王翼¹⁾ 邢誉²⁾

1) (杭州电子科技大学理学院, 杭州 310018)

2) (杭州电子科技大学海宁研究院, 海宁 314408)

(2022年7月20日收到; 2022年8月30日收到修改稿)

随着电子元件向微型化、柔性化、智能化发展, 迫切需要介电材料具有更优异的介电性能. 原子力显微镜作为一种具有纳米级高分辨率的测量仪器, 在纳米电介质的研究中表现出独特的优势, 功能化原子力显微镜的诞生更是为纳米电介质微区性质的研究做出重要贡献. 本文综述了原子力显微镜、静电力显微镜、开尔文探针力显微镜、压电响应力显微镜和原子显微镜-红外光谱在研究介电材料纳米区域的微观形貌、界面结构、电畴变化和电荷分布方面的最新研究进展, 并对现有研究中存在的问题和未来可能的发展方向进行了讨论.

关键词: 原子力显微镜, 纳米电介质, 界面, 介电性能

PACS: 07.79.Lh, 77.55.-g, 77.84.Lf

DOI: 10.7498/aps.71.20221462

1 引言

随着微电子等行业的迅速发展, 越来越多的电子元件向微型化、集成化、智能化、柔性化和多功能化发展, 迫切要求介电材料具有更优异的性能. 纳米电介质 (nanometric dielectrics^[1] or nanodielectrics^[2]) 的概念是由 Lewis 于 1994 年提出, 当时并未引起研究者的重视. 直到 2002 年 Nelson 领导的英国/美国联合研究组^[3] 发现与微填充材料相比, 纳米填充环氧树脂介电强度更高, 其击穿强度接近于环氧树脂的击穿值^[4]. 随后的实验表明, 纳米填充聚合物中存在界面区域, 并对介电性能产生很大的影响^[5], 自此纳米电介质逐渐引起研究者的重视^[6], 然而表征和研究纳米区域的介电性能一直是一个很大的挑战. 在过去的 20 多年中, 有学者通过实验结果进行理论模拟的间接分析方法, 也

有学者尝试使用光学显微镜^[7]、扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 和透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM)^[8] 等仪器进行形貌表征; 用傅里叶红外光谱 (Fourier transform infrared, FTIR) 和 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 等方法进行结构分析; 用差示扫描量热法 (differential scanning calorimetry, DSC) 等方法进行热性能分析的直接分析方式. 虽然使用以上方法在纳米电介质性能研究中取得了很大的突破, 仍面临着无法对纳米电介质中纳米区域的结构及性能进行直接的观察和研究的巨大问题.

作为一种在亚微米级别确定形貌的工具, 原子力显微镜 (atomic force microscopy, AFM) 自 1986 年诞生以来就成为材料科学和物理化学研究中的有力工具^[9]. 在众多表征方法中, AFM 具有直接测量原子分辨率的形貌和分子间力的能力, 在纳米尺度上表征介电材料的形貌、结构及性能上具有明显

† 通信作者. E-mail: luhongwei@hdu.edu.cn



图 1 原子力显微镜的发展

Fig. 1. Development of atomic force microscopy.

的优势. 近年来 AFM 技术的快速发展使得 AFM 可与其他表征技术相结合, 衍生出具有不同功能的功能化原子力显微镜技术^[10], 以克服其自身的局限性, 其发展过程如图 1 所示. 这些技术使原子力显微镜不仅可以用于形貌成像, 还可以对研究介电材料的电学特性、化学结构及纳米力学性能等, 为纳米电介质电材料的研究及发展提供了强有力的支持. 本文对原子力显微镜及功能化原子力显微镜进行介绍, 并对其在研究纳米电介质材料方面取得的进展进行综述, 主要包括表征纳米电介质界面区域、观测纳米微区的微观形貌、探测铁电畴的结构、纳米电介质表面电荷特性及输运. 最后对功能化原子力显微镜未来的发展及其在纳米电介质材料中的应用做了展望.

2 原子力显微镜及功能化原子力显微镜简介

从古至今人们都在努力探索微观世界的奥秘. 光学显微镜的诞生开阔了人类观察的视野, 但受制于光波波长的限制, 光学显微镜的分辨率局限于 10^{-7} — 10^{-6} m 范围内. 电子显微镜的出现使得人类的观察视野提高至万倍级别, 分辨率达到了 10^{-8} m. 1982 年, 扫描隧道显微镜^[11]的成功研发在物理、材料、生物和化学等领域的发展产生了巨大的作用, 但由于它需要样品具有导电性的要求使其在应用中受到诸多限制. 1986 年, 在 Binnig, Quate 和

Gerber^[9]的努力下, 第一台原子力显微镜于斯坦福大学诞生. 原子力显微镜一种具有原子级高分辨率的新型仪器, 是继光学显微镜和电子显微镜后诞生的第三代显微镜. AFM 可在空气和液体等环境下对各种材料的样品进行纳米级别的表征, 包括微观形貌探测、力学性能表征和纳米操纵等, 现已广泛应用于半导体、绝缘体、纳米功能材料、生物、化工、食品、医药等领域的研究, 成为纳米科学研究的基本工具.

2.1 原子力显微镜的结构及工作原理

原子力显微镜利用探针针尖与待测样品原子之间相互作用力来获取样品表面的高度形貌信息^[12,13], 主要由带探针的微悬臂、控制微悬臂运动的扫描管、控制样品扫描的压电陶瓷扫描器件、检测微悬臂起伏的激光装置、反馈回路和计算机控制的图像采集、显示及处理系统组成. 其工作原理是: 将一个对微弱力极敏感的微悬臂一端与扫描管相连, 另一端带有探针, 当探针接近样品时, 针尖端原子与样品表面原子之间存在引力或斥力, 当控制这种力恒定时, 微悬臂的起伏即是待测样品的表面形貌 (需使微悬臂在垂直于样品的表面方向做起伏运动), 激光装置的存在使我们可以检测入射在微悬臂背面的激光的反射角发生变化以记录微悬臂的起伏, 经时反馈系统及控制系统处理后即可获得样品表面的形貌信息.

2.2 功能化原子显微镜

原子力显微镜的出现,使得研究者在原子水平上探测各种样品的表面高度形貌图成为了可能.随着原子力显微镜的发展,人们对于这项技术有了更高的要求,为了适应不同的样品及不同的研究要求,研究人员提出将原子力显微镜与其他表征技术结合,使其具有更强大的功能^[14],因此诞生了功能化原子力显微镜,用于表征样品表面的电学性能、化学性能、光学性能、力学性能等多种性能,从而大大提高了人们对微观世界的探索能力.功能化原子力显微镜的种类繁多,本节主要介绍文中涉及的几种功能化原子力显微镜,其工作原理示意图如图2所示.

2.2.1 静电力显微镜

静电力显微镜 (electrostatic force microscopy, EFM)^[15]是通过检测导电探针与样品之间的静电相互作用力来工作的.形成一张 EFM 图像需进行两次扫描:第一次扫描是检测样品表面形貌;第二次扫描需使探针距离样品表面一定高度,以确保长程静电力起主导作用,从而获得样品电学性能图像.在实际操作中,由于探针与样品之间既有范德瓦耳斯力,又有库仑力,即使选择较大的探针与样品的距离,也不能完全忽略范德瓦耳斯力存在,因

此在使用时需要将探针与样品之间的直流电压改为交流信号.最后,在处理信号时,只处理相关频率的交流信号,就可以将范德瓦耳斯力的影响排除在外.此技术可用来表征样品表面静电势能、电荷分布以及电荷输运等,被广泛用于研究纳米尺度的介电材料.

2.2.2 开尔文探针力显微镜

开尔文探针力显微镜 (Kelvin probe force microscopy, KPFM)^[16]是在 AFM 的基础上与宏观的开尔文方法相结合开发而成的一种测量技术,通过测量其微悬臂的导电探针和样品的接触电位差 (CPD) 来获得样品的表面电位信息.在 KPFM 工作时候中,需要在其悬臂上施加交流电压和直流偏压,和 EFM 相似, KPFM 工作时也需要进行两次扫描:第一次需使探针在一阶谐振频率下振动,在轻敲模式下获得样品的表面形貌信息;第二次扫描时需根据表面形貌图使探针在距离表面恒定高度下进行扫描,通过在探针与样品间加直流偏压和交流偏压,使探针尖端和样品之间产生振荡静电力.当探针和样品接近到一定距离时,探针和样品间会形成电容,此时就可以检测它们之间的 CPD.此技术可用来检测样品表面功函数分布、空间电荷分布及输运情况、评估样品内缺陷状态等,是具有巨大发展潜力的测量电学性能工具.

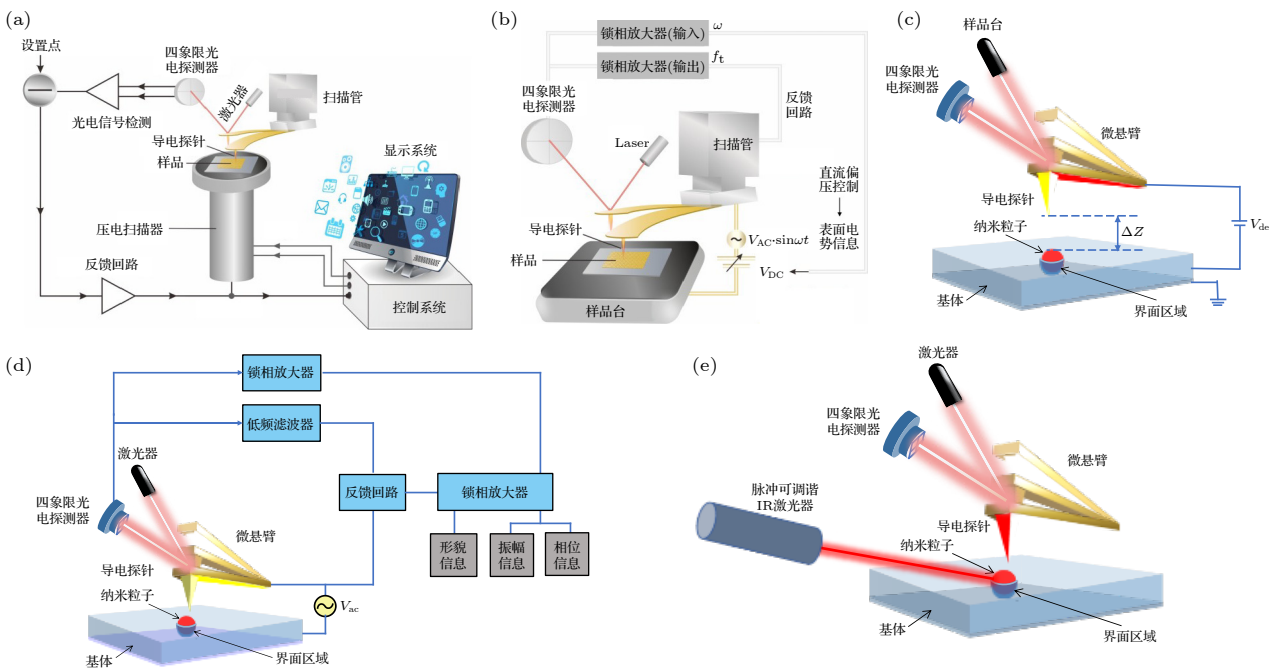


图2 功能化原子力显微镜工作原理示意图 (a) AFM; (b) KPFM; (c) EFM; (d) PFM; (e) AFM-IR

Fig. 2. Schematic diagram of functional AFM working principle: (a) AFM; (b) KPFM; (c) EFM; (d) PFM; (e) AFM-IR.

2.2.3 压电响应力显微镜

压电响应力显微镜 (piezoresponse force microscopy, PFM)^[17] 是基于逆压电效应来探测样品局部压电性能的一种接触式成像手段. 工作时在导电探针与样品底电极间施加直流偏压和交流偏压, 当针尖接触样品时, 样品表面会对电刺激做出反应, 产生一个与交流电压同频的机械振动响应 (局部膨胀或收缩) 并被记录下来, 从而获得样品的压电响应信息. 为了提高所测信号的信噪比, 一般还需使用锁相放大器将光电探测器测得的信号锁定在探针交变驱动电压的工作频率. 目前, PFM 一般使用两组独立的锁相放大器, 其实验结果分别对应于纵向压电响应 (VPFM) 和横向压电响应 (LPFM). VPFM 模式下的测量信号源于探针在材料压电响应下的纵向振动, 而 LPFM 则来源于材料压电响应下的横向扭转振动. 此技术可用于研究铁电体的电畴行为、记录纳米级磁滞回线、检测样品的电致

收缩或膨胀情况等, 是对样品进行局部纳米级成像和操纵压电与铁电材料的有力工具^[18,19].

2.2.4 原子力显微镜-红外光谱

原子力显微镜-红外光谱 (atomic force microscopy-infrared spectroscopy, AFM-IR)^[20] 是结合原子力显微镜的高空间分辨率和红外光谱分子结构分析的一项技术, 它克服了 AFM 没有化学成分分析和红外显微光谱空间分辨率低的局限. AFM-IR 由一个可调谐的红外激光器和原子显微镜系统组成, 将红外激光的波长设为样品待测区域的吸收波长并聚焦到此区域, 就可以使用 AFM 的探针尖端来检测样品特定区域中由于吸收红外辐射而导致的热膨胀. 检测红外吸收最常用的技术是直接测量光学吸收引起的热膨胀, 红外吸收引起微悬臂尖端的力脉冲, 从而引起 AFM 微悬臂的振动. 还有一种方法是测量由于吸收红外辐射而引起样品温度的升高, 通过测量作为波长函数的 AFM 探针对

表 1 功能化原子力显微镜简介
Table 1. Introduction to functional atomic force microscopy.

分类	名称	功能	应用
表征材料 电学性能	静电力显微镜 ^[15]	运用导电悬臂探测样品表面铁电区域, 得到纳米尺度的区域电学性能图.	样品表面电势 ^[21] 检测相间结构 ^[22] 研究电荷传播 ^[23] 检测电荷分布 ^[24] 电荷存储 ^[25] 测量局域电导率 ^[27]
	导电原子力显微镜 ^[26]	使用导电的偏压探针接触式扫描样品表面, 测量样品导电性.	测量电流-电压曲线 ^[28] 绘制能带分布 ^[29] 研究纳米级电阻开关 ^[28]
	开尔文探针力显微镜 ^[16]	在非接触模式下通过检测探针与样品之间的静电信号提供样品表面电势等相关信息.	测量探针尖端和样品表面电位差 ^[30] 测量空间电荷分布 ^[31] 评估缺陷状态 ^[32] 研究铁电畴 ^[34]
	压电响应力显微镜 ^[33]	在接触模式下基于逆压电效应原理测量样品的局域压电响应能力.	记录纳米级磁滞回线 ^[35] 检测电致收缩/膨胀 ^[36] 观察拓扑状态 ^[37] 测量局部电容 ^[39]
表征材料 化学结构	扫描电容显微镜 ^[38]	记录样品和金属探针之间的局部电容变化.	测量载流子浓度分布 ^[40] 局部电荷的捕捉/释放 ^[41]
	原子力显微镜-红外光谱 ^[20]	使用AFM探针的端检测样品特定区域中由于吸收红外辐射而导致的热膨胀, 来获得样品的红外吸收光谱及化学成分分布图谱.	纳米级红外光谱 ^[42] 化学成分分布 ^[43] 材料组分逆向分析 ^[43] 纳米结晶度变化 ^[44] 纤维中的分子取向 ^[45]
表征材料 力学性能	拉曼光谱-原子力显微镜 ^[46]	使用激发激光来检测样品表面光学信号, 提供局部拉曼光谱, 表征样品表面的局部化学组成.	分析化学成分 ^[47] 分析化学构象 获取形貌信息 ^[48] 测量黏弹性 ^[49]
	力调制显微镜 ^[50]	计算样品表面硬度、黏弹性等力学性能.	测量存储模量和损耗模量 ^[51] 测量局部杨氏模量 ^[52] 测量表面弹性变化 ^[53] 测量微区摩擦性能 ^[55]
	横向力显微镜 ^[54]	通过检测悬臂在扫描样品时的扭曲来检测样品的摩擦力、黏附力等力学性能.	测量样品刚度 ^[56] 测量表面黏附力 测量拓扑特性 ^[57]

红外吸收的响应,可以创建样品纳米级区域的红外吸收光谱.此外,还可以将激光调谐到固定波长,测量整个样品的函数的吸收,以创建显示整个样品中化学成分分布的化学图像.此技术不仅能获得样品表面形貌信息,还可以用来获得样品的纳米级红外光谱、材料的化学成分分布等.

