



百岁铁电：新材料、新应用专题编者按

Preface to the special topic—Centennial ferroelectricity: New materials and applications

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 210101 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.210101

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.210101>

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

电介质材料和物理专题编者按

Preface to the special topic: Dielectric materials and physics

物理学报. 2020, 69(12): 120101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.120101>

光学超构材料专题编者按

Preface to the special topic: Optical metamaterials

物理学报. 2020, 69(15): 150101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.150101>

柔性电子专题编者按

Preface to the special topic: Flexible electronics

物理学报. 2020, 69(17): 170101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.170101>

压电效应—百岁铁电的守护者

Piezoelectricity—An important property for ferroelectrics during last 100 years

物理学报. 2020, 69(21): 217703 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200980>

低维材料非线性光学与器件专题编者按

Preface to the special topic: Nonlinear optics and devices of low-dimensional materials

物理学报. 2020, 69(18): 180101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.180101>

太赫兹自旋光电子专题编者按

Preface to the special topic: Terahertz spintronic optoelectronics

物理学报. 2020, 69(20): 200101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.200101>

百岁铁电: 新材料、新应用专题

百岁铁电: 新材料、新应用专题编者按

DOI: 10.7498/aps.69.210101

铁电材料 (ferroelectrics) 因其电极化 (P) 与电场强度 (E) 间存在与铁磁性材料 (ferromagnetics) 中磁化强度 (M) 与磁场强度 (H) 间相似的滞回关系而得名. 1920 年法国科学家 Joseph Valasek 首次在罗息盐 (酒石酸钾钠, $C_4O_6H_4KNa$) 中观察到铁电现象. Valasek 不仅明确认识了铁电现象的主要特征: 永久自发极化及极化翻转中的滞回现象, 更对相变或居里点、可逆电极化和畴结构等铁电材料的本质因素开展了系统的研究. 然而由于罗息盐机械强度较低且易吸水潮解, 铁电现象仅具有科学意义, 铁电材料及其技术应用发展缓慢. 直至 20 世纪 50 年代人们在具有钙钛矿结构的钛酸钡 ($BaTiO_3$) 中发现了室温强铁电性才真正开启了铁电材料大规模应用的年代. 对钙钛矿结构氧化物的深入研究不仅继而发现了锆钛酸铅 ($PbZrO_3$ - $PbTiO_3$) 这一迄今为止最重要的压电材料, 更带动了铁电理论的发展. A. F. Devonshire 基于钙钛矿氧化物铁电材料提出的“双势阱”唯像理论至今仍是理解铁电材料电极化响应的重要理论工具. 经过一个世纪的发展, 铁电材料早已成为现代信息技术不可或缺的基石之一. 以钛酸钡等高介电常数铁电材料为介质层的多层陶瓷电容器, 以锆钛酸铅压电陶瓷为基本功能单元的微机电换能器、驱动器等已经成为对国家信息产业发展具有战略意义的关键基础电子元器件.

近年来, 原子尺度材料制备及结构性能表征手段的进步推动了铁电材料的新一轮蓬勃发展. 对铁电材料中电荷、自旋、轨道与晶格自由度关联耦合作用的深入研究带来了极性涡旋畴、极性斯格明子等新极性拓扑物态的发现, 极大地丰富了铁电材料的物理内涵. 纳米畴工程、缔合缺陷诱导等铁电材料性能优化新范式的提出与发展, 大幅提高了铁电材料的介电常数、压电系数、放电能量密度等关键性能指标, 为新一代高性能电子元器件奠定了坚实的基础. 二维铁电体、柔性无机铁电材料、分子铁电体等新的铁电材料体系层出不穷, 为新一代半导体器件及柔性电子技术发展提供了有力支撑. 铁电材料的应用领域日益拓展, 在超高功率静电储能电容器及全固体电卡制冷器件等新领域显示出优越的性能和良好的应用前景. 百年铁电, 风华正茂.

受《物理学报》编辑部委托, 我邀请了国内若干位活跃于铁电材料研究前沿的中青年学者撰文, 对近年来铁电材料领域的部分热点进行总结回顾. 其中既包括对二维铁电体、柔性无机铁电材料、新型铁电拓扑结构、储能电介质材料等领域的短篇综述, 也包括报道弛豫铁电、压电及电卡效应的研究短文. 组稿期间恰逢新冠肺炎疫情肆虐, 全体作者均如约交稿, 殊为不易. 受水平及时间所限, 本专题所反映的铁电材料研究现状难免挂一漏万, 错失之处恳请各位同仁不吝指正. 希望本专题能对国内铁电材料研究的学术交流做一点贡献.

(客座编辑: 清华大学材料学院 沈洋)

SPECIAL TOPIC—Centennial ferroelectricity: New materials and applications

Preface to the special topic—Centennial ferroelectricity: New materials and applications

DOI: 10.7498/aps.69.210101

新型铁电拓扑结构的构筑及其亚埃尺度结构特性

王宇佳 耿皖荣 唐云龙 朱银莲 马秀良

Construction of novel ferroelectric topological structures and their structural characteristics at sub-angstrom level

Wang Yu-Jia Geng Wan-Rong Tang Yun-Long Zhu Yin-Lian Ma Xiu-Liang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 216801 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20201718

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201718>

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

铁电材料中的极性拓扑结构

Polar topological structures in ferroelectric materials

物理学报. 2020, 69(12): 127702 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200311>

氧空位缺陷对PbTiO₃铁电薄膜漏电流的调控

Effect of oxygen vacancy defect on leakage current of PbTiO₃ ferroelectric thin film

物理学报. 2018, 67(18): 187701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181130>

Mn掺杂Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃单晶微米尺度压电阵列的制备与铁电畴结构研究

Preparation and ferroelectric domain structure of micro-scale piezoelectric array fabricated by Mn doped Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ single crystal

物理学报. 2020, 69(18): 187701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200544>

二维原子晶体的低电压扫描透射电子显微学研究

Low voltage scanning transmission electron microscopy for two-dimensional materials

物理学报. 2017, 66(21): 217303 <https://doi.org/10.7498/aps.66.217303>

缺陷离子调控对BiFeO₃-BaTiO₃基钙钛矿材料的铁电光伏特性影响

Effect of regulation of defect ion on ferroelectric photovoltaic characteristics of BiFeO₃-BaTiO₃ based perovskite materials

物理学报. 2019, 68(21): 217701 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190996>

Pt/BiFeO₃/Nb:SrTiO₃异质结的光伏效应和光调控整流特性

Photovoltaic effect and photo-assisted diode behavior in Pt/BiFeO₃/Nb-doped SrTiO₃ heterojunction

物理学报. 2020, 69(12): 127301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200280>

百岁铁电: 新材料、新应用专题

新型铁电拓扑结构的构筑及其亚埃尺度结构特性*

王宇佳¹⁾ 耿皖荣¹⁾²⁾ 唐云龙¹⁾ 朱银莲¹⁾ 马秀良^{1)†}

1) (中国科学院金属研究所, 沈阳材料科学国家研究中心, 沈阳 110016)

2) (中国科学技术大学材料科学与工程学院, 沈阳 110016)

(2020年10月16日收到; 2020年10月23日收到修改稿)

铁电拓扑结构因其尺寸小而且具有优良的物理特性, 有望应用于未来高性能电子器件中. 本文从应变、屏蔽和外场等对于铁电材料至关重要的几个外部要素出发, 结合薄膜厚度等材料内部参数, 针对 PbTiO_3 和 BiFeO_3 这两种典型的铁电材料, 简要总结新型铁电拓扑结构的形成及其在外场作用下的演变规律. 利用具有亚埃尺度分辨能力的像差校正透射电子显微术呈现了相关拓扑结构的原子结构图谱, 构建了针对 PbTiO_3 体系的厚度-应变-屏蔽相图, 系统归纳了两种材料中各种拓扑结构的形成条件. 最后指出这两类铁电材料中易于调控出拓扑结构的几何维度体系, 并指出像差校正透射电子显微术在表征铁电拓扑结构方面的重要作用, 展望了未来可能的关注重点.

关键词: 铁电拓扑结构, 像差校正透射电子显微术, PbTiO_3 , BiFeO_3

PACS: 68.37.Ma, 77.55.fp, 77.55.Px, 77.80.Dj

DOI: 10.7498/aps.69.20201718

1 引言

2016年的诺贝尔物理学奖授予大卫·索利斯、邓肯·霍尔丹、迈克尔·科斯特利茨, 以表彰他们将拓扑的概念引入物理, 在拓扑相变以及拓扑材料方面做出了重要的理论发现. 自从二十世纪七八十年代这些科学家的原创性工作问世, 拓扑就逐渐成为凝聚态物理中的重要概念^[1,2]. 在凝聚态物理中, 拓扑有两方面的含义: 一个是倒空间(动量空间)中的拓扑, 以拓扑绝缘体^[3]和外尔半金属^[4]等为代表; 另一个是实空间中的拓扑, 如铁性材料中的拓扑结构(拓扑缺陷).

当前, 人们对磁拓扑结构的研究远远超前于电拓扑结构研究. 研究发现了通量全闭合(flux-closure)^[5]、涡旋(vortex)^[6]、泡泡(bubble)^[7]、斯格明子(skyrmion)^[8,9]、半子(meron)^[10]、浮子(bob-

ber)^[11]和霍普夫子(hopfion)^[12]等千奇百怪的磁拓扑结构, 研究了它们的动力学特性、输运特性等, 并且还探索了相关的应用, 比如赛道存储器等器件. 相比于磁拓扑结构, 铁电拓扑结构的尺寸更小, 器件功耗更低(无需电流驱动), 吸引了铁电领域诸多学者的广泛关注. 在失配应变、电荷屏蔽、外场等作用下, 铁电纳米材料中的块体能、梯度能、弹性能、静电能等互相竞争, 形成了丰富多彩的拓扑结构. 最近十几年来, 人们对纳米铁电材料中铁电拓扑结构进行了很多研究, 以至于近五年已经有若干篇以此为主题的综述^[13–20]. 其中有的专门针对某种拓扑结构(比如涡旋^[13])或某个特定体系(比如 $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ ^[14]), 有的关注拓扑结构的物理性质(比如多铁性^[15]), 有的全面介绍并归类当前所报道的各种拓扑结构^[16–20]. 文中对铁电拓扑结构领域进行了阶段性总结, 并为将来的发展进行了展望. 即使有这么多研究进展, 我们也应该清晰地

* 中国科学院前沿科学重点研究项目(批准号: QYZDJ-SSW-JSC010)、国家自然科学基金(批准号: 51671194, 51971223, 51922100)和沈阳材料科学国家研究中心项目(批准号: L2019R06, L2019R08, L2019F01, L2019F13)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xhma@imr.ac.cn

认识到: 铁电拓扑结构相对磁拓扑结构, 以及拓扑绝缘体、外尔半金属等倒空间拓扑结构来说, 起步晚、研究不充分, 还有很多问题没有理解清楚。

有别于之前的综述文章, 本篇综述侧重于探讨在失配应变、电荷屏蔽、外加电场和应力场等多种要素的作用下, 铁电拓扑结构的形成机理及其演变方式. 所选择的材料体系是以 PbTiO_3 (PTO) 为代表的四方铁电材料和以 BiFeO_3 (BFO) 为代表的菱方铁电材料, 分别介绍这两个体系中铁电拓扑结构的研究进展, 重点关注亚埃尺度的像差校正透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM) 在铁电拓扑结构表征方面的重要贡献。

本文仅以四方铁电 PTO 为例简要阐明像差校正 TEM 在表征铁电拓扑结构方面, 乃至整个铁电领域中的重要作用. 扫描透射电子显微术 (scanning transmission electron microscopy, STEM) 是 TEM 中一个重要的工作模式. 利用 STEM 模式下的高角环形暗场 (high-angle annular dark-field, HAADF) 成像技术, 可以非常明确地表征铁电极化. HAADF-STEM 成像技术具有极高的空间分辨率, 可对原子柱位置直接成像, 其图像强度约与原子序数的平方成正比. 图 1(a) 为四方 PTO 单胞的三维示意图, TiO_6 八面体相对于 Pb 离子中心产生位移, 造成 PTO 单胞中正负离子中心不重合, 从而形成具有一定大小的自发极化, 如图 1(b) 所示^[21]. 图 1(c) 为 PTO 的高分辨 HAADF-STEM 像, 图中较亮的点所对应的原子柱, 可以确定为 Pb 元素, 因为在 PTO 中, Pb 的原子序数最大^[21]. 较暗的点则对应 Ti 原子柱, 而 O 原子在这种成像模式下无法看见. 通过二维高斯拟合可以精

确地确定每个亮点的中心坐标, 进而确定 Ti 相对于 Pb 晶格中心的偏移量 δ_{Ti} . PTO 的铁电极化的大小近似正比于 δ_{Ti} , 方向则与 δ_{Ti} 相反, 如图 1(c) 所示. 因此, 利用像差校正 HAADF-STEM 成像技术结合数据分析, 可以从亚埃尺度确定铁电材料中的离子位移, 这对探究铁电拓扑结构的极化分布至关重要. 下面, 我们将叙述 PTO 和 BFO 这两个体系中铁电拓扑结构的研究进展。

2 PTO 铁电薄膜中拓扑结构的形成与调控

2004 年, Naumov 等^[22] 基于有效哈密顿量方法, 预言 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) 的纳米棒、纳米盘等纳米结构中会出现涡旋结构, 有望实现 60 Tbit/in² 的超高存储密度. 这一诱人前景吸引了铁电领域诸多学者制备各类铁电纳米结构, 以期得到铁电涡旋. 但是这些工作的研究体系较为零散, 得到的涡旋往往还存在某些内部结构, 并非完整的涡旋结构, 只是在较大的视野下才看起来像涡旋. 经过精心的设计和多年不懈的探索, 2015 年, 本课题组^[21] 在这一方向取得重大突破. 通过应变工程, 在 Gd-ScO_3 (GSO) 衬底上生长了 $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ (PTO/STO) 多层薄膜, 发现在绝缘性 STO 层的夹持下, PTO 层中出现了与涡旋在拓扑学上等价的通量全闭合畴结构. 从此, PTO/STO 成为探索铁电拓扑结构的热门体系, 人们相继在类似的钙钛矿衬底上生长了 PTO/STO 的超晶格和多层膜, 利用这种非屏蔽的边界条件, 发现了多种拓扑结构, 并且利用外场对这些拓扑结构进行调控, 取得了丰硕的研究成果 (详见后文). 2020 年, 本课题组^[23] 直接在

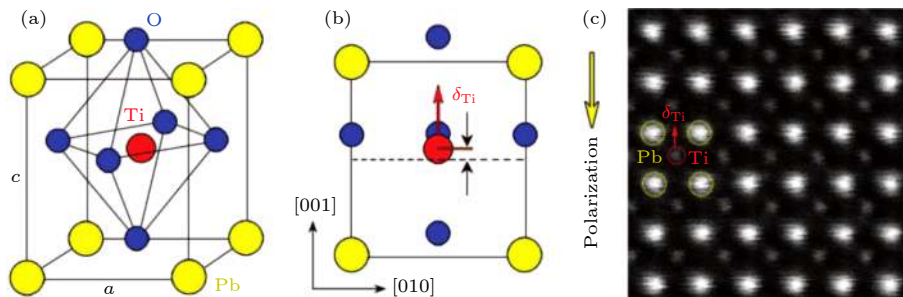


图 1 铁电材料中单胞尺度离子位移的 STEM 表征^[21] (a) PTO 单胞的示意图, 黄、红、蓝色小球分别代表 Pb, Ti 和 O 原子; (b) PTO 单胞沿 [100] 方向的投影; (c) 沿 [100] 方向采集的 PTO 晶体的 HAADF-STEM 像

Fig. 1. TEM characterization of the ionic displacement within the unit cells of ferroelectric materials^[21]: (a) Schematic perspective view of the unit cell PTO (yellow, Pb; red, Ti; blue, O); (b) projection of the unit cell along the [100] direction; (c) HAADF-STEM image of the PTO crystal along [100].

SmScO₃ (SSO) 衬底上设计并制备单层 PTO 薄膜, 稳定了周期性的半子阵列. 结合相场模拟, 我们认为半子结构的稳定得益于薄膜表面吸附的带电离子屏蔽了半子的面外极化. 在屏蔽条件下, PTO 中是否还能出现其他拓扑结构还有待进一步探索.

以上是 PTO 中拓扑结构研究的大致脉络, 下面分别就这几种拓扑结构叙述其中的重要进展, 最后建立厚度-应变-屏蔽相图对这些拓扑结构的出现条件进行总结, 期望能指导拓扑结构的下一步研究以丰富极性拓扑的内涵.

2.1 通量全闭合畴结构

1946 年, Kittel^[5] 在一篇学术论文中研究了磁性薄膜和颗粒中的铁磁畴结构, 不仅提出了 180° 畴周期与薄膜厚度关系的 Kittel 法则, 还预言在一定条件下, 薄膜和颗粒中会在未屏蔽的退磁化场作用下出现通量全闭合畴结构, 这种结构很快得到了实验验证^[24]. 在铁电体系中, Lai 等^[25] 在 2007 年用有效哈密顿量方法预测: 在不完全屏蔽的退极化

场作用下, 受压应变的 PZT 薄膜中会出现通量全闭合畴结构, 其 180° 畴壁与上下表面相接触的位置出现两个相同大小的三角形 *a* 畴. 这种通量全闭合畴结构一直没能实现实验观察, 而 2011 年, Jia 等^[26] 在 STO 衬底上的 PZT 薄膜中仅观察到通量半闭合畴结构.

