

有机铁电 P(VDF-TrFE) 膜的铁电开关特性

朱国栋¹ 徐 敬² 曾志刚¹ 张 莉¹

1. 复旦大学材料科学系 上海 200433

2. 同济大学物理系 上海 200092

摘 要 借助原子力显微镜优异的空间分辨能力和微观压电电测定技术,研究了有机铁电 P(VDF-TrFE) 膜的微观铁电开关特性. 结果表明,当激励电压的峰值高于材料矫顽电压时,观测到双峰振动现象,双峰振动的出现源自于铁电开关过程;当激励电压幅值略高于材料矫顽电压时,探测到振动双峰的发展过程和局域蝴蝶回线的不对称生长,蝴蝶回线左翼的生长速度明显滞后于右翼. 当极化时间足够长时,两翼的生长达到饱和,呈现出对称结构. 电极结构的不对称性(金、铝电极)导致陷阱电荷注入铁电膜内部的速率不同,从而产生不对称的蝴蝶回线生长过程. 空间电荷在有机聚合物铁电性形成过程中有重要的贡献.

关键词 有机高分子材料, P(VDF-TrFE), 铁电, 原子力显微镜, 电极效应

分类号 O484, O482, O485

文章编号 1005-3093(2006)06-0597-05

The local ferroelectric switching process in P(VDF-TrFE) films

ZHU Guodong^{1*} XU Jing² ZENG Zhigang¹ ZHANG Li¹

1. Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433

2. Department of Physics, Tongji University, Shanghai 200092

Manuscript received March 9, 2006; in revised form August 24, 2006.

* To whom correspondence should be addressed, Tel:021-65642872; E-mail:gdzhu@fudan.edu.cn

ABSTRACT Based on the measuring technique of local (or microscopic) piezoelectricity and ferroelectricity and the excellent resolution of atomic force microscope, the local ferroelectric switching process in P(VDF-TrFE) films was studied. The local dual-peak vibrations on the surface of P(VDF-TrFE) films, induced by an alternating electric field with its amplitude higher than the coercive electric field of films were reported, and such dual-peak vibrations were caused by ferroelectric switching process. The buildup of these dual-peak vibrations was observed, and the asymmetric development of local butterfly loops was also obtained. It is indicated that the asymmetric structure between the top Au and the bottom Al electrodes results in the different rates at which trapped charges are injected into ferroelectric films, and furthermore results in the asymmetric growth of local butterfly loops. It is proved that the contribution of trapped charges to the ferroelectric property in polymers.

KEY WORDS organic polymer materials, P(VDF-TrFE), ferroelectricity, AFM(atomic force microscope), electrode effect

上世纪 60 年代末发现聚偏氟乙烯 ($\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ 的聚合物, 简称 PVDF) 家族的压电铁电性, 引发了有机铁电材料研究和应用的热潮^[1,2]. 有机铁电膜在传感技术、信息技术和高密度数据存储等领域有着广泛的或是潜在的应用前景, 是学术界关注的热点. 在有机聚合物的铁电性发现之前, 都认为压电铁电性是无机晶体或陶瓷的特性. PVDF 及其共聚物均为半晶态, 晶相和非晶相共存, 其铁电电压电性的机理必然不

同于传统的无机铁电材料. 有人认为, 有机聚合物的铁电电压电性源于材料内部的晶相部分. 有机聚合物中 β 相 PVDF 具有准六度对称的晶格结构, 这一准六度对称的晶格场锁定了材料内部偶极子的定向, 从而形成稳定的自发极化^[3,4], 这一模型称为“六阱势理论”. 但是一些实验结果表明, 有机聚合物的压电铁电特性与注入的电荷有关, 因此也有人认为有机聚合物压电铁电性本质上是一种驻极体效应. Sussner 等^[5] 研究了电极材料对 PVDF 压电性的影响, 发现采用阻挡电极 (blocking electrode) 极大地降低材料的压电性; Eberle 等^[6] 观测到 PVDF 和 P(VDF-TrFE)(偏二氟乙烯和三氟乙烯共聚物) 中偶极子的重

2006 年 3 月 9 日收到初稿; 2006 年 8 月 24 日收到修改稿.