各种功能化原子力显微镜的分类及功能简要总结为表 1.

3 功能化原子力显微镜在纳米电介质研究中的应用

3.1 研究纳米电介质材料微区形貌

过去人们一般使用扫描电子显微镜、透射电子显微镜等来获得样品的形貌信息,原子力显微镜的出现提高了成像的横向及纵向分辨率,使其在物理学、材料科学与工程和生命科学等领域得到广泛的应用.相比于电子显微镜,AFM 技术可以获得样品表面高分辨率的三维形貌图像及信息,并能区分原子级表面变化.同时,不同于电子显微镜只能在真空对导电样品成像,AFM 可在真空、气体或液体多种环境下进行实验,且不需要对样品进行任何特殊处理,因此 AFM 成为研究样品表面结构与性质最常用的仪器.

在众多介电材料中,电活性聚合物具有良好的柔韧性、良好的机械性能和生物相容性,在电子电气、生物医学和能源等领域有良好的应用前景.在已知的电活性聚合物中,聚偏氟乙烯 (PVDF) 是具有最好的压电性、铁电性和热释电性的聚合物,可用于能量收集系统、传感器等多种器件,受到众

多研究者的广泛关注. PVDF 是一种多晶型的半晶聚合物,最常见的有三种晶型: α 、 β 和 γ 相.一般情况下 PVDF 为非极性的 α 相,而具有铁电、压电和热释电等性能的极性 β 和 γ 相的 PVDF 较难获得,因此将非极性相转换为极性相是研究的重点.

PVDF 的 β 相具有良好的介电性能和压电性能,在能量转换和储能等领域具有重要意义,因此许多研究人员都致力于提高 PVDF 薄膜中 β 相的含量.据报道,在拉伸比高于 1.045 的情况下,沿 PVDF 大分子链方向拉伸的 PVDF- α 晶体会产生反平行非极性 β 相结构,这种晶体在室温下通过热退火很容易变为极性 β 相^[58,59].虽然已有一些对拉伸诱导的 β 相转变的研究,但这种转变的一些细节尚未研究清楚, Ye 等^[60] 研究发现经过单轴拉伸的 PVDF 薄膜 β 相的相对质量分数高达 93%,介电常数在 100 Hz 时达到 12.1,介电损耗降至约为 0.03.通过 AFM 研究发现拉伸前后 PVDF 样品中 β 相微观结构发生显著变化,实验结果如图 3 所示:原始 PVDF 样品中晶粒呈现出典型的 α 相球晶形态,球晶尺寸约为 15 μm ,晶段表面粗糙度约为 2 μm ;经单轴拉伸后变成方向一致的微带结构,表面粗糙度也急剧降低,这表明当样品进行横向拉伸时,原始晶粒结构被破坏并沿拉伸方向伸长.此研究为探索拉伸对电介质材料晶体结构及固有性质的关系提供了新思路.

辐照会引起聚合物化学结构和固有性质的改变,如主链断裂、链之间的交联和物理、化学性质的改变^[61,62].近年来对受辐照的 PVDF 的性能进行了研究,但目前的一些结果相互矛盾,受辐照后的 PVDF 中的一些重要问题,特别是与 β 相含量、

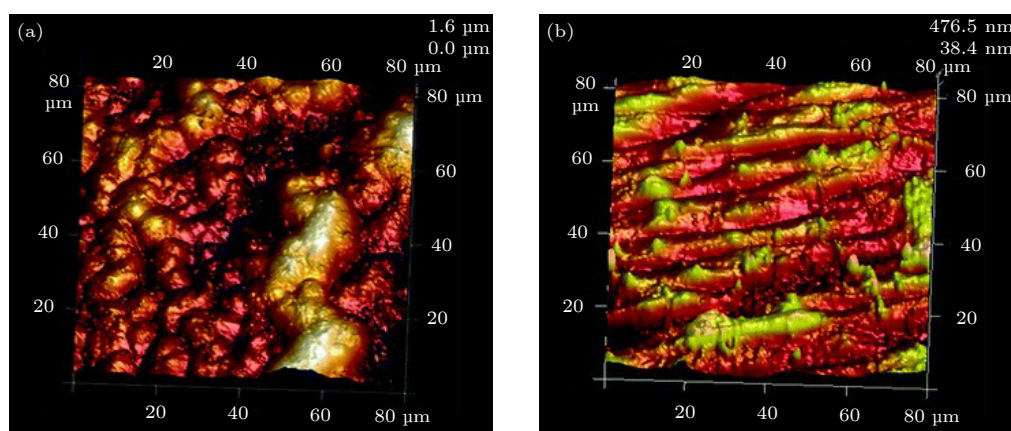


图 3 (a) 未经处理的 PVDF 薄膜的 AFM 三维形貌图像^[60]; (b) 拉伸的 PVDF 薄膜的 AFM 三维形貌图像^[60]

Fig. 3. Three dimensional topography images of (a) untreated PVDF film^[60] and (b) stretched PVDF film by AFM^[60].

熔点和介电性能有关的问题需要证实. Ye 等^[63] 使用 AFM 对不同剂量的电子辐照 (0—2200 kGy) 照射下的 PVDF 薄膜晶体结构的变化进行表征: 在 AFM 轻敲模式下观察到, 辐照前 PVDF 薄膜为紧密的球晶形貌 (α 相); 经辐照后薄膜中的球晶产生了巨大的损伤, 且随着辐照剂量的增加球晶被腐蚀的越严重, 如图 4 所示. 辐照后薄膜中出现网状结构的 β 相, 虽然 XRD 和 DSC 实验结果表明, 辐照剂量的增加会使 β 相含量降低, 但相比于 α 相, β 相表现出更好的抗辐射能力, 这也是辐照后 PVDF 薄膜仍具有较高介电常数的原因. 此研究结果为 PVDF 及其共聚物在强辐射等恶劣环境下的应用提供了指导.

理论上, 纯 β 相的 PVDF 相较于 γ 相来说较难获得, 并且由于 β 相对制备工艺的高要求使其难以大规模生产. 然而由于 PVDF- β 相具有最高的极性, 因此目前大多数研究主要集中在 β 相, 从纳米尺度对 γ 相的物理性质和微观结构的深入研究较少. Wang 等^[64] 使用 AFM 成功揭示了 PVDF 样品从 α 相向 γ 相完全转化的演变过程 (图 5). 观察 AFM 表征结果发现在对 PVDF 样品进行热处理的过程中, α 球晶内部及其周围的微晶区发生了熔融再结晶, 结晶度随热处理时间的增加而增加,

新形成的晶体呈现卷曲的特征, 这是 γ -PVDF 的特征, 由此表明熔融的 α -PVDF 再结晶有利于 γ 相的形成. 同时 α 球晶内部新形成的 γ -PVDF 也促使 α 向 γ 相的转变. 这些新发现不仅有助于揭示 α - γ 相变的机制^[65,66], 并为制备具有高含量的电话性极性 γ 相 PVDF 薄膜提供了重要指导.

研究发现, 与 PVDF- β 相比, PVDF- γ 相可以获得更高的击穿场强和放电能量密度^[67]. γ 相可以通过在高温下等温结晶^[68]、溶液诱导结晶^[69] 或者添加填料^[70] 获得. Barrau 等^[71] 使用 AFM 研究了掺入碳纳米管 (carbon nanotubes, CNT, 质量分数为 0.1%—1.2%) 的 PVDF 薄膜的局域形貌以及机械、铁电等性能. 在高分辨率的 AFM 下清晰地观察到 CNT/PVDF 薄膜中存在球晶形态的 α 相, 同时有一个特殊的形状 (卷轴状) 与之共存, 如图 6. 使用 PFM 表征复合材料的局部电话性行为, 发现卷轴状区域具有稳定的相位信号和典型的蝴蝶状铁电回路, 由此得知卷轴状相为 γ 相. 此实验研究发现 CNT 的掺杂可诱导极性 γ 相的生长, 且当 CNT 质量分数为 0.7% 时 γ 相含量达到最大值, 从而观察到 α 相和 γ 相的共存. 在纳米尺度上成功实现了 PVDF- α 相和 γ 相的直接识别, 使研究者能够直接观察到 CNT 对 PVDF 基纳米复合材料的影响.

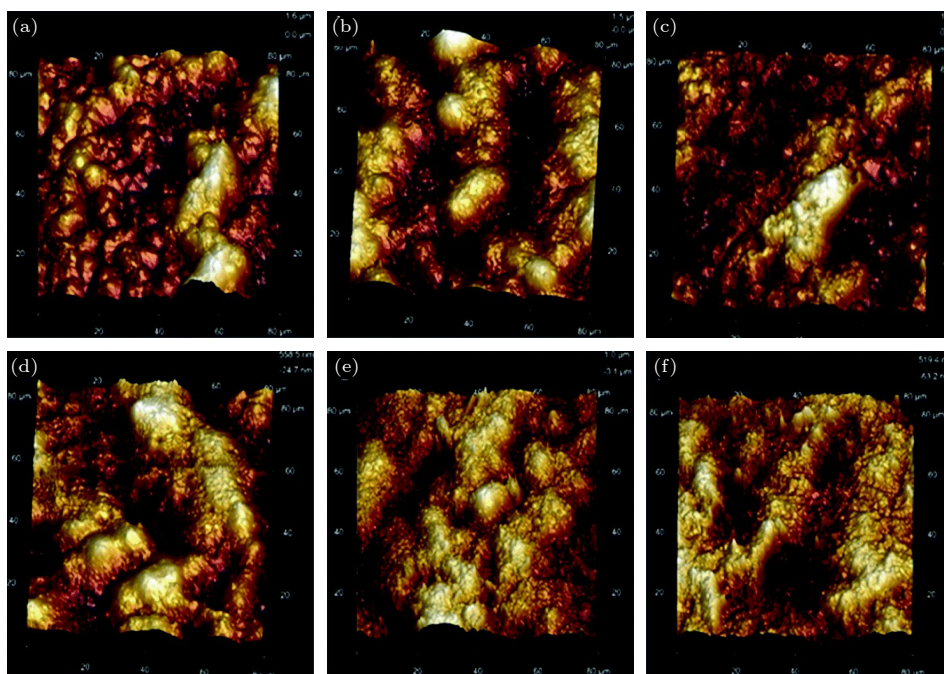


图 4 PVDF 薄膜在不同剂量的电子辐照下的 AFM 三维图像^[63] (a) 0 kGy; (b) 500 kGy; (c) 1000 kGy; (d) 1300 kGy; (e) 1700 kGy; (f) 2200 kGy

Fig. 4. Three dimensional images by AFM of PVDF films under various doses^[63]: (a) 0 kGy; (b) 500 kGy; (c) 1000 kGy; (d) 1300 kGy; (e) 1700 kGy; (f) 2200 kGy.

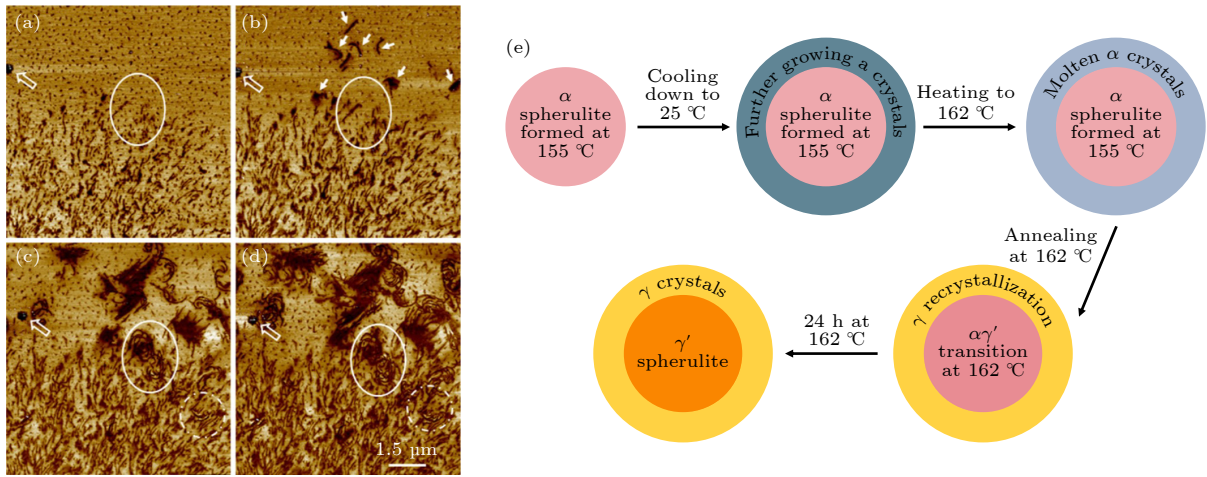


图 5 PVDF 样品在加热并保持在 162 °C 期间结构演变过程的 AFM 表征, 其中图 (a)—(d) 是分别在 162 °C 的周期退火 (a) 0, (b) 2, (c) 10, (d) 24 h 后拍摄^[64]; (e) PVDF 样品的晶型由 α 相到 γ 相的演变过程^[64]

Fig. 5. AFM phase images show the structure evolution process of PVDF heating up to and at 162 °C. The picture was taken after period annealing at 162 °C for (a) 0, (b) 2, (c) 10, and (d) 24 h^[64]. (e) Scheme showing the crystals evolution of PVDF sample^[64].

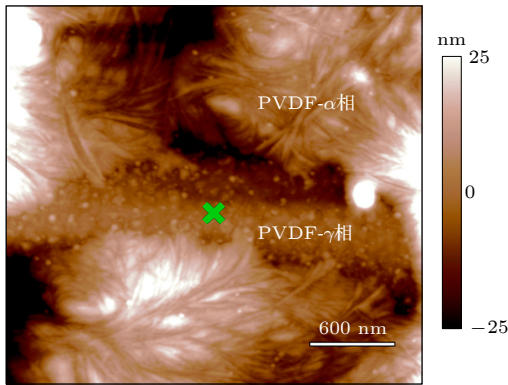


图 6 NT07 薄膜复合材料的 AFM 形貌图像^[71]

Fig. 6. AFM topographic image of NT07 thin film composite showing PVDF^[71].

聚合物电介质因具有较高的介电常数和击穿场强、良好的可加工性、较轻的重量等优势, 成为制作高性能电介质电容器的理想材料. 介电常数和击穿场强是决定电介质能量密度的两个关键参数, 人们通常通过向聚合物基体中添加纳米颗粒^[72] 来提高储能密度^[73], 但这种方法面临着填料分布不均、相容性差、纳米填料合成工艺复杂且价格高昂等问题^[74]. Wang 等^[75] 研究了一种在聚(偏二氟乙烯-六氟丙烯)(P(VDF-HFP)) 基体添加有机生物物质小分子葡萄糖 (GLC) 制备全有机聚合物电介质的方法. 研究发现 GLC 分子可以促进聚合物内形成氢键物理交联网络, 能量密度显著提高并伴随着能量损耗的降低: 当在聚合物中添加质量分数为 5% 的 GLC 时, 得到了最高的击穿场强 (748 MV/m) 和能量密度 (37.7 J/cm^3), 充放电效率达到 71.2%.

