

〈综述与评论〉

一种用于红外探测的有机铁电体聚偏二氟乙烯

褚君浩，孟祥建

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083)

摘要：讨论了一种可用于红外探测的有机铁电聚偏二氟乙烯材料结构、性能与应用方面的若干问题，包括结构及其衍生物、制备与性能、弛豫铁电特性、在红外探测方面的应用以及铁电隧道结新型器件等。

关键词：聚偏二氟乙烯；弛豫铁电性；红外探测；铁电隧道结

中图分类号：TN213 文献标识码：A 文章编号：1001-8891(2014)01-0001-09

A Ferroelectric Polymer of Polyvinylidene Fluoride for the Application of Infrared Detection

CHU Jun-hao, MENG Xian-jian

(Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: Several issues related to the structure, properties and its infrared applications of ferroelectric polyvinylidene difluoride (PVDF) are discussed including the structure and its derivative, fabrication and properties, relaxor polymers, application in infrared detection and new devices based on ferroelectric tunnel junction.

Key words: polyvinylidene fluoride, ferroelectric relaxor, infrared detection, ferroelectric tunneling junction

0 引言

室温工作的红外探测器是当前一个重要研究领域。铁电材料具有热释电特性，是一种重要的非制冷红外探测材料。铁电体的研究始于上世纪 20 年代，首先是法国人发现了罗息盐酒石酸钾钠，具有铁电特性。到目前为止，已发现的铁电晶体包括多晶体有一千多种。铁电材料被广泛应用于各类电子元器件中，包括光、电器件等。随着微电子技术的发展，要求铁电材料的尺寸小型化、便于集成；而且 20 世纪 80 年代以后，薄膜制备技术有了很大的发展，制备高质量的铁电薄膜成为可能，并使铁电薄膜的工艺技术和半导体的工艺技术实现了兼容，铁电薄膜已经成为铁电材料领域中研究的前沿。由于聚合物材料具有处理温度低、制备简单，因此铁电聚合物成为发展集成铁电器件重要的候选材料之一。本文讨论一种可以用于制备红外探测器的铁电聚合物——聚偏二氟乙烯 (poly(vinylidene difluoride)，简称 PVDF) 的结构、性

能及其器件应用。

1 PVDF 分子构型及其衍生物

PVDF 的压电性和热释电性虽然很早被人们所发现^[1-2]，但其铁电性直到 20 世纪 70 年代末期才得到确证^[3]。70 年代末期，通过 X 射线衍射、红外光谱以及电滞回线才证实 PVDF 中确实存在自发极化，而且自发极化可在电场作用下反转，从而确定了它作为铁电体的地位。PVDF 是由-CH2-CF2-形成的链状聚合物 [-CH2-CF2-]_n，通常 n 大于 10000^[4]。在结晶区域，目前已经测得的晶型有 4 种，分别为 α 相，β 相，γ 相和 δ 相（如图 1 所示）^[5-6]。最常见的晶型为 α 相和 β 相。α 相没有极性，也最为普遍，其键结构为 trans-gauche-trans-gauche (TGTG) 结构，分子堆叠成为非极性单晶胞。β 相分子呈现全反式 TTTT 构型，全部的氟原子位于链的一侧，全部的氢原子位于链的另一侧，分子堆叠成极性单位晶胞。β 相的 PVDF 具有铁电性，是铁电特性相关应用的主要物相。由于

收稿日期：2014-01-05。

作者简介：褚君浩（1945-），男，中国科学院院士，主要研究固体物理、窄禁带半导体物理。

基金项目：国家自然科学基金，编号：61376129。

PVDF具有铁电性，压电性，热释电性和光电性能等，把它们与半导体衬底集成在一起，可以制备许多新型的功能器件：非挥发性铁电存储器，铁电场效应管，热释电红外探测与成像器件，微波调谐器，高储能电容器，压电传感器等^[6-9]。

PVDF的熔点在160~170℃之间，但需要高电场极化或机械拉伸才能形成β相，这种处理无疑对器件研制与应用带来不便。后来研究人员发现，把三氟乙烯(TrFE)引入到聚偏二氟乙烯中形成的聚偏二氟乙烯和三氟乙烯的共聚物(poly(vinylidene difluoride-trifluoroethylene)，简称P(VDF-TrFE))很容易形成β相，所以成为目前研究和应用最广泛的铁电聚合物。因此，本文主要描述P(VDF-TrFE)铁电共聚物的性能与应用。

1.1 P(VDF-TrFE) 铁电共聚物结构与性能

Landon and Doll提出在纯的PVDF中掺入TrFE或者TeFE，然后从融化状态降温会诱导其结晶成β相^[10]。后来关于掺杂提高β相的工作得到深入研究^[11-14]。Yagi等提出由于H原子和F原子尺寸的近似，VDF和TrFE随机的分布链中，又由于F原子被直径稍小的H原子替代，减小了原子间的重叠，使形成Z字形的β相的稳定性变大^[13]。对于VDF/TrFE的共聚物，具有很明显的居里温度。在适当的掺杂(含50%~80% VDF)并且在熔点温度和居里温度间退火，可以达到很高的结晶度(90%)。

P(VDF-TrFE)铁电聚合物材料作为潜在应用功能薄膜，其铁电性及翻转机理得到广泛研究。Tamu等第一次测到PVDF的电滞回线^[15]。1973年Buchman将这极化翻转测试方法运用到PVDF，对其进行极化反转测试^[16]。P(VDF-TrFE)共聚物具有很高的矫顽场和很大的激活能，并且翻转速度较无机铁电材料慢。Buchman等认为基于P(VDF-TrFE)的铁电聚合物材料的极化翻转是链在外场下的转动。T. Furukawa

and M. Date更是把这个翻转过程分为三个过程：形成扭结状核，并在链上传播，导致链的转动；转动在链间的扩散；不同晶块内的所有链都翻转完成^[17]，并认为影响基于P(VDF-TrFE)的铁电聚合物材料极化翻转速度的是后两种过程的一种。最近也有研究人员用creep模型来描述其极化翻转的畴壁移动过程^[18]。Zhijun Hu等用纳米压印的办法做出的微纳尺寸的P(VDF-TrFE)矫顽场只有宏观薄膜的十分之一，并且表现出非常稳定的铁电性^[19]。Igor Stolichnov等针对nanomesas结构提出了cold-Field翻转理论，对nanomesas的矫顽场远低于薄膜结构及不依赖温度的特性进行了解释^[20]。这些研究对基于P(VDF-TrFE)的铁电聚合物的翻转机制更加清楚，推动了其在存储及探测方面的应用。

