

铁电高分子聚偏氟乙烯-三氟乙烯的凝聚态结构与性能调控研究进展

吴阳江, 李晓慧, 周启林, 傅 超, 王 芳, 胡志军*

(苏州大学软凝聚态物理及交叉研究中心, 苏州 215123)

摘要: 高分子的凝聚态结构具有多层次性, 在微纳米尺度上有效地控制高分子的凝聚态结构, 进而探索在微纳米尺度上凝聚态结构与性能的关系, 将为高分子分子层次和宏观层次的结构与性能之间架起桥梁。本文综述了近年来我们课题组在铁电高分子聚偏氟乙烯-三氟乙烯共聚物方面的研究及其进展。发展了在纳米尺度上控制高分子片晶取向的新方法并应用到聚偏氟乙烯-三氟乙烯体系, 构筑了取向高度有序的铁电高分子纳米结构阵列, 分析了片晶取向与聚偏氟乙烯-三氟乙烯微观铁电和压电性能之间的关系, 有效降低了以聚偏氟乙烯-三氟乙烯为主要材料的有机铁电非易失性存储器的读写电压。

关键词: 铁电高分子; 凝聚态结构; 空间受限; 取向; 非易失性存储器

引言

高分子作为一种典型的软物质具有软物质的许多共同特征, 如多自由度、分子间相互作用较弱、分子间作用的协同效应使其容易发生自组装、组装的启动具有多样性、组装单元间具有弱协同关联作用、自组装结构形成过程中熵效应和动力学效应显著、分子聚集体具有多层次结构等。高分子的这些特征使其凝聚态结构和物理性能明显有别于其它材料。以结晶性高分子材料为例, 它们在结晶后形成多层次的凝聚态结构, 如图 1 所示。聚集态结构单元的尺度从微米量级跨域到纳米量级, 在纳米尺度的片晶之间还存在非晶高分子链以及分子链端。高分子材料的多层次凝聚态结构使其分子层次的功能不可能无障碍地传递到宏观层次。因此, 认识不同层次下分子和分子聚集体间的弱相互作用以及外场的协同效应形成稳定的有序结构, 进而在微纳米尺度上研究高分子的凝聚态结构与物理性能之间的关系, 能够为高分子分子层次的结构与功能和宏观层次的结构与性能之间架起桥梁, 是进一步加深对高分子结构与性能关系认识的关键。

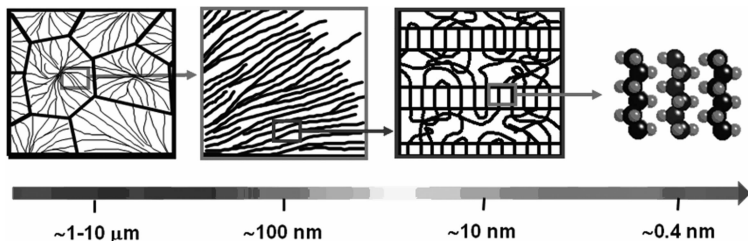


图 1 结晶性高分子凝聚态结构的多层次性

Figure 1 Hierarchical structures of semicrystalline polymers

作者课题组长期从事高分子凝聚态结构和物理性能调控的相关研究, 发展了将高分子薄膜加工成微纳米结构阵列的加工方法^[1~3], 利用在微纳米加工过程中模板的空间受限作用调控高分子的凝聚态结构, 尤其是片晶的取向, 总结了结晶性高分子在空间受限作用下片晶的取向规律^[4], 成功地构筑了取向高

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.10.005

收稿: 2015-06-29; 修回: 2015-07-02;

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 51473112, 21074084);

作者简介: 胡志军 (1973—), 男, 教授, 主要从事高分子有序化的研究;

* 通讯联系人, E-mail: zhijun.hu@suda.edu.cn.

度有序的高分子微纳米阵列和材料,揭示了几种高分子材料的取向有序与物理性能之间的关系^[5~17]。本文综述了近年来我们在铁电高分子聚偏氟乙烯-三氟乙烯(P(VDF-TrFE))方面的研究及其最新进展,具体包括以下几个方面:(1)发展了将高分子加工成为微纳米结构阵列的方法;(2)研究了 P(VDF-TrFE)在空间受限作用下的片晶取向规律;(3)考察了 P(VDF-TrFE)片晶取向与铁电和压电性质之间的关系;(4)发现了取向有序的 P(VDF-TrFE)在电场作用下极化反转过程;(5)得到了性能比较优异的非易失性高分子铁电存储器件。