这个能量密度是 P(VDF-HFP) 的 460%, 几乎比商业化双轴拉伸聚丙烯 (BOPP) 高 1 个数量级. AFM-IR 表征发现, 其表面粗糙度 (6.3 nm) 较原始聚合物 (8.7 nm) 有所降低, 且红外响应信号强度在整个测试区域内几乎保持一致, 如图 7, 表明 GLC 在聚合物基质中分散均匀, 这是全有机复合材料优于传统聚合物/无机颗粒纳米复合材料的主要优势. 此研究证实富含氢键的小分子可用作高分子材料的物理交联剂和结晶促进剂^[76], 使铁电聚合物随着结晶度的提高和分子结构的加强, 具有更高的储能密度和更低的能量损失^[77]. 这项工作为研究聚合物电介质材料同时实现高能量密度和低损耗的优异性能提供了一种新方法.

制备具有高能量密度和高击穿场强的电介质材料对其在电子电力系统中的应用和实现设备微型化具有重要意义. Chen 等^[78] 利用硫化聚对苯二甲酰胺 (s-PPTA) 与两亲胺配体十八烷基胺聚氧乙烯醚 (PEGO) 之间的离子相互作用来设计多功能聚合物纳米团簇 (f-PPTA), 将其加入 PVDF 基体中, 通过控制 PVDF 基体中的纳米团簇浓度和 PPTA 骨架表面的胺浓度, 以获得高能量密度和高击穿强度的介电薄膜. 含质量分数为 2% 的 f-PPTA 的复合薄膜在击穿场强为 600 MV/m 时达到超高能量密度 22.5 J/cm^3 , 约为 PVDF 的 2.5 倍、BOPP 的 10 倍. 使用 PFM 研究复合薄膜的微观结构, 在相位和振幅图中清晰地观察到纳米团簇首尾相连, 形成项链状排列, 如图 8(b) 和图 8(c). 这种特殊排

列方式可抑制电击穿过程的发展,使复合薄膜的击穿场强显著提高.此外,两亲胺配体 PEGO 的引入大大地提高了纳米团簇与基体之间的界面相容性,从而抑制了界面处的电击穿,同时使薄膜的断裂伸

长率提高为纯 PVDF 薄膜的 9 倍以上.此研究表明可以通过聚合物骨架表面的设计实现超高能量密度,这种排列设计策略可以扩展应用到更多纳米电介质材料.

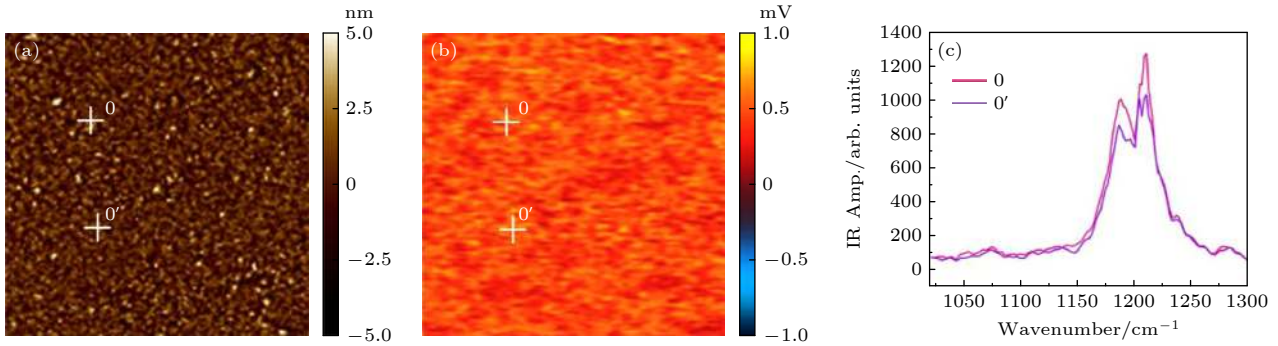


图 7 5% P(VDF-HFP)/GLC 的 (a) 表面形貌和 (b) AFM-IR 强度分布 [75]; (c) 图 (a) 和图 (b) 中标记区域的局部红外光谱 [75]
 Fig. 7. (a) Topography signal (10 $\mu\text{m}\times 10\ \mu\text{m}$) and (b) AFM-IR intensity distribution map with irradiation by a laser at 1216 cm^{-1} of 5% P(VDF-HFP)/GLC [75]; (c) local IR spectra of the sites marked in panel (a) and (b) [75].

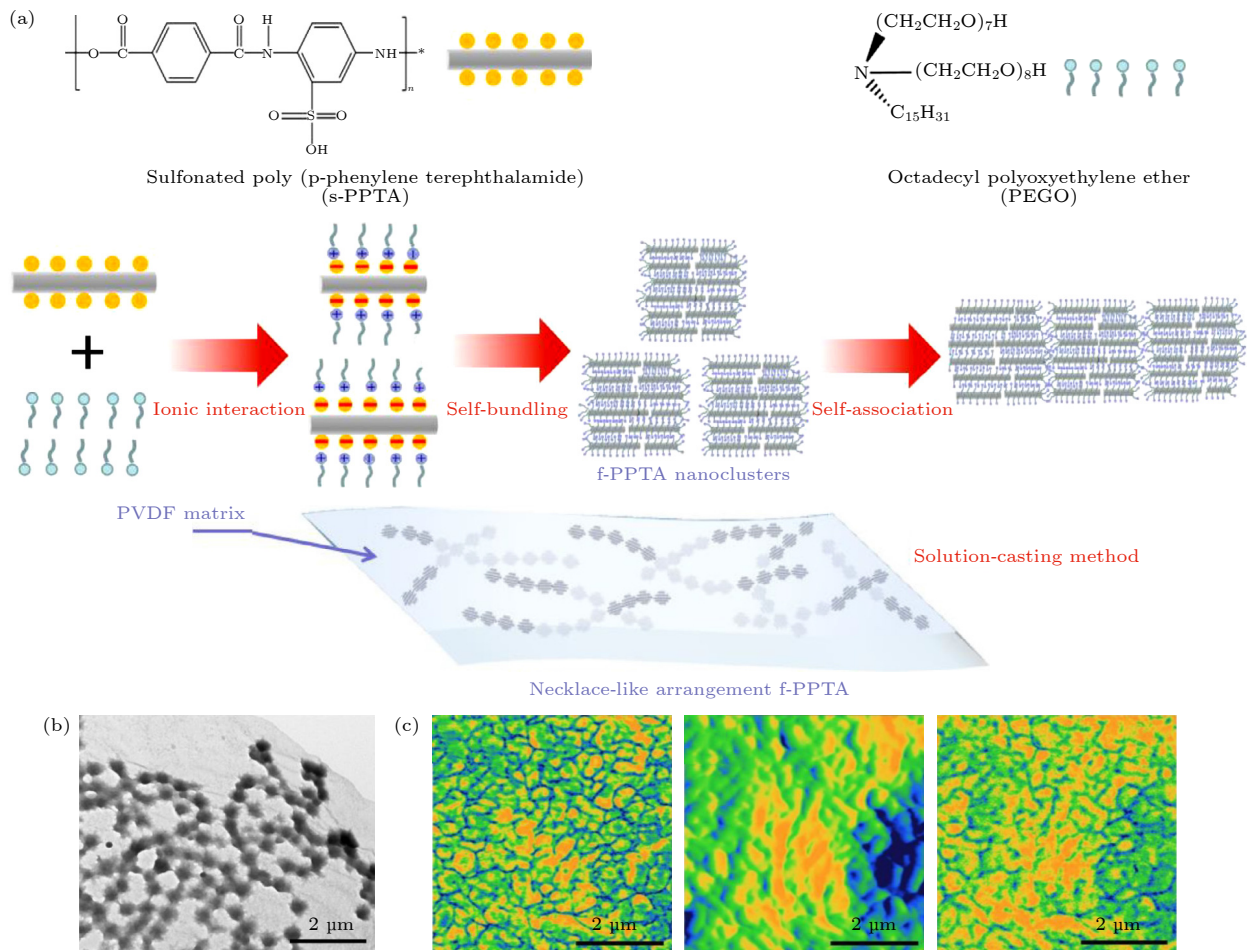


图 8 (a) f-PPTA 纳米团簇的形成过程和 PVDF 基体中的排列 [78]; (b) PVDF 基薄膜的 TEM 图像 [78]; (c) 具有 f-PPTA 的 PVDF 基薄膜的 PFM 图像 [78]
 Fig. 8. (a) f-PPTA nanocluster formation process and the arrangement in PVDF matrix [78]; (b) TEM image of PVDF-based film [78]; (c) PFM image of the films with f-PPTA [78].

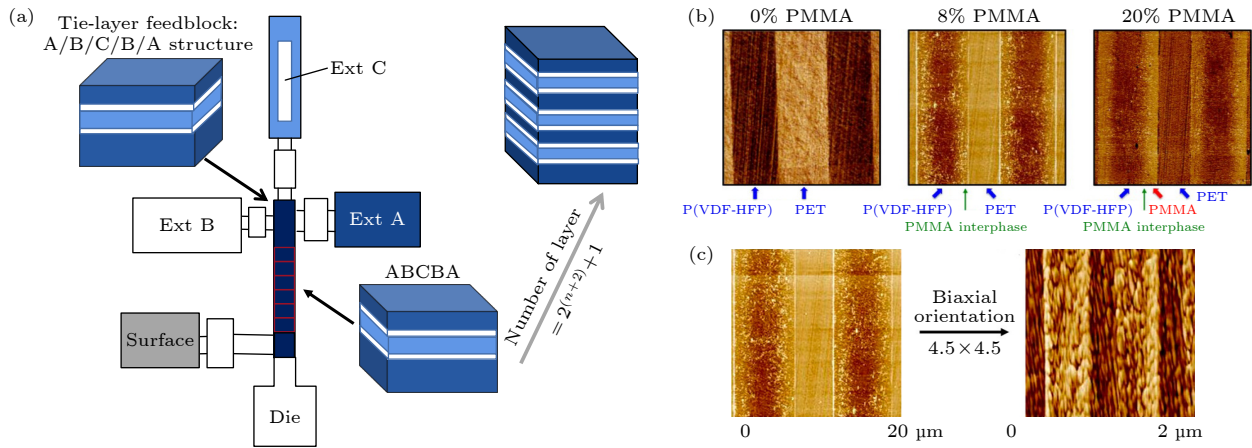


图9 (a) 强制组装技术进行三组分多层薄膜共挤工艺示意图^[79]; (b) PET/PMMA/P(VDF-HFP) 多层膜的 AFM 形貌图^[79]; (c) PET/PMMA/P(VDF-HFP)(PMMA 的体积分数为 8%)65 层挤压薄膜 (200 μm) 和相应的双向拉伸薄膜 (10 μm) 的 AFM 形貌图^[79]

Fig. 9. (a) Schematics of three-component multilayer film coextrusion process via the forced assembly technique^[79]; (b) AFM phase images for PET/PMMA/P(VDF-HFP) multilayer films^[79]; (c) AFM phase images of the as-extruded PET/PMMA/P(VDF-HFP) 65-layer film (200 μm) with 8% volume fraction of PMMA and the corresponding biaxially oriented film (10 μm)^[79].

Yin 等^[79] 使用共挤出技术^[80], 将高击穿强度、低损耗的线性介电聚合物与 PVDF 进行微层组装, 以获得高击穿场强、高能量密度的聚合物薄膜. 他们制备了不同含量聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的三组分多层膜, 如图 9(a). 当 PMMA 的体积分数为 8% 时, 复合薄膜的击穿场强最高达到 900 MV/m, 比未加入 PMMA 时提高了 20%, 能量密度达到 9.6 J/cm³; 经双轴拉伸的复合薄膜击穿场强最高可达到 1000 MV/m, 能量密度达到 17.4 J/cm³. 使用 AFM 观察薄膜层结构及界面发现: 随着 PMMA 含量的增加, 薄膜中 PET 和 P(VDF-HFP) 之间的边界由未加入时的清晰逐渐开始形成扩散间相, 当 PMMA 的体积分数增加到 20% 时, 可以看出明显的 PMMA 层, 如图 9(b). 根据之前文献的报道, 层膜的电击穿总是伴随着击穿点附近的分层^[81,82], 当 PMMA 作为连接层加入后, 显著改善了层间的黏附性, 从而提高了多层膜的击穿强度. 使用 AFM 观察了含有体积分数为 8% 的 PMMA 的多层膜, 经过双轴拉伸后的层完整性和晶体形态: 双轴拉伸后的薄膜显示出良好的层间完整性, 且 PET 和 P(VDF-HFP) 层均形成高度取向的纤维状晶体, 如图 9(c). 这种高度取向的纤维状晶体约束了无定形链, 形成了具有更高居里温度的刚性非晶相, 进一步提高了介电性能. 这项研究为设计用于电能储存的多层膜提供了新思路, 这些三组分多层薄膜有

望用于高能量密度薄膜电容器.

3.2 聚合物纳米电介质的界面结构

大部分研究者认为纳米颗粒与聚合物基体之间的界面区域对纳米复合介电材料的介电性能、电极化、机械性能、热性能和光学性质起重要作用^[1]. 为深入了解复合介电材料的界面微观特性与宏观性能之间的关系, 尝试建立了几种界面模型结构: 如 2004 年 Lewis^[83] 提出了扩散电双层模型, 其结构如图 10(a) 所示、2005 年 Tanaka^[84] 提出了多核模型理论, 其结构如图 10(b) 所示、2008 年的渗透理论模型^[85] 及 Takada 等^[86] 提出的深陷阱模型等. 这些理论模型的提出促进了纳米复合介电材料填料-基体界面理论研究的发展, 但现有模型的正确性缺乏对界面区域直接观察的实验验证; 此外由于界面区域的尺寸远超大多数常规分析测量的空间分辨率, 使得界面区域的直接测量极具挑战性. 原子力显微镜作为一种具有极高分辨率的显微镜, 对研究这一界面的微观结构及机理具有重要意义.

在材料的电学表征中, 静电相互作用已经广泛应用于各种样品的表面电荷分布、电位分布、介电特性等非入侵表征; 静电力显微镜是一种精确检测样品表面静电作用的技术, 由于其具有超高精度和纳米检测分辨率, 即使是非常小的局部静电相互作用也可以被检测到. Peng 等^[87] 在运用 EFM 研究低

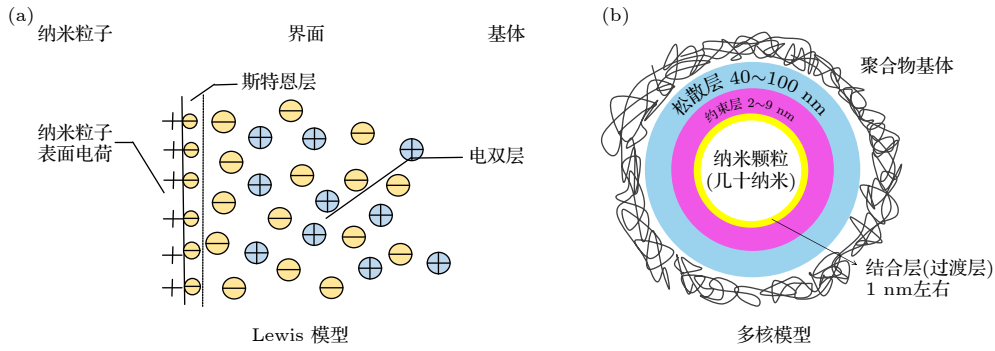


图 10 界面模型 (a) Lewis 模型^[83]; (b) Tanaka 多核模型^[84]

Fig. 10. Interface model: (a) Lewis model^[83]; (b) Tanaka multi-core model^[84].