本文联系人: 朱国栋

定向与剩余极化的稳定两者所需时间的差异, 并发现剩余极化的时间依赖性.

扫描探针显微术可用于 PVDF 及其共聚物微观结构的表征和纳米尺度电学性质的测定. Güthner 等^[7]用原子力显微镜 (AFM) 的导电探针成功实现了 P(VDF-TrFE) 铁电畴的微观极化及成像; Bune 等制备了 P(VDF-TrFE)Langmuir-Brodgett(LB) 超薄膜, 并发现了二维铁电性^[8]; 基于有机铁电膜的高密度数据存储器的研制也在实验室得以实现^[9,10].

本文作者借助 AFM 的力调制功能区分了 P(VDF-TrFE) 薄膜中的晶相和非晶相^[11], 并由此研究了铁电膜的结晶过程^[12]; 借助微观铁电压电测量装置, 成功成像了铁电膜中的振动畴和非振动畴^[13]. 本文在这些工作的基础上研究高结晶 P(VDF-TrFE) 薄膜的微观铁电开关特性.

1 实验方法

实验用材料为 P(VDF-TrFE), VDF 和 TrFE 成分的摩尔比为 78:22. 将材料颗粒溶于丁酮中制成质量浓度为 7.5% 的溶液, 并采用旋涂法预先蒸镀有 30 nm 铝膜的玻璃衬底上沉积厚约为 1.0 μm 的薄膜. 将所得薄膜在 145 $^{\circ}\text{C}$ 退火 8 h 以获得较高的结晶度, 然后在薄膜表面蒸镀一层 30 nm 厚金膜作为顶电极.

测定微观 (局域) 铁电压电特性^[14] 时, 将薄膜两电极与信号发生器相连, 给薄膜施加不同幅值不同频率的电压信号以驱动铁电膜振动; 将 AFM(Nanoscope IIIa, Veeco Inc.) 探针固定于薄膜表面某一特定位置, 探测外加电压激励下该位置局域膜厚的改变. 当激励电压所产生的场强超过材料的

矫顽场 (约 50 MV/m) 时, 铁电膜发生极化反转, 相应的开关电流峰由示波器记录并加以分析.

2 结果与讨论

图 1 表明, P(VDF-TrFE) 薄膜表面为无序排布的条状畴结构, 畴宽度介于 50~90 nm 之间, 长度则可达 500 nm.

由图 2 可见, 当激励电压的幅值小于 P(VDF-TrFE) 薄膜材料的矫顽电压 (约 50 V) 时, 由 AFM 探针探测到的局域振动信号与激励电压信号间存在线性关系 (图 2a, 三角波激励电压幅值 40 V, 频率 5 Hz, 由于材料处于正极化态, 振动信号和驱动信号两者间有 180 $^{\circ}$ 相差^[14]), 在一个驱动周期内, 只观测到

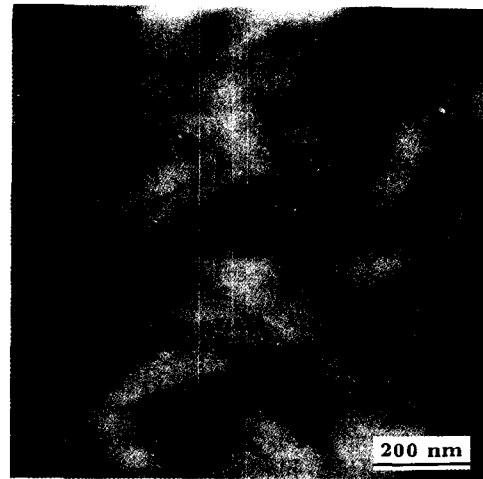


图 1 高结晶 P(VDF-TrFE) 膜的 AFM 形貌
Fig.1 AFM morphology of well-grown P(VDF-TrFE) films