2 P(VDF-TrFE) 薄膜的制备与性能研究

P(VDF-TrFE)共聚物薄膜多采用溶胶-凝胶方法(sol-gel)和Langmuir-Blodgett(LB)技术^[21-22]。溶胶-凝胶法是化学溶液法的一种。聚合物首先被溶解在极性溶液如二甲基亚砜，丙酮，二甲基甲酰胺中，溶解形成的溶液通过甩胶在基片上形成薄膜。溶胶-凝胶法制备出聚合物薄膜，通常结晶度不高。为了提高结晶性，产生宏观的极化取向，样品一般被加热，施加大的外界应力或者加大电场引起层内极化有序排列。Yamagata大学在顺电相温度下，把薄膜钳制在固定长度下退火，得到了100%结晶度的P(VDF-TrFE)薄膜^[23]。LB技术是一种在固体基底上沉积单分子层薄膜的技术。LB膜的成膜材料通常是两亲分子，两亲分子含有一个极性的亲水基团和一个非极性的疏水基团，所以当将成膜材料溶于适当有机溶剂中时，分子的亲水基团就扎向水里，疏水基团却朝向空气，并且在水面上铺展开来，形成漂浮在水面上的单分子层膜，人们通常将这种膜叫做LB膜。LB膜有如下的特

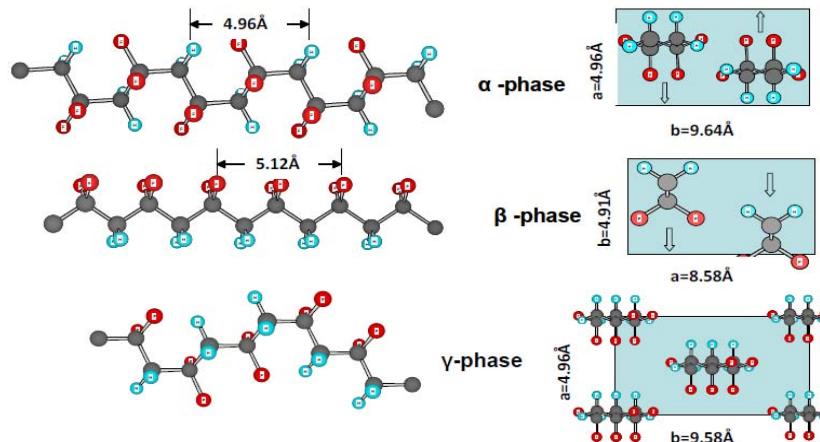


图1 PVDF的三种分子构型

Fig.1 Three types of the structure of PVDF

点：①LB 膜超薄且膜厚度可以准确控制；②制膜系统条件温和，操作简单，重复性好；③LB 膜中分子紧密排列，膜层缺陷少，优质均匀（图 2a 所示）。

2.1 P(VDF-TrFE) _LB 薄膜的二维铁电特性

1995 年 Bune 等人第一次采用 LB 方法制备了 P(VDF-TrFE 70:30) 薄膜。LB P(VDF-TrFE) 薄膜除了具有一级相变，热滞，相变温度随着外加电压而线性增大等特点外，还表现出一些新的特性：二维铁电性，表面铁电相变（图 2b 所示），本征铁电矫顽场以及高的击穿电压^[21, 24-25]。但是，超薄 LB 薄膜相对高的矫顽场，慢的极化翻转速度，大大限制了其在非挥发铁电存储器中的应用^[26]。其中 P(VDF-TrFE) _LB 薄膜表现出的二维铁电特性在探索聚合物铁电起源及研制新型电子器件方面都具有重要的科学价值。Bune 等人指出即使单分子层的 P(VDF-TrFE) _LB 薄膜也具有铁电性，并认为其铁电性与分子层间的耦合没有关系，只与分子层内偶极子耦合关联^[26]。P(VDF-TrFE) _LB 薄膜另一个特点是矫顽场非常大，当薄膜厚度小于 15 nm 后矫顽场不再变化（如图 3b 所示），达到 0.5 GV/m，几乎接近了理论上的本征矫

顽场。因此，Ducharm 等人指出 P(VDF-TrFE) _LB 薄膜厚度小于 15 nm 后，极化反转为本征反转过程。当然这一结果也引起了一些争论。

2.2 P(VDF-TrFE) _LB 薄膜的相变与介电特性

2007 年 Meng 等人利用 LB 方法在聚酰亚胺/AI 衬底上制备了 P(VDF-TrFE) 薄膜，发现了相变温度随着外加直流电场的增大而增大，当直流电场足够高的时候，P(VDF-TrFE) _LB 薄膜由一级相变转变为二级相变^[27]。从图 4 中明显看出随着电场的增大，介电温谱中的热滞逐渐减弱，当电场高于 0.45 GV/m 后热滞几乎消失，意味着相变转化成二级相变。这一现象表明在高度有序的 P(VDF-TrFE) _LB 薄膜中，分子构型在高场下作用发生了变化，相变点前后均呈 β 构型。

后来 Liu 等人在镍酸镧（LaNiO₃，简称 LNO）导电衬底上生长的 P(VDF-TrFE) _LB 薄膜介电温谱中发现了在 320 K 有一个类 Debye 弛豫（图 5b 所示），并指出是由于 LaNiO₃ 诱导了非铁电分子构型的增加^[28]。这一结果显示电极对 P(VDF-TrFE) _LB 薄膜分子构型具有重要的影响。