2015 年, Tang 等^[21] 反其道而行之, 在大拉应变的 GSO 衬底上生长了 PTO/STO 多层膜, 在 PTO 层中调控出完整的通量全闭合畴结构. 利用 STEM 的手段不仅在亚埃尺度上给出了通量全闭合畴的原子构型图谱, 而且还观察到由顺时针和逆时针闭合结构交替排列所构成的大尺度周期性阵列, 如图 2 所示. 图 2(a) 是低倍高分辨 HAADF-STEM 像, 图 2(b) 是相应的面外正应变分布图, 可以看出周期性的畴结构. 原子尺度的 HAADF-STEM 照片 (图 2(c)) 及相应的离子位移矢量图 (图 2(d)) 则显示出该通量全闭合畴结构由多个 *a*, *c* 畴组合形成. 这种结构与 Lai 等^[25] 的理论预测结果不同: 两个三角形 *a* 畴在大拉应变的作用下变得

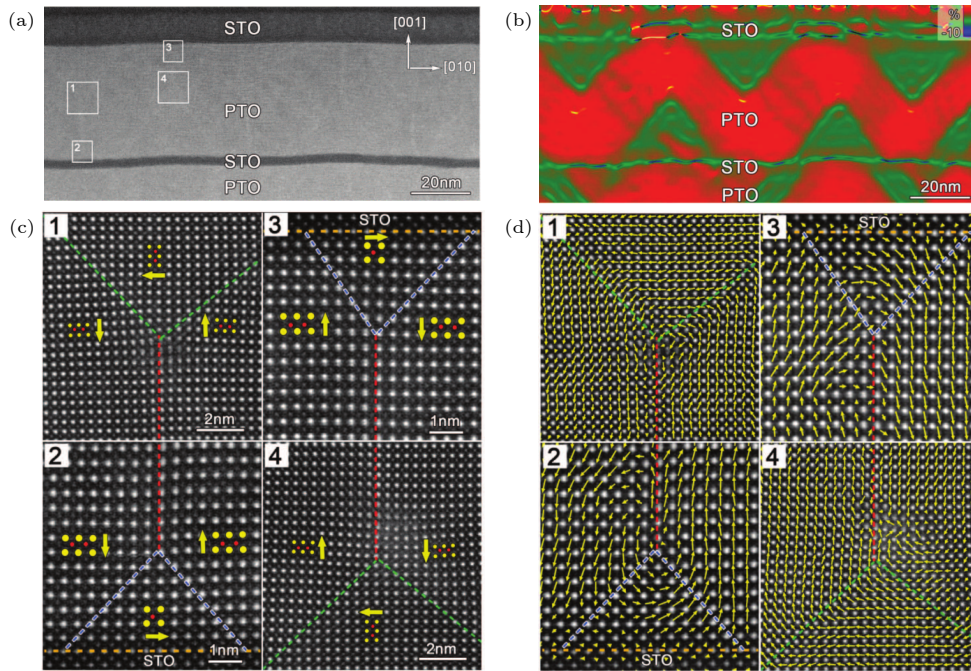


图 2 通量全闭合畴结构的 STEM 研究^[21] (a) GSO 衬底上 PTO/STO 多层膜的低倍 HAADF-STEM 像; (b) 对图 (a) 进行几何相位分析 (geometric phase analysis, GPA) 得到的面外正应变 (ϵ_{yy}) 分布图, 从中可以看到周期性的通量全闭合阵列; (c), (d) 图 (a) 中四个方框区域的亚埃尺度的 HAADF-STEM 高分辨图 (c) 和相应的单胞离子位移矢量图 (d), 从中可以清楚地看出通量全闭合畴结构的极化分布

Fig. 2. STEM study of flux-closure domain structures^[21]: (a) Low-magnification high-resolution HAADF-STEM image of the PTO/STO multilayered film grown on the GSO substrate; (b) distribution of the out-of-plane normal strain (ϵ_{yy}) obtained from the geometric phase analysis (GPA) of Fig. 1(a), where the periodic array of flux-closures is presented; (c), (d) the sub-angstrom HAADF-STEM high-resolution images (c) and the mappings of ionic displacements (d) of the four squares in panel (a), where the polarization distributions of two flux-closures are clearly shown.

不再对称. 进一步改变 PTO 层的厚度, 我们发现通量全闭合畴结构可以稳定存在于较大厚度范围内 (15—36 nm), 其周期与薄膜厚度之间满足线性关系, 比例系数接近 $\sqrt{2}$. 我们还在闭合结构核心处观察到超大的应变梯度 ($10^9/\text{m}$), 在整个闭合结构中观察到巨大的长程弹性应变梯度 ($10^6/\text{m}$).

2017 年, 本课题组 Liu 等 [27] 进一步在 GSO 衬底上生长了一系列 PTO/STO 多层膜, 通过调控相邻 PTO 层的厚度比例得到了不同类型的通量全闭合畴结构, 如图 3(a) 和图 3(b) 所示. 发现当相邻 PTO 层的厚度相同时 (均为 27 nm), PTO 层中出现相同的通量全闭合畴结构. 而当厚度比例

约为 1/2 时, 相邻两层 PTO 中出现不同的通量全闭合畴结构: 在较厚的 PTO 层中 (27 nm), 通量全闭合中的 180° 畴壁与薄膜/衬底界面垂直, 称为竖直通量全闭合; 在较薄的 PTO 层中 (12 nm), 通量全闭合中的 180° 畴壁则平行于薄膜/衬底界面, 称为水平通量全闭合, 后者的亚埃尺度原子构型图谱如图 3(c) 所示. 随后, 用相场模拟给出了 PTO/STO 多层膜中畴组态随厚度比例变化的相图, 如图 3(d) 所示, 随着厚度比例从 1 变为 0, PTO 层中依次出现竖直通量全闭合 (V)、水平通量全闭合 (H)、梯形 a 畴 (T) 与 a_1/a_2 畴 (A). 同年, Tang 等 [28] 在 GSO 衬底上的 PTO/STO 多层膜 (PTO

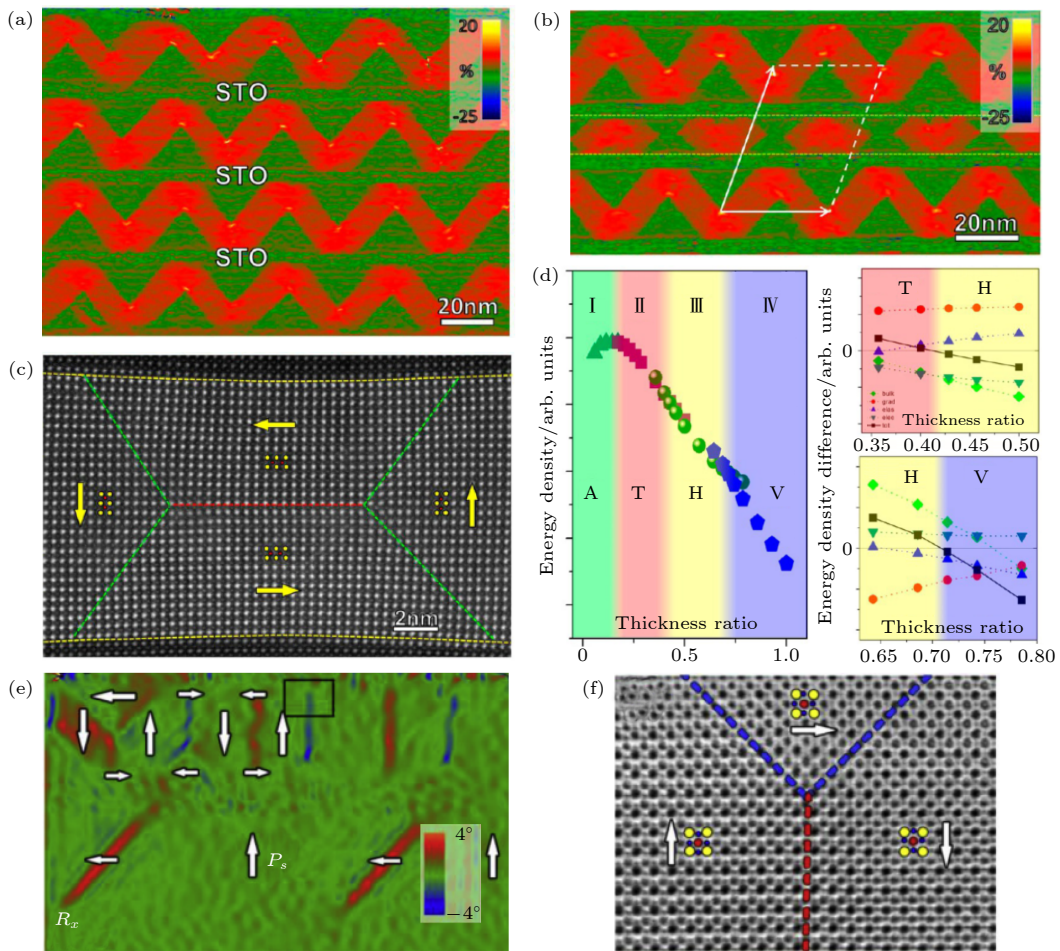


图 3 通量全闭合畴结构的 STEM 研究 [27,31] (a), (b) GSO 衬底上厚度比例为 1 (a) 和 1/2 (b) 的 PTO/STO 多层膜的面外正应变 (ε_{yy}) 分布图, 从中可以看到二维竖直通量全闭合阵列 (a) 与二维竖直/水平通量全闭合阵列 (b); (c) 水平通量全闭合畴的原子尺度 HAADF-STEM 像; (d) 利用相场模拟得到的全闭合畴结构随厚度比例的相图 [27]; (e) DSO 衬底上 PTO/STO 多层膜的水平晶格旋转 (R_x) 分布图; (f) 全闭合内部三角形 a 畴的 ABF 像, 图中的黄、红、蓝色圆点分别代表 Pb、Ti、O 原子柱 [31]

Fig. 3. STEM study of flux-closure domain structures [27,31]: (a), (b) ε_{yy} distributions of the PTO/STO multilayered films with the thickness ratios of 1 (a) and 1/2 (b) grown on GSO substrates, where the two-dimensional arrays of vertical flux-closures (a) and vertical/horizontal flux-closures (b) are presented; (c) atomic resolved HAADF-STEM image of one horizontal flux-closure; (d) phase diagram of the flux-closure domain structures as the function of the thickness ratio obtained from phase-field simulations [27]; (e) distribution of the horizontal lattice rotation (R_x) of the PTO/STO multilayered films grown on the DSO substrates; (f) annular bright field image of the triangular a domain within the flux-closures (yellow, Pb; red, Ti; blue, O) [31].

层厚度为 38 nm) 中也调控出水平通量全闭合, 这可能是因为随着薄膜厚度的增加, 两个水平极化相反的三角形 a 畴不断增大并接触在一起所导致的。

除了 GSO 衬底, 人们也在其他钽酸盐衬底上制备 PTO/STO 多层膜或超晶格, 利用相同的研究手段和方法在其中发现了通量全闭合畴结构^[29,30]. 2019 年, 本课题组 Li 等^[31] 系统地探究了通量全闭合畴结构随应变的演变规律, 分别在 STO, DyScO₃ (DSO) 和 GSO 衬底上生长了 PTO 层均为 16 nm 的 PTO/STO 多层膜. 其中 GSO 上的结果与之前的一致, 而在 STO 衬底上, PTO 层中出现了 Lai 等^[25] 所预测的上下对称的通量全闭合畴结构. 在 DSO 衬底上, 则出现了对称和不对称通量全闭合畴结构共存的情况, 如图 3(e) 所示. 图 3(f) 为对称通量全闭合畴结构的亚埃尺度环形明场像 (annular bright field, ABF), 在这种成像模式下, Pb, Ti, O 三种元素均可以清晰成像, 更加有利于铁电氧化物的研究. 他们也用相场模拟研究了不同应变下的 PTO/STO 多层膜的畴结构, 揭示了通量全闭合畴结构随应变的演化行为。

除了研究具有绝缘边界条件的 PTO/STO 体系, 研究者对部分屏蔽边界条件下的 PTO 体系也开展了相应的探索. 2017 年, Li 等^[32] 通过在 GSO 衬底上设计生长上下电极对称分布的 SrRuO₃/PTO/SrRuO₃ (SRO) 和 (La, Sr)MnO₃/PTO/(La, Sr)MnO₃ (LSMO) 多层膜, 也实现了通量全闭合畴结构在 PTO 层中的稳定. SRO 和 LSMO 作为氧化物电极, 并不能完全屏蔽退极化场, 而底电极与顶电极对称分布有利于通量全闭合畴结构的形成. 他们还考察了不对称上下电极对通量全闭合畴结构的影响, 发现在 SRO/PTO/LSMO 多层膜中 PTO 层的畴组态为 a/c 畴, 其中 c 畴的极化由 LSMO 指向 SRO. 他们认为这是由于不对称的电边界条件使得 PTO 层中出现特定方向的内建电场, 进而使得 PTO 层中通量全闭合畴难以稳定从而演变成 a/c 畴. 2020 年, Li 等^[33] 用原位 TEM 研究了电场和应力场作用下通量全闭合畴结构的演化行为, 发现随着电场的增加, 通量全闭合畴先转变为 a/c 畴, 最终变成 c 畴. 该实验结果进一步说明了之前对 SRO/PTO/LSMO 实验结果的解释^[32] 具有一定的合理性. 当给薄膜施加压应力时, 通量全闭合畴会先转变为 a/c 畴, 最终变为 a 畴. 当撤去应力或电场时, PTO 层中的畴结构重新恢复为

通量全闭合畴. 同年, 本课题组 Ma 等^[34] 对通量全闭合畴与 a_1/a_2 畴的共存区域进行电子束辐照, 发现 a_1/a_2 畴会逐渐转变为通量全闭合畴. 这些演化行为的研究对于更加深刻地认识通量全闭合畴结构具有重要意义。

2.2 涡旋

前文已经述及: Naumov 等^[22] 在 2004 年发表关于铁电纳米盘和纳米棒中的涡旋结构的工作, 引起铁电领域学者的广泛关注. 人们制备了各种纳米铁电结构, 以期得到极性涡旋. 这些研究工作详见前人的综述^[13], 笔者将不再赘述. 同年, Kornev 等^[35] 在 PZT 超薄薄膜中发现了基于 180° 畴壁得到的极性涡旋态. 之后, 陆续有人用理论模拟的方法预测了多种铁电体系中的涡旋结构^[36–38]. 2016 年, Peters 等^[39] 利用先进的 STEM 手段在 Co/PTO/LSMO 铁电隧道结中发现带有涡旋结构的 180° 畴壁. 同年, Yadav 等^[29] 在较大拉应变的 DSO 衬底上生长了 (PTO)₁₀/(STO)₁₀ 超晶格, 获得了大尺度的涡旋阵列 (图 4(a)). 由于应变的作用, 涡旋中的水平极化区域和垂直极化区域几乎相当. 2018 年, Shafer 等^[40] 通过共振软 X 射线衍射技术确认了极性涡旋的手性. 2019 年, Sun 等^[41] 用差分相位衬度技术从亚单胞尺度对涡旋的极化进行测量, 给出了精细的涡旋极化分布. 通过调整 PTO/STO 超晶格中 PTO 层和 STO 层的厚度, 研究者发现涡旋可转变为其他极性结构^[30,42–44]. 另外, 施加外场也可实现涡旋与其他极性结构之间的转变. 2017 年, Damodaran 等^[43] 发现施加电场可实现涡旋和 a_1/a_2 畴的可逆转变. 2019 年, Stoica 等^[45] 发现激光照射下涡旋和 a_1/a_2 畴可以融合成超晶相. 同年, Du 等^[30] 用原位透射电镜发现了外加电场驱动的涡旋-极化波- c 畴的转变过程. 2020 年, Chen 等^[46] 也用原位透射电镜发现了外加应力能实现涡旋和 a 畴之间的可逆转变. 这些原位实验结果类似于前面介绍的针对通量全闭合畴结构的原位结果^[33], 更加说明这两种结构在拓扑学上的等价性。

2.3 泡泡和斯格明子

在 Kornev 等^[35] 关于 PZT 超薄薄膜的工作中, 通过调节屏蔽系数, 发现在 87.7% 的屏蔽条件下, 薄膜中将出现泡泡结构. 2006 年, Lai 等^[47] 发现外