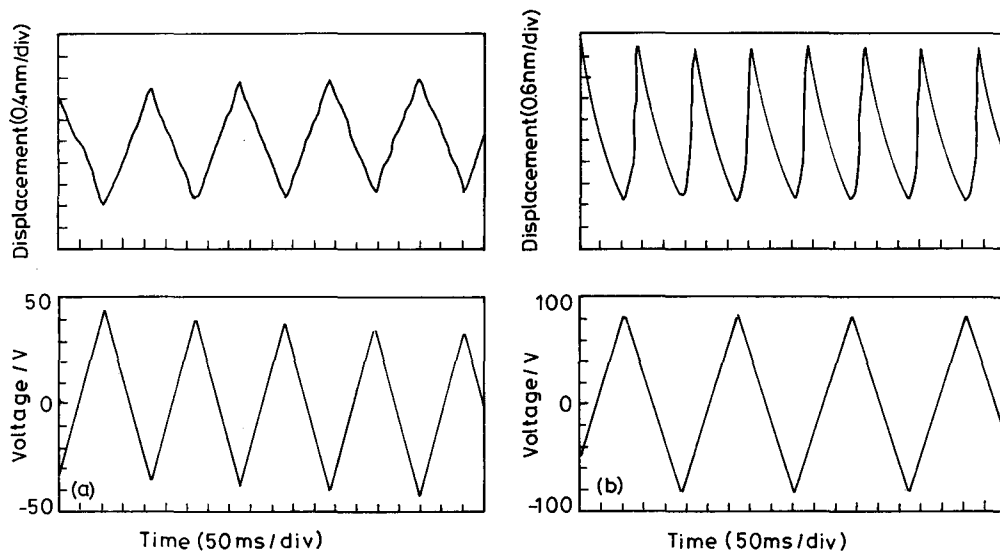


图 2 P(VDF-TrFE) 膜线性振动 (a) 和局域双峰振动 (b) 的比较

Fig.2 A comparison of local linear vibrations (a) and dual-peak vibrations (b) for P(VDF-TrFE) films

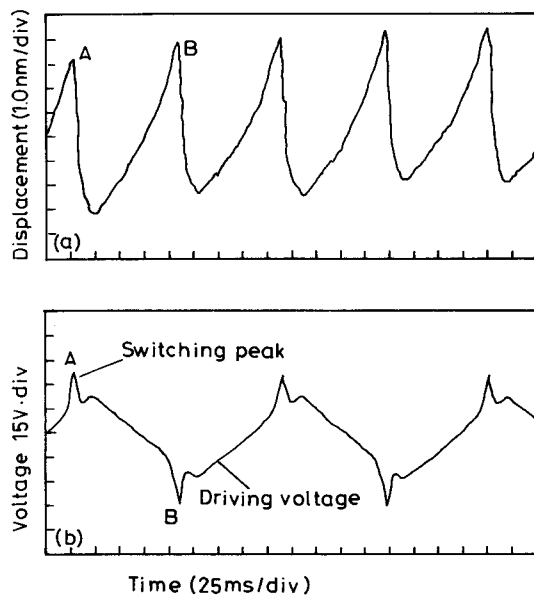


图 3 P(VDF-TrFE) 膜的双峰振动与铁电开关的关系
Fig.3 Dependence of dual-peak vibrations (a) on polarization reversal (b) for P(VDF-TrFE) films

一个振动峰的出现;但是,当驱动电压幅值超过材料矫顽电压时,尽管 AFM 探针在材料表面仍观测到局域振动信号,但该信号与驱动电压间不再是线性关系(图 2b,三角波激励电压幅值 80 V,频率 4 Hz),在一个驱动周期内,出现了两个振动峰.为了与线性振动特性相区别,将这一非线性振动特性称之为“双峰振动”.