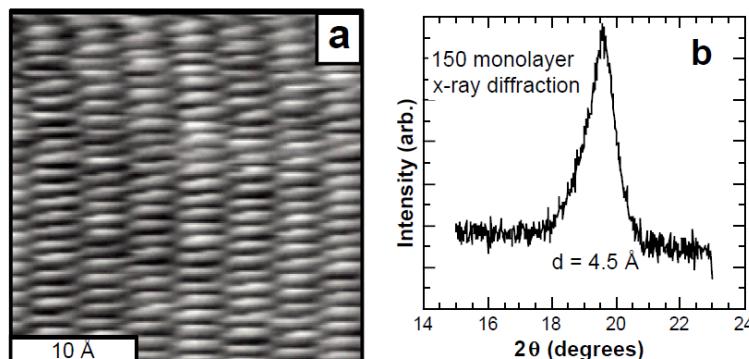


图 2 P(VDF-TrFE) _LB 薄膜 STM 表面形貌 (a) X 射线衍射图谱 (b)^[21]

Fig.2 The STM image (a) and X-ray diffraction pattern (b) of P(VDF-TrFE) _LB films

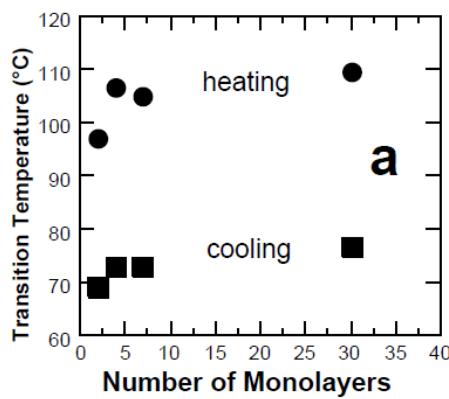


图 3 P(VDF-TrFE) _LB 薄膜相变温度 (a) 和矫顽场 (b) 随厚度变化^[25]

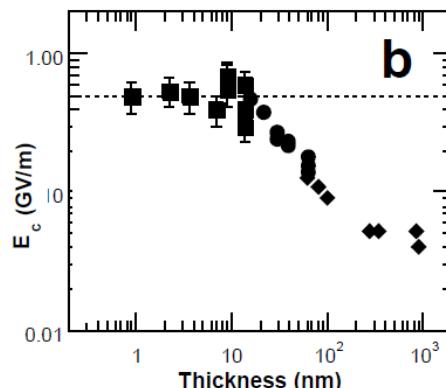


Fig.3 Dependence of the phase transition temperature (a) and coercive field (b) with the thickness of P(VDF-TrFE) _LB films

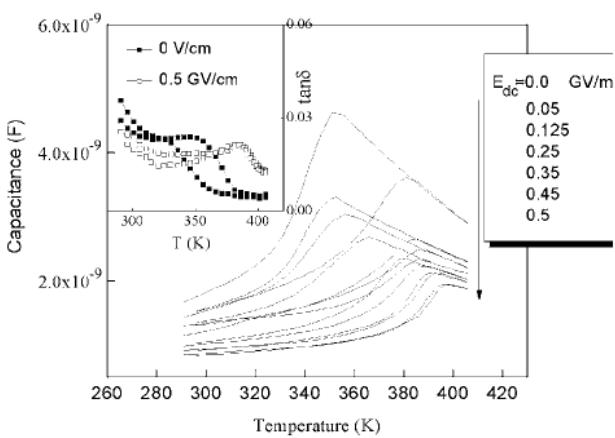


图4 不同偏场下P(VDF-TrFE) _LB薄膜的介电温谱^[27]

Fig.4 Temperature dependence of capacitance of the FLP films as a functions of dc electric field. The inset is the comparison of the dielectric loss under various electric fields: solid denotes no electric field and hollow for 0.5 GV/m

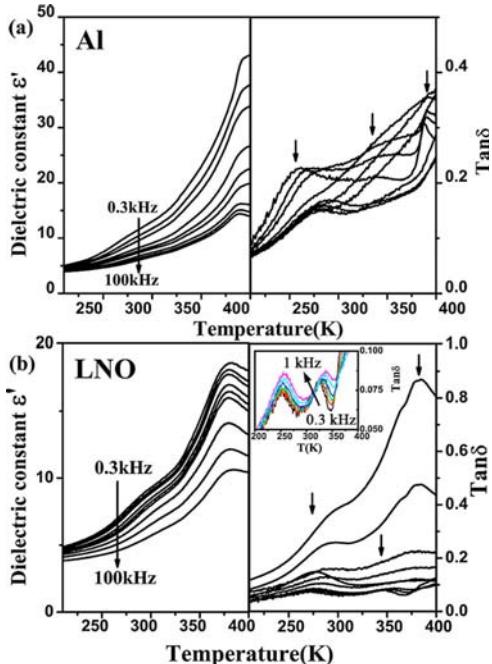


图5 LaNiO₃电极上P(VDF-TrFE) _LB薄膜的介电温谱^[28]

Fig.5 Dielectric properties of P(VDF-TrFE) _LB films with Al and LaNiO₃ electrode on different temperatures

2.3 P(VDF-TrFE) _LB薄膜极化反转的疲劳特性
铁电薄膜在极化翻转多次后就会显示明显的疲劳,改善薄膜的疲劳是铁电存储器面临的问题。目前,为人们接受的关于铁电薄膜的疲劳机制的理论解释有:90°畴引起的应力,带电缺陷的迁徙和聚集、畴钉扎、“死层”生长以及电荷注入引起界面处畴生长受限等机制^[29]。Zhu等人指出P(VDF-TrFE)薄膜的疲劳主要来源于电极向薄膜内的电荷注入。电极是影响疲劳的一个重要因素。Furukawa等人研究了电极对

P(VDF-TrFE)的疲劳特性,研究发现采用Au电极的薄膜经过10⁵次极化翻转后,剩余极化小幅度下降,而采用Al电极薄膜的剩余极化则减小到了原来的1/3,这说明采用金作为电极后,P(VDF-TrFE)薄膜的抗疲劳特性得到提高^[30]。在钙钛矿铁电薄膜的研究中,利用导电氧化物作为电极可以大大改善其疲劳。

