

聚(偏氟乙烯-三氟乙烯)纳米薄膜极化反转与疲劳特性

杜晓莉 张修丽 刘宏波 季鑫

Study of ferroelectric switching and fatigue behaviors in poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer nano-films

Du Xiao-Li Zhang Xiu-Li Liu Hong-Bo Ji Xin

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 167701 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.167701

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.167701>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I16>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

交联聚丙烯压电驻极体的压电性能及振动能量采集研究

Piezoelectric property of cross-linked polypropylene piezoelectret and its application in vibration energy harvester

物理学报.2015, 64(17): 177701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.177701>

极化电压对聚丙烯压电驻极体膜压电性能的影响

Influence of polarization voltage on piezoelectric performance of polypropylene piezoelectret films

物理学报.2014, 63(15): 157703 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.157703>

钛酸锶钡材料在外加电场作用下的拉曼光谱研究

Raman spectra studies on (BaSr)TiO₃ ceramics under dc electric fields

物理学报.2013, 62(23): 237702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.237702>

聚丙烯压电驻极体膜的压电和声学性能研究

Piezoelectric and acoustic behavior of polypropylene piezoelectret films

物理学报.2013, 62(16): 167702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.167702>

CaTiO₃ 基微波介质陶瓷的频率温度稳定性

Resonant frequency temperature stability of CaTiO₃ based microwave dielectric ceramics

物理学报.2013, 62(11): 117702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.117702>

聚(偏氟乙烯-三氟乙烯)纳米薄膜极化反转与疲劳特性*

杜晓莉¹⁾²⁾ 张修丽^{1)2)3)†} 刘宏波²⁾ 季鑫¹⁾³⁾

1)(上海工程技术大学基础教学学院, 上海 201620)

2)(上海工程技术大学材料工程学院, 上海 201620)

3)(上海工程技术大学光电子材料与器件研究所, 上海 201620)

(2015年5月11日收到; 2015年7月3日收到修改稿)

采用旋涂法制备了厚度为140 nm的聚(偏氟乙烯-三氟乙烯) [P(VDF-TrFE)] 纳米薄膜, 研究了不同退火温度以及环境相对湿度对薄膜的极化反转和疲劳性能的影响. 运用X射线衍射仪、扫描电子显微镜和傅里叶变换红外光谱仪等测试技术对薄膜的微结构进行了表征. 实验结果表明, 通过不同温度的退火处理, P(VDF-TrFE) 铁电薄膜的结晶度随着退火温度的升高而不断提高, 并且一定的温度范围内的退火处理可以提高薄膜的极化性能; 此外, P(VDF-TrFE) 铁电薄膜性能还表现出一定的环境湿度的敏感特性, 这与薄膜的物理性能和结构特点密切相关; P(VDF-TrFE) 铁电薄膜在不同的环境湿度条件下表现出较好的电学特性, 其漏电流均保持在 10^{-7} A/cm² 的较低水平. 本工作揭示了再退火过程对薄膜的极化反转速度和疲劳恢复特性的影响, 并结合薄膜二次疲劳结果, 探讨了薄膜可逆的内部疲劳恢复特性机理.

关键词: 聚(偏氟乙烯-三氟乙烯) 纳米薄膜, 退火, 湿度, 疲劳

PACS: 77.84.-s, 77.84.Jd

DOI: 10.7498/aps.64.167701

1 引言

铁电材料具有自发极化, 且这一电极化可以随着外加电场变化而反转, 使得其在现代电子产业、信息技术领域都具有广泛的应用^[1,2]. 20世纪80年代中期以来, 由于薄膜制备技术以及微电子、传感器、光电子器件等相关技术的发展, 对铁电材料提出了小型化、薄膜化和高集成度等更高的要求, 这促使了铁电薄膜器件的发展, 特别是铁电随机存储器(FeRAM)的研究成为热点问题之一^[3-6]. 目前, 铁电薄膜的疲劳仍是制约FeRAM能否真正大规模商业化应用的关键因素^[7-9]. 因此, 研究铁电薄膜疲劳的机理、深入探讨疲劳恢复机制成为提高薄膜应用性能的关键问题之一, 在理论和实际应用方

面都具有重要的意义.

铁电薄膜的极化疲劳是指在极化反转过程中, 薄膜的极化强度会随着反转次数的增加而逐渐减小, 当极化强度降低到一定值后, 会导致器件失效. 疲劳的起因与铁电薄膜本身和电极材料有密切的关系. 无机铁电薄膜的疲劳性能已经得到了广泛的研究. 研究表明, 通过改变薄膜材料的组分(如掺杂、改变组分比例)、制备过程、退火工艺以及电极材料等会有效地改善薄膜的铁电性能^[10-14]. 尽管无机铁电材料在硅基集成电路中的应用已日趋成熟, 但随着印刷电子产业的发展, 适用于全溶液法、大面积、低成本制造的有机电子器件正在兴起^[15-17]. 目前, 以聚(偏氟乙烯-三氟乙烯)[P(VDF-TrFE)]为代表的铁电聚合物, 因其低温溶液成膜且又能保持良好铁电性能的特点, 成为

* 上海市自然科学基金(批准号:13ZR1418200)和上海市教育委员会科研创新项目(批准号:15ZZ093)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xlzhang@sues.edu.cn

柔性电子器件(如有机FeRAM、有机显示技术、红外成像)中应用最广泛的有机铁电材料之一^[18-21].