1 高分子微纳米结构阵列加工方法的发展

在宏观层次上加工高分子材料的方法有很多种。随着纳米技术的发展,在微纳米尺度上对高分子材料进行加工的方法也得到了极大的丰富和发展。事实上,原本用于半导体行业和微电子领域的“自上而下”(top-down)的光刻技术都是基于高分子或有机薄膜的微纳米图案化,利用有机材料或高分子材料在可见光、紫外光、X 射线、电子束等照射下的光化学交联或降解反应。这些方法虽然能够精确地制备高分子纳米结构阵列,但从高分子科学的角度看,它们都具有一定的局限性。一方面这些方法只适用于一些特殊的材料,即光刻胶,不具有普适性。另一方面微纳米加工过程中的光化学反应不利于研究高分子的结构与性质关系。上世纪 90 年代,Whitesides 等利用传统的光刻技术制备了光刻胶微纳米图案,并利用复制的方法制备了微米图案化的聚二甲基硅氧烷。以微纳米图案化的聚二甲基硅氧烷为模板再次复制,成功地将包括高分子在内的多种材料加工成为微米结构阵列,并将其这种方法命名为 micromolding 方法^[18, 19]。Chou 等^[20]则以模量较高的硅片作为模板,将热塑性高分子加工到纳米量级,形成纳米图案化的高分子薄膜,称之为纳米压印术(nanoimprint lithography, NIL)。此后,经过适当的改进和发展,这些方法能够通过卷对卷(roll-to-roll)的方式快速地制备光刻胶或热塑性高分子微纳米图案,并应用到不同的领域^[21]。经过分析我们认为,这些方法的一个优势是不会对高分子材料本身的化学结构产生影响。如果将纳米压印方法应用到可以发生自组装的高分子材料,充分利用模板中微纳米图案的空间限域作用(包括界面相互作用和熵效应),一定能够在制备高分子微纳米结构阵列的同时实现对高分子凝聚态结构的控制。所以,我们将其应用到结晶性高分子体系^[1~3],其过程如图 2 所示。首先将高分子溶液通过旋涂或涂布的方式成膜,然后在温度和压力的作用下将具有纳米图案的硅模板或其它模量较高的模板压入到高分子薄膜中,然后将温度降低至高分子的结晶温度或液晶转变温度以下,最后将模板移除,模板可以多次重复使用。

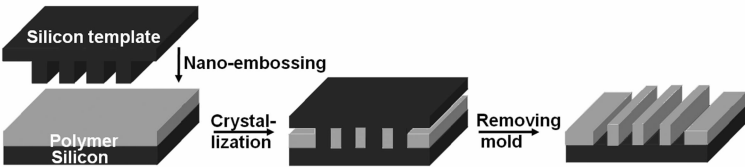


图 2 利用纳米压印方法控制高分子结晶过程的示意图
Figure 2 Schematic illustration of the strategy used to control polymer crystallization by NIL

2 聚偏氟乙烯及其共聚物的相态结构

铁电体(ferroelectrics)是一类具有特殊介电性质的材料,它们在一定温度范围内具有自发极化,而且自发极化可在电场作用下反转。自发极化的出现在晶体中造成了一个特殊方向,形成电偶极矩(μ),一端为正,一端为负。由于分子的构象是温度的函数,极化状态将随温度的变化而改变,因此具有铁电性的晶体在温度变化时会出现表面荷电现象,产生热释电性(pyroelectricity)。另外,当铁电体受到定向压力或张力的作用时在垂直于应力的两侧表面上会产生等量的相反电荷,产生电位差,因此铁电体也具有压电

性(piezoelectricity)。铁电体的这些特殊性质使它们可以用来制备许多新型的功能器件:非易失性铁电存储器、铁电场效应管、热释电红外探测与成像器件、压力传感器、高储能电容器等^[22]。铁电体的分布很广,目前已知具有铁电性的晶体多达上千种。在聚合物材料中,由于C—F键具有很强的极性($\mu=6.4\times 10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$),而且氟原子的半径比较小($1.35\text{\AA}$),仅比氢原子稍大($1.2\text{\AA}$),因此结晶性含氟高分子如聚偏氟乙烯(PVDF)和偏氟乙烯与三氟乙烯的共聚物P(VDF-TrFE)等具有很强的铁电性,剩余极化率约为 $0.087\text{C}/\text{m}^2$ 。含有其它极性基团,如C—Cl($\mu=7.0\times 10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$)、C—CN($\mu=12.9\times 10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$)以及氢键C=O—H—N($\mu=12.0\times 10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$)的结晶性聚氯乙烯、聚偏氟氯乙烯、聚丙烯腈等也具有一定的铁电性,但与PVDF和P(VDF-TrFE)相比较弱^[23],因此在铁电高分子领域,PVDF和P(VDF-TrFE)研究较多。然而,当PVDF从熔体或溶液结晶时会得到多种晶型,分别为 α 相、 δ 相、 β 相和 γ 相^[24],其分子构象和晶胞结构如图3所示。