Yuan等人采用导电氧化物LNO做底电极制备LNO/P(VDF-TrFE)/Al结构的电容器结构,发现P(VDF-TrFE)薄膜的疲劳特性比LNO/P(VDF-TrFE)/Al结构要差^[29]。此外,在研究P(VDF-TrFE)薄膜的疲劳过程中,发现其剩余极化在随着交流电场周期数量急剧减小之前有一个反常的增大的过程(如图6所示)。极化随反转次数反常增大现象可能与P(VDF-TrFE)薄膜中的再结晶有关。此外,研究P(VDF-TrFE)薄膜的疲劳过程中,发现其剩余极化在随着交流电场周期数量急剧减小之前有一个反常的增大的过程^[31]。

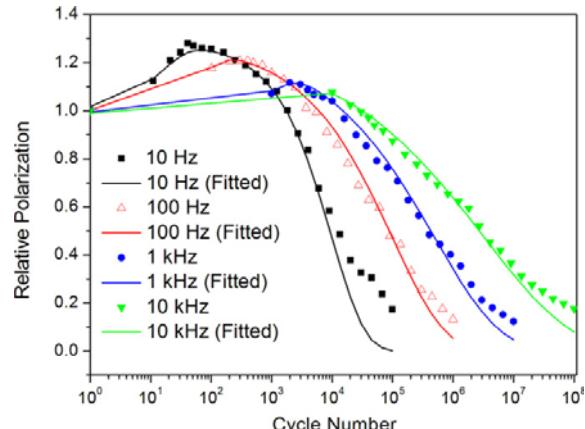


图6 P(VDF-TrFE) _LB薄膜极化强度随反转次数变化关系^[28]

Fig.6 The polarization properties of the P(VDF-TrFE) _LB films

3 PVDF 基弛豫铁电聚合物及其特性

弛豫铁电体是无序材料,其介电常数的最大值对应的温度随频率呈现弥散分布。美国宾夕法尼亚州立大学的章启明研究组对PVDF基弛豫铁电聚合物开展了较为广泛的研究^[22,32]。获得弛豫铁电聚合物的途径包括高能电子辐照,通过分子链掺杂改性。章启明等人通过把P(VDF-TrFE)薄膜聚合物材料进高能量电子辐照,发现:

1)高能量电子辐照下,薄膜的电滞回线形状发生明显的变化,辐照使矩形性的电滞回线转变为细长的电滞回线(如图7所示)。随着温度的降低,电滞回线慢慢恢复,即剩余极化和矫顽场随着温度的降低而增大。

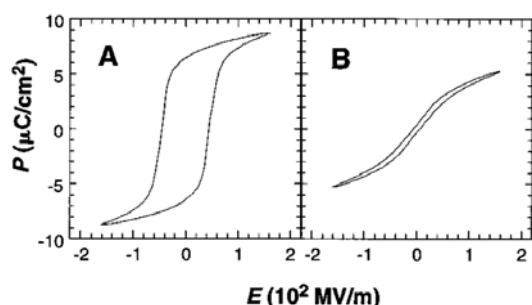


图7 电子辐照前后P(VDF-TrFE) 50/50室温下电滞回线，(A)辐照前，(B)辐照后^[22]

Fig.7 The polarization hysteresis loops of P(VDF-TrFE) 50/50 copolymer measured at room temperature:(A) before irradiation and (B) after irradiation

2) 高能量电子辐照后的P(VDF-TrFE)薄膜的介电常数大大增大，其介电温谱特性可以采用VF关系进行描述（如图8所示）。

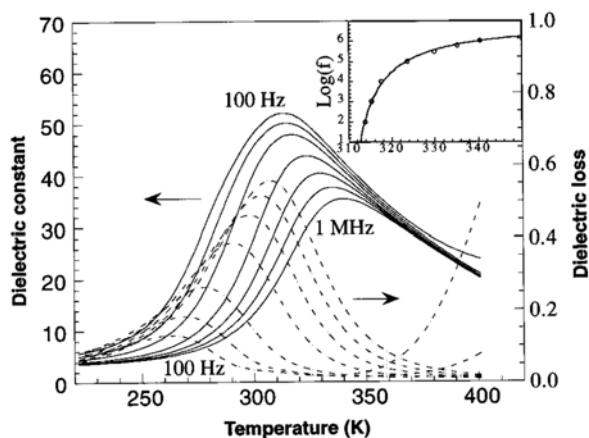


图8 在120℃， 4×10^5 Gy电子辐照后P(VDF-TrFE) 50/50共聚物介电常数（实线）和介电损耗（点线）的温度谱图（频率从100 Hz至1 MHz），插图为不同频率(f)介电常数峰值对应温度(圆点)，符合Vogel-Folcher关系^[22]

Fig.8 The dielectric constant (solidlines) and dielectric loss (dashed lines) as a function of temperature for P(VDF-TrFE) 50/50 copolymer after irradiation with 4×10^5 Gy at 120℃. The frequency is (from top to bottom curves for dielectric constant and from bottom to top curves for dielectric loss): from 100 Hz to 1 MHz. The insert shows the fitting of the Vogel-Folcher law, where the solid line is the fit and the circles are the data [the horizontal axis in the insert is temperature (in kelvin), and f is the frequency]

此外，在高能量辐照下，薄膜的电机性能具有显著的提高。Zhang等人报道了P(VDF-TrFE) 50/50薄膜经过电子束能量为3 MeV，剂量为 4×10^5 Gy (1

Gy=100 rads)的电子辐照后，其纵向应变在150 MV/m，大于4%，电致伸缩系数 $-13.5 \text{ m}^4/\text{C}^2$ ，这远大于以前所报道P(VDF-TrFE)聚合物的应变-2.1%和电致伸缩系数 $-2.5 \text{ m}^4/\text{C}^2$ 。

另外，通过P(VDF-TrFE)正常铁电聚合物的修饰，引入“缺陷”三氟氯乙烯(CFE)使得具有长程有序结构的TTT式分子链变为短程TGTG'或者T3GT3G'结构，弛豫铁电聚合物P(VDF-TrFE-CFE)^[32]。Zhang等人在P(VDF-TrFE-CFE)发现了其具有大的电热效应，观察到可逆绝热温度变化约12 K^[33]。