近年来, P(VDF-TrFE)铁电薄膜的疲劳特性以及微观机理成为薄膜电子领域的研究热点之一, 取得了一系列的进展. 研究表明, 影响有机铁电疲劳的因素主要有共聚物组分配比^[22,23]、电极材料^[24-26]、电压^[27,28]、频率^[28,29]、薄膜厚度^[30-33]、温度^[27,34,35]、界面层^[12,36-39]等. 除了上述提到的影响P(VDF-TrFE)聚合物薄膜铁电性能的因素以外, 成膜环境如成膜过程中的退火温度、成膜的环境湿度对P(VDF-TrFE)铁电薄膜的性能也有着较大的影响. 研究表明, 热处理是可以有效地提高薄膜铁电性能的途径之一^[40], 但是以往的研究工作主要关注于退火过程对居里温度和熔解温度的影响, 而对于成膜过程中退火温度以及环境湿度关联的薄膜铁电性能的研究则相对较少. 因此, 本文在镀有钛(Ti)电极的硅片上采用旋涂法制备了厚度为140 nm的(P(VDF-TrFE)薄膜, 研究了成膜过程中不同的退火温度以及环境相对湿度对薄膜的极化反转和疲劳性能的影响, 并得到了优化的工艺条件. 研究表明, P(VDF-TrFE)铁电薄膜性能不仅依赖于退火温度, 环境湿度同样也会影响薄膜的耐疲劳性能, 这是由铁电薄膜本身的结晶度的变化引起的. 此外, 通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)对薄膜晶型结构进行了分析, 研究了有机薄膜内部疲劳特性, 得到了再退火对恢复铁电薄膜性质的作用机理, 所得结果对基于有机铁电薄膜的关键器件应用及性能提升具有一定的参考价值, 可为其广泛及安全应用提供理论依据, 具有长远的社会和经济效益.

2 实验

2.1 不同退火温度下P(VDF-TrFE)薄膜样品的制备

首先, 选用表面生长了50 nm二氧化硅(SiO₂)的N型硅作为基底材料, 硅基材上面蒸镀金属Ti作为电容器的下电极. 为了去除硅表面吸收的水蒸汽, 将基材加热至150 °C保温30 min, 冷却至室温. 之后, 将VDF/TrFE(偏氟乙烯/三氟乙烯)的摩尔比为70/30的P(VDF-TrFE)共聚物的二甲基甲酰胺(DMF)溶液旋涂于基材之上, 并制备成厚度为140 nm的铁电薄膜, 旋涂工艺参数设定为: 旋涂速

率3800 r/min, 旋涂时间1 min. P(VDF-TrFE)成膜之后, 将薄膜放在恒温干燥箱内退火1 h, 温度分别为60, 80, 100, 110, 120, 130, 140 °C, 再自然冷却到常温. 最后将Ti电极真空蒸镀于铁电高分子材料上作为上电极, Ti电极的厚度为150 nm并且伴随着5 nm的Ti氧化物.

2.2 不同成膜环境湿度下P(VDF-TrFE)薄膜样品的制备

为了对比研究制备过程中环境的相对湿度对铁电薄膜性能的影响, 制备了三组不同的P(VDF-TrFE)薄膜样品, 分别记为S(1), S(2), S(3). 三组样品的制备过程如2.1节所述, 区别在于成膜时的环境湿度不同: 样品S(1), 旋涂过程在干燥箱中进行; 样品S(2), 旋涂过程在密闭容器中进行, 为使容器中环境的相对湿度达到5%, 需要事先通入适量干燥的N₂; 样品S(3)的制备是在环境的相对湿度为25%的条件下进行. P(VDF-TrFE)溶液在旋转成膜之后, 均在130 °C条件下退火处理1 h.

2.3 测试及表征

采用表面轮廓仪(Alpha-step 500 surface Profile)测定P(VDF-TrFE)铁电薄膜的厚度; 铁电性能的测试使用Radiant Technologies公司的Premier II铁电测试仪; P(VDF-TrFE)铁电薄膜的FTIR采用美国Nicolet公司的傅里叶变换红外光谱仪(Magna-IR550)表征; 用X射线衍射仪(XRD)(Cu-K_α靶, 荷兰产)测量P(VDF-TrFE)铁电薄膜样品的结晶度; P(VDF-TrFE)铁电薄膜的微观形貌用扫描电子显微镜(SEM)(JSM-5600LV, JEOL, 日本产)进行表征.

3 实验结果与讨论

P(VDF-TrFE)薄膜的铁电性能来源于其中的晶相部分, 主要是β晶相, 由于β相是一种全反式的分子构型, 偶极子的排布方向一致, 具有很强的极性. 通常在实际的制备过程中引入一定量的三氟乙烯(TrFE), 可以通过旋涂成膜方法直接获得β相的晶体, 但P(VDF-TrFE)薄膜是一种半结晶态的铁电聚合物, 晶相与非晶相共存. 众所周知, 有机铁电薄膜的极化强度很大程度上受到共聚物成膜

时结晶程度的影响, 结晶比例越大, 薄膜的铁电性能也就越好, 同时其结构与性能受热处理工艺的影响. 因此, 研究成膜过程中的退火工艺条件就显得尤为重要.