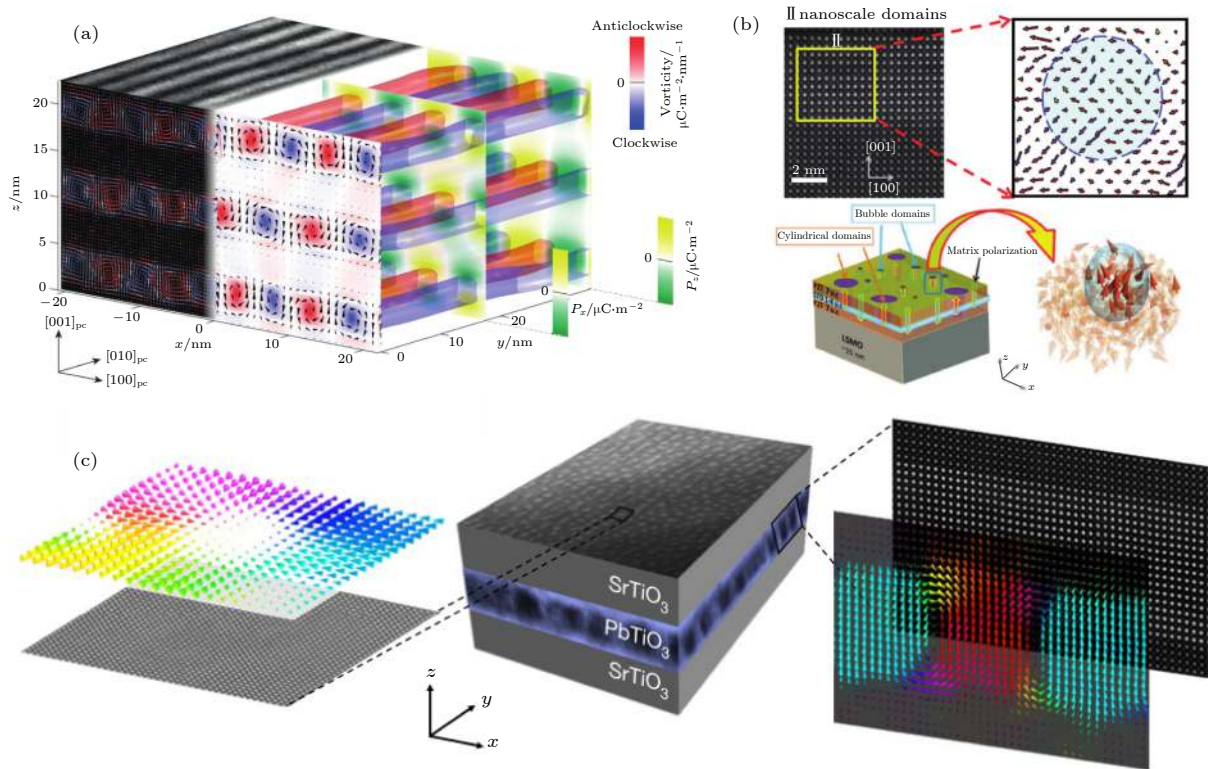


图 4 极性涡旋、泡泡结构和斯格明子的实验与模拟结果 (a) DSO 衬底上的 PTO₁₀/STO₁₀ 超晶格中极性涡旋的 TEM 实验结果 (左) 和相场模拟结果 (右)^[29]; (b) STO 衬底上的 PZT/STO/PZT 多层膜中的极性泡泡结构的 TEM 实验结果、示意图和有效哈密顿量模拟结果^[48]; (c) STO 衬底上的 PTO/STO 超晶格中的极性斯格明子的 TEM 实验结果^[52]

Fig. 4. Experimental and simulation results of polar vortices, bubbles and skyrmions: (a) TEM (left) and phase-field simulation (right) results of polar vortices in the PTO₁₀/STO₁₀ superlattice grown on the DSO substrate^[29]; (b) TEM result of a polar bubble in the PZT/STO/PZT multilayered film grown on the STO substrate, the schematic of polar bubbles, and the effective Hamiltonian simulation results^[48]; (c) TEM result of polar skyrmions in the PTO/STO multilayered film grown on the STO substrate^[52].

加电场会促使涡旋转变为泡泡结构. 2017 年, Zhang 等^[48] 在 STO 衬底上生长了 PZT/STO/PZT 多层膜, 通过改变 STO 层的厚度调节 PZT 薄膜中的退极化场, 成功地发现了泡泡结构存在的证据, 如图 4(b) 所示. 2019 年, 他们进一步用压电力显微镜 (piezoresponse force microscopy, PFM) 研究了泡泡的翻转过程, 发现泡泡结构可以被应力完全清除, 之后又可以用电场写出^[49].

从拓扑的角度来说, 泡泡结构与斯格明子是同类型的拓扑结构. 2018 年, Hong 和 Chen^[50] 利用相场模拟证明, 对涡旋施加面外电场时, 会诱导斯格明子的产生. 这之前 Lai 等^[47] 对涡旋施加面外电场产生泡泡结构的过程非常相似. 2019 年, Pereira Gonçalves 等^[51] 利用第二性原理计算, 考虑了 PTO 中由布洛赫型 180° 畴壁所围成的反向畴, 认为这个反向畴可以看作是一个斯格明子. 同年, Das 等^[52] 在 STO 衬底上生长了 (PTO_n/STO_n)_m 超晶格, 发现当厚度 n 为 16 个单胞, 且重复周期

m 在 8 以上时, 超晶格中出现了明显的斯格明子阵列, 如图 4(c) 所示. 他们用像差校正 STEM 从平面和截面两个方向对样品进行观察, 得到了斯格明子的精细极化构型. PTO 层的中部呈现出布洛赫型斯格明子的极化构型, 而 PTO 与 STO 的界面处则出现奈尔型斯格明子的极化构型. 目前, 极性斯格明子的研究还处于起步阶段, 其随着结构参数和外场的演化还有待进一步的研究.

2.4 半子及半子晶格

斯格明子的核心极化与周围极化相比, 旋转了 180°, 其拓扑荷 (topological charge) 为 ± 1 . 根据磁拓扑结构的研究成果, 还有一种拓扑荷为 $\pm 1/2$ 的磁拓扑结构——半子 (meron, 也翻译成麦纫), 其核心磁化与周围磁化垂直^[10]. 要在铁电薄膜中实现这种结构, 需使得薄膜中面内极化占优, 并在某些局部区域引入面外极化, 使得面内/面外极化自组装成半子的极化构型. 根据我们以往积累

的经验, 在较薄的 PTO 薄膜中, 极化容易连续旋转, 因而有望获得这种极化分布态. 通过查阅前人相场模拟的结果^[53], 发现 SSO 衬底对 PTO 薄膜施加的应变刚好位于相图中 a/c 畴与 a_1/a_2 畴共存的混合相区. 我们推测 SSO 衬底上生长的 PTO 超薄膜中将有可能出现半子. 于是首先利用相场模拟进行研究, 发现 5 nm 以下的薄膜中出现汇聚向上型(图 5(a))、发散向下型(图 5(b))、汇聚/发散兼有(图 5(c))的极化构型, 与磁性拓扑半子/反半子的构型一致^[23]. 通过计算拓扑密度并积分, 可知其拓扑荷接近 $\pm 1/2$, 更进一步证明了半子/反半子的存在. 在不同应变条件下进行模拟计算表明: 在一定的应变区间内, PTO 薄膜中均能出现半子/反半

子, 而 SSO 衬底上半子/反半子的密度最大. 据此设计实验, 在 DSO, GSO, SSO 和 PrScO_3 (PSO) 等一系列衬底上生长厚度为 5 nm 的 PTO 薄膜^[23].

对 SSO 衬底上的 PTO 薄膜在 TEM 截面和平面两个方向上进行观察, 将截面样的面内正应变分布图与平面样的 HAADF-STEM 照片组合成三维概略图, 如图 5(d) 所示^[23]. 两个方向观察的实验结果均说明薄膜中有周期性的畴结构. 通过对截面样品拍摄亚埃尺度的 HAADF-STEM 高分辨像并进行离子位移的定量分析, 确认了薄膜中存在汇聚向上的极化构型, 如图 5(e) 所示. 对平面样的 HAADF-STEM 高分辨像进行精细分析, 发现了 $\langle 110 \rangle$ 取向的带电畴壁(图 5(f)). 带正电的畴壁上

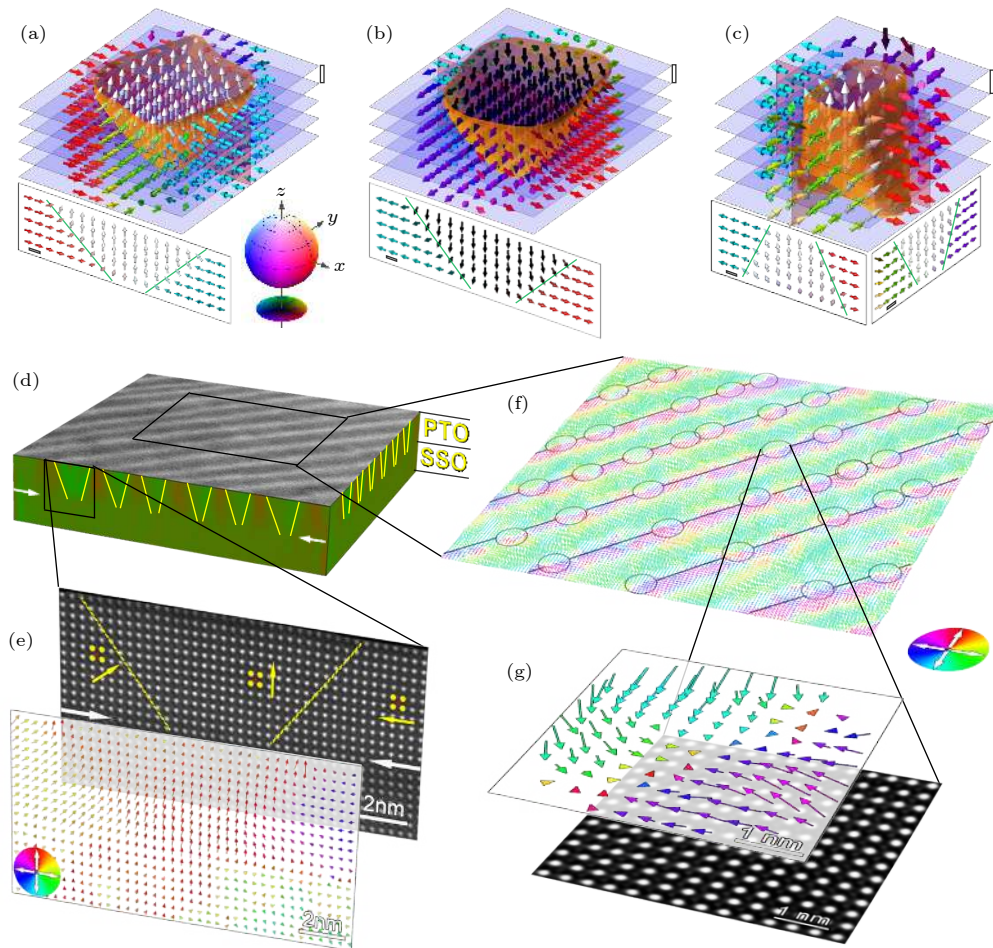


图 5 极性半子阵列的实验与模拟研究^[23] (a)–(c) 相场模拟得到的汇聚型半子(a)、发散型半子(b)和反半子(c)的三维极化构型; (d) 根据 TEM 实验结果构造的极性半子阵列的概略图; (e) 一个极性半子的截面图, 从中可以看出汇聚向上的极化构型; (f) 半子阵列的平面图, 其中用圆圈标出了汇聚型半子的位置; (g) 一个汇聚型半子的平面图

Fig. 5. Experimental and simulation studies of the polar meron lattice^[23]: (a)–(c) The three-dimensional polarization configurations of a convergent meron (a), a divergent meron (b) and an antimeron (c) obtained from phase-field simulations; (d) sketch of the polar meron lattice based on TEM images; (e) cross-sectional image of a single polar meron, which possesses the up-convergent polarization configuration; (f) plane-view image of the polar meron lattice, where the positions of convergent merons are marked by circles; (g) plane-view image of a single convergent meron.

出现汇聚型极化特征 (图 5(g)), 而带负电的畴壁上则出现发散型极化特征, 它们之间还存在着汇聚/发散兼有的极化构型. 结合截面样与平面样的实验结果及相场模拟结果, 我们认为 PTO 薄膜中出现了半子和反半子. 另外还发现, 畴壁间隔在 8 nm 左右, 而且半子或反半子在畴壁上的间距也在 8 nm 左右, 因此可以确定薄膜中出现了半子晶格. 在 GSO 衬底上的薄膜中, 我们也发现了半子存在的证据, 但是其密度明显小于 SSO 衬底上的薄膜, DSO 和 PSO 衬底上的薄膜则只出现 a/c 畴和 a_1/a_2 畴. 这与相场模拟结果相当吻合.

进一步的相场模拟表明: 只有在屏蔽条件下, 薄膜中才能形成半子, 且半子晶格的形成有利于降低体系的弹性能, 从而使得包含半子晶格的模型比半子随机分布的模型能量更低 [23]. 除了半子/反半子之外, 还发现两者的结合体, 其拓扑荷为 0. 同时研究了施加面外电场时这些结构的翻转行为, 发现半子/反半子的矫顽场比结合体高, 这说明半子/反半子确实有一定的拓扑保护性, 它们随外场的响应行为还有待进一步研究.

2.5 PTO 中拓扑结构的厚度-应变-屏蔽相图

我们将目前所报道的 PTO 体系中拓扑结构进行了归纳整理, 构建出厚度-应变-屏蔽相图. 如图 6 所示, 相图的横轴为应变, 纵轴为厚度, 上半部分

是不完全屏蔽的情况, 下半部分是屏蔽的情况. 从图 6 可见, 目前所报道的拓扑结构大部分都是在不完全屏蔽的条件下形成的. 从薄膜厚度的角度来看, 通量全闭合畴结构倾向于出现在较厚的薄膜样品中, 而其他类型的拓扑结构均在 10 nm 以下的薄膜中出现. 对于相同厚度的薄膜, 改变应变和屏蔽可以形成多种拓扑结构. 这些拓扑结构之间的演变, 以及演变过程中是否能出现新的拓扑结构, 都是值得探索的方向.

3 BFO 铁电纳米材料中拓扑结构的形成与调控

多铁材料 BFO, 作为目前唯一发现的铁电与反铁磁耦合的室温多铁材料, 一直以来都是人们关注的热点. 人们通过在不同衬底上生长 BFO 薄膜或者纳米岛而调控出一些非平凡的拓扑结构. 所选用的衬底主要有 LaAlO_3 (LAO), STO, TbScO_3 (TSO), PSO 等. 这些衬底对 BFO 所施加的应变从大的压应变逐渐过渡到大的拉应变. 在 LAO 衬底上, BFO 为菱方-四方共存, 在其他衬底上, 虽然 BFO 薄膜中的畴结构与菱方相的畴结构基本一致, 但是极化方向已经偏离 $\langle 111 \rangle$ 方向, 这些都会影响拓扑结构的形成. 如果直接将 BFO 薄膜生长在这些绝缘衬底上, 那么它将处于非屏蔽状态; 而如果事先在衬底上生长一层电极, 那么 BFO 薄膜将处于屏蔽状态; 另外, 表面吸附电荷或者带电缺陷

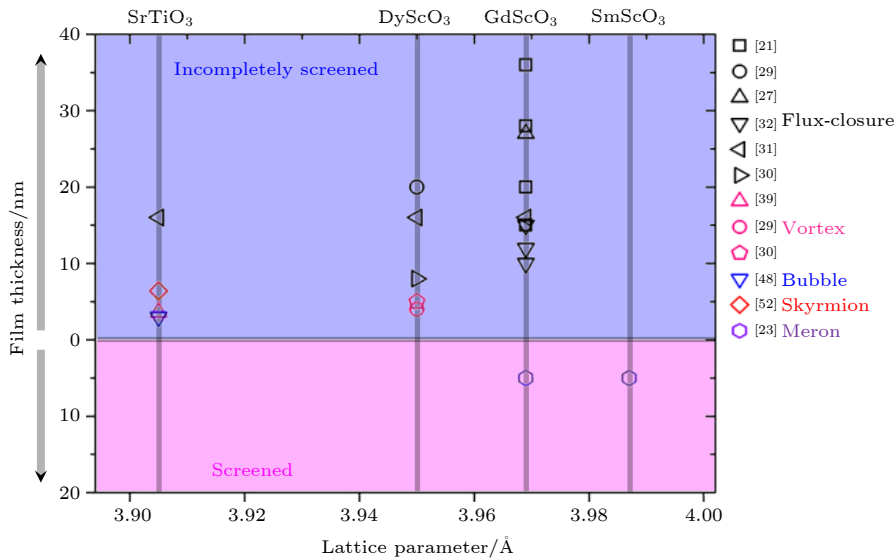


图 6 PTO 薄膜中拓扑结构的厚度-应变-屏蔽相图 (不同颜色的点代表不同的拓扑结构).

Fig. 6. Thickness-strain-screen phase diagram of the topological structures in PTO films. Different topological structures are marked by dots with different colors.