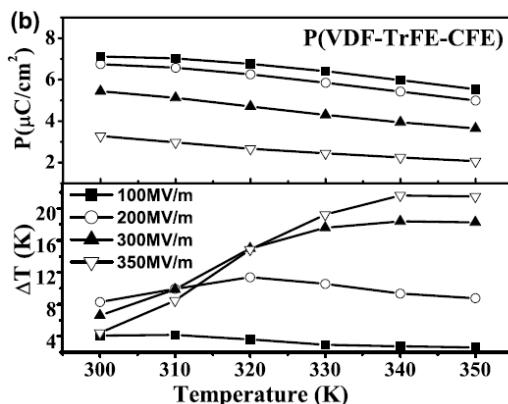


图9 P(VDF-TrFE-CFE)薄膜不同电场下极化、可逆绝热温度随温度变化关系^[34]

Fig.9 Polarizations from P-E loops and adiabatic temperature change ΔT versus temperature in different electric fields for P(VDF-TrFE-CFE) films

Liu等人在运用LB技术制备的P(VDF-TrFE-CFE)薄膜发现了巨大的电热效应，可逆绝热温度变化可达21 K（如图所示）^[34]，其起源于LB方法可以制备得到薄膜高度结晶特性。另外Wang等人利用LB方法制备了P(VDF-TrFE-CFE)薄膜，在1 kHz, 250 MV/m测试条件下，介电调谐率可达到80%^[35]。

4 P(VDF-TrFE)在红外探测方面的应用

热释电效应是铁电材料最重要的性质之一。多年来，人们从理论和实验上对铁电薄膜的热释电效应有了比较深入的研究^[36-40]。利用铁电材料热释电效应可制备非制冷铁电薄膜红外探测器。目前，无机含铅铁电材料如：PZT, PST已成为非制冷红外探测器中的主要铁电材料^[41-42]。然而到目前为止，集成热释电红外探测器焦平面列阵仍未取得突破性进展，主要原因是传统的热释电材料与硅基读出电路系统的集成存在比较大的问题，导致了焦平面器件的可靠性差^[43]。上述问题无法在短期内克服，因此发展与硅技术容易集成的新型热释电材料成为迫切需要解决的问题。有

机热释电材料因其与硅技术容易集成和优良的特性成为解决上述问题的一个重要方式。PVDF 薄膜作为新型的热释电材料，虽然其热释电系数比无机材料低一个数量级，但其介电常数小，因此器件的电压响应优值并不低，而且容易制备性能优良的大面积均匀薄膜，比较适合于制备热释电红外探测器。此外，对比传统的钙钛矿结构的铁电薄膜，PVDF 及共聚合物具有以下优点：①PVDF 的处理温度低于 200℃，有利于他们与半导体技术集成；②PVDF 薄膜具有二维铁电性，即使厚度只有几十纳米，其铁电和热释电性仍不具有明显变化^[44]。③它们能够被沉积在各种各样的基片上，如柔性的聚酰亚胺基片；④不含铅等有害物质，原料合成与薄膜制备的费用低；⑤PVDF 基薄膜适用于光刻等微加工技术。⑥PVDF 薄膜具有很好的力学性能，可以制备自支撑结构的探测器。1998 年，Fujitsuka 等人成功制备了 16×16 阵列的 PVDF 红外探测器^[45]，在 55 Hz 的频率下，电压响应率为 6600 V/W，探测率可以达到 $1.6 \times 10^7 \text{ cmHz}^{1/2}\text{W}^{-1}$ ，此阵列中薄膜的厚度

700 nm，热时间常数为 5.3 ms。2000 年，David 优化了探测器的结构，采用有机导电物 PEDT/PSS 作为 PVDF 探测器的吸收层和上电极^[46]。以此结构制备的 16×16 阵列，在 100 Hz 下，电压响应率为 2200 V/W，探测率可以达到 $4.4 \times 10^8 \text{ cmHz}^{1/2}\text{W}^{-1}$ 。

我们课题组从 2007 年开始探索 P(VDF-TrFE) 薄膜在红外探测中的应用。开始我们设计制备基于 P(VDF-TrFE)_LB 薄膜的单元红外探测器，探测电压响应率为 1700 V/W。探测器对热水杯进行了成像，如图 10 所示。

随后，我们对探测器结构进行了改进，制备了自支撑结构单元器件，通过改进吸收层特性，提高了探测器电压响应率，由原来的 1700 V/W 提高到 4000 V/W 左右，热学时间常数也由 50 ms 减小到 35 ms，改善了频率特性。单元探测器可以对室温目标进行清晰的成像（图 11 所示（左）），此外当手放置于一本子上，手离开后的余温也可以通过探测器红外像图明显显示出来（图 11 所示（右））。

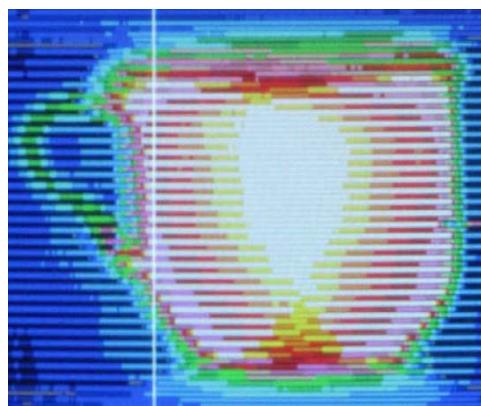


图 10 基于 P(VDF-TrFE) 薄膜红外探测器对热水杯（左）的红外成像图（右）

Fig.10 The photo (left) and infrared image (right) of a hot cup detected by the P(VDF-TrFE) film detector

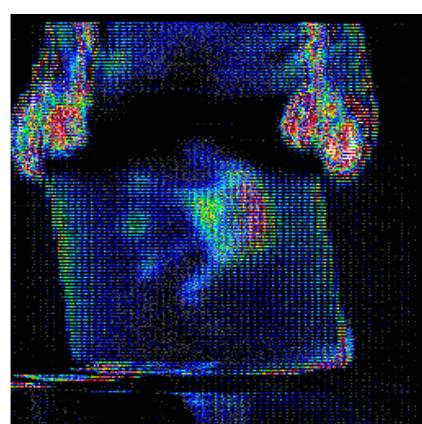
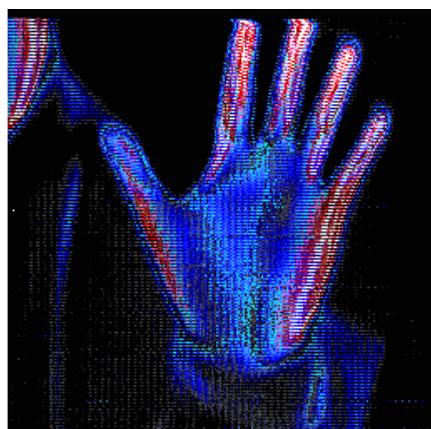