图 1 为 140 nm P(VDF-TrFE) 铁电薄膜样品未经退火处理以及分别经过 60, 80, 100, 110, 120, 130, 140 °C 退火处理 1 h 后的极化强度随着反转周期变化的曲线. 可以看出, 当退火温度在低于 100 °C 的范围时, 在 10^4 次极化反转之前, 随着反转次数的增加, 极化强度随着退火温度的升高而变大, 之后便趋于平稳; 当退火温度高于 100 °C 时, 样品的初始极化强度均明显高于退火温度低于 100 °C 的样品, 并且随着退火温度的升高而增大. 值得注意的是, 当退火温度高于 100 °C 时, 样品的极化强度随着反转次数的变化很大, 其变化趋势是: 在 5×10^5 反转周次之前, 极化强度的波动很大, 表现为先增大后减小的趋势, 并在 10^4 反转次数附近达到峰值; 5×10^5 反转周次之后, 呈现稳定的趋势. 此外分析图 1 所示的结果还可以发现, 对于退火温度高于 100 °C 的样品, 经过 10^4 极化反转之后, 在疲劳曲线上会出现一个稳定的“knee”形结构, 从而有利于薄膜的极化性能趋于稳定; 同时, 随着退火温度的升高, “knee”形结构出现点有所延迟, 逐渐向高的反转次数方向移动. 虽然样品在 100 °C 附近退火的极化强度可以最先达到稳定的状态, 但经过 10^7 反转循环之后的剩余极化强度却低于在 130 °C 条件下退火的样品. 实验结果表明, 在一定的温度范围内, 随退火温度的提高, 铁电薄膜的剩余极化得到了提高.

薄膜性能的改变与其结构的变化密切相关. 不失一般性, 选取未经退火处理以及分别在 80, 100, 110, 130 °C 下退火处理 1 h 的 P(VDF-TrFE) 薄膜样品, 通过 XRD 分析其结晶度的变化特点, 如图 2 所示. 从图 2 中可以看出, 在 $2\theta = 19.7^\circ$ 附近只有一个衍射峰, 对应于 β 相 P(VDF-TrFE) 的特征峰, 其中 19.7° 的衍射峰对应 β (200/110) 晶面衍射 [41,42]. 从图 2 可见, 随着退火温度的升高, 衍射峰的强度增大, 半宽度变小, 薄膜的结晶度变好. 说明在 P(VDF-TrFE) 薄膜极化反转过程中, 随着退火温度的提高, 有机薄膜的结晶度不断提高是其表现出图 1 所示的极化强度随退火温度的升高而增

大的主要原因. 但是并非退火温度越高越有助于提高薄膜的极化性能, 退火温度过高会对铁电薄膜的耐疲劳性能带来不良影响. 因此, 选择合适的退火温度对于改善薄膜的极化稳定性和耐疲劳性能是不可缺少的关键因素之一. 综合考虑, 本文选取最佳退火温度为 130 °C 的实验条件. 图 3 为 130 °C 条件下退火处理 1 h 后的 140 nm P(VDF-TrFE) 薄膜表面 SEM 形貌. 可以看出, 在该条件下热处理后的薄膜表面被长度约为 150 nm 左右的“蠕虫”状的晶粒所覆盖, 表现出良好的结晶形貌. 值得一提的是, 此时, 这些“蠕虫”状晶粒呈现致密、均匀排列, 使得薄膜的表面较为平整, 可适应于低压反转.

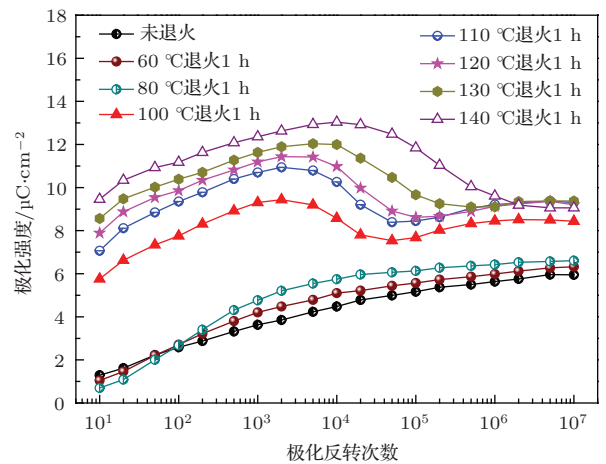


图 1 (网刊彩色) 不同退火温度下 140 nm P(VDF-TrFE) 铁电薄膜的极化强度随反转次数的变化关系

Fig. 1. (color online) The polarization as a function of the number of switching cycles of 140 nm P(VDF-TrFE) thin film under different annealing temperatures.

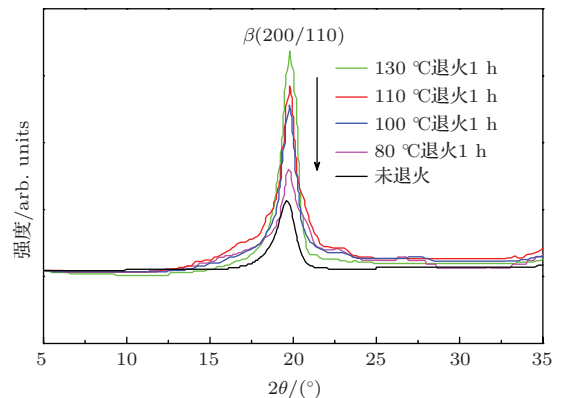


图 2 (网刊彩色) 140 nm P(VDF-TrFE) 铁电薄膜的 XRD 谱图

Fig. 2. (color online) XRD spectra of 140 nm P(VDF-TrFE) thin film.