也会屏蔽一定的极化。

BFO 中拓扑结构的研究大致有以下两条路线:

1) 在 BFO 薄膜的绝缘体系中形成拓扑结构, 这一点类似于前面介绍的 PTO/STO 体系^[54–56]; 2) 利用纳米岛表面的吸附电荷或薄膜内部带电缺陷所产生的屏蔽效应而形成拓扑结构^[57–63]. 下面分别就这两条路线叙述 BFO 中拓扑结构的研究进展。

3.1 BFO 薄膜中的极化闭合及涡旋

2011 年, Nelson 等^[54]在 TSO 衬底上生长了单层 BFO 薄膜, 发现薄膜内会形成周期性的 109° 畴壁, 且在 109° 畴壁与界面相交处会形成三角形的纳米畴结构, 如图 7(a) 所示. 高分辨 HAADF-

STEM 结果显示: 该纳米畴由两个镜像对称的 180° 畴壁与两个竖直相连的 109° 畴壁组成, 四个畴壁相交于三角形的一个顶点处, 如图 7(b) 所示. 细致的极化分析表明: 各个畴内部的极化围绕着该顶点形成了具有连续极化旋转的闭合结构, 如图 7(c) 所示. 结合相场模拟, 他们认为该纳米畴的形成是退极化场作用的结果。

值得注意的是, 本课题组 Wang 等^[55]在 PSO 衬底上也生长了单层 BFO 薄膜. 如图 7(d) 所示, BFO 薄膜中同样形成了周期性的 109° 畴组态, 但是在 109° 畴壁/界面交汇处却没有类似的三角形纳米畴. 可能的原因是 PSO 衬底给 BFO 薄膜施加了很大的拉应变, 导致 BFO 的极化偏向面内, 因

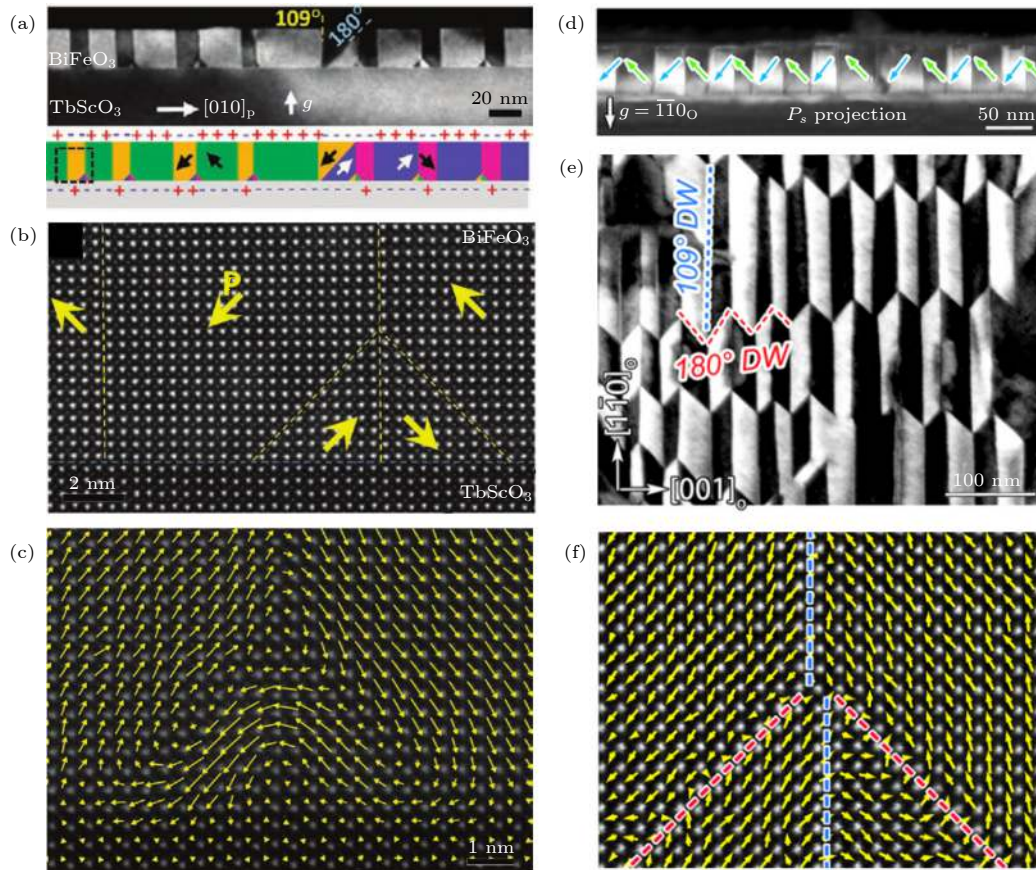


图 7 绝缘 BFO 薄膜系统中极性拓扑结构的 TEM 研究^[54,55] (a)—(c) TSO 衬底上 BFO 薄膜的 TEM 实验结果^[54], 其中 (a) 为截面暗场像, (b) 为图 (a) 中虚线框的高分辨 HAADF-STEM 像, 可以看出界面三角形畴的极化分布, (c) 为三角形畴的 Fe 离子位移矢量图; (d)—(f) PSO 衬底上 BFO 薄膜的 TEM 实验结果^[55], 其中 (d) 为截面暗场像, (e) 为平面暗场像, 展示 BFO 薄膜内规则的畴组态, (f) 为 109° 和 180° 畴壁交汇处的 Fe 离子位移矢量图

Fig. 7. TEM studies of polar topological structures in BFO films under the insulating boundary condition^[54,55]. (a)–(c) TEM results of BFO films grown on the TSO substrate^[54]: (a) Cross sectional dark field TEM image; (b) high resolution HAADF-STEM image of the dashed box in (a), which shows the polarization distribution of the interfacial triangular nano-domain; (c) Fe ionic displacement vector map of a single triangular nano-domain. (d)–(f) TEM results of BFO films grown on the PSO substrate^[55]: (d) Cross sectional dark field TEM image; (e) planar view dark field TEM image showing the regular domain structures in BFO thin films; (f) Fe ionic displacement vector map of the junction of 109° and 180° domain walls.

而面外极化所形成的退极化场不足以强大到使得三角形纳米畴形成. 同时, 他们还发现: BFO 薄膜的电镜平面样品的结果却表现出周期性的畴结构, 相邻畴之间形成了彼此平行的 109° 畴壁和波浪形的 180° 畴壁, 且两个垂直分布的 109° 畴壁与两个镜像对称的 180° 畴壁相交于一点, 形成了极化闭合形态, 如图 7(e) 所示. 图 7(f) 展示的极化分布与 Nelson 等 [54] 发现的三角形纳米畴的极化构型 (图 7(c)) 高度相似. 这种面内极化闭合构型的形成原因还有待进一步研究.

直到 2018 年, BFO 薄膜中原子尺度分辨的涡

旋结构才被本课题组的 Geng 等 [56] 发现. 他们在 [110] 取向的钽酸盐衬底上设计生长了由两层正交夹持的 BFO 三明治薄膜系统. 如图 8(a) 所示, 正交夹持的 BFO 薄膜中存在周期性的 109° 畴结构, 周期约为 6 nm. 薄膜中 109° 畴壁并非终止于 BFO/TSO 界面上, 而是终止于 BFO 薄膜内部, 从而分别在上下界面处形成了周期性分布的三角形区域. 如图 8(b) 所示, 三角形的三个角对应的位置正是 109° 畴壁的截止处, 说明三角形区域的形成与 109° 畴壁存在一定的关系. 借助高分辨 HAADF-STEM 技术, 他们确定了 BFO 薄膜中三角

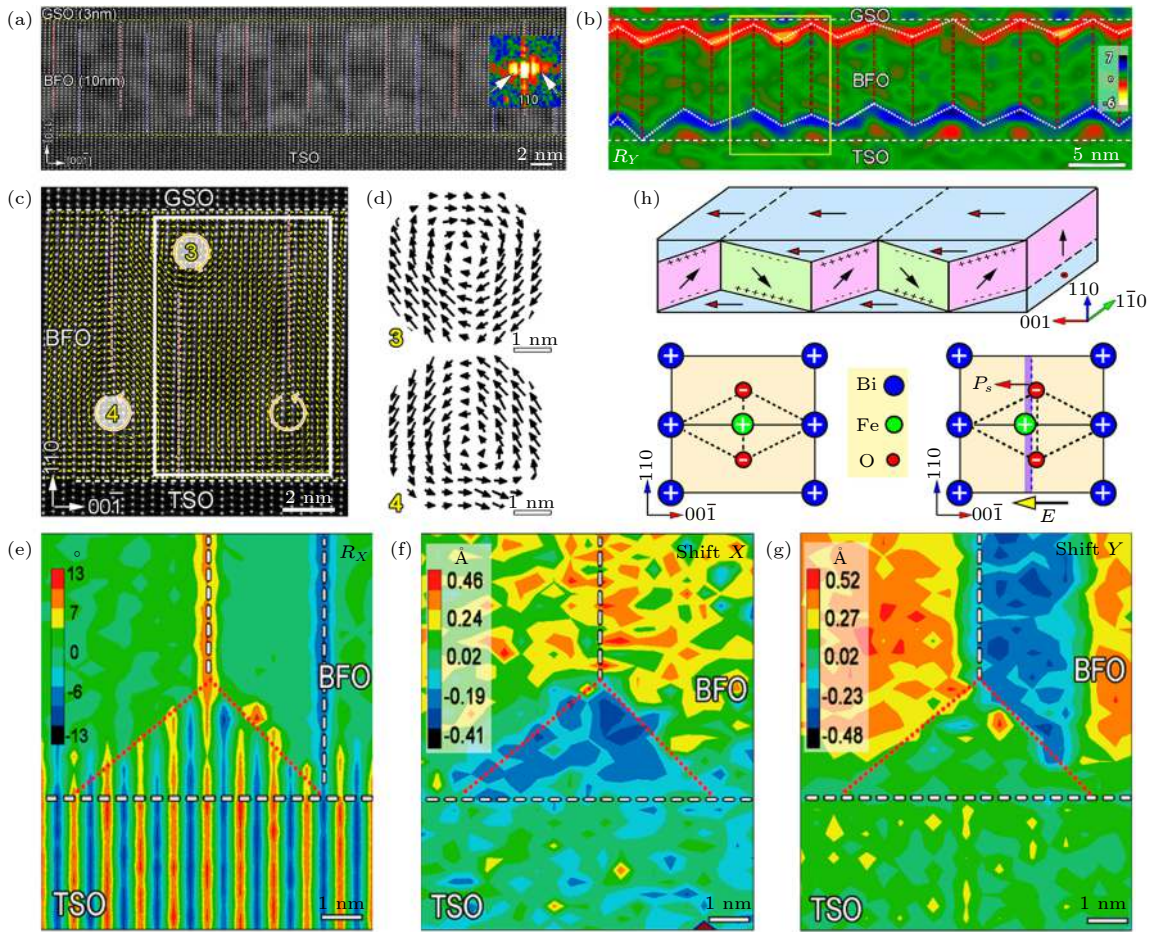


图 8 TSO (010)_O/BFO/GSO/BFO 多层膜内的涡旋 [56] (a) 多层膜的高分辨 HAADF-STEM 像, 插图为第一层 BFO 的快速傅里叶变换中的 (110) 反射; (b) 对应 (a) 的面外晶格旋转图; (c) 图 (b) 中黄色矩形的 HAADF-STEM 像与 Fe 离子的反向位移矢量的叠加图; (d) 为 (c) 中“3”, “4”标注的顺时针涡旋和逆时针涡旋, 表现为 BFO 中连续的极化旋转; (e)–(g) 分别为 109° 畴壁末端两相共存涡旋的 R_x (e), 沿 [001] (f) 和 [110] (g) 方向的 B 位离子相对于 A 位子晶格的伪色等高线图; (h) 正交 BFO 在局部内建电场下被极化的示意图

Fig. 8. Vortices in TSO (010)_O/BFO/GSO/BFO multilayers [56]: (a) High resolution HAADF-STEM image of the multilayers. Inset is the (110) reflection for the fast Fourier transform corresponding to the first BFO layer; (b) GPA analysis of the out-of-plane lattice rotation corresponding to (a); (c) HAADF-STEM image of the yellow rectangle in (b) with an overlay of the reversed Fe ionic displacement vectors; (d) details of the clockwise and anticlockwise vortex labeled as “3” and “4” in (c), both showing a continuous polarization rotation of BFO; (e)–(g) color contour plot of the R_x (e), B-site ionic displacement vectors with respect to the A-site sublattice along [001] (f) and [110] (g) directions, respectively; (h) schematic illustration of the orthorhombic-BFO polarized under local built-in electric fields.

形区域周围的极化分布. 如图 8(c) 和图 8(d) 所示, 三角形区域的极化与周围菱方 109° 畴壁末端的极化在 BFO 层的上下界面处分别形成了具有连续极化旋转的逆时针涡旋和顺时针涡旋结构. 随后, 他们通过对三角形区域进行了精细分析以确定三角形区域的晶体结构. 从图 8(e) 可以看出, 三角形区域 BFO 与衬底具有相同的面内晶格旋转特征, 这是在 $[110]$ 取向的薄膜/衬底界面处强的氧八面体耦合作用下, 衬底的晶格旋转传递到薄膜中, 使得三角形区域的 BFO 也表现出正交对称性. 结合图 8(f) 和图 8(g) 中 Fe 离子相对于 Bi 子晶格的面内和面外位移分量图, 进一步确定了该正交相具有沿着 $[001]$ 方向的极化, 这是由于相邻 109° 畴的面外极化在三角形的两边分别产生相反的束缚电荷, 进而在三角形区域产生电场和极化, 使得两相共存涡旋结构得以形成, 如图 8(h) 所示. 这项工作首次报道了铁电材料中准同型相界导致的极性涡旋结构, 为设计极性拓扑结构提供了一种全新的思路.

3.2 电荷屏蔽条件下的拓扑结构

3.1 节中介绍的拓扑结构都是在电荷未屏蔽的

情况下得到的. 巧妙地利用电荷屏蔽以及特定的几何构型, 也有望调控出极性拓扑结构. 目前基于电荷屏蔽诱导极性拓扑结构的途径主要有两类: 纳米岛的表面电荷屏蔽与薄膜内局域的带电缺陷.

对于 BFO 纳米岛, 主要有两种制备方案: 模板刻蚀法和自组合法. 2017 年, Li 等^[57] 利用模板刻蚀法在 STO 衬底上制备了直径约为 60 nm 的高密度外延 BFO 纳米岛, 并利用 PFM 进行表征, 发现了汇聚向上、发散向下型中心畴等多种拓扑畴结构, 它们伴随着不同属性的带电畴壁. 进一步研究发现, 发散/汇聚型中心畴结构会在电场作用下可逆及可寻址的翻转, 且在纳米岛的侧面会形成一个具有忆阻行为的环形导电通道^[58]. 随后, 该课题组 Tian 等^[59] 用另一种模板刻蚀法在掺 Nb 的 STO (Nb:STO) 衬底上制备了不同尺寸的 BFO 纳米岛阵列, 在直径为 100, 400 和 900 nm 的纳米岛中分别观察到了单畴、涡旋及反涡旋和 71° 条状畴. 用这两种模板刻蚀法制备的纳米岛内的畴组态会随其尺寸有不同的演化行为.

通过自组装的方式, 也能得到 BFO 纳米岛. 2018 年, Ma 等^[60] 在 LAO 衬底上生长了 BFO 薄

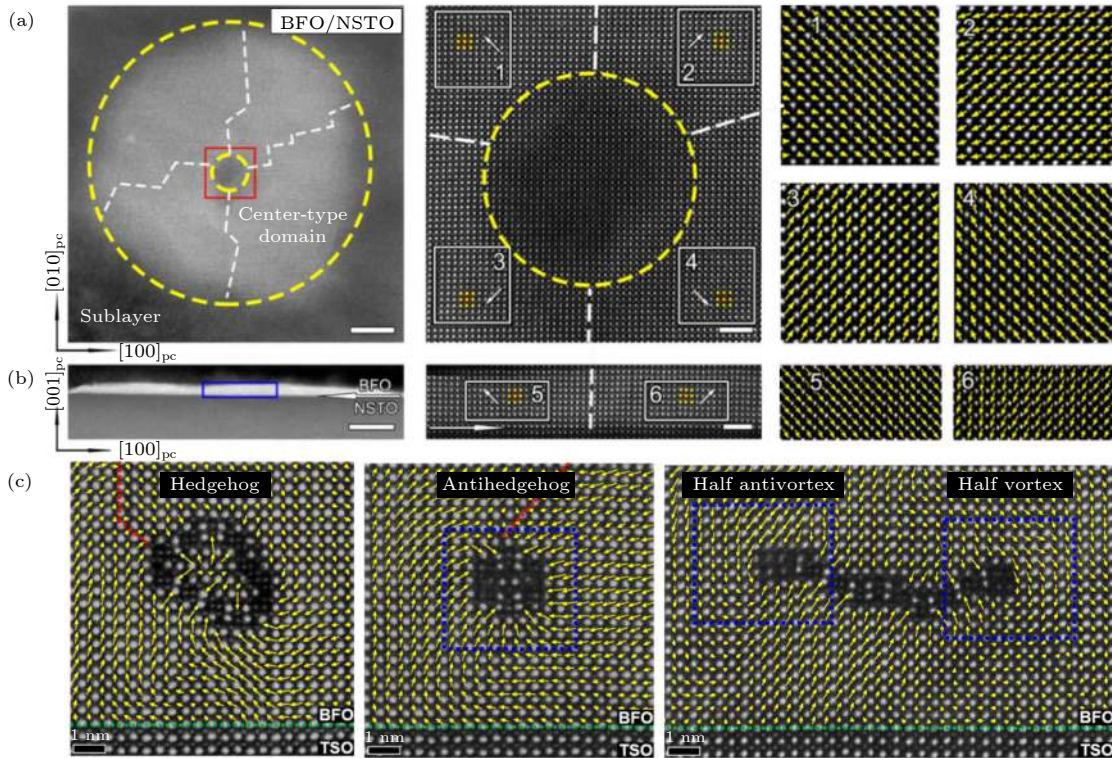


图 9 BFO 纳米岛和薄膜中电荷屏蔽诱导的拓扑结构^[62,63] (a), (b) Nb:STO 衬底上生长的纳米岛的 TEM 平面 (a) 和截面 (b) 实验结果, 可以看出发散向上的极化构型^[62]; (c) TSO 衬底上 BFO 薄膜中带电缺陷诱导的奇异拓扑结构^[63]

Fig. 9. Topological structures induced by charge screening in BFO nanoislands and films^[62,63]: (a), (b) The planar-view (a) and cross-sectional (b) TEM results of the BFO nanoislands grown on the Nb:STO substrate, where the divergent-up polarization configuration is shown^[62]; (c) the exotic polarization states induced by charged defects in BFO films grown on the TSO substrate^[63].