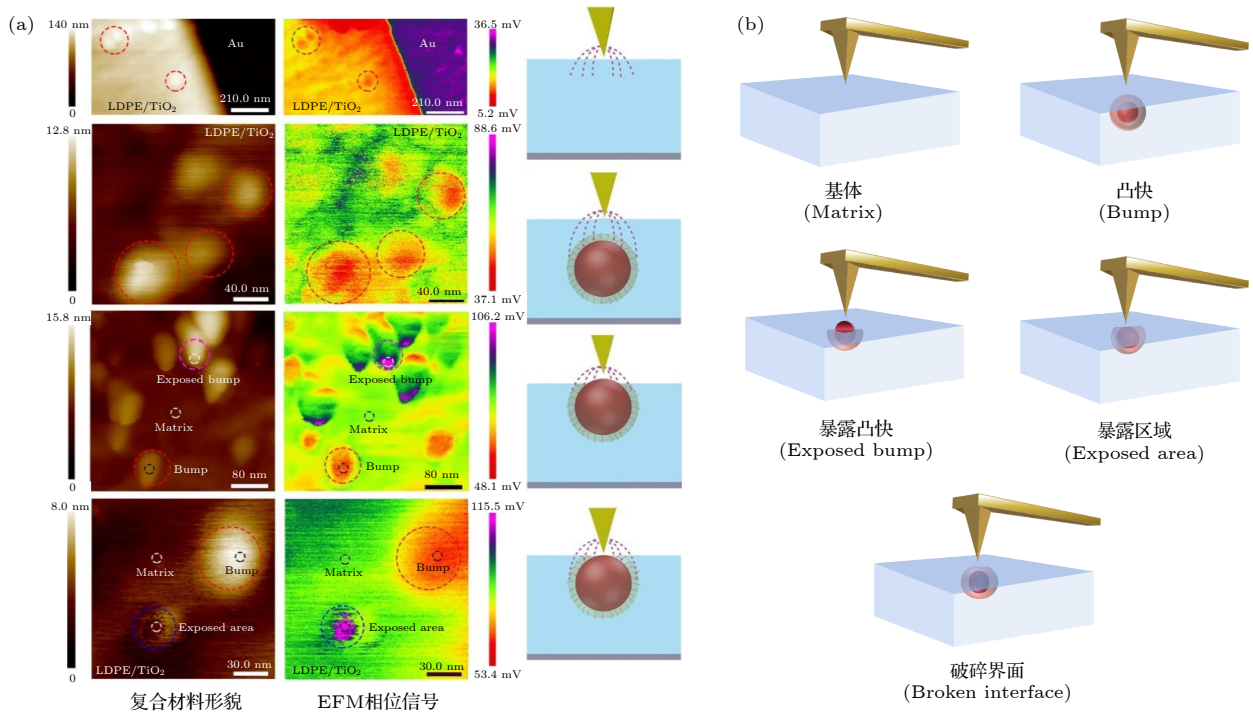


图 11 (a) EFM 局部介电性能检测结果^[87]; (b) 局部有限元模拟模型^[87]

Fig. 11. (a) Results of local dielectric property detection^[87]; (b) the local finite element models^[87].

密度聚乙烯 (LDPE)/TiO₂ 纳米复合材料时观察到超薄切片中有一些具有不同相移信号的凸起 (包裹在聚乙烯基体中的纳米颗粒), 如图 11(a)–(h) 所示. 由此总结出四种界面模型, 如图 11(i) 所示: 1) 基体 (matrix), 即不含纳米颗粒 TiO₂ 的纯聚乙烯; 2) 凸块 (bump), 即 TiO₂ 完全被包裹在聚乙烯中并使聚乙烯表面形成一个凸块; 3) 暴露凸块 (exposed bump), 即 TiO₂ 大部分被聚乙烯包裹, 小部分裸露在外面形成凸块; 4) 暴露区域 (exposed area), 即 TiO₂ 纳米粒子边界处于刚好暴露但并没有凸起的状态. 在进行局部介电特性模拟时发现凸块的静电力梯度大于基体这一结果与实验结

果不符, 因此猜测纳米粒子外部有一层低介电常数的界面, 并在用这一模型进行模拟时得到了与实验结果一致的结果. 由此证实了界面是与基体具有不同微观结构的特殊层, 是导致 LDPE/TiO₂ 纳米复合材料局部介电常数降低的原因, 这种效应被称为界面的介电效应. 同时, Peng 等^[87] 还考虑了界面完整性对界面效应的影响, 因此建立了界面完整性介于凸块和暴露凸块之间的第五种模型: 5) 破碎界面 (broken interface), 即 TiO₂ 纳米粒子的部分界面被移除而纳米粒子为暴露. 如果界面的影响与其完整性有关, 则破碎界面的介电响应应介于凸块和暴露的凸块之间, 通过有限元模拟成功证实了这

一猜测. 由此表明界面需要覆盖足够范围才能发挥作用, 当界面减少时, 界面的介电效应也会减弱, 这称为界面的范围效应. 此外, 通过差示扫描量热法 (DSC) 和 ^1H 固态核磁共振 (SSNMR) 实验发现, 复合材料局部介电常数降低是由于 TiO_2 纳米粒子抑制界面中局部链段的迁移率而影响界面中链段的偶极极化导致的. 该实验研究为改善纳米复合材料的局部介电性能提供了思路.

Zheng 等使用 AFM 抬起模式 (相当于 EFM) 对 zeta 电位相差很大的 SiO_2/LDPE (平均 zeta 电位为 -62.80 mV) 和 MgO/LDPE (平均 zeta 电位为 2.10 mV) 两种纳米复合材料进行形貌和相位扫描以研究其界面电荷, 发现 AFM 形貌图非常相似的两个样品的提升模式相位图却差异巨大, 如图 12(a)—(d)^[88]. 通过提取一维相位扫描曲线分析

发现, 这是由于 MgO/LDPE 样品的曲线上没有相位差, 而 SiO_2/LDPE 样品中有多个比零点低的相位差, 如图 12(e) 和图 12(f). 分析 SiO_2/LDPE 相位差曲线得知, 这些相位改变源于 SiO_2 嵌入 LDPE 中的形态不同导致其与探针之间静电力作用不同, 如图 12(g), 这意味着 SiO_2 和 LDPE 之间存在局部电荷域, 这种现象与 Lewis 和 Tanaka 提出的界面区域电荷行为^[83,84] 相符.

同样印证 Lewis 和 Tanaka 提出的界面中存在电荷载流子这一思想^[83,84] 的还有 Seiler 和 Kinde-rsberger^[89,90] 与 Deschler 等^[89,90] 对界面及相间体积^[91,92] 的研究, 他们使用 AFM 和 EFM 研究了含有不同类型纳米级 SiO_2 颗粒 (F_1 型: 未经处理的沉淀亲水 SiO_2 颗粒; F_2 型: 未经处理的气相亲水 SiO_2 颗粒) 复合材料的界面相, 发现嵌入复合材料

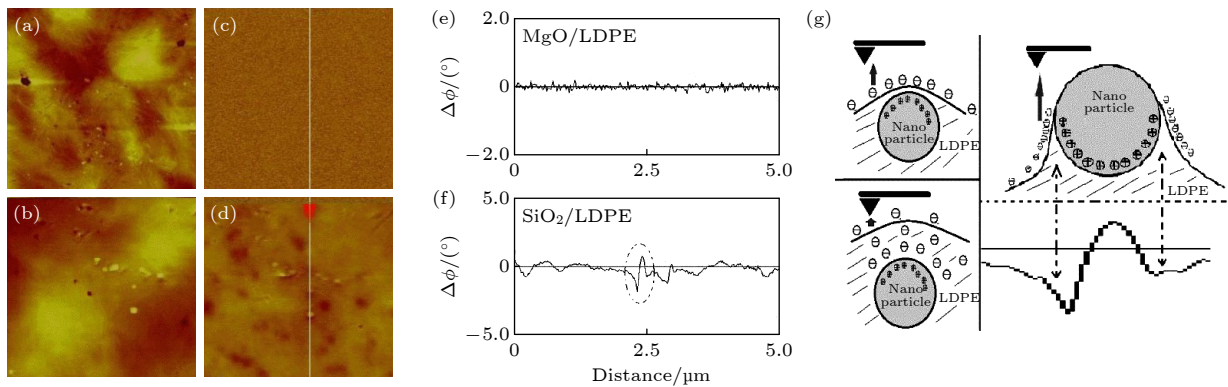


图 12 (a), (b) MgO/LOPE 和 SiO_2/LDPE 的 AFM 高度形貌图 ($5\ \mu\text{m}\times 5\ \mu\text{m}$)^[88]; (c), (d) MgO/LOPE 和 SiO_2/LDPE 的 EFM 相位图^[88]; (e), (f) MgO/LOPE 和 SiO_2/LDPE 的一维相位扫描曲线^[88]; (g) SiO_2 在 LDPE 中不同嵌入形态的模型^[88]

Fig. 12. (a), (b) AFM height image of MgO/LOPE and SiO_2/LDPE material ($5\ \mu\text{m}\times 5\ \mu\text{m}$)^[88]; (c), (d) AFM lift mode phase image of MgO/LOPE and SiO_2/LDPE belong to the same zone^[88]; (e), (f) scanning curve in one dimension of MgO/LDPE and SiO_2/LDPE ^[88]; (g) models of SiO_2 embedded in LDPE^[88].

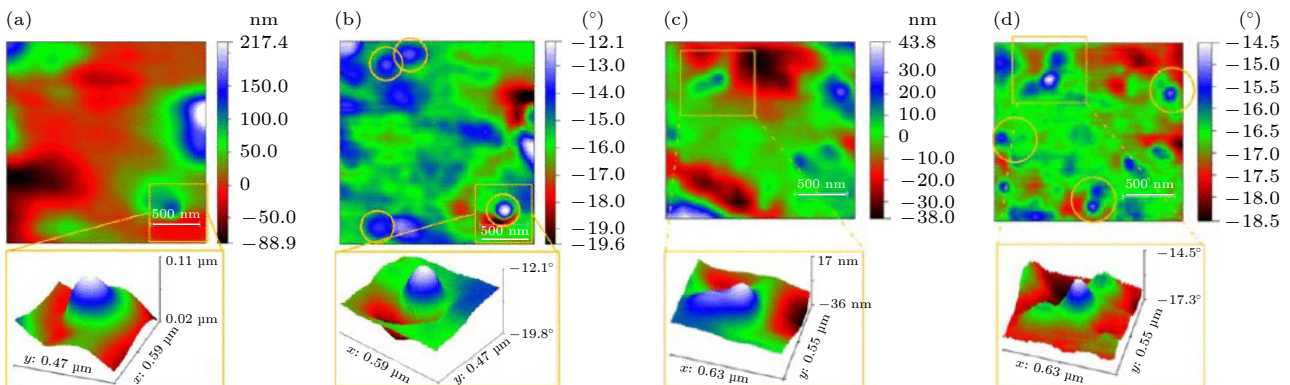


图 13 (a), (b) 含有质量分数为 2% 的 F_1 填料的有机硅复合材料的 AFM 形貌图像和 EFM 图像^[89]; (c), (d) 含有质量分数为 2% 的 F_2 填料的有机硅复合材料的 AFM 形貌图像和 EFM 图像^[89]

Fig. 13. (a), (b) AFM topography image and EFM image of the silicone composite material containing the filler F_1 with mass fraction of 2%^[89]; (c), (d) AFM topography image and EFM image of the silicone composite material containing the filler F_2 with the mass fraction of 2%^[89].

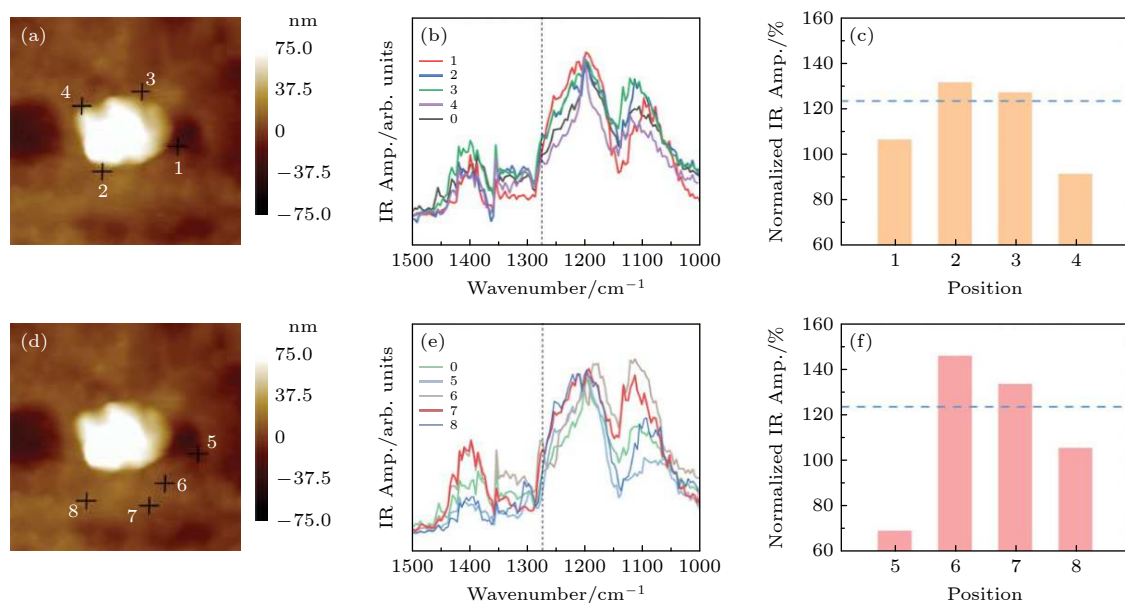


图 14 (a), (d) BTO/P(VDF-TrFE-CFE) 的 AFM 表面高度形貌^[93]; (b), (e) 图 (a) 和 (d) 中标记位置的局部红外光谱^[93]; (c), (f) 图 (a) 和 (d) 中标记位置的归一化红外响应^[93]

Fig. 14. (a), (d) Topography ($1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) of BTO/P(VDF-TrFE-CFE) nanocomposites^[93]; (b), (e) local IR spectra at different sites as marked in panel (a) and (b)^[93]; (c), (f) normalized IR response at 1275 cm^{-1} at different sites as marked in panel (a) and (d)^[93].

中的两种颗粒的粒径比直接在硅片上测量的粒径大, 并认为粒径之差是界面相, 同时也证明界面中存在电荷载体. 实验结果如图 13 所示.

但 2020 年, Liu 等^[93] 使用 AFM-IR 表征手段, 首次在分子水平上分析了铁电纳米复合材料的界面结构. 通过在 1275 cm^{-1} (对应于 PVDF 共聚物的 β 相) 的红外激光照射下, 测试 BaTiO₃/[P(VDF-TrFE-CFE)] 铁电纳米复合材料的 AFM-IR 结果, 如图 14(a)—(c), 在距离界面小于 50 nm 处 (位点 1—4) 发现了界面耦合的不均匀性, 这一结果与多核模型相矛盾. 将测量位置移至超出多核模型界面区的距界面大于 100 nm 处 (位点 5—8) 时, 发现最强的界面耦合发生在距界面 150 nm 的位点 7, 远超出公认的多核模型所预测的结合层区域. 同时研究了不同粒径的纳米粒子的 AFM-IR 结果, 发现加入粒径较小的纳米粒子时界面处 β 相增幅较大, 这也解释了大多数文献中报道的含有小尺寸填料的聚合物复合材料中极化和介电常数相较于含有大尺寸填料的复合材料有所改善的原因^[94,95]. 这项工作为界面耦合效应在高性能电热、电容、压电和热释电聚合物纳米复合材料中起关键作用的说法提供了直接的结构证据. 在分子水平上对界面耦合的深入研究, 为开发新的界面策略以实现铁电聚合物纳米复合材料的性能改善和探索新的功能开

辟了前景.