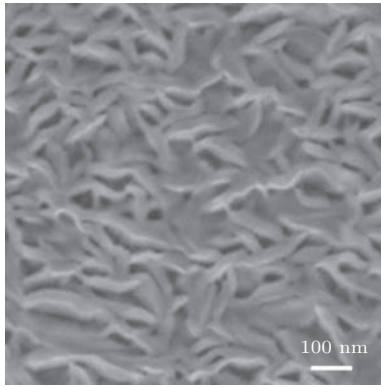


图3 (网刊彩色) 130 °C 条件下退火 1 h 后的 140 nm P(VDF-TrFE) 铁电薄膜的 SEM 图

Fig. 3. (color online) SEM images of 140 nm P(VDF-TrFE) thin film after annealing at 130 °C for 1 h.

除了上述提到的退火温度之外, 实际成膜过程中的环境湿度对 P(VDF-TrFE) 聚合物薄膜的铁电性能也有很大的影响. 图 4 为不同环境湿度下 140 nm P(VDF-TrFE) 铁电薄膜电容器经过 10^7 极化反转前后的铁电滞回线, 其中实线和虚线分别代表疲劳前和疲劳后的电滞回线. 如图 4 所示, 在不同的环境湿度条件下, 样品疲劳前后的矫顽电

压 (V_c) 基本没有明显的变化. 但是通过对比 S(1), S(2), S(3) 三组样品的性质可以看出: 在干燥环境中制备的样品 S(1), 经过 10^7 极化反转之后的剩余极化强度保持为疲劳之前的 83%; 而环境湿度为 5% 和 25% 的条件下制备的样品 (S(2) 和 S(3)), 疲劳之后样品的剩余极化强度明显下降, 分别为原极化强度的 71% 和 67%. 这一实验现象表明, 随着外界环境相对湿度的增大, P(VDF-TrFE) 铁电薄膜器件的耐疲劳性能逐渐变差.

对于纳米量级的铁电薄膜电容而言, 漏电流是影响铁电薄膜材料的宏观性能及其应用的关键因素之一 [43,44], 因此测试薄膜的漏电流大小很重要. 图 5 是相对环境湿度分别在 0%, 5% 和 25% 条件下的 P(VDF-TrFE) 铁电薄膜的漏电流曲线图. 通过对比可以发现, 140 nm P(VDF-TrFE) 铁电薄膜的漏电流值随湿度的变化不大. 从图 5 还可以看出, 在最大工作电压下, 三种样品的漏电流均保持在 10^{-7} A/cm² 的数量级, 这说明在本实验条件下薄膜的漏电流很低, 对实验结果的影响不大.

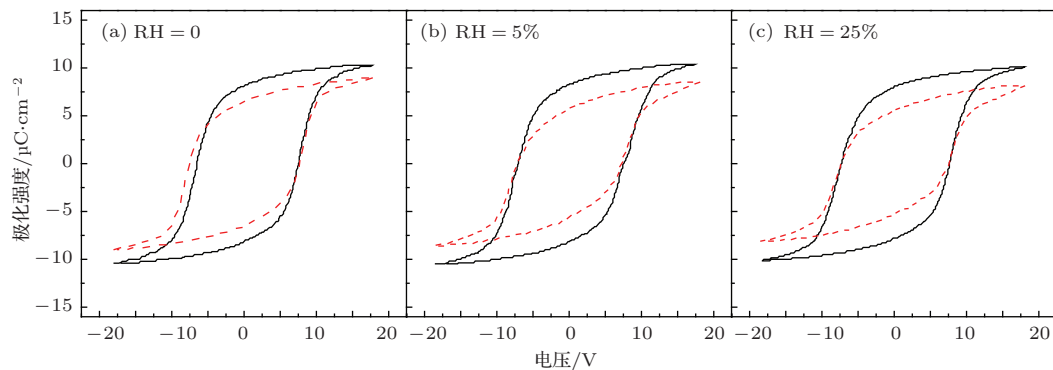


图 4 (网刊彩色) 不同湿度下的 140 nm P(VDF-TrFE) 铁电薄膜疲劳前后的电滞回线, 其中实线和虚线分别代表 10^7 反转前后的电滞回线, RH 代表环境中的相对湿度

Fig. 4. (color online) Hysteresis loops of 140 nm P(VDF-TrFE) thin films with different humidity levels. Solid lines and dashed lines denote before and after 10^7 of switching cycles, respectively. RH represents the relative humidity of the environment.

为了更好地表征制备过程中环境湿度对铁电薄膜疲劳失效特性的影响, 分别记录了 25 °C 下, S(1), S(2), S(3) 三组有机铁电薄膜样品的剩余极化强度与极化反转周次之间的关系, 经过处理得到如图 6 所示的铁电薄膜的疲劳曲线, 其中 $P_r/P_r(0)$ 表示疲劳时极化强度 (P_r) 和疲劳前测得的极化强度 ($P_r(0)$) 的比值, 可以清楚地反映出极化强度的变化程度. 同时, $P_r/P_r(0)$ 也是器件耐疲劳程度的重要指标之一. 可以看出, 对于所有样品给出的初始的

$P_r/P_r(0)$ 值基本相同, 在 5×10^4 极化反转周次前没有明显变化, 这说明在此之前基本没有发生疲劳现象. 随着反转次数进一步增加, 所有样品的剩余极化强度都发生了一定程度的衰减, 出现了疲劳现象. 原因在于随着极化反转次数的增加, 由电极注入到材料内部的陷阱电荷越来越多, 这些电荷被钳制在铁电畴的边界上, 阻碍了铁电畴的反转, 形成了非活性畴, 从而导致薄膜剩余极化减小 [28,45,46]. 此外, 从图 6 中还可以观察到, 干燥氛围下制备的

样品的疲劳速率最低, 随着成膜环境湿度的增大, 疲劳速率逐渐变快, 这可能是由于相对湿度较大的环境导致了薄膜的表面形貌、结晶性能的一系列变化^[47], 从而降低薄膜的耐疲劳性能. 由此可见, 为了获得高质量的薄膜, 制备过程中严格控制环境的相对湿度是非常必要的.