膜,发现在四方相的薄膜中自发形成了菱方相的方形纳米岛.结合PFM和TEM,他们确定了汇聚向下和发散向上型中心畴结构,还发现伴随它们的带电畴壁的导电性存在三个数量级的差异.同年, Kim等^[61]也在LAO衬底上自组装沉积得到了方形的BFO纳米片,其中包含多个涡旋-反涡旋,使得其环绕数可以在-1到3之间变化,这一发现对实现多态存储具有重要意义.

2019年,本课题组Han等^[62]通过脉冲激光沉积系统控制薄膜生长速度,在Nb:STO衬底上获得了致密的自组装纳米岛结构,并结合PFM及高分辨STEM对单个纳米岛内的极化分布进行了表征.图9(a)为单个纳米岛平面样的极化分布信息,极化沿着纳米岛中心向外呈发散状,每两个畴壁之间形成71°尾-尾的带电畴壁.图9(b)为单个纳米岛截面样的极化分布结果,纳米岛的极化从中心分别向左上及右上方向发散.综合平面样和截面样的实验结果,他们证明自组装纳米岛内形成了发散向上的中心畴结构.此外,他们还用相场模拟讨论了纳米岛形状及表面电荷对这种中心畴结构形成的影响.

从拓扑学的角度来看,中心畴结构与半子是等价的.两者都具有汇聚向上/向下,或者发散向上/向下的极化构型.区别在于中心畴结构的尺寸较大,具有比较明显的畴壁,而半子的尺度很小,其中的极化方向近乎连续变化.中心畴结构与半子的关系非常类似于通量全闭合畴结构与涡旋的关系.

除了上面介绍的利用低维纳米结构表面的电荷屏蔽诱导出拓扑结构之外,近年来人们也逐渐注意到铁电薄膜内部带电缺陷产生的电场对其周围铁电极化的调控作用.鉴于BFO薄膜最优的生长窗口比较小,在制备BFO薄膜过程中容易在BFO

内产生许多带电缺陷,包括各种阳离子缺陷^[64,65]和阴离子缺陷^[66].据此, Li等^[63]通过控制生长温度在BFO薄膜中引入带负电的富Fe缺陷,主要有环状和链状两种.如图9(c)所示,环状缺陷的内部和外部分布形成了刺猬状和反刺猬状的极化分布,而在链状缺陷两端分别形成了半个反涡旋和半个涡旋.

4 总结与展望

对比PTO和BFO中拓扑结构的研究,可以发现PTO中的研究基本都在薄膜体系,而且具有相当的深度和广度,我们可以总结出一个应变-厚度-屏蔽相图.而对BFO的研究广泛存在于薄膜和低维纳米体系,且更多地集中于低维纳米结构中.在这两类材料中延续当前的研究路线有望继续获得进展,这些已经在前面的论述中有所提及.而跳出现有的路线,研究PTO中的纳米岛和BFO中的薄膜或许能有意外之喜.

在铁电拓扑结构的发现过程中,亚埃尺度的像差校正TEM起了至关重要的作用.表1列出了对本文中总结的拓扑结构进行首次实验观察的手段和时间.从表1可以看出,铁磁领域的科学家在几十年的时间内利用各种手段发现了一系列磁拓扑结构,而关于实验上铁电拓扑结构的发现近几年才逐渐取得系列进展,而且绝大部分都是利用像差校正TEM完成的.这说明:得益于像差校正TEM在亚埃尺度卓越的成像能力,人们对铁电拓扑结构领域的认知将会更加深入.

本文讨论的铁电拓扑结构大都是在一定应变下的薄膜中形成的,可见应变对奇特极化分布的重要作用.前人发现衬底不同的应变调控会使BFO

表1 用实验手段首次观察到磁/电拓扑结构的手段和时间

Table 1. The methods and time of the first experimental observation for each magnetic/electric topological structure.

拓扑结构	铁磁		铁电		
	手段	时间/年	手段	时间/年	材料体系
通量全闭合畴	光学显微镜	1949 ^[24]	像差校正TEM	2015 ^[21]	PTO/STO
涡旋	磁力显微镜	2000 ^[6]	像差校正TEM	2016 ^[29]	PTO/STO
泡泡	光学显微镜	1960 ^[7]	像差校正TEM	2017 ^[48]	PZT/STO
斯格明子	中子衍射	2009 ^[8]	像差校正TEM	2019 ^[52]	PTO/STO
半子	洛伦兹TEM	2012 ^[10]	像差校正TEM	2020 ^[23]	PTO
中心畴结构	—	—	PFM	2017 ^[57]	BFO
刺猬结构	—	—	像差校正TEM	2018 ^[63]	BFO

薄膜中出现四方、菱方、正交和若干种单斜相. 不同的 BFO 相具有各异的自发极化方向, 尤其是单斜相的极化方向可在某些晶体学面内连续旋转^[67]. 利用 BFO 薄膜中丰富的极性相构筑新颖的拓扑结构, 并建立相应的“厚度-应变-屏蔽”相图有望成为该领域学者们关注的另一个热点. 如前所述, 异质界面处的氧八面体耦合作用将成为这方面研究的另一个有力的调控手段. 通过改变衬底结构和取向可改变异质界面附近 BFO 薄膜中的反铁畸变方式, 这无疑对 BFO 相变具有重要作用. 简而概之, BFO 薄膜中极性拓扑结构的研究仍处于起步阶段, 还有许多需要继续探索的空间.

反其道而行之, 若撤去应变, 将薄膜变成自支撑状态时, 铁电拓扑结构将如何演化又将是一个有意思的课题. 近年来, 柔性电子器件和可穿戴设备的蓬勃发展带动了研究者对柔性铁电氧化物薄膜的巨大热情, 人们发现自支撑铁电薄膜可以发生巨大的变形^[68]. 研究大变形过程中薄膜中的拓扑结构的演化行为, 将会对进行柔性电子器件的开发提供新颖的思路和重要的基础数据. 我们认为先进的像差校正 TEM 在这些研究中将会发挥巨大的作用.

在本文所提到的拓扑结构中, 通量全闭合畴结构和中心畴结构的尺度相对较大. 它们可以视作经典的铁电畴结构, 具有明显的畴壁, 而且畴内的极化方向与块体铁电相的极化方向基本一致. 而其他的拓扑结构则没有明显的畴壁, 其中的极化方向也可以远远偏离块体铁电相的极化方向. 这些拓扑结构一般出现在 10 nm 以下的薄膜中. 因此, 在超薄薄膜中, 铁电极化变得像自旋一样可以比较自由的旋转, 铁磁材料中所发现的那些拓扑结构都有可能出现在铁电材料中. 相比于自旋只能改变方向, 铁电极化的大小也可以发生改变, 这是自旋所没有的自由度. 我们相信, 在铁电材料中, 将有更加丰富的拓扑结构有待探索, 需要更多有志学者在该领域继续耕耘.

参考文献

- [1] Kosterlitz J M 2017 *Rev. Mod. Phys.* **89** 040501
- [2] Haldane F D M 2017 *Rev. Mod. Phys.* **89** 040502
- [3] Qi X L, Zhang S C 2011 *Rev. Mod. Phys.* **83** 1057
- [4] Xu S Y, Belopolski I, Alidoust N, Neupane M, Bian G, Zhang C, Sankar R, Chang G, Yuan Z, Lee C C, Huang S M, Zheng H, Ma J, Sanchez D S, Wang B, Bansil A, Chou F, Shibaev P P, Lin H, Jia S, Hasan M Z 2015 *Science* **349** 613
- [5] Kittel C 1946 *Phys. Rev.* **70** 965
- [6] Shinjo T, Okuno T, Hassdorf R, Shigetoe K, Ono T 2000 *Science* **289** 930
- [7] Malozemoff A P, Slonczewski J C 1979 *Magnetic Domain Walls in Bubble Materials* (New York: Academic Press) p1
- [8] Muhlbauer S, Binz B, Jonietz F, Pfleiderer C, Rosch A, Neubauer A, Georgii R, Boni P 2009 *Science* **323** 915
- [9] Yu X Z, Onose Y, Kanazawa N, Park J H, Han J H, Matsui Y, Nagaosa N, Tokura Y 2010 *Nature* **465** 901
- [10] Phatak C, Petford-Long A K, Heinonen O 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 067205
- [11] Zheng F, Rybakov F N, Borisov A B, Song D, Wang S, Li Z A, Du H, Kiselev N S, Caron J, Kovacs A, Tian M, Zhang Y, Blugel S, Dunin-Borkowski R E 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 451
- [12] Liu Y, Lake R K, Zang J 2018 *Phys. Rev. B* **98** 174437
- [13] Zheng Y, Chen W J 2017 *Rep. Prog. Phys.* **80** 086501
- [14] Das S, Ghosh A, McCarter M R, Hsu S L, Tang Y L, Damodaran A R, Ramesh R, Martin L W 2018 *APL Mater.* **6** 100901
- [15] Tian G, Yang W, Chen D, Fan Z, Hou Z, Alexe M, Gao X 2019 *Natl. Sci. Rev.* **6** 684
- [16] Seidel J, Vasudevan R K, Valanoor N 2016 *Adv. Electron. Mater.* **2** 1500292
- [17] Huang F T, Cheong S W 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 17004
- [18] Chen S Q, Yuan S, Hou Z P, Tang Y L, Zhang J P, Wang T, Li K, Zhao W W, Liu X J, Chen L, Martin L W, Chen Z H 2020 *Adv. Mater.* DOI: 10.1002/adma.202000857
- [19] Tan C B, Zhong X L, Wang J B 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 127702 (in Chinese) [谭丛兵, 钟向丽, 王金斌 2020 物理学报 **69** 127702]
- [20] Yang W D, Chen H Y, Chen Y, Tian G, Liu J M, Gao X S 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 217501 (in Chinese) [杨文达, 陈洪英, 陈葵, 田国, 刘俊明, 高兴森 2020 物理学报 **69** 217501]
- [21] Tang Y L, Zhu Y L, Ma X L, Borisevich A Y, Morozovska A N, Eliseev E A, Wang W Y, Wang Y J, Xu Y B, Zhang Z D, Pennycook S J 2015 *Science* **348** 547
- [22] Naumov I, Bellaiche L, Fu H X 2004 *Nature* **432** 737
- [23] Wang Y J, Feng Y P, Zhu Y L, Tang Y L, Yang L X, Zou M J, Geng W R, Han M J, Guo X W, Wu B, Ma X L 2020 *Nat. Mater.* **19** 881
- [24] Kittel C 1949 *Rev. Mod. Phys.* **21** 541
- [25] Lai B K, Ponomareva I, Kornev I, Bellaiche L, Salamo G 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 152909
- [26] Jia C L, Urban K W, Alexe M, Hesse D, Vrejoiu I 2011 *Science* **331** 1420
- [27] Liu Y, Wang Y J, Zhu Y L, Lei C H, Tang Y L, Li S, Zhang S R, Li J, Ma X L 2017 *Nano Lett.* **17** 7258
- [28] Tang Y L, Zhu Y L, Hong Z J, Eliseev E A, Morozovska A N, Wang Y J, Liu Y, Xu Y B, Wu B, Chen L Q, Pennycook S J, Ma X L 2017 *J. Mater. Res.* **32** 957
- [29] Yadav A K, Nelson C T, Hsu S L, Hong Z, Clarkson J D, Schlepietz C M, Damodaran A R, Shafer P, Arenholz E, Dedon L R, Chen D, Vishwanath A, Minor A M, Chen L Q, Scott J F, Martin L W, Ramesh R 2016 *Nature* **530** 198
- [30] Du K, Zhang M, Dai C, Zhou Z N, Xie Y W, Ren Z H, Tian H, Chen L Q, Van Tendeloo G, Zhang Z 2019 *Nat. Commun.* **10** 4864
- [31] Li S, Wang Y J, Zhu Y L, Tang Y L, Liu Y, Ma J Y, Han M J, Wu B, Ma X L 2019 *Acta Mater.* **171** 176
- [32] Li S, Zhu Y L, Wang Y J, Tang Y L, Liu Y, Zhang S R, Ma J Y, Ma X L 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 052901
- [33] Li X, Tan C, Liu C, Gao P, Sun Y, Chen P, Li M, Liao L,

- Zhu R, Wang J, Zhao Y, Wang L, Xu Z, Liu K, Zhong X, Wang J, Bai X 2020 *PNAS* **117** 18954
- [34] Ma J Y, Wang Y J, Zhu Y L, Tang Y L, Han M J, Zou M J, Feng Y P, Zhang N B, Geng W R, Wu B, Hu W T, Guo X W, Zhang H, Ma X L 2020 *Acta Mater.* **193** 311
- [35] Kornev I, Fu H, Bellaiche L 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 196104
- [36] Aguado-Puente P, Junquera J 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 177601
- [37] Shimada T, Tomoda S, Kitamura T 2010 *Phys. Rev. B* **81** 144116
- [38] Aguado-Puente P, Junquera J 2012 *Phys. Rev. B* **85** 184105
- [39] Peters J J P, Apachitei G, Beanland R, Alexe M, Sanchez A M 2016 *Nat. Commun.* **7** 13484
- [40] Shafer P, García-Fernández P, Aguado-Puente P, Damodaran A R, Yadav A K, Nelson C T, Hsu S L, Wojdel J C, Íñiguez J, Martin L W, Arenholz E, Junquera J, Ramesh R 2018 *PNAS* **115** 915
- [41] Sun Y, Abid A Y, Tan C, Ren C, Li M, Li N, Chen P, Li Y, Zhang J, Zhong X, Wang J, Liao M, Liu K, Bai X, Zhou Y, Yu D, Gao P 2019 *Sci. Adv.* **5** eaav4355
- [42] Hong Z, Damodaran A R, Xue F, Hsu S L, Britson J, Yadav A K, Nelson C T, Wang J J, Scott J F, Martin L W, Ramesh R, Chen L Q 2017 *Nano Lett.* **17** 2246
- [43] Damodaran A R, Clarkson J D, Hong Z, Liu H, Yadav A K, Nelson C T, Hsu S L, McCarter M R, Park K D, Kravtsov V, Farhan A, Dong Y, Cai Z, Zhou H, Aguado-Puente P, Garcia-Fernandez P, Iniguez J, Junquera J, Scholl A, Raschke M B, Chen L Q, Fong D D, Ramesh R, Martin L W 2017 *Nat. Mater.* **16** 1003
- [44] Hsu S L, McCarter M R, Dai C, Hong Z, Chen L Q, Nelson C T, Martin L W, Ramesh R 2019 *Adv. Mater.* **31** 1901014
- [45] Stoica V A, Laanait N, Dai C, Hong Z, Yuan Y, Zhang Z, Lei S, McCarter M R, Yadav A, Damodaran A R, Das S, Stone G A, Karapetrova J, Walko D A, Zhang X, Martin L W, Ramesh R, Chen L Q, Wen H, Gopalan V, Freeland J W 2019 *Nat. Mater.* **18** 377
- [46] Chen P, Zhong X, Zorn J A, Li M, Sun Y, Abid A Y, Ren C, Li Y, Li X, Ma X, Wang J, Liu K, Xu Z, Tan C, Chen L, Gao P, Bai X 2020 *Nat. Commun.* **11** 1840
- [47] Lai B K, Ponomareva I, Naumov I I, Kornev I, Fu H, Bellaiche L, Salamo G J 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 137602
- [48] Zhang Q, Xie L, Liu G, Prokhorenko S, Nahas Y, Pan X, Bellaiche L, Gruverman A, Valanoor N 2017 *Adv. Mater.* **29** 1702375
- [49] Zhang Q, Prokhorenko S, Nahas Y, Xie L, Bellaiche L, Gruverman A, Valanoor N 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1808573
- [50] Hong Z, Chen L Q 2018 *Acta Mater.* **152** 155
- [51] Pereira Gonçalves M A, Escorihuela-Sayalero C, Garcia-Fernández P, Junquera J, Íñiguez J 2019 *Sci. Adv.* **5** eaau7023
- [52] Das S, Tang Y L, Hong Z, Gonçalves M A P, McCarter M R, Klewe C, Nguyen K X, Gómez-Ortiz F, Shafer P, Arenholz E, Stoica V A, Hsu S L, Wang B, Ophus C, Liu J F, Nelson C T, Saremi S, Prasad B, Mei A B, Schlom D G, Íñiguez J, García-Fernández P, Muller D A, Chen L Q, Junquera J, Martin L W, Ramesh R 2019 *Nature* **568** 368
- [53] Damodaran A R, Pandya S, Agar J C, Cao Y, Vasudevan R K, Xu R, Saremi S, Li Q, Kim J, McCarter M R, Dedon L R, Angsten T, Balke N, Jesse S, Asta M, Kalinin S V, Martin L W 2017 *Adv. Mater.* **29** 1702069
- [54] Nelson C T, Winchester B, Zhang Y, Kim S J, Melville A, Adamo C, Folkman C M, Baek S H, Eom C B, Schlom D G, Chen L Q, Pan X 2011 *Nano Lett.* **11** 828
- [55] Wang W Y, Zhu Y L, Tang Y L, Xu Y B, Liu Y, Li S, Zhang S R, Wang Y J, Ma X L 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 202904
- [56] Geng W, Guo X, Zhu Y, Tang Y, Feng Y, Zou M, Wang Y, Han M, Ma J, Wu B, Hu W, Ma X 2018 *ACS Nano* **12** 11098
- [57] Li Z, Wang Y, Tian G, Li P, Zhao L, Zhang F, Yao J, Fan H, Song X, Chen D, Fan Z, Qin M, Zeng M, Zhang Z, Lu X, Hu S, Lei C, Zhu Q, Li J, Gao X, Liu J M 2017 *Sci. Adv.* **3** e1700919
- [58] Li Z W, Fan Z, Zhou G F 2018 *Nanomaterials* **8** 1031
- [59] Tian G, Chen D, Fan H, Li P, Fan Z, Qin M, Zeng M, Dai J, Gao X, Liu J M 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 37219
- [60] Ma J, Ma J, Zhang Q, Peng R, Wang J, Liu C, Wang M, Li N, Chen M, Cheng X, Gao P, Gu L, Chen L Q, Yu P, Nan C W, Zhang J 2018 *Nat. Nanotechnol* **13** 947
- [61] Kim K E, Jeong S, Chu K, Lee J H, Kim G Y, Xue F, Koo T Y, Chen L Q, Choi S Y, Ramesh R, Yang C H 2018 *Nat. Commun.* **9** 403
- [62] Han M J, Wang Y J, Tang Y L, Zhu Y L, Ma J Y, Geng W R, Zou M J, Feng Y P, Zhang N B, Ma X L 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 2557
- [63] Li L, Cheng X, Jokisaari J R, Gao P, Britson J, Adamo C, Heikes C, Schlom D G, Chen L Q, Pan X 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 137602
- [64] Li L, Zhang Y, Xie L, Jokisaari J R, Beckman C, Yang J C, Chu Y H, Christen H M, Pan X 2017 *Nano Lett.* **17** 3556
- [65] Li L, Jokisaari J R, Zhang Y, Cheng X, Yan X, Heikes C, Lin Q, Gadre C, Schlom D G, Chen L Q, Pan X 2018 *Adv. Mater.* **30** e1802737
- [66] Geng W R, Tian X H, Jiang Y X, Zhu Y L, Tang Y L, Wang Y J, Zou M J, Feng Y P, Wu B, Hu W T, Ma X L 2020 *Acta Mater.* **186** 68
- [67] Yang Y R, Infante I C, Dkhil B, Bellaiche L 2015 *C. R. Physique* **16** 193
- [68] Dong G, Li S, Yao M, Zhou Z, Zhang Y Q, Han X, Luo Z, Yao J, Peng B, Hu Z, Huang H, Jia T, Li J, Ren W, Ye Z G, Ding X, Sun J, Nan C W, Chen L Q, Li J, Liu M 2019 *Science* **366** 475