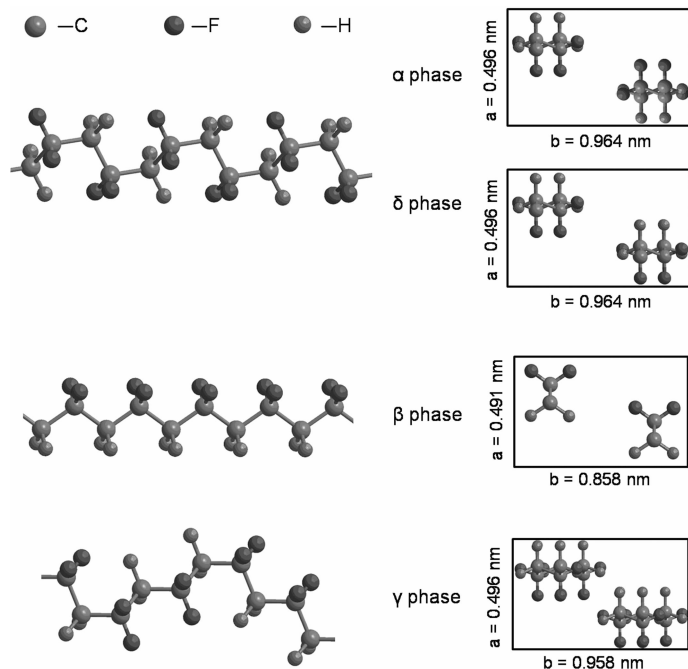


图3 PVDF的分子构象与晶体结构

Figure 3 Molecular conformation and crystal structure of PVDF

在 α 相和 δ 相中分子构象均为trans-gauche-trans-gauche (TGTG)构象,二者具有相同的晶胞参数。在 α 相中,分子为反平行排列,偶极相消,所以晶体整体上为电中性,不具有铁电性。在 δ 相中分子平行排列,因此具有一定的铁电性。 β 相中分子呈现全反式TTTT构象,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,因此 β 相PVDF具有较强的铁电性,偶极矩平行于晶胞 b 轴方向。在 γ 相中,由于分子呈现TGGG构象,晶胞内分子为平行堆叠,因此也具有较弱的铁电性。然而 β 相的获得并不容易,通常需要在机械拉伸的过程中进行高电场极化才能形成,北京化工大学闫寿科教授课题组则利用从熔体拉伸的过程中喷碳的方式实现^[25]。后来研究人员发现,把三氟乙烯引入到聚偏氟乙烯中,形成共聚物,由于比氢原子稍大的氟原子的空间限制作用,P(VDF-TrFE)从熔体或溶液结晶时可以直接形成 β 相^[23]。我们在研究中主要使用P(VDF-TrFE),偏氟乙烯和三氟乙烯的摩尔比为7:3。

3 取向有序P(VDF-TrFE)纳米结构阵列的构筑

为了利用如图2所示的纳米压印过程构筑P(VDF-TrFE)纳米结构阵列,并进一步利用模板的空间

受限作用控制其纳米结构内部的凝聚态结构,作者首先利用差热扫描量热仪(DSC)分析了所使用的 P(VDF-TrFE)在加热和冷却过程中的相变温度,如图 4 所示。P(VDF-TrFE)在加热和冷却的过程中都有两个相变温度,加热过程中第一个相变点为居里转变,第二个相变为顺电相-熔体转变。

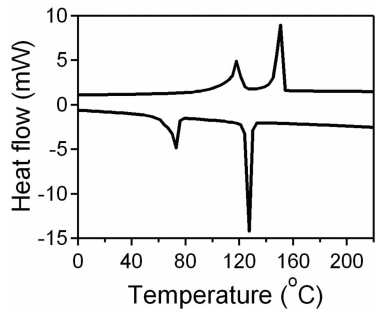


图 4 P(VDF-TrFE)相变温度的差热扫描量热分析
Figure 4 Phase transition temperatures measured from DSC