图 11 基于 P(VDF-TrFE) 薄膜红外探测器对人手（左）及其余温（右）红外成像

Fig.11 The infrared images of a hand (left) and the handprints residual temperature

研究发现，我们制备的红外探测器灵敏元红外吸收效果较差，吸收率约在15%左右，说明大部分红外线没有被吸收。这也说明，探测器灵敏度有很大的提高空间。目前，我们计划采用金属纳米点阵结构的等离激元增强吸收效应来提高探测器对红外线的吸收，相关研究正在进行中。

5 基于PVDF薄膜的铁电隧道结研究

铁电隧道结的概念是由Tsymbal and Kohlstedt在2006年提出的^[47]，他们指出如果利用铁电超薄膜代替传统隧道结中的势垒层，就可以得到铁电隧道结，其特点是利用极化反转可以获得两种电子输运态，进而得到高阻和低阻两种态，从而为研制新型存储器和其他电子器件包括高灵敏红外探测器提供了可能。利用PVDF薄膜可以研制铁电隧道结吗？或者说从物理上PVDF可以调控界面电子态吗？对于这个问题Tsymbal研究组首先在理论上对Co/PVDF/Co and Co/PVDF/Fe/Co两种隧道结结构进行了研究^[48]，结果显示通过PVDF极化反转不但可以调控隧道结电子输运，还可以对电子自旋输运过程进行调控（图12所示）。这一结果说明了利用PVDF可以研制铁电隧道结及磁电隧道结。

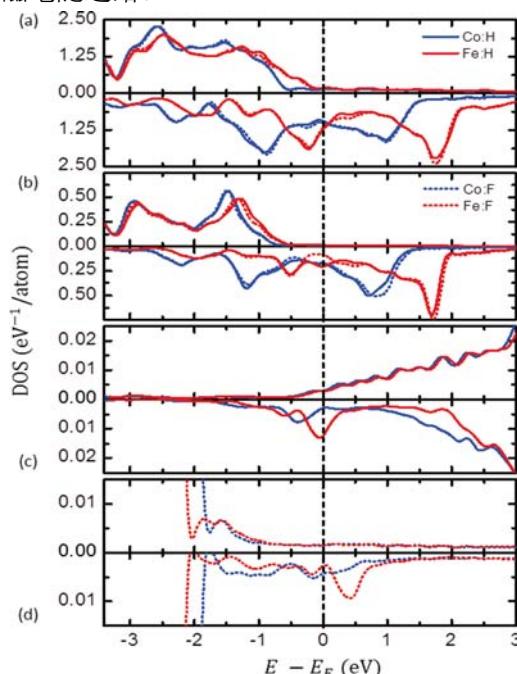


图12 Co/PVDF/Fe/Co隧道结PVDF极化反转引起的电子能态密度的变化^[48]

Fig.12 Spin-polarized local density of states at the interface of Co/PVDF/Fe/Co MFTJ

最近，Kusuma and See Lee利用偏二氟乙烯(VDF)的低聚物超薄膜制备了金属/VDF/半导体结构^[49]，并研究了其输运特性，结果发现不同极化方向结构具有明

显的高低阻态（图13所示）。这一结果说明利用有机铁电材料可以制备隧道结，从而为新型铁电隧道结的研究提供了有力的证明。

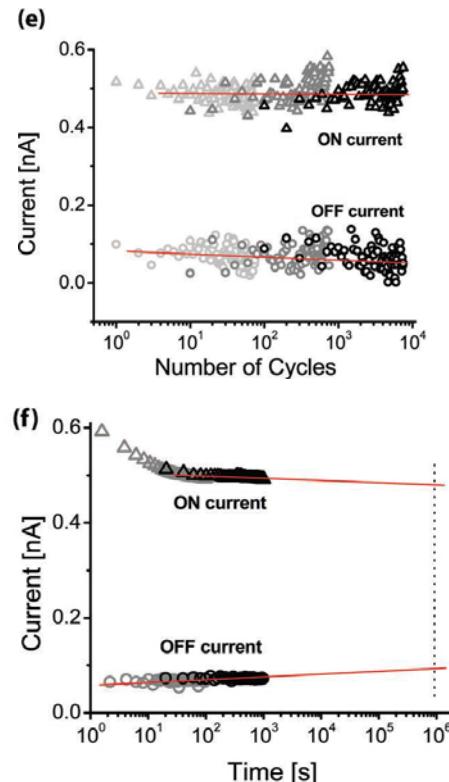


图13 不同极化方向下金属/VDF/半导体结构的开关效应^[49]

Fig.13 On/off effect of the metal/VDF/semiconductor structure under different polarization

从2009年开始，我们开展了基于P(VDF-TrFE)超薄膜电容器结构的研究。首先，我们在LaNiO₃衬底上制备了P(VDF-TrFE)超薄膜，并研究了其表面特征及极化反转性能。通过原子力显微镜(AFM)观察，发现P(VDF-TrFE)超薄膜表面起伏度在2 nm以下（图14所示），这对于制备隧道结是非常关键的^[50]。利用压电力显微镜(PFM)研究P(VDF-TrFE)的极化反转特性，通过相位和畴读写观察可以明显看出极化反转特性（图14所示）。

以上研究说明P(VDF-TrFE)超薄膜具有铁电特性，有可能进一步研制铁电隧道结及其他相关新型微电子器件。

参考文献：

- [1] Glass, AM et al., Pyroelectric properties of polyvinylidene fluoride and use for infrared detection[J]. *Journal of Applied Physics*, 1971, **42**: 5219.
- [2] Cohen, J et al. Pyroelectricity and piezoelectricity in oriented films of Polyvinylidene Fluoride[J]. *Journal of the Electrochemical society*, 1972, **119**: C227.