SPECIAL TOPIC—Centennial ferroelectricity: New materials and applications

Construction of novel ferroelectric topological structures and their structural characteristics at sub-angstrom level*

Wang Yu-Jia¹⁾ Geng Wan-Rong¹⁾²⁾ Tang Yun-Long¹⁾
Zhu Yin-Lian¹⁾ Ma Xiu-Liang^{1)†}

1) (*Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research,
Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China*)

2) (*School of Materials Science and Engineering, University of Science and
Technology of China, Shenyang 110016, China*)

(Received 16 October 2020; revised manuscript received 23 October 2020)

Abstract

In this paper, the recent progress of ferroelectric topologies is briefly reviewed with the emphasis on the important role of state-of-the-art aberration-corrected transmission electron microscopy in revealing the topological features in nanoscale ferroelectric materials. By identifying the ion displacement at a sub-angstrom level, the corresponding polarization distribution can be determined which uncovers the characteristics of topological structures. The formation mechanisms of ferroelectric topological structures and their evolutions under external fields are summarized from the perspective of strain, screening, and external fields for two prototypical ferroelectric materials, PbTiO_3 and BiFeO_3 . For the PbTiO_3 , its topological structures such as flux-closures, vortices, bubbles, skyrmions, and merons can be well demonstrated in a thickness-strain-screening phase diagram, which could be a guideline for better understanding the topological structures and also for the future exploration. For BiFeO_3 , its topological structures reported are classified as two categories: one is the unscreened topological structure such as vortices and the other is the screened topological structure (center-type domains). Finally, we present the prospects for the future development of the ferroelectric topologies.

Keywords: ferroelectric topological structures, aberration-corrected transmission electron microscopy, PbTiO_3 , BiFeO_3

PACS: 68.37.Ma, 77.55.fp, 77.55.Px, 77.80.Dj

DOI: 10.7498/aps.69.20201718

* Project supported by the Key Research Program of Frontier Sciences, Chinese Academy of Sciences (Grant No. QYZDJ-SSW-JSC010), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51671194, 51971223, 51922100), and the Program of Shenyang National Laboratory for Materials Science, China (Grant Nos. L2019R06, L2019R08, L2019F01, L2019F13).

† Corresponding author. E-mail: xlma@imr.ac.cn



铁电纳米结构中奇异极化拓扑畴的研究新进展

杨文达 陈洪英 陈 田国 高兴森

Recent progress in exotic polar topological states in ferroelectric nanostructures

Yang Wen-Da Chen Hong-Ying Chen Yan Tian Guo Gao Xing-Sen

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 217501 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20201063

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201063>

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

铁电材料中的极性拓扑结构

Polar topological structures in ferroelectric materials

物理学报. 2020, 69(12): 127702 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200311>

铁基超导中拓扑量子态研究进展

Research progress of topological quantum states in iron-based superconductor

物理学报. 2018, 67(20): 207101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181455>

电路中的拓扑态

Topological states in electric circuit

物理学报. 2019, 68(22): 220305 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191398>

相场模拟应变调控 $\text{PbZr}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 薄膜微观畴结构和宏观铁电性能

Phase field simulation of misfit strain manipulating domain structure and ferroelectric properties in $\text{PbZr}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$ thin films

物理学报. 2020, 69(12): 127801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200310>

基于结构反转二维光子晶体的拓扑相变及拓扑边界态的构建

Topological phase transition based on structure reversal of two-dimensional photonic crystals and construction of topological edge states

物理学报. 2020, 69(18): 184101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200415>

拓扑超导Majorana束缚态的探索

Exploration of Majorana bound states in topological superconductors

物理学报. 2020, 69(11): 117102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20190959>

百岁铁电: 新材料、新应用专题

铁电纳米结构中奇异极化拓扑畴的研究新进展*

杨文达 陈洪英 陈奕 田国† 高兴森‡

(华南师范大学, 量子调控工程与材料广东省重点实验室, 华南先进光电子研究院先进材料研究所, 广州 510006)

(2020年7月4日收到; 2020年9月7日收到修改稿)

铁电体中极化拓扑畴(如涡旋畴)有望带来一系列新颖物理现象、新性能和新应用前景(如存储器件应用),从而引起了广泛兴趣. 尤其是近年来在铁电纳米结构中发现了一系列有趣的新奇极化拓扑畴态,例如涡旋、中心畴、斯格明子、麦韧(Meron, 也有称半子)等,引发了新一轮探索热潮. 这些发现为进一步探索其中蕴含的丰富多彩的物理现象创造了条件,也为调控和设计高性能材料和器件提供了新的基元和序构,从而形成拓扑电子学的概念. 过去十年,这一领域经历了快速发展,成长为铁电物理领域的前沿热点. 本文将回顾近年来在铁电纳米结构中奇异极化拓扑畴的研究新进展,并简要讨论了该领域所存在的问题和潜在发展方向.

关键词: 拓扑缺陷, 极化拓扑态, 铁电畴, 铁电纳米结构**PACS:** 75.85.+t, 75.60.Jk, 77.80.-e, 77.90.+k**DOI:** 10.7498/aps.69.20201063

1 引言

铁电材料拥有丰富多彩的物理特性,如铁电、压电、热释电、非线性光学、阻变等,并在电子元器件中被广泛应用^[1-10],也因此成为凝聚态物理及材料科学的重要领域. 当铁电材料缩小到纳米尺度,由于其表面及界面的效应,可表现出与块材中显著不同的特征,如产生新奇的极化拓扑畴结构(如涡旋畴等).

拓扑理论在有序系统中的应用可以追溯到1979年Mermin^[11]的一项重要工作. 他把序参量连续变化的有序体系中序参量不连续的区域(如点、线或面)归结为拓扑缺陷. 如畴壁就是一种常见的拓扑缺陷,而一些更复杂的奇异畴结构(例如涡旋、反涡旋态、斯格明子等)可以归为准一维拓扑缺陷. 这些拓扑缺陷和畴组成了不同的拓扑结

构. 不同的拓扑畴不仅很大程度决定了材料的动力学特征和其他物理性能,其本身还可以表现出各种新奇的物理现象和功能特性,为开发新型纳米器件打开了一扇大门. 也因此2016年诺贝尔物理学奖授予了Thouless, Haldane和Kosterlitz三位物理学家,以表彰他们在凝聚物质中的拓扑相变和拓扑相研究的重要贡献.

过去20余年,二维拓扑缺陷(畴壁)被广泛研究,并在其中发现了丰富多彩的新颖物性^[12-17]. 然而,对更为复杂的奇异极化拓扑态的研究仍处于起步阶段. 早在2004年,就已有理论预测了超小铁电体系中的涡旋态^[18],但是由于缺乏有效的探测技术,过去多年在实验上的研究依旧扑朔迷离,难以验证其存在. 近年来,得益于高分辨压电响应力显微镜(piezoresponse force microscopy, PFM)和球差校正的高分辨透射电子显微镜(high-resolution transmission electron microscopy, HRTEM)

* 国家重点研发计划(批准号: 2016YFA0201002, 2016YFA0300101)、国家自然科学基金(批准号: 11674108, 51272078)、广东省科技计划(批准号: 2015B090927006, 2019KQNCX028)、广东省自然科学基金(批准号: 2016A030308019, 2019A1515110707)、华南师范大学青年教师科研培育基金(批准号: 19KJ01)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: guotian@m.scnu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: xingsengao@scnu.edu.cn

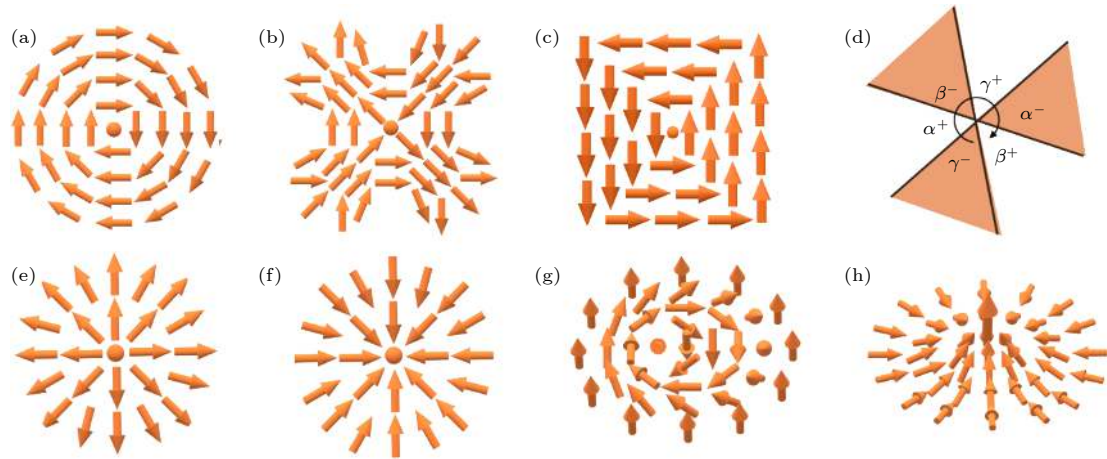


图 1 铁电材料中的极化拓扑结构示意图 (a) 涡旋畴; (b) 反涡旋畴; (c) 通量闭合畴; (d) 六重对称结构的涡旋畴; (e) 中心发散型拓扑畴; (f) 中心汇聚型拓扑畴; (g) 斯格明子; (h) 半子或麦韧 (Meron)

Fig. 1. Polar topological states in ferroelectric materials: (a) Vortex; (b) anti-vortex; (c) flux-closure; (d) six-fold vortex; (e) center-divergent; (f) convergent states; (g) skyrmion; (h) Meron.

的发展,越来越多的铁电拓扑畴结构被揭示出来,包括近几年观察到的与磁性拓扑类似的通量闭合畴^[19]、极化涡旋阵列^[20]、中心型畴^[21–24]、斯格明子^[25]、麦韧^[26]。图 1 总结了目前实验上观测到的几种铁电拓扑态,其中大多数是在尺寸受限的铁电/多铁纳米结构中被观测到的,例如超薄薄膜^[27,28]、多层膜/超晶格^[19,20,25]、纳米岛^[24,28,29]以及单晶纳米片^[30–32]。在某些情况下,铁电拓扑结构也可能以亚稳态的形式出现在块体材料或薄膜中,例如在铁酸铋 (BFO) 薄膜上通过施加电场所诱导产生的铁电涡旋态^[33],在非常规铁电单晶 (如稀土锰酸盐) 中出现的多重对称的涡旋结构^[34–36],以及最近在有机杂化结构中观测到的类似涡旋-反涡旋复杂畴结构^[37]。这些新型拓扑态的出现,为探索极化拓扑结构所蕴含的奇异物理现象及其潜在的新性能和新器件用途创造了有利条件。例如,最近发现含有涡旋畴阵列的 $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ (PTO/STO) 超晶格中呈现出宏观负微分电容特征,为降低场效应晶体管的能耗提供了一种新途径^[38]。此外,在中心型的拓扑畴中,也发现了高导电畴壁,并实现了外场驱动电态的变化,为构筑基于极化拓扑畴的存储器件迈出重要一步^[21]。近年来,这一领域发展迅猛,呈现出一系列激动人心的发现,也因此成为铁电物理学的热点。

本文将回顾这一新兴领域在近年的进展,着重介绍在尺寸受限的低维纳米铁电材料中发现的多种奇异拓扑畴态,并将讨论该领域亟待回答的问题和未来探索的新方向。对于块体中的拓扑畴^[34–36]

以及铁电畴壁^[13–15]前人已有总结^[39,40],这里就不再赘述。

2 尺寸受限体系中的奇异极化拓扑畴

早在 70 年前, Landau 和 Lifshitz^[41]就提出了磁性薄膜或纳米结构中可形成磁通量闭合的涡旋畴。这种拓扑结构所拥有的两种不同手性可用于存储数据“0”和“1”,且其相邻涡旋畴之间串扰很小,因此被认为是一种理想的高密度信息存储载体,从而引起了广泛兴趣。这种磁性涡旋畴主要是由退磁场驱动的,通过退磁化、交换作用、与各向异性的相互竞争导致自旋结构卷曲,从而达到静磁能最小化。由于铁电体和铁磁体在能量竞争关系中存在一定的相似性,使人不免遐想将这一理论自然过渡到铁电体系中。然而,通过比较铁磁和铁电体系中能量竞争关系可以发现:通常在铁磁体系中,退磁化能 (偶极-偶极作用) 占主导因素,从而自旋容易导致磁化弯曲而形成涡旋畴。且涡旋畴尺度较大 (10–1000 nm 量级),因此较易被观测到。而在铁电体中,极化-应变耦合很强,且退极化场容易被屏蔽,因此普遍认为铁电极化不易弯曲,难以形成涡旋畴。然而,由于铁电拓扑畴相关的新物性和新应用方面的巨大潜力,仍旧引起人们孜孜不倦的追求。

2.1 极化通量闭合畴 (flux-closure) 与涡旋畴 (vortex domain)

超薄膜/超晶格体系中通量闭合畴和涡旋畴。

2004年, Naumov等^[42]和Kornev等^[18]通过第一性原理模拟, 预测了在小尺度受限体系中存在极化弯曲, 以及通量闭合的涡旋态. 在几纳米尺度(与本征畴壁宽度相当)的铁电纳米岛或薄膜中, 退极化作用较为显著, 可在界面/表面或者畴壁处发生极化弯曲, 为形成复杂性的奇异拓扑畴创造了有利条件. 更有趣的是, 在铁电纳米点中可能存在小至3.2 nm的双稳态涡旋态, 且相邻近涡旋态之间相互干扰很弱, 有望用于开发存储密度超过60 Tbit/in²的超高密度存储器^[42]. 这一预测为寻找铁电拓扑畴指出了小尺度体系的方向, 也激起了实验和理论上探求的热情. 然而因拓扑畴稳定的尺度太小, 实验的证据依然长时间萍踪难觅.

直到2011年, Jia等^[28]用实验观测证实了铁电极化卷曲的存在, 通过原子尺度分辨率的负球差像差校正HRTEM观察到了Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT)薄膜在畴壁与衬底之间的接合处存在极化卷曲. 同年, Nelson等^[27]也在BFO薄膜的畴壁附近发现了一种类似三角状通量闭合的畴结构. 这说明, 在小尺度范围内, 退极化作用有可能导致极化弯曲, 使得形成通量闭合畴成为可能.

2015年, Tang等^[19]在GdScO₃ (GSO)衬底上沉积的PTO/STO多层膜中取得突破性进展, 发现有规则的方形通量封闭畴阵列(见图2(a)). 通过设计STO/PTO/STO三明治结构, 有效地降低

了空气电荷对退极化的屏蔽, 终于在尺寸受限(15—40 nm厚)的PTO薄膜中获得了类似磁性材料中的方形通量闭合畴. 值得一提的是, 在尺寸较大的体系中, 极化更容易沿着晶体对称性许可的方向, 并通过铁弹型畴壁产生90°弯曲, 从而形成方形通量闭合畴, 而不是能量更高的连续卷曲型涡旋畴. 不久, Yadav等^[20]在DyScO₃ (DSO)衬底上制备了具有更薄PTO层(~4 nm)的(PTO)_n/(STO)_n超晶格, 并最终获得了稳定的涡旋排列畴结构(见图2(b)). 这个结果很好地验证了Naumov等^[42]的预测, 也说明了超小尺寸约束对形成和稳定极化涡旋畴起到至关重要的作用. 此外, Alexe小组^[43]也在Co/PTO/(La,Sr)MnO₃/STO铁电隧道结中只有几个纳米厚的PTO层中观察到超小尺度极化弯曲和通量闭合畴(直径约2 nm). 这表明在尺寸足够小的体系中(例如<10个晶胞), 即使退极化场被电极部分屏蔽, 仍旧可以产生极化卷曲与通量闭合畴.