由于高分子薄膜的结晶行为和片晶取向会受到垂直于衬底的一维空间受限作用的影响^[26~29],因此,作者利用透射电镜(TEM)和选区电子衍射(SAED)研究了薄膜厚度和热处理温度对 P(VDF-TrFE)片晶取向的影响^[8]。如果将旋涂的 P(VDF-TrFE)薄膜加热到顺电相进行热处理,即居里转变温度以上熔点以下,会得到站立(edge-on)取向的片晶,片晶的 *c* 轴(分子链方向)平行于衬底,*b* 轴方向垂直于衬底。进一步降低 P(VDF-TrFE)薄膜的厚度,使其形成不连续的薄膜,发现片晶的快速生长方向为 *a* 轴方向,如图 5a 和 5b 所示。而当 P(VDF-TrFE)从熔体结晶时则会得到平躺(flat-on)取向的片晶,由于晶胞的准六方对称性片晶不会出现择优生长方向,如图 5c 和 5d 所示。

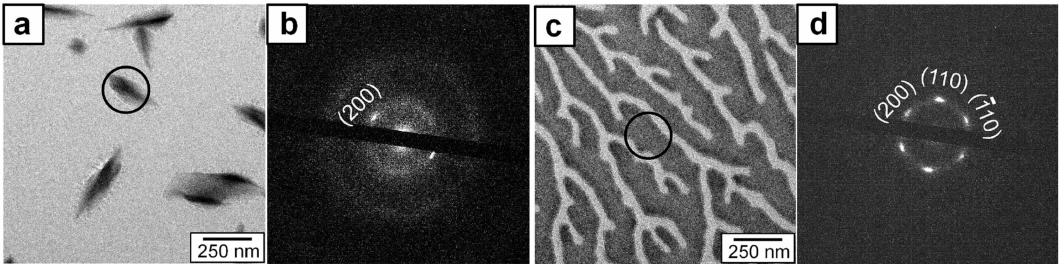


图 5 P(VDF-TrFE)透射电镜形貌图和电子衍射图^[8]

(a)和(b)分别为 P(VDF-TrFE)在顺电相温度下退火结晶的透射电镜形貌图和电子衍射图;
(c)和(d)分别为从熔体结晶的 P(VDF-TrFE)透射电镜形貌和电子衍射图

Figure 5 The morphology and structure of P(VDF-TrFE) ultrathin films crystallized from paraelectric phase and melt, respectively

(a) TEM bright field image and (b) SAED pattern of P(VDF-TrFE) crystallized from the paraelectric phase;
(c) TEM bright field image and (d) SAED pattern of P(VDF-TrFE) crystallized from the melt^[8]

上述研究结果为构筑 P(VDF-TrFE)微纳米结构阵列以及利用纳米压印过程中模板的空间受限作用控制片晶的取向奠定了基础。作者采用电子束光刻和反应离子刻蚀的方式制备了硅模板,模板中含有纳米沟槽或纳米孔的阵列。然后通过如图 2 所示的纳米压印过程在顺电相将硅模板压入到 P(VDF-TrFE)薄膜中。压印前后的原子力显微镜(AFM)形貌图如图 6 所示。由此可见,纳米压印之后,硅模板中的图案精确地转移到样品中,构筑了 P(VDF-TrFE)纳米线或纳米柱阵列,它们的尺寸和面积可以通过硅模板的设计来实现。

为了研究 P(VDF-TrFE)在模板的空间受限作用下的片晶取向,作者利用选区电子衍射和红外光谱对 P(VDF-TrFE)薄膜和纳米结构阵列进行了研究^[6~8, 10]。其中选区电子衍射的结果如图 7 所示。在 P(VDF-TrFE)薄膜中,有 4 个比较强的衍射环出现。而在 P(VDF-TrFE)纳米线中,则观察到类单晶结构

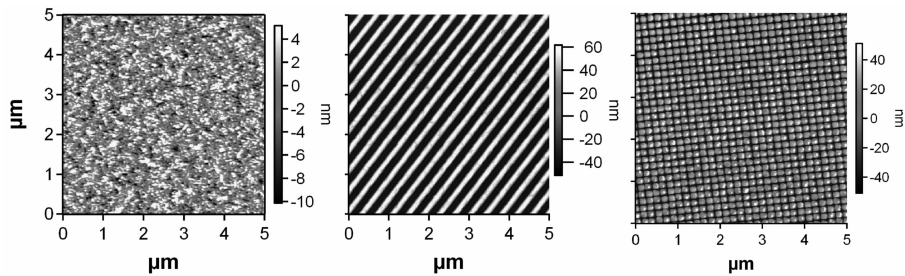


图 6 P(VDF-TrFE)薄膜和纳米结构阵列的原子力显微镜形貌图

Figure 6 AFM topography images of P(VDF-TrFE) homogeneous thin film and arrays of nanostructures