为使高性能介电材料能够商业化, 降低其介电损耗尤为重要, 而降低损耗的一个关键点在于弄清介电材料的极化机制, 铁电聚合物作为极化强度最高的聚合物电介质, 其极化机理非常复杂. 当颗粒填充型铁电聚合物复合材料处于外加电场中时, 复合材料会发生界面极化, 这可能是其介电性能较优异的重要原因之一, 但界面区域的局部电极化特性的研究一直没有取得太大进展. Peng 等^[96] 用改进的 KPFM 对 P(VDF-TrFE)/BT 样品界面和基体的局部极化情况进行了直接检测. 此研究中的 KPFM 做了以下改进: 与常规的 KPFM 相比, 增加了开环控制, 即没有直流电压反馈, 从而可以将施加在针尖上的直流偏置用作自由测量参数, 并可以局部改变样品的偏振; 另一个改进是使用峰值力轻敲模式^[97] 成像, 这样能够精确控制针尖和样品之间的接触力, 以减少样品损坏并提高分辨率, 其结构及工作原理如图 15(a) 所示. 在直流偏压为 0 时观察到 KPFM 图像中纳米颗粒和聚合物基体之间有一个具有明显的 ΔV 信号的过渡区 (宽度为 20—30 nm, 与界面区域的尺寸相匹配), 分析得知这是由于 BT 纳米颗粒和 P(VDF-TrFE) 基体在界面处形成氢键, 如图 15(b), 从而影响界面局部极化情况引起的. 为了更清楚地了解界面的极化特性, 向 KPFM

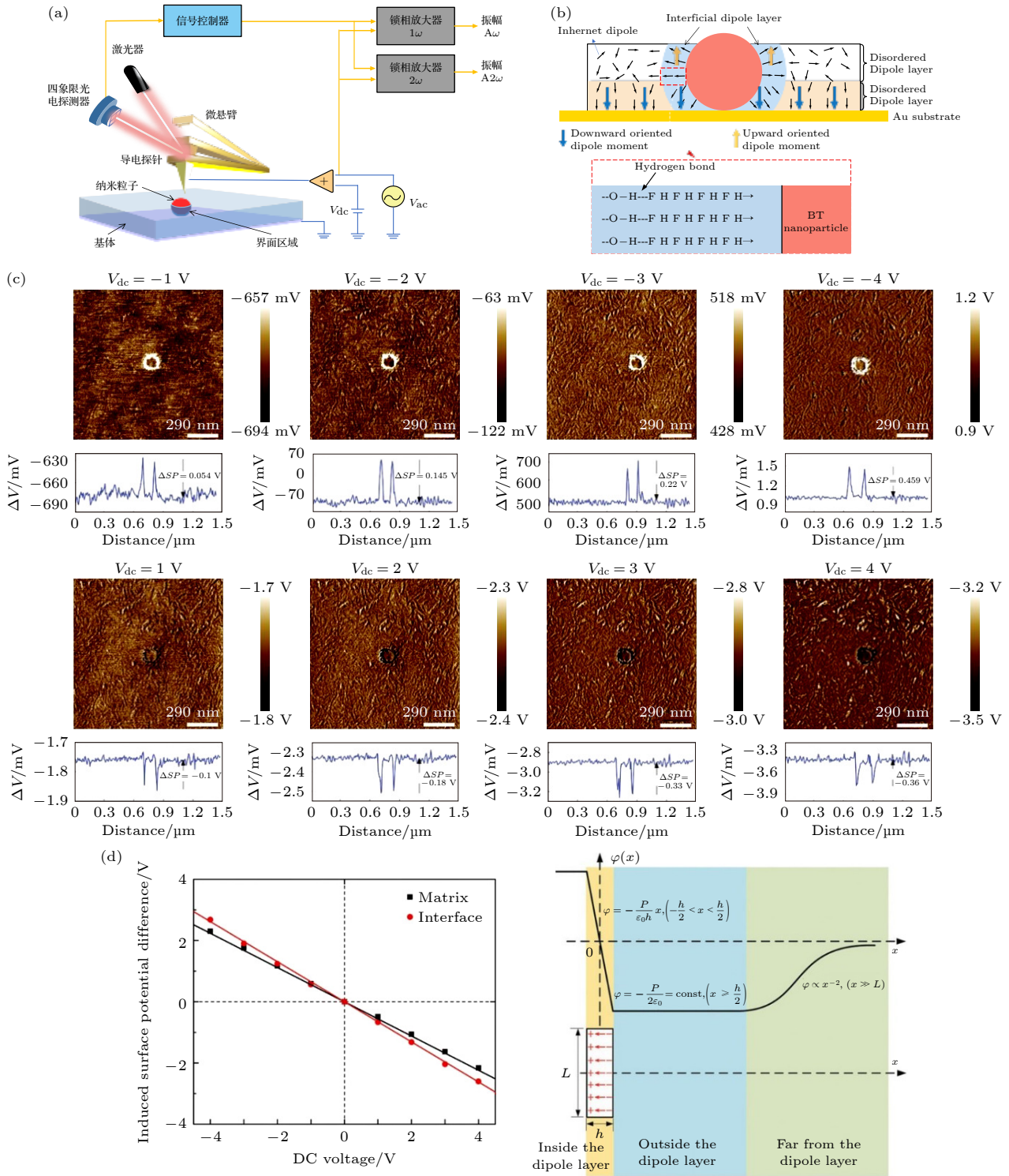


图 15 (a) 改进 KPFM 工作原理示意图; (b) P(VDF-TrFE)/BT 纳米复合材料界面中氢键和固有偶极子的取向示意图; (c) 不同直流偏压下 P(VDF-TrFE)/BT 界面附近的局部偏振特性 KPFM 检测结果^[96]; (d) 不同直流电压下的感应表面电位差, 以及偶极层厚度和电势的关系^[96]

Fig. 15. (a) Schematic diagram of the working principle of the modified Kelvin probe force microscope; (b) schematic diagram of hydrogen bond and intrinsic dipole orientation in P(VDF-TrFE)/BT; (c) the results of local polarization property detection near an embedded nanoparticle in P(VDF-TrFE)/BT^[96]; (d) the induced surface potential difference under different DC voltages, and the relationship between dipole layer thickness and potential^[96].

探针尖端施加直流偏压, 发现随着外加电场强度的增加, 界面区域的电极化的增幅比聚合物基体的

强, 计算得知界面区的电极化率比基体高约 17%, 如图 15(c) 和图 15(d), 并发现不同粒径的 BT 纳

米颗粒对 P(VDF-TrFE)/BT 样品界面区域的极化情况影响很小. 通过分析 KPFM 局部弹性模量信息和 ^1H 固态核磁共振 (NMR) 结果发现: 界面区域电极化增强是由于嵌入纳米颗粒的存在使得相关链段流动性增强. 该研究为探索铁电聚合物纳米复合材料的极化特性提供了强有力的数据支持, 同时为研究复合材料的电学特性提供了新方法, 为研制先进的传感技术和储能设备等器件所需的高性能纳米复合材料提供了新的思路.

3.3 研究铁电体的电畴行为

铁电体是电介质材料中的一个重要分支, 是在一定的温度范围内能够自发极化, 且自发极化的方向可以随着外电场方向的变化而变化的功能化材料^[98], 其在储能设备、电子元件等方面具有良好的

应用前景. 在铁电体中, 电畴的结构、在外电场中演化和不同取向电畴之间的作用对提高铁电材料性能具有重要作用, 是研究的重点. PFM 可利用探针尖端向样品施加电场, 并且因其适用环境广泛、无需对样品进行特殊处理、对样品破坏小等优势, 使得 PFM 技术受到越来越多的关注. 近年来, PFM 广泛用于对铁电体进行纳米尺度的成像, 研究电畴结构的变化, 分析电畴行为等, 推动铁电体物理性质及微观机理研究的发展^[99].

钙钛矿结构的钛酸钡 (BaTiO_3 , BT) 作为最早发现且研究相对成熟的无铅铁电陶瓷, 是制造电容器、数据存储设备的重要材料. 与 BT 陶瓷相比, 使用金纳米粒子 (AuNPs) 改性的 BT 陶瓷最大介电常数提高了近 3 倍, 介电损耗降低了约 50%^[100]. Nonkumwong 等^[101] 利用 PFM 研究含有不同含量金

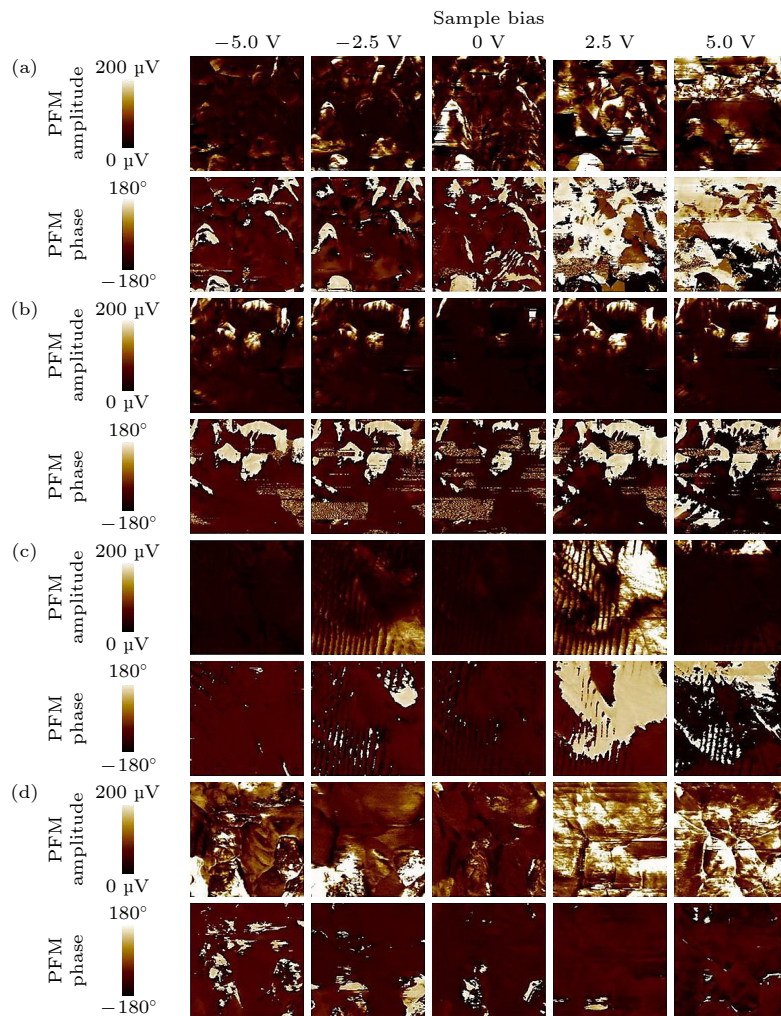


图 16 添加摩尔浓度为 (a) 0.0%, (b) 2.0%, (c) 4.0% 和 (d) 8.0% 的 AuNPs 的 BT 陶瓷在 1250 $^{\circ}\text{C}$ 下烧结 2 h 的 PFM 振幅 (上图) 和相位对比 (下图) 图像^[101]

Fig. 16. Amplitude (upper panel) and phase contrast (lower panel) PFM images of BT ceramics with (a) 0.0%, (b) 2.0%, (c) 4.0% and (d) 8.0% molar concentration of AuNPs sintered at 1250 $^{\circ}\text{C}$ for 2 h^[101].

纳米粒子的多晶 BT 基陶瓷的畴演化过程, 实验结果如图 16 所示. 从图 16 的 PFM 相位图可以观察到: 施加正直流电压时, 除摩尔浓度为 8% 的 AuPNs 修饰的 BT 外, 其他样品发生 180° 相位变化, 即产生更多的异相电畴; 而未进行表面修饰的 BT 样品, 可以观察到电畴的 90° 相位变化. AuPNs 的添加量会影响取向极化, 添加量越高, 样品电畴的极化反转越明显. 与未改性的 BT 相比, AuPNs 改性的 BT 样品具有更高的介电常数 (更容易电畴反转导致更高的极化); 不同的 AuPNs 添加量, 需应用合适的直流电压, 摩尔浓度为 4.0% 的 AuNPs 改性的 BT 没有产生很大的相移是由于施加的电压过大, 导致产生新的反向畴, 电畴在综合效应下相互抵消^[102]. 因此需根据材料化学成分的不同, 施加不同的直流电压调整样品的取向极化. 从图 16 PFM 振幅图像观察到, 施加正电压的样品比施加负电压表现出更强的压电响应. AuNPs 改性 BT 陶瓷的强压电响应区域比未改性 BT 的大, 由此得知可以通过控制电压大小来控制压电响应. 此外, 通过施加高偏压或增加金纳米粒子含量可以诱导 BT 基陶瓷的均匀极化状态. 这些发现有助于了解铁电体内部的极化状况, 帮助提高相关器件的性能.

多层片式陶瓷电容器 (MLCC) 是世界上发展最快、用量最大的基础元件之一. 近年来由于 5G 通信和电子元件的快速发展, 对 MLCC 提出了更高的要求. 环保的铁酸铋 (BiFeO_3 , BF) 电容器因其出色的自发极化强度, 在脉冲放电和功率调节电

子系统中具有巨大的应用潜力. Zhu 等^[103] 为在低剩余极化和高击穿场强下, 制备高能量密度的 BF 电容器, 提出在多层陶瓷体系中引入离子键和非铁电组分, 构建高性能 $(0.7-x)\text{BiFeO}_3-0.3\text{BaTiO}_3-x\text{NaTaO}_3(\text{BF-BT-}x\text{NT})$ 多层陶瓷电容器的策略. 使 BF-BT-0.12NT MLCC 同时实现了高击穿场强 (780 kV/cm)、低剩余极化强度 ($2.1 \mu\text{C/cm}^2$)、高极化强度 ($31.4 \mu\text{C/cm}^2$)、高能量密度 (9.1 J/cm^3) 和储能效率 ($> 80\%$). 使用 PFM 直接观察具有不同含量 NT 的 BF-BT- x NT 的电畴结构和演化过程, 发现当 $x = 0.05$ 可看到大量纳米级电畴, 而当 x 增至 0.12 时, 极性电畴消失, 推测转变为极性纳米微区. 在经 $\pm 20 \text{ V}$ 电场极化后, BF-BT-0.05NT 的电畴仍具有取向结构, 而 BF-BT-0.12NT 中未观察到取向电畴, 如图 17. 此结果证实在 BF-BT-NT 中引入非铁电成分 NT, 可使长程有序的微米电畴转变为纳米畴或极性纳米微区, 且去除外电场后迅速恢复, 因此具有较低的剩余极化. 该工作制备了高储能性能和高品质的多层陶瓷电容器, 为制备具有高性能无铅环保的介电陶瓷电容器提供了思路.

近年来, 技术的快速发展对铁电体聚合物的性能提出了更高的要求, 不仅要求其具备优异的介电性能, 还需具有良好的机械性能以适应柔性器件的需求, 因此研究它们在弯曲时的极化情况十分必要. 在铁电体聚合物中, P(VDF-TrEE) 因其较好的介电性能、物理化学性质稳定、易于加工且成本

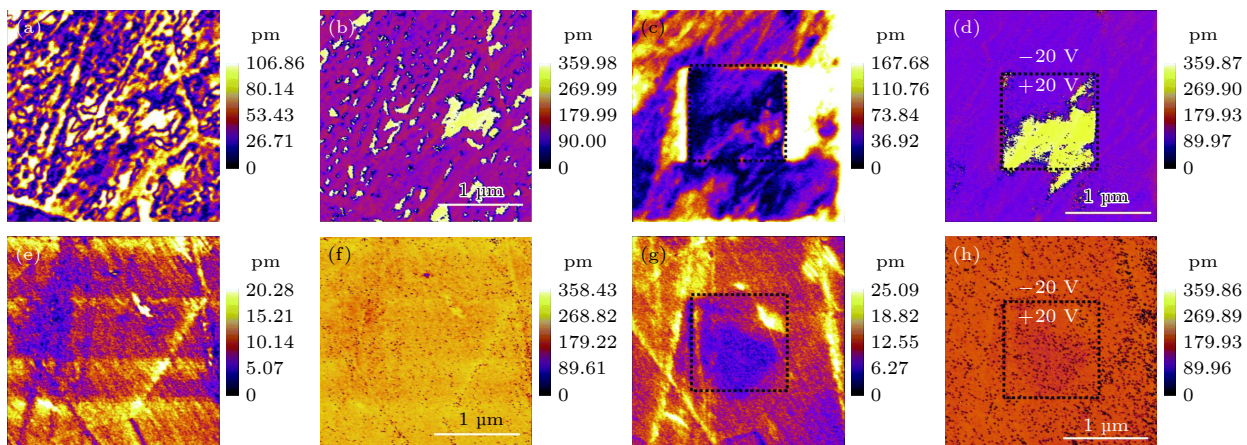


图 17 BF-BT-0.05 NT 的垂直压电力显微镜 (VPFM) (a) 振幅和 (b) 相位图^[103]; BF-BT-0.05 NT 在 $\pm 20 \text{ V}$ 极化后的 (c) 振幅和 (d) 相位^[103]; BF-BT-0.12 NT 的 VPFM (e) 振幅^[103] 和 (f) 相位图^[103]; BF-BT-0.12 NT 在 $\pm 20 \text{ V}$ 极化后的 (g) 振幅和 (h) 相位图^[103]

Fig. 17. (a) Amplitude and (b) phase images of vertical piezoelectric force microscopy (VPFM) for BF-BT-0.05 NT^[103]; (c) amplitude and (d) phase images of PFM after poling with $\pm 20 \text{ V}$ voltage for BF-BT-0.05 NT^[103]; (e) amplitude and (f) phase images of VPFM for BF-BT-0.12 NT^[103]; (g) amplitude and (h) phase images of PFM after poling with $\pm 20 \text{ V}$ voltage for BF-BT-0.12 NT^[103].