振动双峰的出现总是伴随着铁电开关过程(图 3).从 AFM 探针同时记录得到的局域双峰振动信号(图 3a)可清楚地看到振动峰和开关峰的依赖关系,如振动峰 A 对应于开关峰 A',B 对应于 B'.可见,铁电开关过程导致了振动双峰的出现.驱动三角波电压信号及其导致的宏观开关电流峰信号经不同程度的衰减和加法电路的叠加后显示于图 3b.

当驱动电压幅值略高于材料矫顽电压时,观测到振动双峰的生长过程(图 4).驱动电压信号的幅值 60 V,频率 2.4 Hz(图 4a);用探针记录局域振动信号随着时间的发展过程(图 4b~e).在驱动电压施加之初,尽管电压幅值已经高过了材料的矫顽电压,但样品表面局域振动与激励电压依然成线性(图 b);随着激励时间的增加,第二个振动峰开始出现(图 c)并继续生长(图 d);经过足够长时间(约 4 min)的生长后,两振动峰的幅值大致相同,双峰振动的生长过程基本完成(图 e).

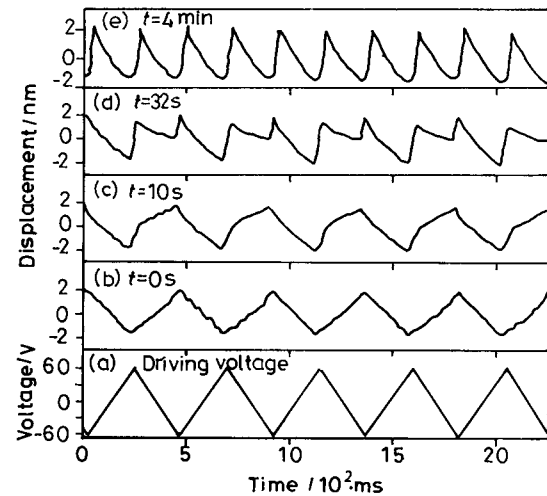


图 4 P(VDF-TrFE) 膜双峰振动过程的建立
Fig.4 Buildup of dual-peak vibration process for P(VDF-TrFE) films

如果将图 4 中局域振动的位移值作为纵坐标,位移所对应的激励电压值作为横坐标,就可得到局域蝴蝶回线的建立发展过程(图 5).在驱动之初,振动信号与激励电压间呈负线性关系(图 5a),未观测到铁电开关过程;随着驱动电压的持续施加,负线性关系被破坏,蝴蝶回线的右翼开始显现,并随之生长(图 5b);随着时间的延续,蝴蝶回线的左翼也开始出现并生长,但两翼生长呈现不对称性,左翼的生长速度要慢于右翼(图 5c);随着极化过程的深入,两翼的生长达到饱和,呈现出对称结构(图 5d).

传统的有机聚合物铁电理论认为,材料内部的偶极子取向是由准六度对称的晶格场锁定,有机聚合物铁电性的产生只能源自于材料内部的晶相区^[3,4],其铁电开关过程与所施加激励电压的极性无关.也就是,无论是在正或负极性的极化电压作用下,铁电反转都应有相同的时间常数.但是,图 5 给出的蝴蝶回线的不对称生长过程表明,在正负极化状态极化反转过程所需时间存在很大的差异.因此,用传统的晶格场理论难以解释图 5.