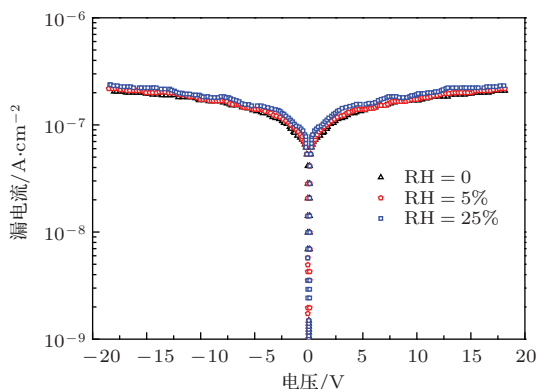


图5 (网刊彩色) 不同湿度下的 140 nm P(VDF-TrFE) 铁电薄膜的漏电流曲线图

Fig. 5. (color online) Curves of leakage current density versus applied electric field for 140 nm P(VDF-TrFE) thin films under different humidity levels.

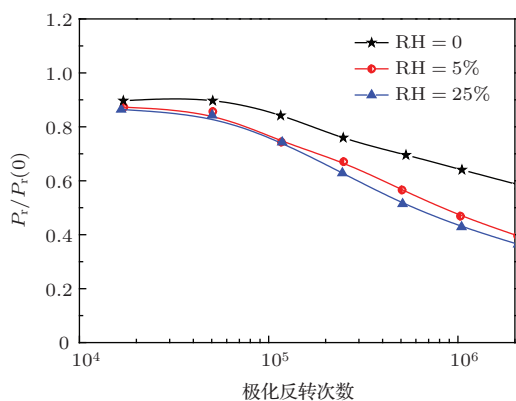


图6 (网刊彩色) 不同湿度下的 140 nm P(VDF-TrFE) 铁电薄膜疲劳曲线

Fig. 6. (color online) The fatigue properties of 140 nm P(VDF-TrFE) thin film with different humidity levels.

对于此类 Ti/P(VDF-TrFE)/Ti 结构的铁电电容器, 我们一般考虑两种类型的疲劳模型: “外部”疲劳和“内部”疲劳. “外部”疲劳是指由于金属-高分子材料之间的接触造成的(如界面层的化学反应等), 也可能是由于在外加电场作用下, 金属电极与高分子之间反应生成了一层“寄生”, 使得自由电子或者质子包围在铁电区域周围, 从而产生了铁电衰减现象, 这种“外部”疲劳是不可恢复的. 而“内部”疲劳通常是由高分子薄膜本身的因素(如极化反转过程中铁电相的晶型消失, 结晶度发生变化)造成

的, 与电极和界面层材料无关, 是可逆的. 为证明这种“内部”疲劳的可恢复机制, 本文研究了“再退火”对铁电薄膜极化特性的影响.

图7给出了同一个P(VDF-TrFE)铁电薄膜电容器在疲劳前后以及经过130 °C再退火处理20 min后的极化反转过程, 研究了再退火处理对于铁电极化行为的影响. 从图7中可以看出, 经过 10^7 极化反转周次之后, 样品的极化强度降低, 同时极化反转时间明显增加. 然而将疲劳之后的样品经过130 °C再退火处理20 min之后, 不仅极化强度得到了部分恢复, 极化反转速度也明显得到提高. 疲劳之后通过“再退火”方式处理之后的薄膜, 由于温度的升高会使陷阱电荷拥有足够高的能量, 可以逃离钉扎和钳制, 从而活跃了一部分铁电畴, 使得部分铁电相得到了恢复, 剩余极化得到提高^[34]. 同时, 铁电薄膜内部陷阱电荷的密度降低, 畴壁的钉扎下降, 也有助于部分铁电相的恢复. 这也进一步证明了退火可以提高铁电薄膜结晶度, 与图1和图2所得到的结果一致.

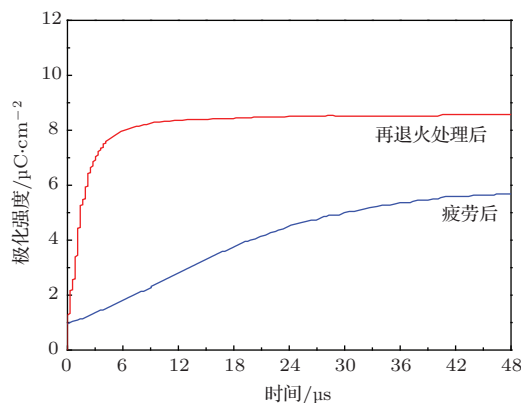


图7 (网刊彩色) 140 nm P(VDF-TrFE) 铁电薄膜疲劳后和130 °C 20 min再退火处理后的极化反转行为

Fig. 7. (color online) The polarization switching behaviors for 140 nm P(VDF-TrFE) thin films under different conditions.