合适等优势, 备受研究人员的关注^[104,105]. Cai 等^[106]使用 PFM 研究了在不同拉伸应变下^[107] P(VDF-TrEE) 薄膜在弯曲时的极化转换机制. 在对样品施加 10 V 电压的短脉冲 (0.5 s) 时在 PFM 相位图中观察到所有极化反转畴的边缘呈现不规则的圆形^[108], 且随着应变的增加, 反转畴也随之变得更大, 如图 18(b), 由此得知拉伸应变有利于极化转换和畴壁传播. 同时, 利用控制变量法研究不同持续时间和不同振幅的脉冲电压下 P(VDF-TrEE) 样品中铁电畴的演变, 发现弯曲样品中的铁电畴尺寸比平坦样品的大, 且当持续时间大于 0.18 s 时, 铁电畴的平均尺寸与脉冲持续时间成对数增长, 如图 18(c). 结合 PFM 磁滞回线测量结果, 磁滞环的宽度随着应变的增加而减小, 这与磁畴成核和畴壁

传播速率的增加相一致. 通过 PFM 实验发现弯曲样品获得更高的畴成核概率、更快的畴壁传播和更低的矫顽场, 很可能是由于样品中存储的机械能减少了成核和钉扎势垒, 从而缓解了切换过程中链段的运动. 此研究表明适当的局部内应力设计可能为优化有机铁电存储器和有机多铁体的性能提供新的手段.

3.4 研究纳米电介质材料表面电荷特性

聚合物电介质材料因其高击穿场强、低能量损耗、高电绝缘性能和高可靠性等优异的介电性能被广泛应用于储能设备、大型输电设备和柔性电子设备. 但聚合物电介质材料在使用过程中面临着因表面积累大量电荷而导致局部电场扭曲, 从而引发闪

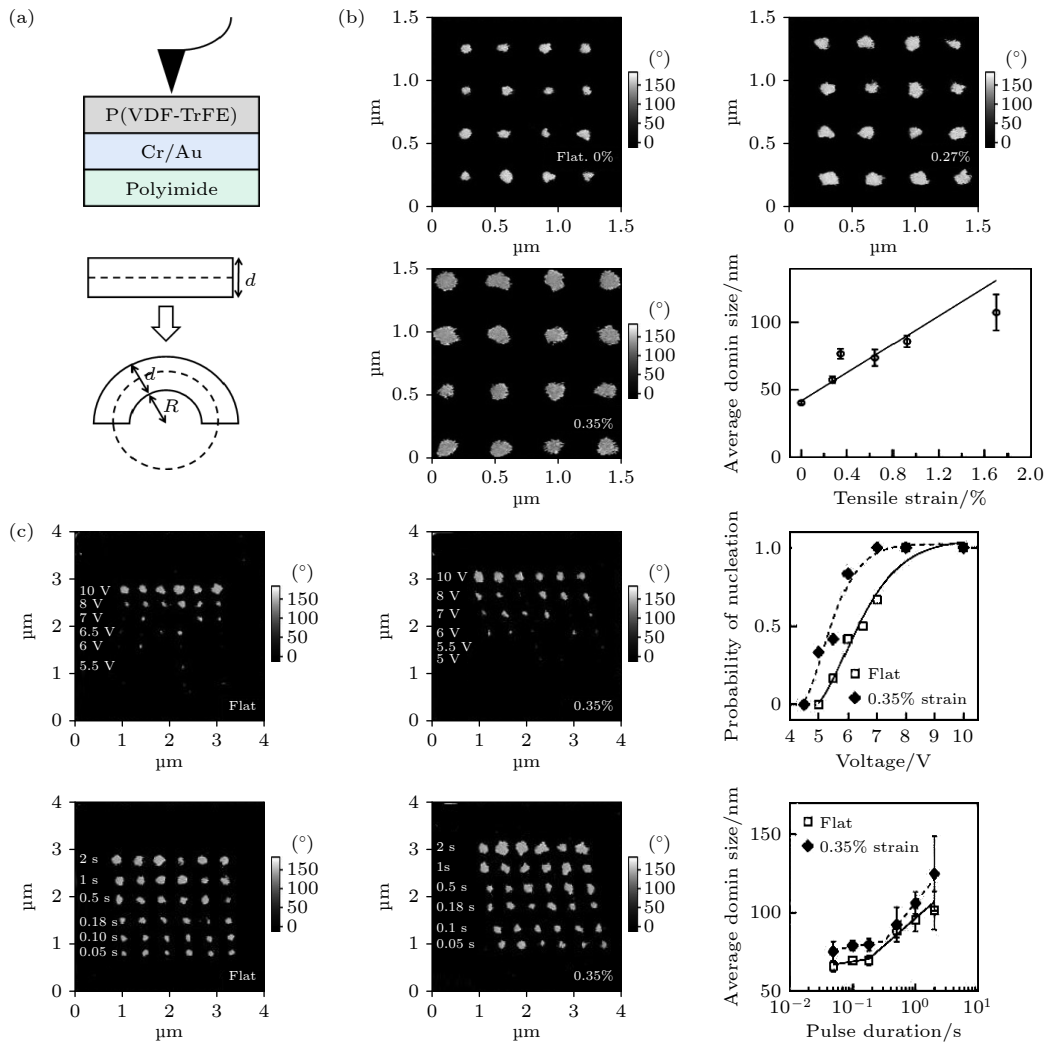


图 18 (a) 样品结构和弯曲样品的示意图 (弯曲半径 R); (b) 不同拉伸应变的 P(VDF-TrFE) 薄膜 PFM 相位图^[106]; (c) 不同振幅和不同持续时间的脉冲电压下, 不同拉伸应变的 P(VDF-TrFE) 薄膜的 PFM 相位图^[106]

Fig. 18. (a) Sample structure and schematic drawings of the flat and bent sample; (b) PFM phase images of a ferroelectric P(VDF-TrFE) film with different tensile strains^[106]; (c) under the condition of voltage pulses of different amplitudes and different durations, PFM phase images of a P(VDF-TrFE) film with different tensile strains^[106].

络、爆炸和设备损坏等危险. 尽管研究人员已尝试多种方法来减少表面电荷积累^[109,110], 但目前尚不清楚电荷积累的根本原因. 研究表明聚合物电介质材料的电荷特性与其陷阱特性直接相关^[111,112], 深陷阱的存在会导致表面电荷的大量积累, 从而造成闪络电压降低. 为研究深陷阱缺陷是由什么基团或化学成分引起的, Wang 等^[113]用磁力显微镜 (MFM) 和开尔文探针力显微镜 (KPFM) 观测了环氧树脂 (EP) 纳米微区的自由基分布及电荷特性, 如图 19 所示. MFM 的观测结果表明 EP 表面存在大量的自由基, 用 KPFM 表征了 EP 表面自由基区和非自由基区的电势分布: 自由基区在加偏置电压时电荷消耗很小, 去除偏压后, 由于材料和探头之间释放的电荷迅速消散导致电势下降 (耗时 700+ s); 而非自由基区的电荷在去除偏压后在大约 140 s 内完全耗散. 此结果表明自由基很容易捕获和稳定电荷. 此研究将 MFM, KPFM 表征技术与理论计算相结合, 揭示了聚合物介电材料中的自由基表现出深陷阱特征, 并提出可以使用自由基清除剂清除聚合物表面积累电荷的方法, 对后续聚合物介电材料电荷特性的研究具有指导意义.

在电介质中, 空间电荷分布和传输是决定绝缘和介电性能的关键因素, 许多研究表明影响介电聚合物纳米复合材料性能的主要因素与界面区域的

电荷俘获位点相关^[114]. 然而, 由于传统的 EFM 和 KPFM 无法区分空间电荷与电极化的影响, 对测试结果产生很大的影响, 复合材料中纳米粒子和界面区域的电荷传输和积累的情况尚未研究清楚. Peng 等^[115]设计了一种在硅基板上制造一对外部电极来安装样品并施加水平方向上电场的开环 KPFM 方法, 来探测纳米复合材料中纳米尺度的空间电荷分布, 其结构如图 20(a) 所示. 这种设计可实现电荷在样品中注入和迁移, 同时抑制样品内部的电极化, 从而能够在不受电极化干扰的情况下探测纳米级电荷分布. 从 KPFM 检测结果可以看出当施加足够高的负横向电场 ($>20 \text{ V}/\mu\text{m}$) 时, 纳米颗粒周围能观察到宽度约为 20—30 nm 的明显光晕信号, 如图 20(b). 这些信号可归因于样品界面区域中的空间电荷俘获. 一旦去除外加电压, 表面电荷的分布平衡被打破, 电荷开始通过铝电极消散, 最终达到平衡. 当温度高于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, KPFM 测试结果中界面区被俘获电荷产生的光晕信号消失, 界面陷阱不再能有效俘获电荷. 这是由于被俘获的电荷将获得足够的能量以从界面陷阱中逃逸. 这项工作为研究纳米级分辨率下的空间电荷分布和动力学提供了新的方法, 为理解异质介电材料中的各种界面区域开辟了新的可能性.

极端环境电子器件、电路系统的构建需要耐高

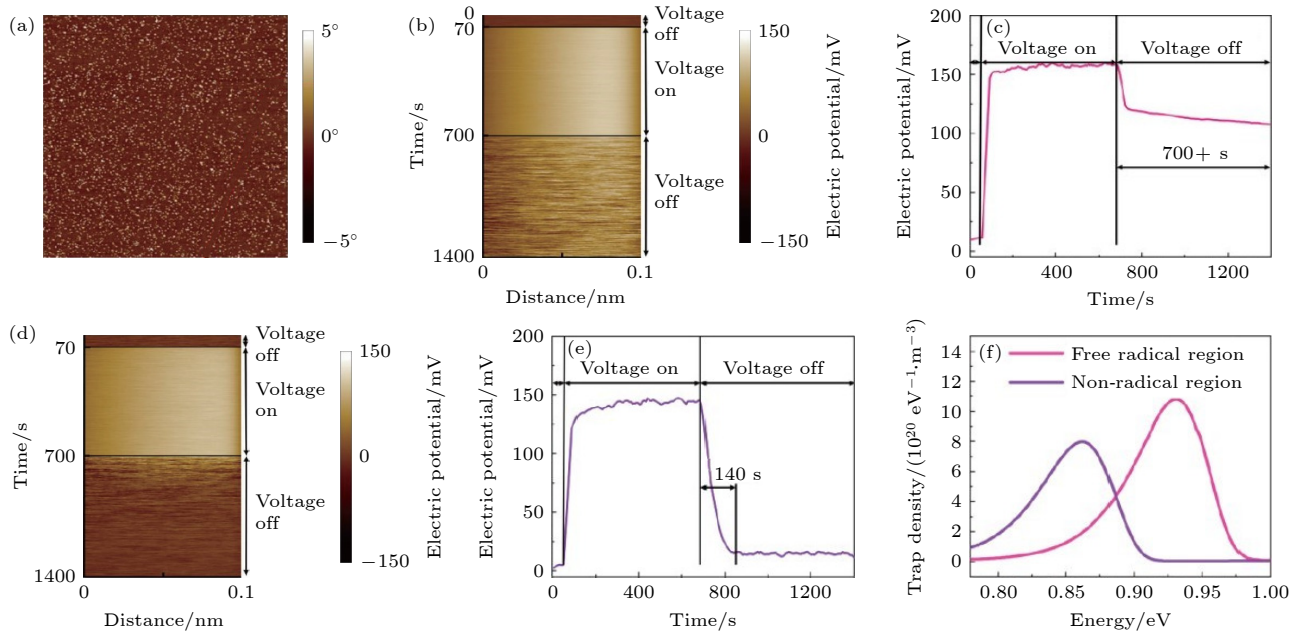


图 19 (a) EP 表面的 MFM 图 (扫描区域 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$)^[113]; (b), (c) KPFM 图和自由基区电势分布^[113]; (d), (e) KPFM 图和非自由基区电势分布; (f) 自由基区和非自由基区的深陷阱参数^[113]

Fig. 19. (a) MFM map of the EP surface^[113]; (b), (c) KPFM map and value of the potential in the radical region^[113]; (d), (e) KPFM map and value of the potential in the non-radical region^[113]; (f) deep trap parameters in the radical and non-radical regions^[113].

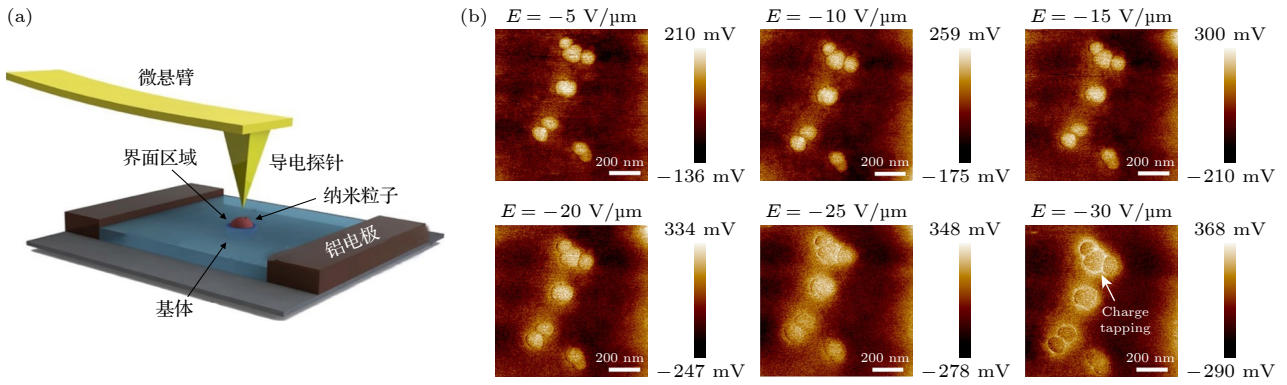


图 20 (a) KPFM 测试配置示意图^[115]; (b) 不同负横向电场对应的空间电荷分布^[115]

Fig. 20. (a) Schematic diagram of the KPFM testing configuration^[115]; (b) different negative lateral electric field corresponding to the space charge distribution^[115].