Eberle 等^[6]认为,晶格场和陷阱电荷的双重作用锁定了偶极子,形成稳定的自发极化;Sussner 等^[5]对 PVDF 极化过程的研究也表明,处于正偏压状态的电极材料决定了极化后薄膜的压电铁电性.当正极化态的电极采用阻挡电极时,极化后薄膜几乎不具有压电性;宏观压电系数的测量也表明, PVDF 薄膜的压电系数与剩余极化间存在线性关系($e_{33}=-1.2P_r$)^[15],而剩余极化却是主要由陷阱电荷锁定的^[6].本文研

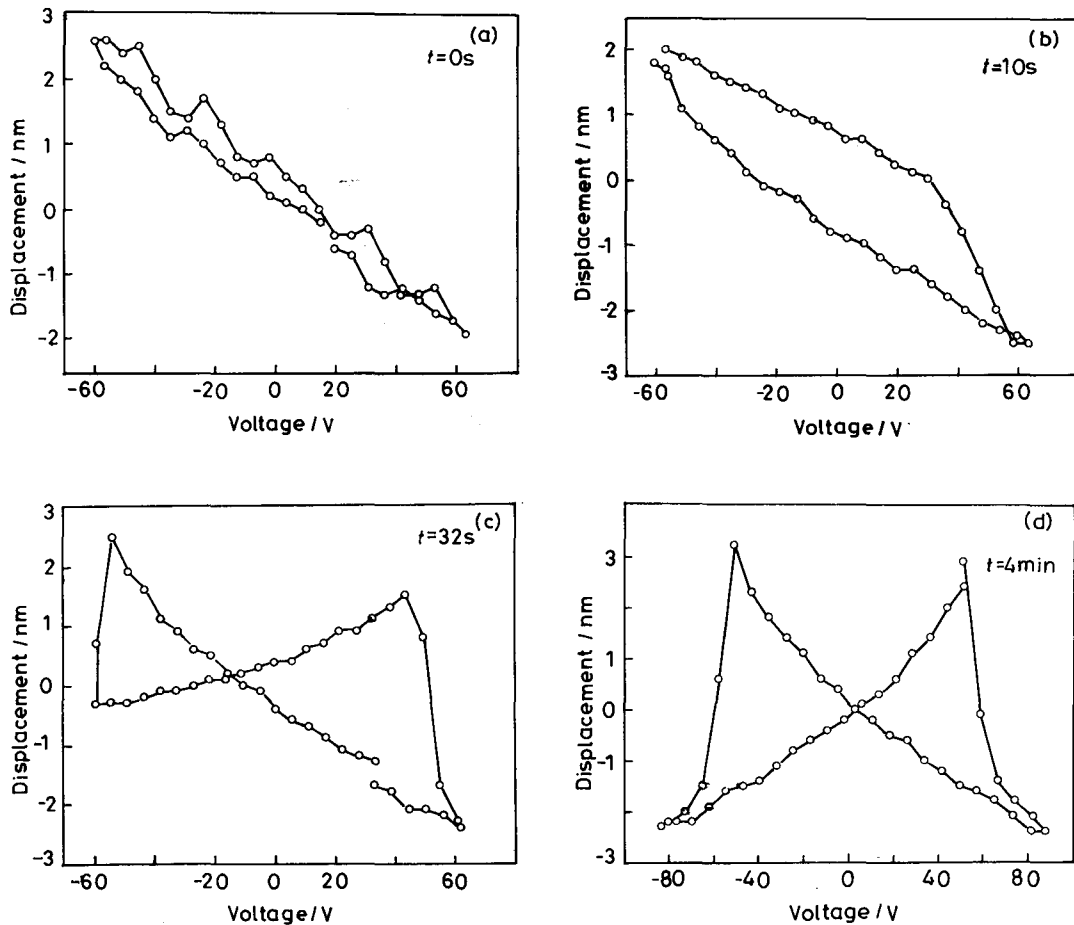


图5 P(VDF-TrFE)膜局域蝴蝶回线的建立发展过程

Fig.5 Development of local butterfly loops for P(VDF-TrFE) films

究的夹层结构具有不对称的电极材料: 顶电极为金电极, 而底电极为铝电极. 相关的实验和理论研究都已证实, 电荷由电极注入到铁电膜内部的过程受很多因素的影响 (如电极材料, 金属-聚合物界面间的功函数等). 当铝电极处于正偏压状态时, 材料极化反转时间远大于金电极处于正偏压状态时的开关时间^[16], 电荷由金电极注入到聚合物内部的速度要快于由铝电极注入到材料内部的速度. 因此, 本文观测到的局域蝴蝶回线的不对称生长过程源自电极效应的影响.