的衍射点，衍射点来自 $(h00)$ 晶面。这表明在 P(VDF-TrFE) 纳米线阵列中，片晶发生了择优取向，并且 a 轴方向平行于纳米线的长轴。如前文所述，P(VDF-TrFE) 片晶的快速生长方向为 $\langle h00 \rangle$ 方向。因此，在模板纳米图案的二维受限空间中，P(VDF-TrFE) 片晶的快速生长方向沿非受限的方向择优取向，与前期总结的结晶性高分子在受限空间作用下的取向规律一致^[4]。而在纳米柱阵列中，则可以观察到两个衍射环，分别对应于 (200) 和 (400) 晶面衍射。这表明在纳米柱阵列中，虽然 P(VDF-TrFE) 片晶由于受到平面内二维对称性的空间受限作用而没有择优取向，但在面外则发生择优取向， c 轴方向平行于衬底，而 b 轴方向则垂直于衬底。综上所述，在 P(VDF-TrFE) 薄膜中片晶在面内无规取向，而在纳米结构阵列中，片晶的 b 轴方向垂直于衬底， c 轴方向平行于衬底。这就为研究 P(VDF-TrFE) 片晶取向与其物理性能的关系奠定了基础。

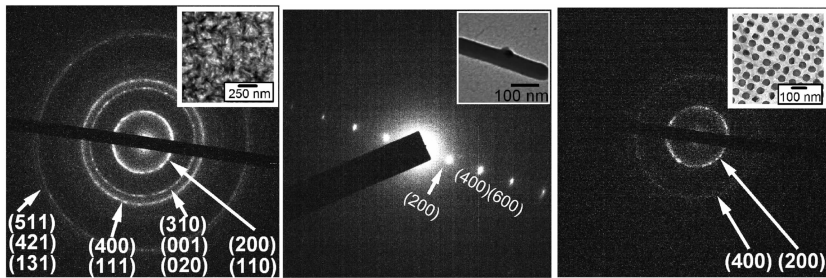


图 7 P(VDF-TrFE)薄膜和纳米结构阵列的片晶取向与形貌图^[3, 6, 8]

Figure 7 Microstructure of P(VDF-TrFE) homogeneous thin film and nanostructures^[3, 6, 8]

4 P(VDF-TrFE)片晶取向与物理性能之间的关系

P(VDF-TrFE)的铁电性质起源于沿 C—F 键方向的偶极和晶体中分子链的平行排列，偶极矩 μ 的方向平行于片晶的 b 轴。如果外施电场的强度超过 P(VDF-TrFE) 的矫顽场(本体材料的矫顽场约为 50MV/m)，在电场作用下其偶极将绕分子链方向进行反转。通过空间受限作用能够控制片晶的取向，尤其是在纳米结构阵列中，沿晶体 b 轴方向的偶极垂直于衬底，分子链平行于衬底，就为其极化反转过程提供了有力条件。为了在微观层次上研究 P(VDF-TrFE) 片晶取向与铁电和压电性质的关系，作者利用压电响应力显微镜(piezoresponse force microscope, PFM)对(PVDF-TrFE)薄膜和纳米结构阵列在电场作用下的极化反转过程进行了对比研究。同传统的宏观铁电和压电性质测量方法相比，PFM 的优势在于：(1)可以直接观察铁电薄膜的电畴结构；(2)在纳米尺度上对其铁电和压电性质进行定量测量^[30]。PFM 导电探针的直径约为 20nm。从图 8a 可以看出，P(VDF-TrFE)薄膜(在顺电相进行退火)和纳米柱阵列在外电场的作用下均可以实现极化反转，而且纳米柱阵列的矫顽电压明显降低，达到 $\pm 0.8\text{V}$ ，而薄膜的矫顽电压则为 $\pm 2.5\sim 2.8\text{V}$ 。假定 PFM 导电探针所提供的电场为均匀电场，根据薄膜的厚度和纳米柱的高度可以计算出 P(VDF-TrFE)纳米柱的矫顽场则为 10MV/m，而薄膜的矫顽场约为 75MV/m，降低