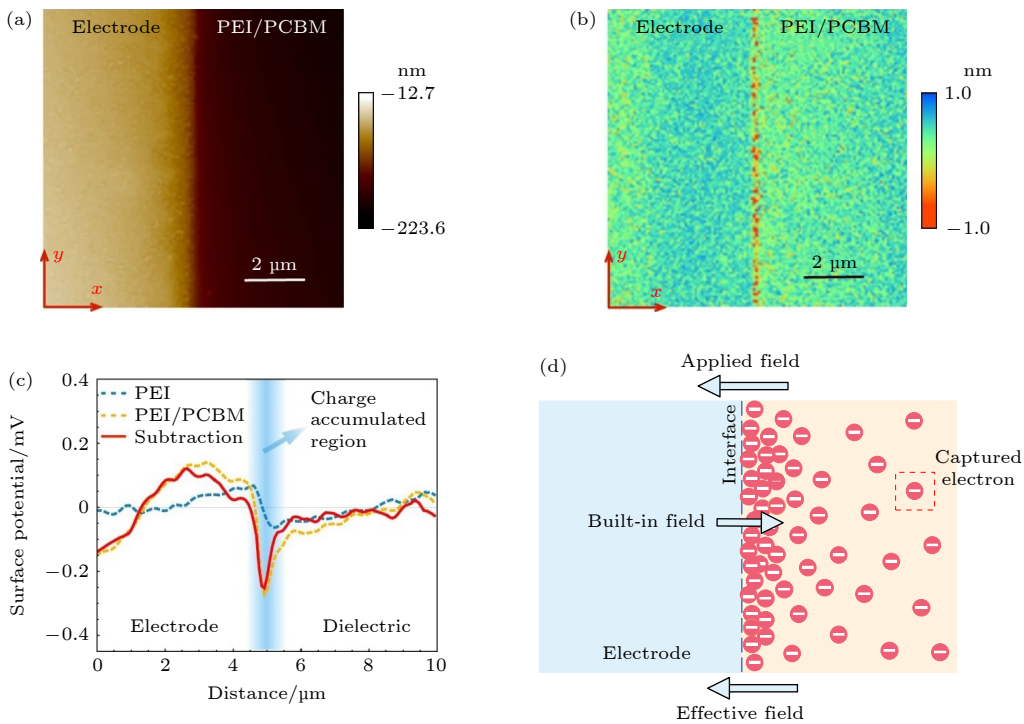


图 21 KPFM 测试示意图 (a), (b) PEI/PCBM 复合材料的 (a) 形貌和 (b) 表面电位映射^[118]; (c) 沿水平轴的表面电位分布图^[118]; (d) 分子半导体捕获电子形成的内建电场示意图^[118]

Fig. 21. Schematic diagram of the KPFM testing: (a) Topography and (b) surface potential mapping of the PEI/PCBM composite^[118]; (c) surface potential profiles along the horizontal axis derived from the surface potential mappings^[118]; (d) schematic illustration of the built-in electric field formed by the molecular semiconductor captured electrons^[118].

温材料, 高温下的介电聚合物的漏电流快速增加, 成为高压电容器应用的一大挑战^[116]. 有研究表明绝缘的无机纳米结构可用于阻止电荷载流子在介电聚合物中的传输^[117], 所得聚合物纳米复合材料在高温下同时实现了高能量密度和放电效率, 但随着温度的进一步升高, 纳米复合材料的能量密度和效率都急剧下降. Yuan 等^[118] 提出使用介电聚合物与低浓度的高电子亲和力分子半导体混合制

备柔性全有机复合材料, 在 200 °C 下表现出高能量密度 (3.0 J/cm³) 和高放电效率 (90%), 远优于现有的聚合物纳米复合材料. 使用开环 KPFM 测量电荷注入后样品的表面电位, 观察到样品的阴极边缘处有明显的负电位信号, 而 PEI 和没有电荷注入的 PEI/PCBM 中都不存在这一信号, 如图 21(a)—(c), 由此得知 PCBM 具有捕获电子的能力. 样品内侧电子数量急剧减少表明固定电子在电极/电介

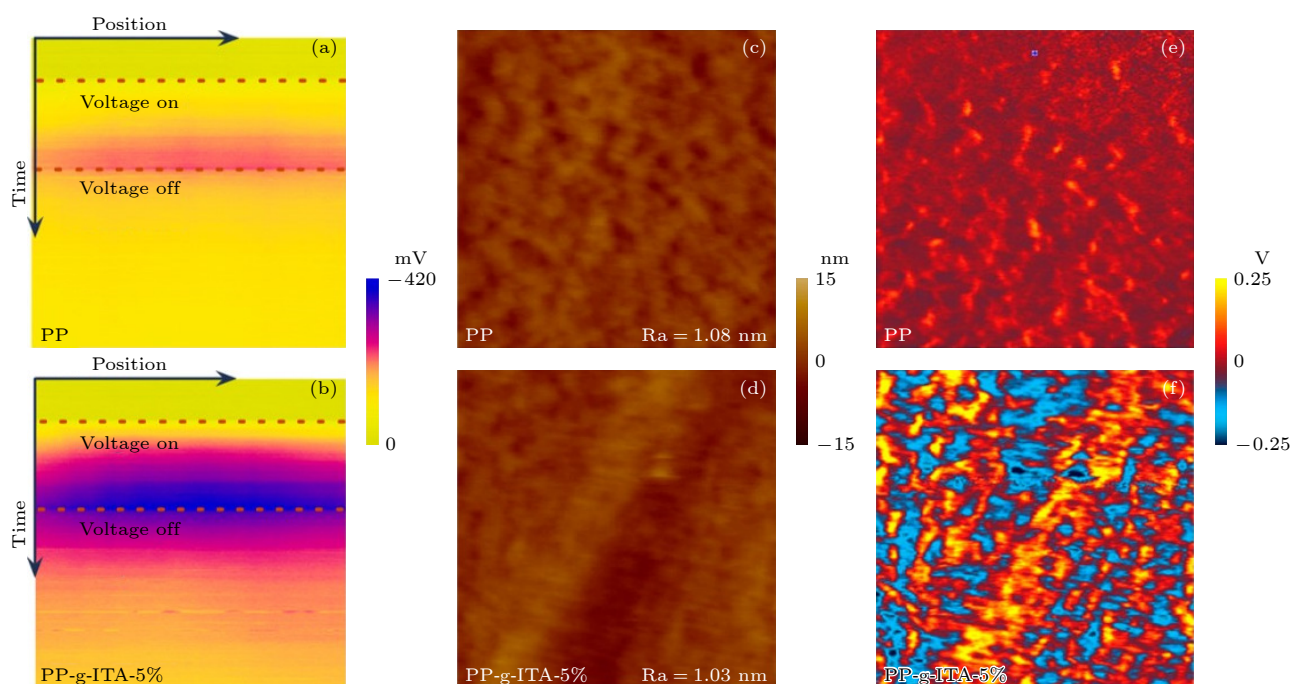


图 22 PP 和 PP-g-ITA 的 (a), (b) 表面电位随时间变化的 KPFM 图^[119]; (c), (d) AFM-IR 形貌图^[119]; (e), (f) 1780 cm^{-1} 红外激光下 AFM-IR 化学谱图^[119]

Fig. 22. (a), (b) Time-dependent surface potential distribution on the scanned line in pristine PP and PP-g-ITA of KPFM^[119]; (c), (d) AFM-IR topography of the specimens surface for pristine PP and the PP-g-ITA^[119]; (e), (f) AFM-IR chemical map irradiated with a 1780 cm^{-1} laser^[119].

质界面附近形成电荷积累区域并建立了与外加电场方向相反的内部电场, 如图 21(d), 这进一步抑制了电子的流入. 这一结果证实分子半导体对介电聚合物中的电荷注入和传输有重大影响, 在固定自由电荷方面比绝缘纳米结构更有效, 为全有机复合材料在高温电子和储能器件中的应用提供了新的思路.

在高温强电场下, 电介质材料的电荷分布和输运行为会发生改变, 从而导致漏电流急剧增加, 造成材料老化和击穿的发生. Yuan 等^[119] 通过溶液接枝法合成了具有不同接枝率的衣康酸酐接枝聚丙烯 (PP-g-ITA), 发现具有高电子亲和力的接枝 ITA 可以通过静电引力捕获自由载流子, 在 PP 中形成分布式深能阱, 从而抑制电荷的注入和输运, 使得 PP-g-ITA 在高达 120 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下仍保持出色的绝缘性能. 使用 KPFM 和 AFM-IR 对聚合物表面电荷分布和结构进行表征, 结果如图 22. AFM-IR 对接枝基团在聚合物中的分布情况的表征结果显示, 在 PP-g-ITA 中, 对应于 ITA 中羰基的红外振幅信号 (1780 cm^{-1}) 强烈且分布均匀, 是 ITA 均匀接枝到 PP 上的明确证据. KPFM 结果表明, 相较于 PP, PP-g-ITA 在注入电荷时会积累更多的

电荷, 且在移除电场后电荷耗散更慢, 表明其有更多更深的电荷陷阱, 也证实接枝可在聚合物中诱导产生深陷阱并抑制电荷输运. 此研究表明, 将具有特定电子带结构的单体接枝到聚合物分子链上的设计策略, 可显著提高聚合物材料在高温环境下的绝缘性能, 对合理设计耐高温性能的电介质材料至关重要.

4 总结与展望

原子力显微镜因其具有在纳米尺度成像和操纵结构的独特能力, 在原子尺度的研究中发挥了非常重要的作用. AFM 自发明以来经历了快速的发展, 不仅可以测量材料的形貌, 还可以测量材料的电学特性、化学结构、材料表面的硬度和刚度分布等, 已经成为电介质材料研究中的一种重要手段. 使用 AFM 研究电介质材料不仅可以丰富和加深对材料纳米区域形貌、界面结构、电学特性、机械性能等的认识, 也为揭示其纳米尺度结构与性能的关系提供新思路和方法. 本文综述了近年来功能化原子力显微镜在研究纳米电介质材料的界面、微区形貌、铁电畴行为和电荷分布方面的应用. 在研究

聚合物纳米电介质材料的界面时,超高分辨率的功能化原子力显微镜可供研究人员直接观测界面这一区域,为深入研究界面及其对材料性能的影响提供了条件.在研究微区形貌时,功能化原子力显微镜可用于观察不同晶型的微观形貌,并提供一些光学显微镜、SEM和TEM无法提供的信息.在研究铁电体电畴结构及行为时,功能化原子力显微镜可实现铁电畴的可视化,并对电畴的结构、在外电场中演化和不同取向电畴之间的作用进行表征.在研究电荷分布时,功能化原子力显微镜可实现对电荷的实时观测,以深入了解纳米电介质中电荷的分布及输运行为.

目前常见的对电介质材料进行微观形貌表征的手段中,光学显微镜、SEM和TEM等电子显微镜具有分辨率相对较低、表征内容单一、使用环境要求较高等缺点.功能化原子力显微镜作为具有纳米级分辨率的新型表征仪器,填补了纳米电介质研究中原子尺度及界面研究的空缺,克服了电子显微镜表征中存在的一些缺陷.功能化原子力显微镜不仅可以观察到纳米电介质材料的界面微区,提供样品的三维形貌图像,对电学、力学和化学结构等多方面特性进行表征,可在真空、空气、液体环境中实现对绝缘体、半导体、导体的表征,还可以对材料进行动态表征,为研究材料中电荷输运特性、极化过程等动态行为提供了很大的便利,甚至可以对材料进行表面加工以实现特定功能.

目前,功能化原子力显微镜已有很多种类,原子力显微镜和其他表征技术的联用也正在快速发展,大大扩展了其表征范围.越来越多的研究人员使用功能化原子力显微镜表征纳米电介质材料,未来还有很大的发展空间:1)目前原子力显微镜的测量结果受探针影响很大,未来随着探针分辨率的提升和种类的扩展,功能化原子力显微镜将适用于越来越多的性能表征;2)目前原子力显微镜的测试速度较慢,一般为数十秒到几分钟.近年也有越来越多对高速原子力显微镜的研究,相信未来高速原子力显微镜的普及将大大提上其测试效率;3)功能化原子力显微镜的快速发展也将实现对纳米电介质材料多维度的动态表征,将其微观机理与宏观性能相结合研究出高性能的介电材料;4)在电介质薄膜电容器的应用中,自愈能力对其长期的稳定运行具有重要意义,未来将原子力显微镜与计算机模拟计算相结合可研究其自愈机理,实现电介质薄

膜电容器性能的优化;5)目前一些电介质材料以实现高击穿场强及高能量密度,但由于损耗较高,尤其是在极端环境中,导致其难以实现产业化,未来有望使用原子力显微镜对其进行新结构设计以实现低损耗、耐高温、高击穿强度等性能优异的电介质材料制备.未来功能化原子力显微镜的快速发展将对纳米电介质材料的研究做出巨大贡献.

参考文献

- [1] Lewis T J 1994 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **1** 812
- [2] Frechette M F, Trudeau M L, Alamdar H, Boily S 2004 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **11** 808
- [3] Nelson J K, Fothergill J C, Dissado L A, Peasgood W 2002 *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena Cancun, Mexico, October 20–24 2002* p295
- [4] Nelson J K, Fothergill J C 2004 *Nanotechnology* **15** 586
- [5] Wang J, Liu S H, Chen C Q, Hao H S, Zhai J W 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 217702 (in Chinese) [王娇, 刘少辉, 陈长青, 郝好山, 翟继卫 2020 *物理学报* **69** 217702]
- [6] Lau K Y, Vaughan A S, Chen G 2015 *IEEE Electr. Insul. Mag.* **31** 45
- [7] Wang B K, Barbiero M, Zhang Q M, Gu M 2019 *Front. Inform. Tech. El.* **20** 608
- [8] Sun C, Müller E, Meffert M, Gerthsen D 2018 *Microsc. Microanal.* **24** 99
- [9] Binnig G, Quate C F, Gerber C 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 930
- [10] Schmitz I, Schreiner M, Friedbacher G, Grasserbauer M 1997 *Appl. Surf. Sci.* **115** 190
- [11] Binnig G, Rohrer H 1983 *Surf. Sci.* **126** 236
- [12] Martin Y, Williams C C, Wickramasinghe H K 1987 *J. Appl. Phys.* **61** 4723
- [13] Zhong Q, Inmiss D, Kjoller K, Elings V B 1993 *Surf. Sci.* **290** L688
- [14] Handschuh-Wang S, Wang T, Zhou X 2017 *RSC Adv.* **7** 47464
- [15] Girard P 2001 *Nanotechnology* **12** 485
- [16] Nonnenmacher M, Oboyle M P, Wickramasinghe H K 1991 *Appl. Phys. Lett.* **58** 2921
- [17] Güthner P, Dransfeld K 1992 *Appl. Phys. Lett.* **61** 1137
- [18] Gruverman A 1996 *J. Vac. Sci. Technol. B.* **14** 602
- [19] Kalinin S V, Rodriguez B J, Jesse S, Karapetian E, Mirman B, Eliseev E A, Morozovska A N 2007 *Annu. Rev. Mater. Res.* **37** 189
- [20] Dazzi A, Prater C B 2017 *Chem. Rev.* **117** 5146
- [21] Singh A, Guha P, Panwar A K, Tyagi P K 2017 *Appl. Surf. Sci.* **402** 271
- [22] El Khoury D, Fedorenko V, Castellon J, Bechelany M, Laurentie J C, Balme S, Fréchette M, Ramonda M, Arinero R 2017 *Scanning* **2017** 1
- [23] Zhao W, Cui W, Xu S, Wang Y, Zhang K, Wang D, Cheong L Z, Besenbacher F, Shen C 2018 *Ultramicroscopy* **196** 24
- [24] Sharma A, Basu S, Gupta N 2020 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **27** 866
- [25] Jones J T, Bridger P M, Marsh O J, McGill T C 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 1326
- [26] Kelley T W, Granstrom E, Frisbie C D 1999 *Adv. Mater.* **11**