图8给出了Ti/P(VDF-TrFE)/Ti器件在25 °C的疲劳曲线, 其中“1st”表示第一次疲劳, “2nd”表示同一个样品经过130 °C再退火处理20 min后的二次疲劳. 表1总结了样品两次疲劳前后的极化强度值. 从图8中可以看出, 在 10^4 极化反转之前, 样品的极化强度基本保持不变, 随后铁电性能开始发生退化, 经过 10^7 次极化反转之后, 其剩余极化从 $13.91 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 下降到 $9.86 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. 然而, 通过给疲劳材料输入能量的方法, 将疲劳过的样品在130 °C退火处理20 min后再冷却到居里温

度以下, 能够使剩余极化得到部分恢复. 如表 1 所示的二次疲劳曲线的初始剩余极化从 $9.86 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 恢复到了 $11.01 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. 同时, 对比疲劳之后和疲劳之前的剩余极化之比, 可以清楚地反映出极化强度变化的程度. 表 1 表明, 虽然两次疲劳进程的初始极化强度值不同, 但是两次疲劳后与疲劳前的比值却近似相等, 第一次和第二次的比值分别为 0.71 和 0.66. 这些研究结果表明, 尽管每次的疲劳测试都会对铁电薄膜造成部分不可逆的损伤, 但是由于铁电薄膜中铁电相的改变而造成的“内部”疲劳仍然可以通过有效的再退火处理, 使那些未反转的铁电畴回到初始结晶状态, 从而部分消除了反转过程中留下的印记而得到恢复. 因此, 再退火过程被认为是能够提高铁电特性的有效途径之一.

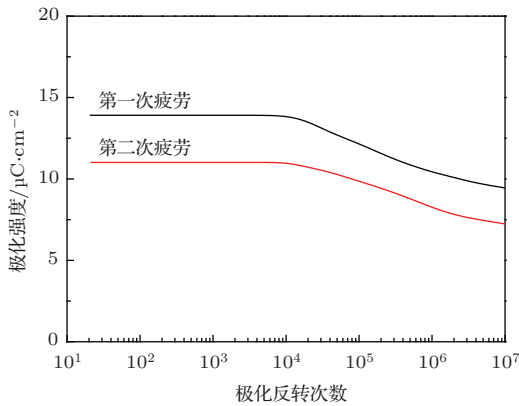


图 8 (网刊彩色) 14 nm P(VDF-TrFE) 铁电薄膜第一次疲劳和 130 °C 20min 再退火处理后的二次疲劳曲线
Fig. 8. (color online) Fatigue curves of 14 nm P(VDF-TrFE) thin film for the first fatigue and after re-annealing at 130 °C for 20 min treatment for the second fatigue, respectively.

表 1 同一样品第一次疲劳前后和经过再退火处理之后第二次疲劳前后的剩余极化强度
Table 1. The remnant polarization for the same sample through the first fatigue and after re-annealing at 130 °C for 20 min treatment for the second fatigue.

极化强度/ $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$	第一次疲劳		第二次疲劳	
	疲劳前	疲劳后	疲劳前	疲劳后
	13.91	9.86	11.01	7.25

为了进一步分析再退火对铁电薄膜恢复特性的影响, 了解温度相关的铁电相转变微观机理, 需要深入分析再退火处理对晶型变化的影响. 因此, 为得到 P(VDF-TrFE) 铁电薄膜中的铁电相的结晶度与再退火过程的关系, 分别对 140 nm P(VDF-TrFE) 铁电薄膜样品第一次疲劳前后、经过 130 °C

再退火处理 20 min 后以及再退火之后二次疲劳后在 1500—800 cm^{-1} 范围内进行 FTIR 透射红外光谱扫描, 得到如图 9 所示的图谱. 其中“C”峰 (1400 cm^{-1}) 代表铁电薄膜中的无序相, “TTTT”峰 (1288 cm^{-1}) 代表铁电薄膜中的铁电相. FTIR 红外图谱表明, 铁电薄膜经过第一次疲劳、再退火以及二次疲劳之后, 长链反式锯齿结构“TTTT”和“C”的特征吸收峰的位置基本没有发生变化, 同时说明疲劳与再退火过程均没有改变分子本身的晶型结构, 薄膜中的铁电相依然存在. 对比图 9 中几个过程的“C”峰的值可以发现, 再退火过程可以使疲劳之后的铁电薄膜中的无序相减少, 基本上恢复到接近初始状态; 同时, 尽管经过再退火处理的样品的“TTTT”吸收峰的强度依然低于疲劳前的样品, 但是相比疲劳之后的样品却得到了部分恢复, 这说明铁电聚合物薄膜的结晶度可以通过再退火的方式得到部分恢复, 这也是薄膜的铁电性得到部分恢复的原因. 这与图 8 中铁电测试的结果相一致.

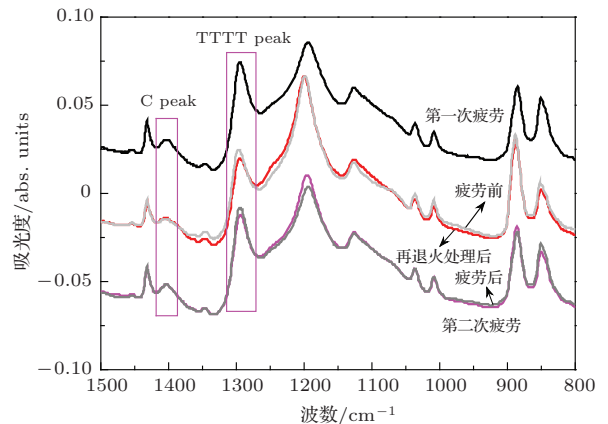


图 9 (网刊彩色) 140 nm P(VDF-TrFE) 铁电薄膜第一次疲劳后、130 °C 20 min 再退火处理和再退火处理后二次疲劳的 FTIR 图谱
Fig. 9. (color online) FTIR spectra of 140 nm P(VDF-TrFE) thin films with various conditions.