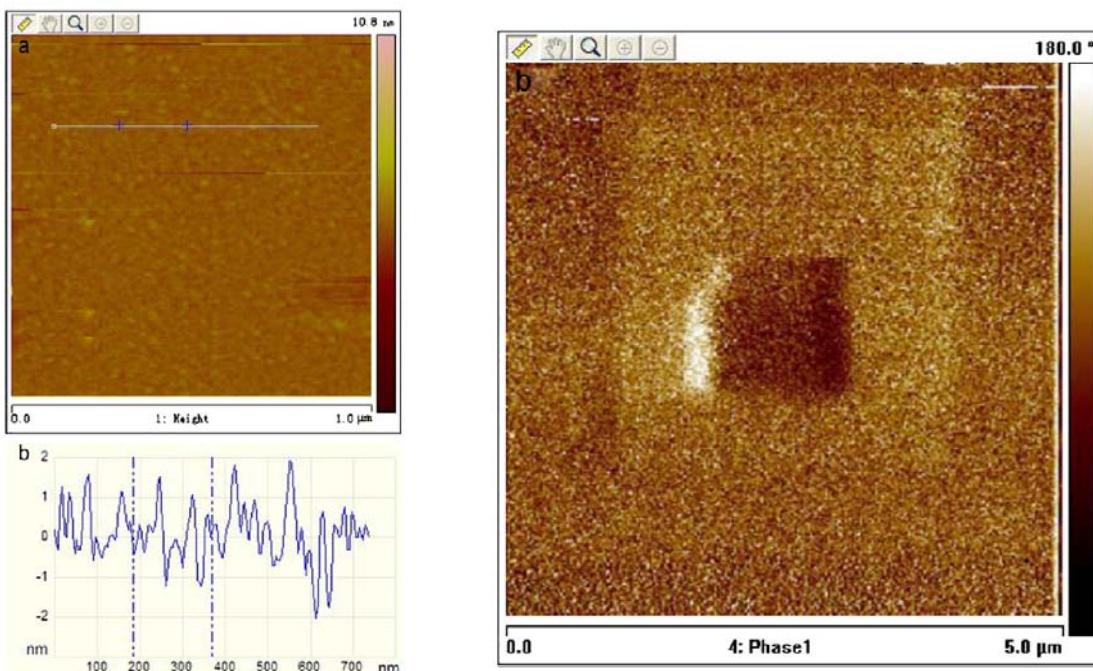


图 14 生长在 LaNiO_3 衬底上 P(VDF-TrFE) 薄膜的形貌及 PFM 相位图^[50]

Fig.14 The microscopy of the P(VDF-TrFE) film on LaNiO_3 substrate and the PFM phase image

- [3] R.G. Kepler et al. Ferroelectricity in Polyvinylidene Fluoride[J]. *Journal of Applied Physics*, 1978, **49**: 1232-1235.
- [4] Nalwa, H. *Ferroelectric Polymers* (First ed.)[M]. New York: Marcel Dekker, INC. ISBN0-8247-9468-0, 1995.
- [5] Lovinger, A.J. Ferroelectric polymers[J]. *Science*, 1983, **220**: 1115-1121.
- [6] Z.Y. Cheng, et al. Electrostrictive poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymers[J]. *Sensors and Actuators a-Physical*, 2001, **90**: 138-147.
- [7] Q.D. Ling, et al. Polymer electronic memories: Materials, devices and mechanisms[J]. *Progress in Polymer Science*, 2008, **33**: 917-978.
- [8] A. Navid, et al. Purified and porous poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) thin films for pyroelectric infrared sensing and energy harvesting[J]. *Smart Materials & Structures*, 2010, **19**: 055006-2-14.
- [9] R. Belouadah, et al. Electrical properties of two-dimensional thin films of the ferroelectric material Polyvinylidene Fluoride as a function of electric field[J]. *Physica B-Condensed Matter*, 2009, **404**: 1746-1751.
- [10] J. B. Lando, W. W. Doll. The polymorphism of poly(vinylidene fluoride). I. the effect of head-to-head structure[J]. *J. Macromolecular science-Physics B* 2 205, 1968.
- [11] A. J. Lovinger, G. T. Davis, T. Furukawa, M. G. Broadhurst. Crystalline forms in a copolymer of vinylidene fluoride and trifluoroethylene (52/48 mol %)[J]. *Macromolecules*, 1982, **15**: 323.
- [12] J. F. Legrand. Structure and ferroelectric properties of P(VDF-TrFE) copolymers[J]. *Ferroelectrics*, 1989, **91**: 303.
- [13] T. Yagi, M. Tatemoto, J. Sako. Transition Behavior and Dielectric Properties in Trifluoroethylene and Vinylidene Fluoride Copolymers[J]. *Polymer J.* 1980, **12**: 209.
- [14] H. Ohigashi, et al. Formation of "single crystalline films" of ferroelectric copolymers of vinylidene fluoride and trifluoroethylene[J]. *Applied Physics Letters*, 1995, **66**: 3281-3283.
- [15] M. Tamura, S. Hagiwara, S. Matsumoto, N. Ono, *J.Appl. Phys.* 1977, **48**: 513.
- [16] P. Buchman. Pyroelectric and switching properties of polyvinylidene fluoride film[J]. *Ferroelectrics*, 1973, **5**: 39-43.
- [17] M. Date1, T. Furukawa1, E. Fukada1 Dipolar orientation and hysteresis in polyvinylidene fluoride[J]. *J. Appl. Phys.* 1980, **51**: 3830.
- [18] B. B. Tian, Z. H. Chen, A. Q. Jiang, et al. The creep process of the domain switching in poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) ferroelectric thin films[J]. *Appl. Phys. Lett.* 2013, **103**: 042909.
- [19] Hailu G. Kassa, Ronggang Cai, Alessio Marrani, et al. Structure and ferroelectric properties of nanoimprinted poly(vinylidene fluoride)-ran-trifluoroethylene[J]. *Macromolecules*, 2013, **46**: 8569.
- [20] Igor Stolichnov1, Peter Maksymovych2, Evgeny Mikheev1, et al. Cold-Field Switching in PVDF-TrFE Ferroelectric Polymer Nanomesas[J]. *Phys. Rev. Lett.* 2012, **108**: 027603.
- [21] Q.M. Zhang, et al. Giant electrostriction and relaxor ferroelectric behavior in electron-irradiated poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer[J]. *Science*, 1998, **280**: 2101-210.
- [22] A. V. Bune, V. M. Fridkin, S. Ducharme, et al. Two-dimensional ferroelectric films[J]. *Nature*, 1998, **391**: 874.