了近 7 倍^[3]。根据经典的电畴成核和生长机理,除了晶体的取向会对 P(VDF-TrFE)的矫顽电压产生重要的影响外,材料的结构缺陷也会对极化反转过程产生重要影响。作者利用红外光谱对 P(VDF-TrFE)薄膜和纳米柱阵列的结晶度进行了研究,发现纳米柱阵列的结晶度相对薄膜具有一定程度的提高^[7]。这表明片晶边界的减少也会对极化反转过程产生影响。因此,在图 8a 中可以看出,纳米柱阵列的剩余极化强度得到了一定程度的提高。此外,还对 P(VDF-TrFE)纳米阵列的铁电性质和压电性质进行了定量测量,如图 8b 和 8c 所示。图 8b 为导电探针在外施电场作用下的振幅曲线,同薄膜相比,在纳米线中探针的振幅明显增大,其压电系数 d_{33} 可以通过公式 $A = d_{33} V_{ac} Q$ 进行计算,其中 A 为探针的振幅, V_{ac} 为探针的驱动电压, Q 为探针的品质因子。计算表明,直径为 60nm 的纳米线的 d_{33} 数值为 25~45pm/V,而相同厚度的均匀薄膜的 d_{33} 为 16~23pm/V。在纳米线中,矫顽场 E_c 为 40MV/m,比相同厚度的薄膜降低一倍左右^[6]。

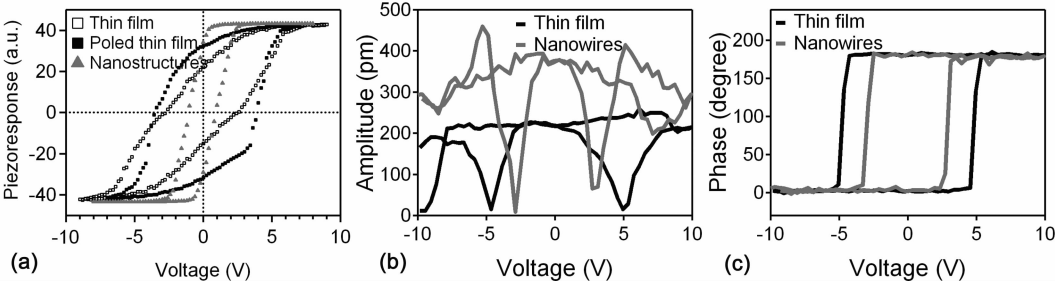


图 8 P(VDF-TrFE)均匀薄膜和片晶取向的纳米结构的 PFM 电极化滞后曲线^[3, 6]

(a) P(VDF-TrFE)纳米柱与极化和未经极化的薄膜的 PFM 电极化滞后曲线图^[3];

(b)和(c)分别为直径 60nm 纳米线及厚度 60nm 薄膜的振幅-偏压和相位-偏压的 PFM 滞后回线图^[6]。

Figure 8 PFM hysteresis loops of P(VDF-TrFE) homogeneous thin films and nanostructures with well-defined orientation of lamellar crystals^[3, 6]

(a) PFM hysteresis loops of nano-embossed nanopillars, of unpoled or poled similarly annealed P(VDF-TrFE) thin films^[3];

(b) PFM amplitude-voltage and (c) phase-voltage hysteresis loops of a P(VDF-TrFE) nanowire of 60nm diameter, compared to the ones of an uniform thin film of 60nm thickness^[6].

5 低读写电压非易失性高分子铁电存储器的构筑

如前所述,P(VDF-TrFE)具有铁电性、压电性、热释电性等物理性能,把它与半导体材料集成在一起,可以制备许多新型的功能器件,其中一种是非易失性铁电存储器。对于电容型非易失性铁电存储器,P(VDF-TrFE)纳米结构阵列中的每一个结构单元都可以作为一个存储单元。因此,利用导电衬底为底电极,导电探针为顶电极,对 P(VDF-TrFE)纳米柱阵列的存储性能进行了测试。实验发现,每个 P(VDF-TrFE)纳米柱都可以作为一个存储单元进行信息存储,读写电压低于±5V,存储密度可以达到 40Gbit/inch,如图 9a 所示^[3]。理论上来说,进一步降低纳米柱的直径,可以进一步提高 P(VDF-TrFE)薄膜的存储密度。最近,南京大学沈群东教授课题组就以更小直径的三氧化铝模板进行纳米压印,将存储密度提高到 80Gbit/inch^[31]。然而电容型非易失性铁电存储器在读写的过程中电压均需高于矫顽电压,这是一个破坏性存储的过程,P(VDF-TrFE)在读写的过程中容易发生疲劳。事实上,P(VDF-TrFE)纳米结构阵列中的每个结构单元都可以提供一个可以反转的局域电场,但其本身为绝缘体。如果将半导体高分子添加在 P(VDF-TrFE)纳米结构阵列的缝隙之间,在垂直于衬底的方向上,P(VDF-TrFE)纳米结构阵列所提供的可以反转的局域电场将会对半导体高分子的载流子传输起到调制作用。所以,将 P(VDF-TrFE)纳米结构阵列表面覆盖一层半导体高分子聚噻吩,以导电高分子 PSS:PEDOT 为底电极,以银作顶电极,制备了非易失性高分子铁电存储器^[12]。实验证明,在垂直于衬底的方向上流过聚噻吩