4 结 论

本文采用旋涂法制备了厚度为 140 nm 的聚(偏氟乙烯-三氟乙烯) [P(VDF-TrFE)] 纳米薄膜, 研究了不同的退火温度和环境的相对湿度对有机铁电薄膜的极化反转和疲劳性能的影响, 同时结合 XRD、SEM 等测试技术对薄膜的微观结构进行了分析. 研究表明, 当退火温度低于 100 °C 时, 随着反转次数的增加, 薄膜的极化强度随着退火温度的升高逐渐变大; 而在退火温度高于 100 °C

时, 薄膜的极化强度随着反转次数增加表现出先升高、再下降、之后趋于平稳的现象. XRD测试表明, 制备过程中的退火温度对薄膜的结晶度有重要的影响. 结合退火后薄膜的极化性能, 可以得出实验的最佳退火温度约为130 °C. 同时, 对P(VDF-TrFE)铁电薄膜的电滞回线、疲劳曲线的分析结果表明, 成膜过程中环境的相对湿度也会影响P(VDF-TrFE)铁电薄膜的疲劳速率, 湿度越高, 疲劳速率越快. 这些变化都与制备工艺所决定的薄膜的物理性能和结构密切相关. 此外, 依据铁电材料的“内部”疲劳特性, 讨论了再退火对薄膜剩余极化以及疲劳性能的影响, 并通过FTIR比较分析了再退火处理对疲劳前后的薄膜微观结构的影响. 测试结果表明, 通过热处理的方式可以使疲劳后薄膜的铁电性能得到部分恢复. 本工作对于改善和调控有机铁电薄膜的性能具有重要的借鉴意义.

参考文献

- [1] Chen J Y, Yun Q, Gao W, Bai Y L, Nie C H, Zhao S F 2014 *Mater. Lett.* **136** 11
- [2] Rodrigues S, Silva J, Khodorov A, Martín-Sánchez J, Pereira M, Gomes M 2013 *Mater. Sci. Engineer. B* **178** 1224
- [3] Zhou Y C, Tang M H 2009 *Mater. Rev.* **23** 1 (in Chinese) [周益春, 唐明华 2009 材料导报 **23** 1]
- [4] Zheng X J, Wu Q Y, Peng J F, He L, Feng X, Chen Y Q, Zhang D Z 2010 *J. Mater. Sci.* **45** 3001
- [5] Sharma D K, Khosla R, Sharma S K 2015 *Solid-State Electronics* **111** 42
- [6] Zhang Y F, Wang C L, Zhao M L, Li J C, Zhang R Z 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1666
- [7] Lazareva I, Koval Y, Müller P, Müller K, Henkel K, Schmeisser D 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 054110
- [8] Lew C, Thompson M O 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 054112
- [9] Ishiura H 2012 *Curr. Appl. Phys.* **12** 603
- [10] Sangran K D, Binod K R 2015 *Chin. Phys. B* **24** 067702
- [11] Kim J W, Raghavan C M, Kim S S 2015 *Ceramics International* **41** 1567
- [12] Lin P T, Li X, Zhang L, Yin J H, Cheng X W, Wang Z H, Wu Y C, Wu G H 2014 *Chin. Phys. B* **23** 047701
- [13] Fang Y J, Gong G S, Gebru Z, Yuan S L 2014 *Chin. Phys. B* **23** 128701
- [14] Lin Z B, Cai W, Jiang W H, Fu C L, Li C, Song Y X 2013 *Ceramics International* **39** 8729
- [15] Zhu G D, Luo X Y, Zhang J H, Yan X J 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 074113
- [16] Luo X Y, Zhang J H, Yan X J, Zhu G D 2010 *Chin. Phys. B* **19** 107702
- [17] Lü Z Y, Pu T S, Huang Y P, Meng X J, Xu H S 2015 *Nanotechnology* **26** 055202
- [18] Wang J L, Liu B L, Zhao X L, Tian B B, Zou Y H, Sun S, Shen H, Sun J L, Meng X J, Chu J H 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 182907
- [19] Zhang X L, Du X L, Liu C L, Ji X, Xu H S 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 022906
- [20] Zhang X L, Du X L, Hou Y, Lü Z Y, Xu H S 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 103505
- [21] Scott J F, de Araujo C A P 1989 *Science* **246** 1400
- [22] Yamada T, Kitayama T 1981 *J. Appl. Phys.* **52** 6859
- [23] Koga K, Ohigashi H 1986 *J. Appl. Phys.* **59** 2142
- [24] Xu H S, Fang X R, Liu X B, Wu S, Gu Y J, Meng X J, Sun J L, Chu J H 2011 *J. Appl. Polym. Sci.* **120** 1510
- [25] Naber R C G, Blom P W M, Marsman A W, Leeuw D M 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 2032
- [26] Naber R C G, Boer B D, Blom P W M, Leeuw D M D 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 203509
- [27] Mao D, Mejia I, Stiegler H, Gnade B E, Quevedo-Lopez M A 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 094102
- [28] Zhu G D, Zeng Z G, Zhang L, Yan X J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 102905
- [29] Zhu G D, Gu Y, Yu H, Shao S F, Jiang Y L 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 024109
- [30] Wu Y J, Li X H, Weng Y Y, Hu Z J, Jonas A M 2014 *Polymer* **55** 970
- [31] Zhang Q M, Xu H S, Fang X, Cheng Z Y, Xia F, You H 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 2631
- [32] Guo D, Setter N 2013 *Macromolecules* **46** 1883
- [33] Xia F, Xu H S, Fang X, Razavi B, Cheng Z Y, Lu Y, Xu B M, Zhang Q M 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1122
- [34] Zhu G D, Zeng Z G, Zhang L, Yan X J 2008 *J. Appl. Polym. Sci.* **107** 3945
- [35] Zhang X L, Xu H S, Zhang Y N 2011 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** 155501
- [36] Zhang X L, Hou Y, Zhang Y, Lü Z Y, Xu G Q, Xu H S 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 074111
- [37] Reece T J, Gerber A, Kohlstedt H, Ducharme S 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 024109
- [38] Xu H S, Liu X B, Fang X R, Wu S, Xie H F, Li G B, Meng X J, Sun J L, Chu J H 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 034107
- [39] Xu H S, Zhang Y N, Zhang X L, Ma Y P 2011 *Ferroelectrics* **413** 46
- [40] Ohigashi H, Barique M A 2001 *Polymer* **42** 4981
- [41] Nguyen C A, Lee P S, Mhaisalkar S G 2007 *Org. Electron.* **8** 415
- [42] Hu W J, Juo D M, You L, Wang J L, Chen Y C, Chu Y H, Wu T 2014 *Scientific Reports* **4** 4772
- [43] Wang H 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1265 (in Chinese) [王华 2004 物理学报 **53** 1265]
- [44] Wen J H, Yang Q, Cao J X, Zhou Y C 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 067701 (in Chinese) [文娟辉, 杨琼, 曹觉先, 周益春 2013 物理学报 **62** 067701]
- [45] Zhu G D, Xu J, Yan X J, Li J, Zeng Z G, Shen M, Zhang L 2006 *Comput. Mater. Sci.* **37** 512
- [46] Guy I L, Limbong A, Zheng Z, Das-Gupta D K 2000 *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **7** 489
- [47] Benz M, Euler W B, Gregory O J 2002 *Macromolecules* **35** 2682