为了更清楚地了解这些拓扑态的形成和稳定机制, Hong等对DSO衬底上的(PTO)_n/(STO)_n超晶格进行了系统的相场模拟, 并与实验观察相比较^[44]. 结果表明, 在体重中静电能、弹性能、极化梯度能之间存在微妙的竞争关系, 而这种竞争关系对尺度相当敏感, 从而导致在不同铁电层尺度范围产生不同拓扑畴态结构(见图2(c)). 在PTO厚度为

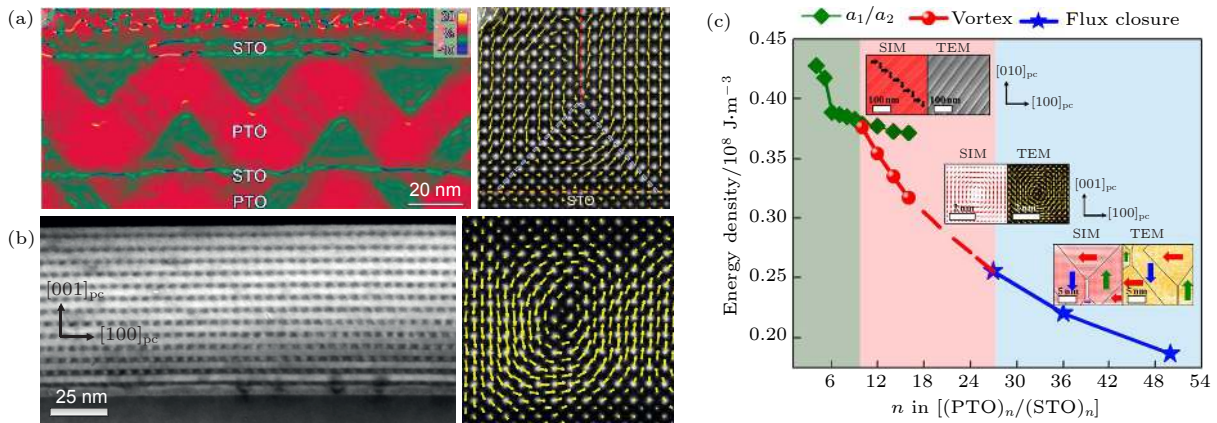


图2 (SrTiO₃)_n/(PbTiO₃)_n多层膜和超晶格中观测到的涡旋畴结构 (a) 左边为多层膜中利用透射电镜数据计算的应力分布图, 右边为基于透射电子显微图像计算出的极化分布局部放大图^[19]; (b) 左边为更薄的超晶格中透射电子显微镜的暗场像, 右边为基于透射电子显微图像计算出的单个涡旋极化分布放大图^[20]; (c) (SrTiO₃)_n/(PbTiO₃)_n超晶格结构中不同拓扑畴态结构与原子层数 *n* 关系的相图^[44]

Fig. 2. Vortex domain states in (SrTiO₃)_n/(PbTiO₃)_n multilayers and superlattices: (a) The left panel presents the geometric phase analysis (GPA) image, the right panel is a local polarization distribution map for a single closure domain^[19]; (b) the left panel is a cross-section dark-field TEM image of (SrTiO₃)_n/(PbTiO₃)_n superlattices, and the right panel is the local magnification of polarization distribution of a single vortex structure^[20]; (c) a calculated phase diagram for (SrTiO₃)_n/(PbTiO₃)_n illustrating the length scales within which different topological states can be stabilized^[44].

3 nm 以下时, 因退极化起主导作用, 极化沿着面内躺倒. 随着厚度增大, 逐渐形成涡旋阵列, 然后转变为方形通量闭合畴, 在厚度很大时变成普通条带畴. 更有趣的是, 基于一个简化 Landau-Ginzburg 理论的准二维解析模型可很好地预测涡旋畴形成的临界尺寸, 其上限厚度大致比铁电体的本征畴壁宽度大一个数量级 (实际上是约 8 倍). 由于普通铁电体中畴壁的宽度约为几个晶胞, 因此涡旋态的上限尺度应为 10 nm 左右. 而预测的下限尺寸与本征畴壁宽度处于相同量级 (约 1.4 倍). 对于 PTO 薄膜, 该临界厚度约为 4.0 nm, 低于这个下限时, 过强的退极化场将破坏涡旋畴结构, 并将其转变为面内畴结构. 这一临界厚度主要是由退极化能和畴壁能之间相互竞争所决定的. 这一结果为尺寸受限体系中涡旋类拓扑结构的产生和稳定提供了一个较为普适的尺度规律. 这也为在铁性体系中寻找新拓扑结构, 以及调控拓扑畴提供了一种指导原则.

纳米岛中的通量闭合畴. 另一方面, 纳米点/岛上的极化拓扑畴结构也受到关注. 早期的研究发现了在这类纳米结构中存在通量闭合畴的证据. 例如, 在多孔氧化铝 (AAO) 模板辅助脉冲激光沉积 (PLD) 方法制备的高密度 PZT 纳米岛阵列中观察到类似涡旋的复杂畴结构^[37]. 而 Gregg 小组^[31,32]用聚焦离子刻蚀法在 BaTiO₃ (BTO) 和 PZT 单晶中切出来的单独纳米片中也发现了超细条带畴构成的通量闭合结构. 田国等^[45]观察到在 BFO 纳米岛中存在涡旋和反涡旋对. 然而, 与超薄薄膜或超晶格中含有的规则排列的旋涡/闭合畴不同, 纳米点中只能观察到零星的通量闭合畴且重复性低, 这说明纳米岛中很难自发形成拓扑畴结构, 与理论预测不相符合. 这种不一致性可能是由于退极化场只被部分屏蔽, 故不足以克服涡旋畴形成所带来的应变能增量. 另一方面, 这些纳米点的尺度通常较大 (60 nm 至微米尺度), 尚未小到涡旋畴形成的尺度. 因此, 在铁电纳米点/岛中制造稳定且可重复的涡旋态仍然是一个挑战.

2.2 中心型拓扑畴

与涡旋畴相呼应的是另一种引人注目的中心型拓扑畴, 其极化矢量水平投影都指向中心或从中心向外发散, 形成中心汇聚或中心发散的畴结构^[21,24]. 相较于涡旋畴难以在纳米岛上稳定形成, 中心型拓扑畴可以稳定形成且重复性较高. 2017 年, Li 等^[24]报道称, 在高密度 BFO 纳米岛

(直径约 60 nm) 阵列中观察到自发形成的中心型拓扑畴, 如图 3(a) 所示. 利用矢量 PFM 成像进行三维畴结构分析并重构的方法, 在纳米岛阵列中发现中心汇聚型、中心发散型和双中心型等多种中心型拓扑畴. 更令人兴奋的是, 通过对纳米岛施加外电场, 这些拓扑畴可以在中心汇聚和中心发散的两态间可逆切换, 且写入的拓扑畴能够长时间保持稳定. 这使得利用中心型拓扑畴的两种不同构型进行数据的存储和擦写成为可能, 因此引起广泛关注.

对于这类独特的中心型拓扑畴来说, 极化汇聚 (发散) 于中心, 通常带来巨大的静电能, 从而难以稳定. 研究人员通过仔细分析实验数据并结合相场模拟, 揭示了静电场可以通过电荷富集得以屏蔽, 从而使得这种拓扑态达到能量稳定态的机制, 并通过模拟重现了实验观察到的不同中心畴构型^[24]. 这类带电的拓扑畴的形成机制与带电畴壁有些相似, 通过材料内部的电子、空穴、离子缺陷的富集驱动形成. 这一论断被 Han 等^[23]在自组装的 BFO 纳米岛中用高分辨扫描透射电子显微镜 (high-resolution scanning transmission electron microscope, HRSTEM) 观察到类似的中心畴所支持, 见图 3(b). 从 HRSTEM 图像看出, 纳米岛表面存在 Bi⁺空位从而导致电荷富集, 由于纳米岛具有坡度, 富集电荷产生的静电场可以驱动形成中心汇聚型拓扑畴. 值得一提的是, 通过 HRSTEM 还观察到 BFO 纳米岛中心存在缺陷区域 (中心暗衬度区), 也为该区域存在显著的电荷富集创造了条件. 2018 年, 潘晓晴小组^[46]在含 Bi⁺缺陷中心的 BFO 薄膜中, 观测到围绕缺陷区域的刺猬状发散型 (hedgehog) 的畴结构, 也为缺陷电荷驱动形成带电极化拓扑中心的机制提供了一个有力佐证. 而另一方面, Kim 等^[22]在嵌入于 CoFe₂O₄ (CFO) 基质的自组装方形 BFO 纳米岛 (厚度约 300 nm) 中也观察到了类似的中心畴结构, 并伴有薄缓冲畴区, 却认为是应变梯度驱动形成的机制.

尽管这类中心畴形成和稳定的机制仍未达成共识, 但是这些观测表明, 除了之前认为应变、退极化、尺度等影响因素外, 电荷、点缺陷和应变梯度也可能对拓扑畴结构带来显著影响. 另外, 由于纳米点/岛结构更便于单独寻址, 以及外场调控单个拓扑畴, 可以作为纳米器件的单元. 在后续研究中也发现了与中心畴紧密相关的十字型高导电畴壁^[21], 验证了这类拓扑畴具备一定功能性, 为利用开发电流读出的拓扑畴存储器件迈出重要一步.

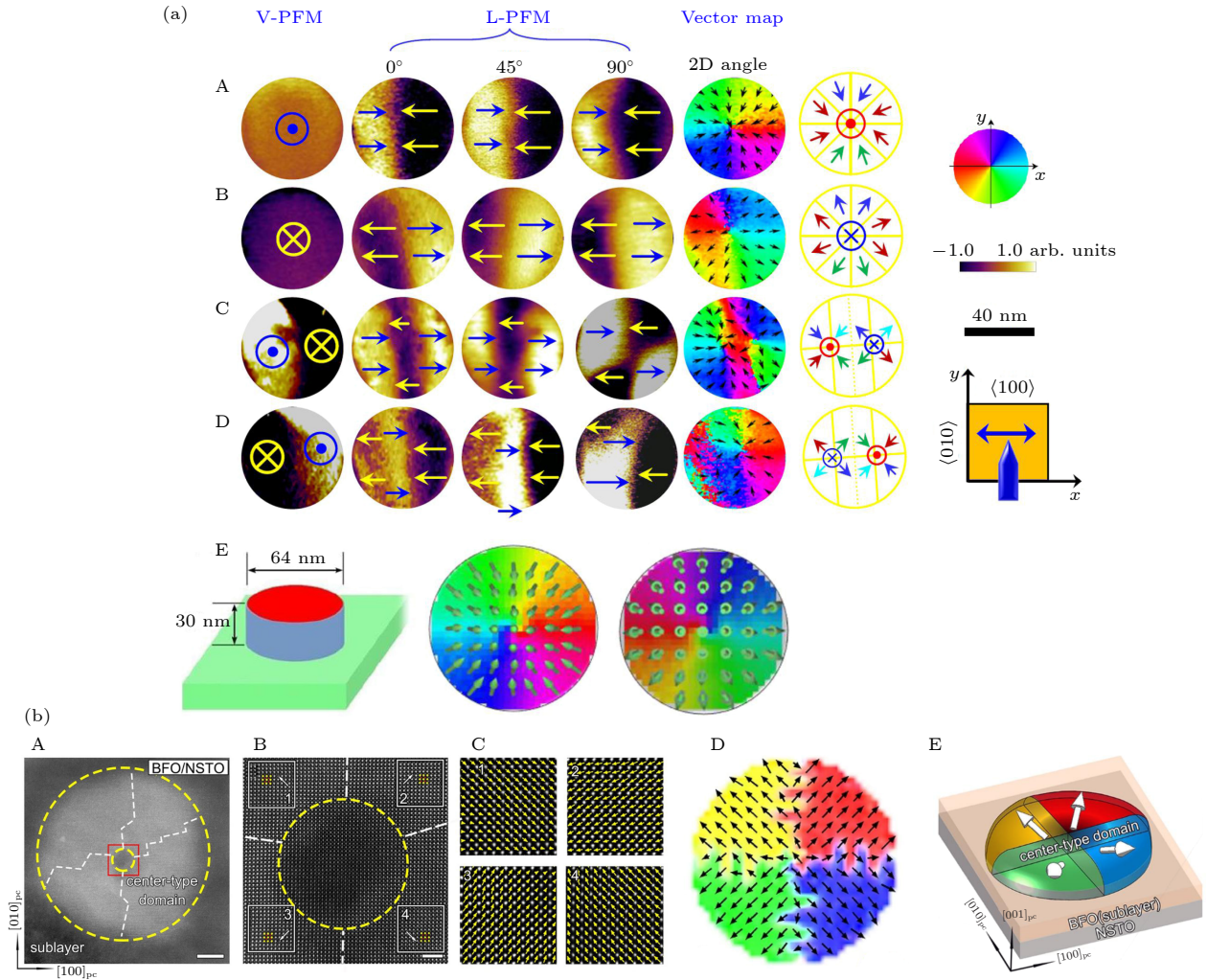


图 3 BiFeO₃ 纳米岛中的中心型拓扑畴结构 (a) 在 SrTiO₃ 衬底上的 BiFeO₃ 纳米岛阵列中四种典型中心型拓扑畴结构的矢量 PFM 图像^[24], 其中 A 图为中心汇聚型拓扑畴, B 图为中心发散型拓扑畴, C 图为双中心畴, D 图为反双中心畴, E 图为相场模拟获得的两种中心畴的极化分布图; (b) 在 Nb-SrTiO₃ 衬底上的 BiFeO₃ 纳米点中的中心型拓扑畴^[23], 其中 A 图为在单个 BiFeO₃ 的面内 TEM 像, B 图为对应区域的原子级分辨率的 HAADF-STEM 图像, C 图为基于 TEM 图像计算出的极化分布局部放大图, 对应于 B 图中白色方框区域, D 图为中心型拓扑畴的极化矢量分布; E 图为 BiFeO₃ 纳米点中的中心型拓扑畴结构分布示意图

Fig. 3. Topological center-domain structures in BiFeO₃ nanoislands: (a) Four types of center-domain states in BiFeO₃ nanodots on SrTiO₃ substrate observed by vector PFM analysis^[24], where panel A illustrates the center-convergent, panel B illustrates the center-divergent, panel C illustrates the double-center domain with convergent, panel D illustrates the divergent center states, and panel E illustrates the cylinder model for phase-field simulation and two type of polar vector contour maps derived from the simulation; (b) topological center-domain states in BiFeO₃ nanodots on Nb-SrTiO₃ substrate^[23], where panel A and B illustrate the plan-view TEM image for a single nanodot and atomically resolved HAADF-STEM images corresponding to the red square area in panel A, panel C is local magnified view of polarization distribution calculated by TEM corresponding to the white square area in panel B, panel D is the polarization vector distributions of the nanoisland, panel E is the schematic of domain configuration in these BFO nanoislands based on the analysis of both PFM and TEM characterization.

2.3 斯格明子 (skyrmion)、麦韧 (Meron) 及其他拓扑态

随着对极化拓扑畴研究的深入, 一些新颖的拓扑态也在近两年逐渐被揭示出来. Das 等^[25] 在以 STO 为衬底的 (PTO)_n/(STO)_n ($n \sim 16$) 超晶格中 (STO 衬底具有较大压缩应变) 发现类似于磁性

斯格明子的泡状极化斯格明子 (见图 4(a)). 尽管铁电超晶格体系中不具备类似磁性斯格明子形成所需要的 Dzyaloshinskii-Moriya (DM) 交换作用, 但仍可观察到极化斯格明子的长程手性序, 其形成机理还未能很好解释. 不过, 这类极化斯格明子的形成可能与自发形成的柱状畴 (环形闭合畴壁) 有关. 因为超晶格中局域电场和应力场很强, 一方面可诱

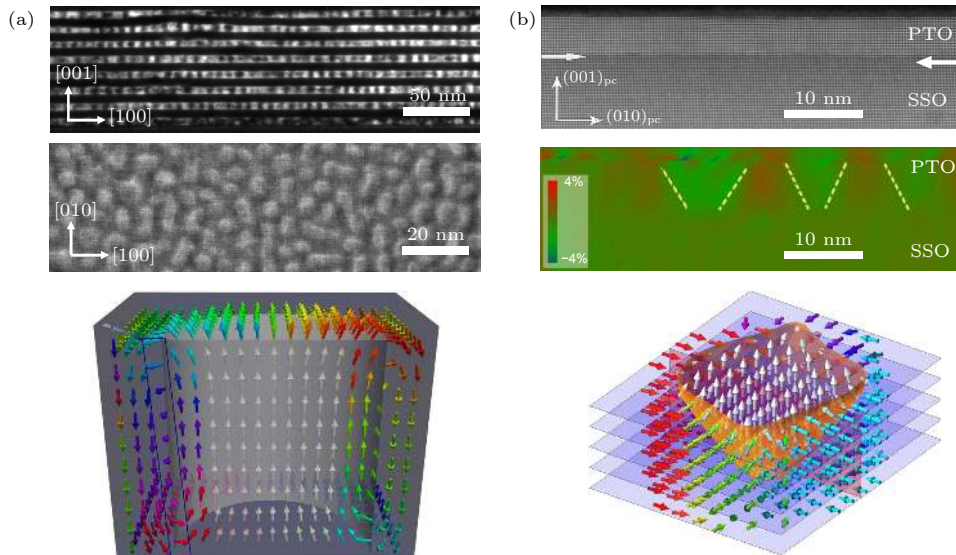


图 4 铁电斯格明子和麦初拓扑态 (a) SrTiO_3 衬底上的 $(\text{SrTiO}_3)_n/(\text{PbTiO}_3)_n$ 超晶格中的极化斯格明子阵列^[25], 其中上图为暗场下的截面 TEM 图像, 中图为暗场下的面内 STEM 图像, 下图为计算得出的极化斯格明子的结构图像; (b) SmScO_3 衬底上的 PbTiO_3 薄膜中的麦初态^[26], 其中上图为截面 HAADF-STEM 图像, 中图为计算出的对应区域应力分布图, 下图为计算得出的极化麦初的结构

Fig. 4. The polar skyrmion bubble and polar meron states: (a) Polar skyrmion bubbles in a $(\text{SrTiO}_3)_n/(\text{PbTiO}_3)_n$ superlattice on SrTiO_3 substrate^[25], where the upper panel is a cross-section dark-field TEM image, the middle panel is a planar-view dark-field STEM image, and the bottom panel is schematic skyrmion bubble configuration from calculations; (b) polar merons in a untrathin PbTiO_3 film on SmScO_3 substrate^[26], where the upper panel is the cross-section HAADF-STEM image, the middle panel is the corresponding geometric phase analysis (GPA) image, and the bottom panel is a meron configuration from calculations.