- 261
- [27] Rosenberger M R, Chuang H J, Phillips M, Oleshko V P, McCreary K M, Sivaram S V, Hellberg C S, Jonker B T 2020 *ACS Nano* **14** 4550
- [28] Lanza M, Celano U, Miao F 2017 *J. Electroceram.* **39** 94
- [29] Li R, Taniguchi T, Watanabe K, Xue J 2020 *Rev. Sci. Instrum.* **91** 073702
- [30] Glatzel T, Gysin U, Meyer E 2022 *Microscopy* **71** i165
- [31] Faliya K, Kliem H, Dias C J 2017 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **24** 1913
- [32] Iglesias V, Lanza M, Zhang K, Bayerl A, Porti M, Nafria M, Aymerich X, Benstetter G, Shen Z Y, Bersuker G 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 103510
- [33] Proksch R, Nanophase C F, Sciences M, Kalinin S <https://afm.oxinst.cn/assets/uploads/products/asylum/documents/Piezoresponse-Force-Microscopy-PFM-AFM.pdf> [2022-5-27]
- [34] Döring J, Eng L M, Kehr S C 2016 *J. Appl. Phys.* **120** 084103
- [35] Eng L M 1999 *Nanotechnology* **10** 405
- [36] Kalinin S V, Rodriguez B J, Jesse S, Shin J, Baddorf A P, Gupta P, Jain H, Williams D B, Gruverman A 2006 *Microsc. Microanal.* **12** 206
- [37] McQuaid R G, McGilly L J, Sharma P, Gruverman A, Gregg J M 2011 *Nat Commun* **2** 404
- [38] Matey J R, Blanc J 1985 *J. Appl. Phys.* **57** 1437
- [39] Lee D T, Pelz J P, Bhushan B 2006 *Nanotechnology* **17** 1484
- [40] Szyszka A, Dawidowski W, Stafiniak A, Prazmowska J, Ściana B, Tłaczała M 2017 *Cryst. Res. Technol.* **52** 1700019
- [41] Hong J W, Shin S M, Kang C J, Kuk Y, Park S I 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 1760
- [42] Lu F, Jin M, Belkin M A 2014 *Nat. Photonics* **8** 307
- [43] Tang F, Bao P, Su Z 2016 *Anal. Chem.* **88** 4926
- [44] Marcott C, Lo M, Kjoller K, Prater C, Noda I 2011 *Appl. Spectrosc.* **65** 1145
- [45] Dazzi A, Prater C B, Hu Q, Chase D B, Rabolt J F, Marcott C 2012 *Appl. Spectrosc.* **66** 1365
- [46] Fernandes J P C, Mareau V H, Gonon L 2017 *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **23** 113
- [47] Surtchev M, Magonov S, Zayats S, Wall M <https://assets.thermo-fisher.com/TFS-Assets/CAD/Application-Notes/AN52664-Characterization-Polymer-Blends-Raman-AFM-2015.pdf> [2022-6-28]
- [48] Schmidt U, Dieing T, Weishaupt K, Liu W, Yang J 2012 *Microsc. Microanal.* **18** 1504
- [49] Schmidt U, Liu W, Yang J, Dieing T, Weishaupt K 2015 *Microsc. Microanal.* **21** 2189
- [50] Troyon M, Wang Z, Pastre D, Lei H, Hazotte A 1997 *Nanotechnology* **8** 163
- [51] Radmacher M, Tillmann R, Gaub H 1993 *Biophys. J.* **64** 735
- [52] Price W J, Leigh S A, Hsu S M, Patten T E, Liu G Y 2006 *J. Phys. Chem. A* **110** 1382
- [53] Maivald P, Butt H, Gould S, Prater C, Drake B, Gurley J, Elings V, Hansma P 1991 *Nanotechnology* **2** 103
- [54] Schwarz U D, KoSter P, Wiesendanger R 1996 *Rev. Sci. Instrum.* **67** 2560
- [55] Yamanaka K, Tomita E 2014 *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** 2879
- [56] Weymouth A J, Hofmann T, Giessibl F J 2014 *Science* **343** 1120
- [57] Goddenhenrich T, Muller S, Heiden C 1994 *Rev. Sci. Instrum.* **65** 2870
- [58] Chelakara Satyanarayana K, Bolton K 2012 *Polymer* **53** 2927
- [59] Mohammadi B, Yousefi A A, Bellah S M 2007 *Polym. Test.* **26** 42
- [60] Ye H J, Yang L, Shao W Z, Sun S B, Zhen L 2013 *RSC Adv.* **3** 23730
- [61] Gil H A, Faria R M, Kawano Y 1998 *Polym. Degrad. Stab.* **61** 265
- [62] Tiwari V K, Kulriya P K, Avasthi D K, Maiti P 2009 *J. Phys. Chem. B* **113** 11632
- [63] Ye H J, Yang L, Shao W Z, Li Y, Sun S B, Zhen L 2014 *RSC Adv.* **4** 13525
- [64] Wang M, Wang S, Hu J, Li H, Ren Z, Sun X, Wang H, Yan S 2020 *Macromolecules* **53** 5971
- [65] Gregorio R 2006 *J. Appl. Polym. Sci.* **100** 3272
- [66] Gregorio R, Capitaio R 2000 *J. Mater. Sci.* **35** 299
- [67] Li W, Meng Q, Zheng Y, Zhang Z, Xia W, Xu Z 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 334
- [68] Lovinger A J 1980 *Polymer* **21** 1317
- [69] Prest W M, Luca D J 1978 *J. Appl. Phys.* **49** 5042
- [70] Ghosh S K, Rahman W, Middya T R, Sen S, Mandal D 2016 *Nanotechnology* **27** 215401
- [71] Barrau S, Ferri A, Da Costa A, Defebvin J, Leroy S, Desfeux R, Lefebvre J M 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 13092
- [72] Thakur Y, Zhang T, Iacob C, Yang T, Bernholc J, Chen L Q, Runt J, Zhang Q M 2017 *Nanoscale* **9** 10992
- [73] Dang Z M, Yuan J K, Yao S H, Liao R J 2013 *Adv. Mater.* **25** 6334
- [74] Li H, Yang T, Zhou Y, Ai D, Yao B, Liu Y, Li L, Chen L Q, Wang Q 2020 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2006739
- [75] Wang R, Xu H, Cheng S, Liang J, Gou B, Zhou J, Fu J, Xie C, He J, Li Q 2022 *Energy Storage Mater.* **49** 339
- [76] Moharana S, Sai S, Mahaling R N 2018 *J. Adv. Dielectr.* **08** 1850017
- [77] Wang J, Liu S H, Zhou M, Hao H S, Zhai J W 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 218101 (in Chinese) [王娇, 刘少辉, 周梦, 郝好山, 翟继卫 2020 物理学报 **69** 218101]
- [78] Chen Z, Shen Z, Liu Y, Zhang Y, Yan S, Feng R, Zhao T, Zhao G, Xiong C, Dong L 2020 *Energy Storage Mater.* **33** 1
- [79] Yin K, Zhou Z, Schuele D E, Wolak M, Zhu L, Baer E 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 13555
- [80] Ponting M, Hiltner A, Baer E 2010 *Macromol. Symp.* **294** 19
- [81] Wolak M A, Wan A S, Shirk J S, Mackey M, Hiltner A, Baer E 2012 *J. Appl. Polym. Sci.* **123** 2548
- [82] Tang S, Zhou Z, Mackey M, Carr J M, Mu R, Flandin L, Schuele D E, Baer E, Lei Z 2014 *Polymer* **55** 8
- [83] Lewis T J 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 202
- [84] Tanaka T, Kozako M, Fuse N, Ohki Y 2005 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **12** 669
- [85] Kirkpatrick S 1973 *Rev. Mod. Phys.* **45** 574
- [86] Takada T, Hayase Y, Tanaka 2008 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **15** 152
- [87] Peng S, Zeng Q, Yang X, Hu J, Qiu X, He J 2016 *Sci Rep* **6** 38978
- [88] Zheng C, Zhang W, Zhao H, Wang X, Sun Z, Yang J 2014 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **21** 1493
- [89] Seiler J, Kindersberger J 2014 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **21** 537
- [90] Deschler J, Seiler J, Kindersberger J 2017 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **24** 1027
- [91] Raetzke S, Kindersberger J 2006 *IEEJ Trans. Fundam. Mater.* **126** 1044
- [92] Raetzke S, Kindersberger J 2010 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **17** 607

- [93] Liu Y, Yang T, Zhang B, Williams T, Lin Y T, Li L, Zhou Y, Lu W, Kim S H, Chen L Q, Bernholc J, Wang Q 2020 *Adv. Mater.* **32** e2005431
- [94] Bi M, Hao Y, Zhang J, Lei M, Bi K 2017 *Nanoscale* **9** 16386
- [95] Mao Y P, Mao S Y, Ye Z G, Xie Z X, Zheng L S 2010 *J. Appl. Phys.* **108** L515
- [96] Peng S, Yang X, Wang S, Zhou Y, Hu J 2019 *Adv. Mater.* **31** 1807722
- [97] Xu K, Sun W, Shao Y, Wei F, Zhang X, Wang W, Li P 2018 *Nanotechnol. Rev.* **7** 605
- [98] Altgilbers L L, Baird J, Freeman B L, Lynch C S, Shkuratov S I 1997 *Ferroelectric Materials and Their Properties* (Netherlands: Elsevier Science Publishers B.V.) pp329–359
- [99] Ursic H, Prah U 2019 *Proc. Math. Phys. Eng. Sci.* **475** 20180782
- [100] Nonkumwong J, Ananta S, Srisombat L 2015 *Appl. Phys. A* **119** 891
- [101] Nonkumwong J, Sriboriboon P, Kundhikanjana W, Srisombat L, Ananta S 2018 *Integr. Ferroelectr.* **187** 210
- [102] Kholkin A, Bdikin I, Shvartsman V, Orlova A, Kiselev D, Bogomolov A, Kim S H 2004 *MRS Online Proceedings Library* **838** 205
- [103] Zhu L F, Song A, Zhang B P, Gao X Q, Shan Z H, Zhao G L, Yuan J, Deng D, Shu H, Li J F 2022 *J. Mater. Chem. A* **10** 7382
- [104] Furukawa T 1989 *Phase Transit.* **18** 143
- [105] Ling Q D, Liaw D J, Zhu C, Chan D S H, Kang E T, Neoh K G 2008 *Prog. Polym. Sci.* **33** 917
- [106] Cai R, Nysten B, Hu Z, Jonas A M 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 202901
- [107] Haque M A, Saif M T 2004 *J. Microelectromech. Syst.* **101** 6335
- [108] Xiao Z, Poddar S, Ducharme S, Hong X 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 112903
- [109] Zhang B, Wang Q, Zhang Y, Gao W, Hou Y, Zhang G 2019 *Nanoscale* **11** 18046
- [110] Tao S, Yang W, Cheng Z, Zheng N, Ping Y, Schamiloğlu E 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 082903
- [111] Wang T Y, Zhang B Y, Li D Y, Hou Y C, Zhang G X 2020 *Nanotechnology* **31** 324001
- [112] Xie Q, Liang S, Fu K, Liu L, Huang H, Lü F 2018 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **25** 2157
- [113] Wang T, Li X, Zhang B, Li D, Liu J, Zhang G 2022 *Sci. China Mater.* **65** 2884
- [114] Pourrahimi A M, Hoang T A, Liu D, Pallon L K, Gubanski S, Olsson R T, Gedde U W, Hedenqvist M S 2016 *Adv. Mater.* **28** 8651
- [115] Peng S, Luo Z, Wang S, Liang J, Yuan C, Yuan Z, Hu J, He J, Li Q 2020 *ACS Appl Mater Interfaces* **12** 53425
- [116] Watson J, Castro G 2015 *J. Mater. Sci. :Mater. Electron.* **26** 9226
- [117] Zhang T, Chen X, Thakur Y, Lu B, Zhang Q, Runt J, Zhang Q 2020 *Sci. Adv.* **6** eaax6622
- [118] Yuan C, Zhou Y, Zhu Y, Liang J, Wang S, Peng S, Li Y, Cheng S, Yang M, Hu J, Zhang B, Zeng R, He J, Li Q 2020 *Nat Commun* **11** 3919
- [119] Yuan C, Zhou Y, Zhu Y, Hu S, Liang J, Luo Z, Gao B, Zeng T, Zhang Y, Li J 2022 *ACS Sustainable Chem. Eng.* **10** 8685

REVIEW

Progress of application of functional atomic force microscopy in study of nanodielectric material properties

Meng Jing-Yi¹⁾ Lu Hong-Wei^{1)2)†} Ma Shi-Le¹⁾ Zhang Jia-Qi¹⁾ He Fu-Min¹⁾
Su Wei-Tao¹⁾ Zhao Xiao-Dong¹⁾²⁾ Tian Ting¹⁾ Wang Yi¹⁾ Xing Yu²⁾

1) (*School of Sciences, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China*)

2) (*Haining Institute, Hangzhou Dianzi University, Haining 314408, China*)

(Received 20 July 2022; revised manuscript received 30 August 2022)

Abstract

The rapid development of the electrical and electronic industry requires components with miniaturization, flexibility, and intelligence. Dielectric materials, as important materials for the preparation of electronic components, are required to have excellent dielectric properties such as high breakdown electric field, high energy storage density and low dielectric loss. Owing to the lack of ultra-high resolution characterization tools, the research on the improvement of dielectric material properties stopped at a macroscopic level in the past. Atomic force microscopy, a measurement instrument which possesses a nanoscale high resolution, shows unique advantages in the study of nanodielectrics, and the advent of functional atomic force microscopy has made important contributions to characterization of the electrical, optical, and mechanical properties of nanodielectric micro-regions. In this paper, we review the progress of atomic force microscopy, electrostatic force microscopy, Kelvin probe force microscopy, piezoelectric response force microscopy and atomic microscopy-infrared spectroscopy in the study of nanodielectric applications. Firstly, their structures and principles are introduced; secondly, their recent research progress of studying the microscopic morphology, interfacial structure, domain behavior and charge distribution in the nanometer region of dielectric materials is presented, and finally, the problems in the existing research and possible future research directions are discussed.

Keywords: atomic force microscopy, nano dielectric, interface, dielectric properties

PACS: 07.79.Lh, 77.55.-g, 77.84.Lf

DOI: [10.7498/aps.71.20221462](https://doi.org/10.7498/aps.71.20221462)

† Corresponding author. E-mail: luhongwei@hdu.edu.cn

功能化原子力显微镜在纳米电介质材料性能研究中的应用进展

孟菁怡 卢红伟 马世乐 张嘉奇 何富民 苏伟涛 赵晓东 田婷 王翼 邢誉

Progress of application of functional atomic force microscopy in study of nanodielectric material properties

Meng Jing-Yi Lu Hong-Wei Ma Shi-Le Zhang Jia-Qi He Fu-Min Su Wei-Tao Zhao Xiao-Dong
Tian Ting Wang Yi Xing Yu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 240701 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20221462

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221462>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于导电原子力显微镜的单根GaN纳米带光调控力电耦合性能

Optically modulated electromechanical coupling properties of single GaN nanobelt based on conductive atomic force microscopy
物理学报. 2019, 68(23): 237304 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191097>

原子、分子以及电荷的原子力显微术操纵及其应用

Atomic, molecular, charge manipulation and application of atomic force microscopy
物理学报. 2021, 70(13): 136802 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202129>

基于原子力显微镜的石墨烯表面图案化摩擦调控

Controllable nano-friction of graphene surface by fabricating nanoscale patterning based on atomic force microscopy
物理学报. 2020, 69(10): 106801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200124>

钆掺杂对 $0.7\text{BiFe}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_3-0.3\text{BaTiO}_3$ 陶瓷的结构、介电性能和多铁性能的影响

Effect of Gd doping on the structure, dielectric and multiferroic properties of $0.7\text{BiFe}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_3-0.3\text{BaTiO}_3$ ceramics
物理学报. 2020, 69(10): 107701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200175>

从蘸笔纳米刻印术到力化学打印

Evolution from dip-pen nanolithography to mechanochemical printing
物理学报. 2021, 70(2): 024202 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201537>

二氧化钛亚表面电荷对其表面点缺陷和吸附原子分布的影响

Effects of subsurface charge on surface defect and adsorbate of rutile TiO_2 (110)
物理学报. 2020, 69(21): 210701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200773>