Study of ferroelectric switching and fatigue behaviors in poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer nano-films*

Du Xiao-Li¹⁾²⁾ Zhang Xiu-Li^{1)2)3)†} Liu Hong-Bo²⁾ Ji Xin¹⁾³⁾

1) (School of Fundamental Studies, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

2) (School of Materials Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

3) (Institute of Optoelectronic Materials and Devices, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

(Received 11 May 2015; revised manuscript received 3 July 2015)

Abstract

The nano-films of poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene) (P(VDF-TrFE)) copolymer, with mole ratio of VDF-TrFE 70/30, are deposited on titanium-metallized silicon wafer by spin coating technique. Annealing temperature and humidity dependence of polarization switching and fatigue behaviors in ferroelectric P(VDF-TrFE) copolymer thin film capacitors have been investigated. Firstly, the effect of different annealing temperature on polarization behavior is revealed. It is found that the polarization of the film is improved by increasing annealing temperatures. When the annealing temperature is higher than 100 °C, with increasing switching cycles, the ferroelectric polarization characteristics exhibit a trend of increasing firstly and then decreasing, a top value appears at the number of cycles near 10^4 . A more appropriate heat treatment temperature is 130 °C. Further analyses on the crystalline structures with X-ray diffraction show that the degree of crystallinity of the films is strongly dependent on the annealing temperature. It can be seen that the diffraction peak of the ferroelectric phase (β phase) becomes very strong and sharp with increasing annealing temperature. It is demonstrated that the effect of annealing temperature on ferroelectric properties could be explained by the changes of the degree of crystallinity in these films from the results of X-ray and the polarization behaviors. Meanwhile, the microstructure of the 140 nm film annealed at 130 °C is obtained by using scanning electron microscope, which shows that the film exhibits a worm-like, dense, well-crystallized microstructure. Secondly, for the capacitor P(VDF-TrFE) films with a thickness of 140 nm, the ferroelectric polarization hysteresis loops as functions of electric field for the films at different relative humidities are achieved. It is obvious that the polarization properties depend on the relative humidity during the film preparation process, the polarization fatigue can be further enhanced through a higher relative humidity during the sample preparation. In addition, one of the most important features for ferroelectric material to be used as an alternative FeRAM is the low leakage current density. Therefore, the descriptions of the leakage current density versus different relative humidities are given. It is observed that the voltage behavior of the leakage current has a minor dependence on relative humidity. In a word, these results illustrate that the polarization properties are strongly dependent not only on the annealing temperature, but also the relative humidity in a process for the preparation of the nano-films. Furthermore, according to a re-annealing treatment to improve the crystalline degree of the ferroelectric phase, the influence of the re-annealing process on the fatigue properties of the films is also studied. The polarization fatigue can be improved obviously by a re-annealing process, and the possible origins have been

* Project supported by Natural Science Foundation of Shanghai, China (Grant No. 13ZR1418200) and the Innovation Program of Shanghai Municipal Education Commission, China (Grant No. 15ZZ093).

† Corresponding author. E-mail: xlzhang@sues.edu.cn

discussed. To further understand the variation of crystallization properties of the samples before and after re-annealing, the crystallinity of the film are studied by the technique of Fourier transform infrared spectroscopy. It is indicated that the crystallinity of the films can partly be recovered through re-annealing treatment. These results are very helpful and provide an available way to improve the ferroelectric polarization and fatigue properties of the ferroelectric nano-films.

Keywords: poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) nano-film, annealing, humidity, fatigue

PACS: 77.84.-s, 77.84.Jd

DOI: [10.7498/aps.64.167701](https://doi.org/10.7498/aps.64.167701)