在局域测量中, 当金电极处于正偏压状态时, 陷阱电荷可以较快地由电极通过金-聚合物界面进入到共聚物内部并达到饱和, 因而铁电开关过程比较迅速; 而当铝电极处于正偏压状态时, 电荷由铝电极注入到共聚物内部的速度较慢^[16], 铁电开关过程也随之减慢. 开始时, 由于注入的陷阱电荷密度较低, 新出现的振动峰 (图 4c, d) 幅值相对较小, 因而蝴蝶回线呈现不对称的生长过程. 随着极化时间增加, 由铝电极注入的陷阱电荷密度逐渐达到饱和, 铁电开关过

程完成, 此时振动双峰振幅相同, 局域蝴蝶回线也由不对称变为对称结构. 实际上, 当上下电极均采用金属材料时, 不能观测到上述如图 4, 5 所示的不对称生长过程, 也证实了这一论断.

3 结 论

使用局域铁电压电测定装置研究有机铁电 P(VDF-TrFE) 薄膜局域铁电压电特性, 观测到由铁电开关过程导致的双峰振动现象. 当激励电压幅值略大于薄膜矫顽电压值时, 探测到振动双峰的生长过程, 并由此观测到局域蝴蝶回线的不对称生长. 电极结构的不对称性导致空间电荷注入铁电膜内部速率的不同, 从而出现蝴蝶回线的不对称生长. 空间电荷在有机聚合物铁电性形成过程中有重要的贡献.

参 考 文 献

- 1 H.Kawai, Jpn. J. Appl. Phys., 8, 975(1969)
- 2 M.Tamura, K.Ogasawara, N.Ono, J. Appl. Phys., 45, 3768(1974)
- 3 R.G.Kepler, R.A.Anderson, J. Appl. Phys., 49, 1232(1978)

- 4 R.G.Kepler, R.A.Anderson, J. Appl. Phys., **49**, 4990(1978)
- 5 H.Sussner, K.Dransfeld, J. Polym. Sci. Polym. Phys., **16**, 529(1978)
- 6 G.Eberle, H.Schmidt, W.Eisenmenger, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., **3**, 624(1996)
- 7 P.Güthner, K.Dransfeld, Appl. Phys. Lett., **61**, 1137(1992)
- 8 A.Bune, V.M.Fridkin, S.Durcharme, L.M.Blinov, S.P.Palto, Nature, **391**, 874(1998)
- 9 R.C.G.Naber, B.de Boer, P.W.M.Blom, Appl. Phys. Lett., **87**, 203509(2005)
- 10 T.J.Reece, S.Ducharme, A.V.Sorokin, Appl. Phys. Lett., **82**, 142(2003)
- 11 G.D.Zhu, J.Li, Ferroelectrics, **300**, 95(2004)
- 12 G.D.Zhu, J.Xu, X.J.Yan, J.Li, Thin Solid Films, **510**, 181(2006)
- 13 G.D.Zhu, J.Xu, X.J.Yan, J.Li, Polymer, **46**, 12677(2005)
- 14 H.Birk, J.Glatz-Reichenbach, Jie LI, E.Schreck, K.Dransfeld, J. Vac. Sci. Technol. B, **9**, 1162(1991)
- 15 T.Furukawa, IEEE. Trans. Electr. Insul., **24**, 375(1989)
- 16 J.Li, The Study of the Switching Process in Ferroelectric Polymers, Doctoral Dissertation, Konstanz University, Germany (1994)