的电流具有双稳态,如图 9b 所示,实现了基于二极管结构的非易失性高分子铁电存储器,器件的操作电压小于 10V。与基于电容结构的非易失性高分子铁电存储器相比,二极管结构的存储器在信息读取过程中所施加的电压低于 P(VDF-TrFE)的矫顽电压,为非破坏性存储。

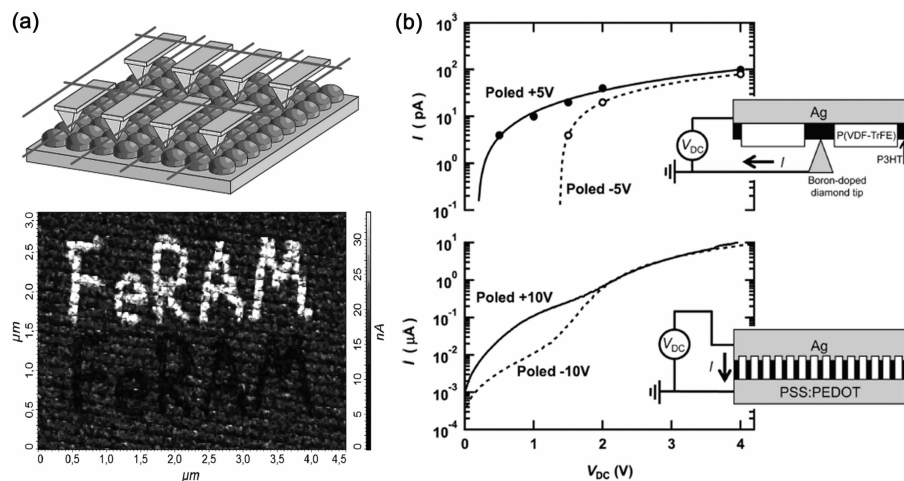


图 9 两种非易失性高分子铁电存储器的信息存取方式^[3, 12, 32]

(a) 电容型存取方式, 探针阵列对高规整度的铁电纳米结构进行读写操作的示意图^[32]及 P(VDF-TrFE) 纳米结构的 PFM 压电响应扫描图^[3]; (b) 二极管结构存取方式, 利用在纳米压印所制成的点阵间填充 P3HT 的方法构成的铁电/半导体复合层的电流滞后曲线^[12]

Figure 9 The two ways which can be used in polymer non-volatile ferroelectric memory and data-storage devices^[3, 12, 32]

(a) Capacitance type, schematic of a multiprobe array for writing and reading information from well-ordered array of ferroelectric nanostructures^[32] and PFM piezoresponse of P(VDF-TrFE) nanostructures^[3];

(b) Diode type, hysteresis of the current flowing in a hybrid ferroelectric/semiconducting layer made of nanoimprinted P(VDF-TrFE) nanodots separated by grooves filled with P3HT^[12]

6 结论

本文综述了我们课题组在最近几年来在铁电高分子聚偏氟乙烯-三氟乙烯方面的研究进展。首先, 我们发展了构筑片晶取向有序的高分子纳米结构阵列的有效方法, 成功应用到聚偏氟乙烯-三氟乙烯体系; 其次, 利用模板中微纳米图案的空间受限作用控制了微纳米结构内部的凝聚态结构, 研究了片晶取向与铁电和压电性质之间的关系; 最后, 基于取向有序的 P(VDF-TrFE) 纳米结构阵列构筑了低读写电压的非易失性高分子铁电存储器。这些工作不但可以加深对高分子材料结构-性质关系的认识, 也为开发性能优异的高分子器件奠定了基础。

参考文献:

- [1] Hu Z, Baralia G, Bayot V, Gohy J F, Jonas A M. *Nano Lett*, 2005, 5: 1738~1743.
- [2] Hu Z, Muls B, Gence L, Serban D A, Hofkens J, Melinte S, Nysten B, Demoustier-Champagne S, Jonas A M. *Nano Lett*, 2007, 7: 3639~3644.
- [3] Hu Z, Tian M, Nysten B, Jonas A M. *Nat Mater*, 2009, 8: 62~67.
- [4] Hu Z, Jonas A M. *Soft Matter*, 2010, 6: 21~28.
- [5] Zhang P, Huang H, He T, Hu Z. *ACS Macro Lett*, 2012, 1: 1007~1011.
- [6] Wu Y, Gu Q, Ding G, Tong F, Hu Z, Jonas A M. *ACS Macro Lett*, 2013, 2: 535~538.
- [7] Kassa H G, Cai R, Marrani A, Nysten B, Hu Z, Jonas A M. *Macromolecules*, 2013, 46: 8569~8579.
- [8] Wu Y, Li X, Weng Y, Hu Z, Jonas A M. *Polymer*, 2014, 55: 970~977.