- [23] Hiroji Ohigashi, Shuyo Akama, Keiko Koga Lamellar and Bulk Single Crystals Grown in Annealed Films of Vinylidene Fluoride and Trifluoroethylene Copolymers[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1988, **27**: 2144-2150.
- [24] G. Vizdrik, S. Ducharme, V. M. Fridkin, et al. Kinetics of ferroelectric switching in ultrathin films[J]. *Phys. Rev. B*, 2003, **68**: 094113.
- [25] S. Ducharme, V. M. Fridkin, A. V. Bune, et al. Intrinsic ferroelectric corecive field[J]. *Phys. Rev. Lett.* 2000, **84**: 175-178.
- [26] S. Ducharme, et al. Critical point in ferroelectric Langmuir-Blodgett polymer films[J]. *Physical Review B*, 1998, **57**: 25-28.
- [27] X.J. Meng, et al. Electric field induced conversion in the nature of the phase transition from the first order to the second order for Langmuir-Boldgett polymer films[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, **91**: 102903-1-3.
- [28] P.F. Liu, et al. Structural and dielectric properties of ferroelectric poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) thin films with different bottom electrodes[J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, **106**: 054111-1-4.
- [29] 袁声召. P(VDF-TrFE)铁电薄膜的性能研究及铁电隧道结的研制[D]. 中国科学院上海技术物理研究所博士研究生学位论文, 2011.
- [30] T. Furukawa et al. Factors Governing Ferroelectric Switching Characteristics of Thin VDF/TrFE Copolymer Films[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2006, **13**: 1020-1131.
- [31] F. Fang, et al. Polarization enhancement for poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) 75/25 copolymer films by interlayer ordering under cyclic electric field[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, **92**: 222906-1-3.
- [32] H.S Xu, Z. Y. Cheng, Dana Olson, et al. Ferroelectric and electro-mechanical properties of poly(vinylidenefluoride- trifluoroethylene-chlorotrifluoroethylene terpolymer[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**: 2360.
- [33] Bret Neese, et al. Large Electrocaloric Effect in Ferroelectric Polymers Near Room Temperature[J]. *Science*, 2008, 321: 821.
- [34] P F Liu et al. Huge electrocaloric effect in Langmuir-Blodgett ferroelectric polymer thin films[J]. *New J. Phys.* 2010, 12: 023035.
- [35] J. L. Wang, et al. High electric tunability of relaxor ferroelectric Langmuir-Blodgett terpolymer films[J]. *Applied Physics Letters*, 2008: 93.
- [36] Z. G. Ban, S. P. Alpay. Dependence of the pyroelectric response on internal stresses in ferroelectric thin films[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, **82**: 3499-3501.
- [37] A. Sharma, et al. Effect of operating temperature and film thickness on the pyroelectric response of ferroelectric materials[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, **84**: 4959-4961.
- [38] J.G. Cheng, et al. Pyroelectric properties in sol-gel derived barium strontium titanate thin films using a highly diluted precursor solution[J]. *Applied Physics Letters*, 2000, **77**: 1035-103.
- [39] Y.Zheng, et al. Effects of strain gradient on charge offsets and pyroelectric properties of ferroelectric thin films[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, **89**: 062904-1-3.
- [40] W.C. Hu, et al. Thermodynamic equilibrium model of pyroelectric polycrystalline thin films[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, **90**: 152902-1-3.
- [41] A. Seifert, et al. High figure-of-merit porous Pb_{1-x}CaxTiO₃ thin films for pyroelectric applications[J]. *Applied Physics Letters*, 1998, **72**: 2409-2411.
- [42] Y. Guo, et al. Ferroelectric and pyroelectric properties of highly (110)-oriented Pb(Zr0.40Ti0.60)O₃ thin films grown on Pt/LaNiO₃/SiO₂/Si substrates[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, **90**: 232908-1-3.
- [43] P. Muralt. Micromachined infrared detectors based on pyroelectric thin films[J]. *Reports on Progress in Physics*, 2001, **64**: 1339-1388.
- [44] A.V. Bune, et al. Piezoelectric and pyroelectric properties of ferroelectric Langmuir-Blodgett polymer films[J]. *Journal of Applied Physics*, 1999, **85**: 7869-7873.
- [45] N. Fujitsuka, et al. Monolithic pyroelectri infrared image sensor using PVDF thin film[J]. *Sensors and Actuators A*, 1998, **66**: 237-243.
- [46] T.D. Binnie, et al. An integrated 16×16 PVDF pyroelectric sensor array[J]. *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, 2000, **47**: 1413-1420.
- [47] Evgeny Y. Tsymbal, Hermann KohlstedfTunneling Across a Ferroelectric[J]. *Science*, 2006, **313**: 181-183.
- [48] Julian P. Velev Juan M. L'opez-Encarnaci'on, J. D. Burton, and Evgeny Y. TsymbalMultiferroic tunnel junctions with poly(vinylidene fluoride)[J]. *PHYSICAL REVIEW B*, 2012, **85**: 125103.
- [49] Kusuma DY, Lee PS. Ferroelectric tunnel junction memory devices made from monolayers of vinylidene fluoride oligomers[J]. *Adv Mater.* 2012, **24**(30): 4163-9.
- [50] S.Z. Yuan, X.J. Meng, J.L. Sun, et al. Ferroelectricity of ultrathin ferroelectric Langmuir-Blodgett polymer films on conductive LaNiO₍₃₎ electrodes[J]. *Materials Letters* 2011, **65**: 1989-1991.