[9] Ding G, Wu Y, Weng Y, Zhang W, Hu Z. *Macromolecules*, 2013, 46: 8638~8643.

[10] Kassa H G, Nougaret L, Cai R, Marrani A, Nysten B, Hu Z, Jonas A M. *Macromolecules*, 2014, 47: 4711~4747.

[11] Cai R, Kassa H G, Marrani A, van Breemen A J J M, Gelinck G H, Nysten B, Hu Z, Jonas A M. *Appl Phys Lett*, 2014, 105: 113113.

[12] Nougaret L, Kassa H G, Cai R, Patois T, Nysten B, van Breemen A J J M, Gelinck G H, de Leeuw D M, Marrani A, Hu Z, Jonas A M. *ACS Nano*, 2014, 8: 3498~3505.

[13] Du D, Wen H, Hu Z, Weng Y, Zhang W. *Nanotechnology*, 2014, 25: 195503.

[14] Du X, Wang Y, Yuan L, Weng Y, Chen G, Hu Z. *Colloid Surface B*, 2014, 122: 79~84.

[15] Shi Y, Li X, Ding G, Wu Y, Weng Y, Hu Z. *Macromolecules*, 2014, 47: 7987~7992.

[16] Ding G, Li C, Li X, Wu Y, Liu J, Li Y, Hu Z, Li Y. *Nanoscale*, 2015, 7: 11024~11032.

[17] Wei S, Zhang Y, Liu J, Li X, Wu Y, Wei H, Weng Y, Gao X, Li Y, Wang S D, Hu Z. *Adv Mater Int*, 2015, DOI: 10.1002/admi.201500153.

[18] Kim E, Xia Y, Whitesides G M. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 5722~5731.

[19] Xia Y, Kim E, Whitesides G M. *Chem Mater*, 1996, 8: 1558~1567.

[20] Chou S Y, Krauss P R, Renstrom P J. *Appl Phys Lett*, 1995, 67:3114~3116.

[21] Guo L J. *Adv Mater*, 2007, 19: 495~513.

[22] 钟维烈. 铁电体物理学, 1996, 科学出版社 .

[23] Lovinger A J. *Science*, 1983, 220: 1115~1121.

[24] Furukawa T. *Phase Transitions*, 1989, 18: 143~211.

[25] Wang J, Li H, Liu J, Duang Y, Jiang S, Yan S. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 1496~1497.

[26] Ma Y, Hu W, Reiter G. *Macromolecules*, 2006, 39: 5159~5164.

[27] Li H, Yan S. *Macromolecules*, 2011, 44: 417~428.

[28] Hu Z, Huang H, Zhang F, Du B, He T. *Langmuir*, 2004, 20: 3271~3277.

[29] Sun X, Guo L, Sato H, Ozaki Y, Yan S. *Polymer*, 2011, 52: 3865~3870.

[30] Kalinin S V, Morozovska A N, Chen L Q, Rodriguez, B J. *Rep Prog Phys*, 2010, 73: 056502.

[31] Chen X Z, Li Q, Chen X, Guo X, Ge H X, Liu Y, Shen Q D. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 3124~3129.

[32] Ducharme S, Gruverman A. *Nat Mater*, 2009, 8: 9~10.

Research Progress on the Control over Microstructures and Properties of Ferroelectric Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene)

WU Yang-jiang, LI Xiao-hui, ZHOU Qi-lin, FU Chao, WANG Fang, HU Zhi-jun*

(*Center for Soft Condensed Matter Physics and Interdisciplinary Research, Soochow University, Suzhou 215123, China*)

Abstract: The hierarchical structure of polymers is notoriously difficult to control. Control over the hierarchical structures would, however, bridge the gap between structure, property of single chain and macroscopic structure, property of polymers. In this review, we summarized the recent research progress of our group in ferroelectric poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene). We have developed a simple nanoembossing protocol for simultaneously fabricating arrays of polymer nanostructures and controlling internal hierarchical structures. The application of the method to poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) allows us to fabricate high-density arrays of ferroelectric nanostructures. The orientation of the polarization axis, about which the dipole moment rotates, is simultaneously aligned in plane over the whole patterned region. The improved crystal orientation translates to improved ferroelectric and piezoelectric properties such as lower coercive filed and higher piezoelectric coefficient.

Key words: Ferroelectric polymer; Hierarchical structures; Geometrical confinement; Orientation; Non-volatile memory