畴壁弯曲形成面内极化, 同时还使得畴壁周边的极化结构发生旋转, 最终形成了极化斯格明子态. 这种独特的极化斯格明子态的发现, 使人们更为确信在铁电体系中也找到与磁性体系类似的拓扑畴结构.

最近, Wang 等^[26]在 SmScO_3 (SSO) 衬底上生长的超薄 PTO (5 nm) 薄膜中发现了面内汇聚型和面内发散型麦初和反麦初结构 (anti-Meron). 其中麦初是拓扑数为 1/2 的非平面型拓扑畴结构, 其拓扑中心极化指向面外而周边极化指向面内 (见图 4(b)). 通过对高角环形暗场的扫描透射电子显微镜图像 (HAADF-STEM) 中离子位移的定量分析, 发现麦初和反麦初态可按规律排列形成麦初晶格, 而相场模拟则表明麦初形成晶格比随机分布更利于降低体系的总弹性能. 该工作进一步表明了通过外延应力和纳米尺度相结合是形成和调控铁电拓扑畴的一种有效性方法, 并揭示了极化体系在一定条件下可产生类似特殊凝聚体系中的准粒子. 这对开发基于铁电拓扑畴的高密度非易失性信息存储器件具有重要意义.

此外, Zhang 等^[47,48]在 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3/\text{SrTiO}_3/\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 多层薄膜体系中也发现了一种

约 10 nm 尺度的球形泡状畴, 其极化方向与周边薄膜的极化相反. 在这种泡状畴中还观察到一些非公度相导致的对称破缺, 并形成类似 Bloch-Neel 混合型的畴壁.

值得一提的是, 最近东南大学的 Zhang 等^[37]在有机-无机杂化钙钛矿铁电体 $(4, 4\text{-DFPD})_2\text{PbI}_4$ (其中 4, 4-DFPD 为 4, 4-difluoropiperidinium) 二维材料中观测到一种特殊的复合拓扑结构. 这种拓扑畴由交替的头对头和尾对尾的极化排列组成, 可以看作由两套手性相反的通量闭合涡旋畴叠加而成, 类似涡旋-反涡旋结构. 而且, 这类特殊拓扑结构还可形成拓扑网络, 有点类似稀土锰氧化物非常规铁电体中的拓扑畴网络^[36]. 这为寻找新型拓扑畴提供了一种新材料体系.

铁电体系中的这些拓扑态与磁性体系相比, 具有更小的尺寸. 因此, 对铁电拓扑态的探索不仅有助于设计更高密度、更低能耗、更快响应速度的存储器件, 并且有望挖掘出丰富的新颖物性. 这类极化拓扑畴可以看作新型基元-序构, 为调控材料性能提供了一个新途径, 有望获得高性能的材料. 例如, 涡旋畴处增强的负电容效应, 可有助于降低铁电晶体管的功耗^[38]. 但与此同时, 铁电拓扑畴的研

究和实际应用还面临着一些问题和挑战, 包括如何切换、移动、产生和擦除这些拓扑态; 如何探测与表征这些拓扑态的新物性, 以及如何将这些小尺度拓扑态应用于存储器件.

3 极化拓扑态的调控

为实现拓扑态在电子学器件的用途, 还需有效地设计和调控畴结构. 从上述研究中可发现, 铁电体系的退极化程度、尺度、形状结构、应变、缺陷等因素可对拓扑态的形成和稳定产生重要影响, 这为进一步调控和设计各种拓扑结构, 以及探求其中的调控机制, 创造了有利条件.

为了实现一些可编程器件的功能, 如信息存储和处理器件, 还需要通过外场实施动力学调控 (如拓扑态的产生、湮灭与切换等). 如 Kalinin 课题组的 Balke 等^[33,49] 和 Vasudevan 等^[50] 使用压电响应力显微镜扫描探针, 在具有铁弹性条带畴的菱方相 BFO 薄膜中, 通过导电针尖施加电场写入从而形成通量闭合畴、涡旋畴以及中心型拓扑态, 见图 5(a)—(c). 而 Li 等^[51] 也在 BFO 薄膜中, 通过针尖固定在模板上施加点电场, 可有效写入涡旋-反涡旋畴的网络. 其主要机制是在极化翻转过程中, 通过针尖施加电场的面外和面内分量同时起作用, 并与铁弹性畴的应变能相互竞争, 从而诱导形成亚稳态的拓扑态. 此外, McQuaid 等^[31] 在微米尺度的 BTO 单晶片中施加面内电场可诱导出复杂性通量闭合畴. 这表明, 通过外加电场可以诱导产生亚稳态的拓扑态, 并可在电场撤除后保持稳定.

除外, Ramesh 组^[52] 利用针尖电场, 把 PTO/STO 超晶格中涡旋畴阵列写成面内 a_1a_2 畴, 并且可施加反向电压恢复回来. Kim 等^[53] 在 BFO/CoFe₂O₄ 复合薄膜中的自组构形成的方形 BFO 纳米岛中, 通过对纳米岛局部施加电场, 实现不同涡旋态的调控 (改变其拓扑数). 近年来, Li 等^[24] 也在直径约 60 nm 的 BFO 纳米岛阵列中, 实现了单个中心型拓扑的稳定调控, 即在中心-发散与中心-汇聚型两态之间往复切换, 见图 5(d). 并且, 切换后的畴可以稳定保持 6 个月以上. 说明了可以利用这两种拓扑态存储数据“0”和“1”, 并可实现往复擦写的功能. 然而, 对于其他拓扑态 (如涡旋、斯格明子等), 单个稳定调控还很难实现, 因此还需大力探索调控这类拓扑态的方法.

除了利用电场以外, 用光场、应变场和加热等对畴结构进行多场调控也是一个非常有趣的方向. 例如 Stoica 等^[54] 在 PTO/STO 超晶格形成的涡旋畴阵列与面内畴的混合畴结构中, 利用光照导致拓扑相变, 产生了一种有序的拓扑态阵列, 见图 5(e). 而通过加热可以恢复到初始的拓扑构型, 说明了利用光调控拓扑态的可行性. 应力调控拓扑态也有报道, 例如通过应力可实现 PTO/STO 体系中涡旋畴阵列的湮灭, 诱导形成面内畴^[55], 见图 5(f). 通过这种交叉耦合场调控, 为拓扑态调控提供了一种途径, 并为构筑新概念器件打下基础, 如光 (或应力) 写-电读的拓扑电子学器件^[56].

为了实现超高密度的拓扑态存储器件, 还可利用涡旋畴的两种不同手性来存储数据. 然而, 通常均匀的电场是无法打破这种卷绕对称性的, 因此如何操控单个纳米点的极化环矩, 是其中面临的巨大挑战. 目前, 理论上几种调控方法, 如 Proandeev 等^[57] 提出通过在单个 PZT 纳米点外安置点电荷, 从而产生横向非均匀电场. 基于第一性原理的仿真表明, 通过非均匀电场可反转涡旋畴的手性. 而这种非均匀电场在实验上可通过压电响应力显微镜的针尖施加. 此外, Lich 等^[58] 利用基于 Landau-Ginzburg 理论的相模拟, 展示了通过控制纳米点的形状 (人为在矩形纳米点中引入缺口或凸起), 可打破纳米点内静电场的对称性 (如退极化场在缺口处聚集, 而在凸起处发散), 从而使得均匀电场也可确定性地对涡旋畴的手性进行调控.

4 拓扑态所呈现的新奇现象及其潜在应用

由于铁电材料的许多物理性质与其畴结构密切相关, 因此可以通过畴结构的设计来调控材料的性能. 而这些新奇拓扑态的发现为探索其所蕴含的新现象、新性能及新的器件用途提供了理想平台. 目前在二维拓扑缺陷 (畴壁) 中已发现了多种新奇物性, 如巨大电导率提升^[59]、磁电阻^[60]、光伏^[14] 和共振隧穿行为^[61], 有望用于构筑存储、逻辑、传感等畴壁电子学器件. 有兴趣的读者可在文献 [13, 15] 中找到更多关于畴壁性能的信息.

目前, 大量性能探索主要聚焦在铁电畴壁上, 而随着更为复杂的奇异拓扑态的发现, 引发了人们对奇异拓扑缺陷中的新颖物理现象和新性能的探

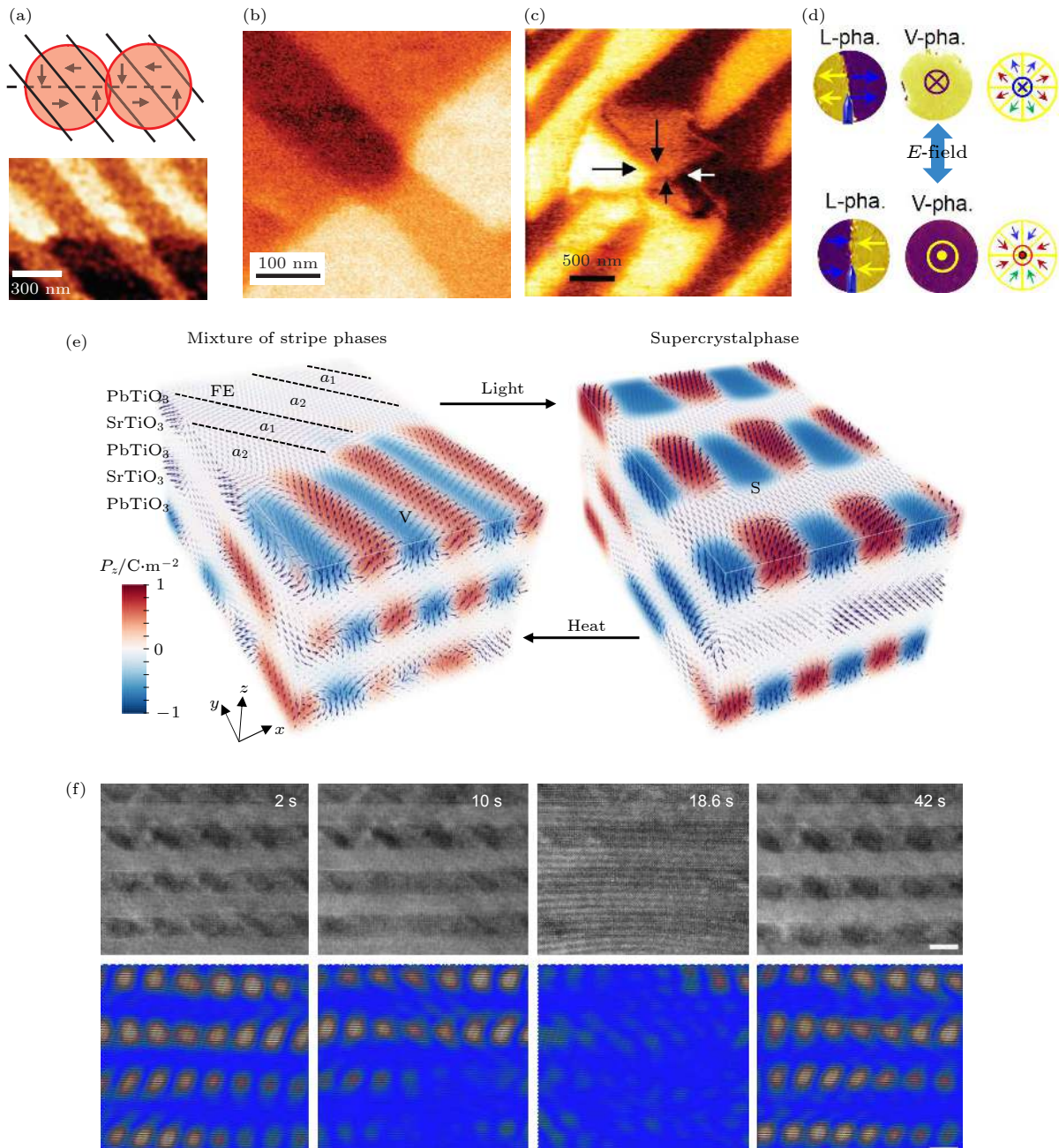


图 5 外场调控极化拓扑畴 (a) 通过导电针尖施加扫描偏压在 BFO 薄膜上写出通量闭合畴结构; 沿直线排列的几个通量闭合涡旋畴结构 (上), 通过极化翻转获得的几个通量闭合涡旋畴结构的的面内 PFM 图像 (下)^[33]; (b) 通过导电针尖施加扫描偏压在 BFO 薄膜上写出的涡旋畴结构的的面内 PFM 图像^[49]; (c) 通过导电针尖施加脉冲电压在 BFO 薄膜上写出的中心型结构的的面内 PFM 图像^[50]; (d) 通过导电针尖施加电压调控 BFO 纳米点中的中心型拓扑畴的可逆翻转^[24]; (e) 在 $(\text{SrTiO}_3)_n/(\text{PbTiO}_3)_n$ 超晶格中利用亚皮秒激光诱导 a_1/a_2 畴和极化涡旋畴混合结构转化为单一的三维拓扑畴超晶相 (3D supercrystal phase), 并且可通过退火实现可逆转换^[54]; (f) 在 $(\text{SrTiO}_3)_n/(\text{PbTiO}_3)_n$ 超晶格中利用机械应力诱导涡旋畴消失和恢复; 在机械应力作用下涡旋态阵列的消失和恢复的演化 TEM 图像 (上), 根据 HRTEM 图像计算得到的快速反傅里叶变换图像 (下)^[55]

Fig. 5. External field control of polar topological domains: (a) Creation of closure in-plane domains in BFO film by using scan bias. Domain configuration for several closure domain states arranged along a line (upper panel), in-plane PFM image after switching several closure domains (bottom panel)^[33]; (b) in-plane PFM image of a vortex domain structure which was created by using scan bias^[49]; (c) in-plane PFM image of a created center-type domain structure^[50]; (d) PFM images showing the electric switching of BiFeO_3 center domains by scanning electric bias^[24]; (e) phase transition from a mixed phase of in-plane a_1/a_2 domains and polar vortex to a single 3D supercrystal phase triggered by sub-picosecond optical pulses in a $(\text{SrTiO}_3)_n/(\text{PbTiO}_3)_n$ superlattice^[54]; (f) Mechanical manipulation of vortices in a $(\text{SrTiO}_3)_n/(\text{PbTiO}_3)_n$ superlattice. A chronological high resolution TEM image series acquired under mechanical loads (upper panel) and the corresponding inverse fast Fourier transform maps (bottom panel)^[55].

索热情. 尤其是对一维拓扑缺陷如涡旋畴中心, 因其与周围薄膜显著不同的极化和应变状态, 导致电子结构和性能产生显著变化^[33]. 一方面可导致材料整体性能的变化, 成为调控材料性能的一种新手段. 另一方面, 具备不同性能的拓扑缺陷, 其本身即可作为纳米功能单元, 用于构筑拓扑电子学器件.

其中一个例子是在富含涡旋畴阵列的 PTO/STO 超晶格中, 其涡旋畴可导致材料的电荷分布发生变化, 产生了有趣的负电容行为^[36]. 这种负微分电容特性可用于提高晶体管的亚阈值摆幅, 降低驱动电压, 有望使现代计算机和其他电子器件更为节能. 这些现象也说明低维拓扑缺陷阵列可作为一种

种新型基元序构, 用于调控材料宏观性能, 为开发高性能材料提供了一个新途径.

另一个例子是, 在自组装方形 BFO 纳米岛^[21]中发现了中心型拓扑畴具有高电导畴壁. 如图 6(a)所示, 而通过导电原子力显微镜 (conducting atomic force microscope, CAFM) 观察到每个纳米岛内部都有明显的十字交叉状高导电的畴壁通道. 其中中心发散型含有的尾-尾电荷畴壁比中心汇聚型头-头电荷畴壁显示出更高电导性. 在该工作中, BFO 主要为 p 型. 而发散型的中心畴中尾-尾畴壁倾向聚集 BFO 中的空穴, 从而畴壁电导显著增强. 相反, 头-头畴壁倾向于聚集点缺陷 (例如 Bi 空位), 因此

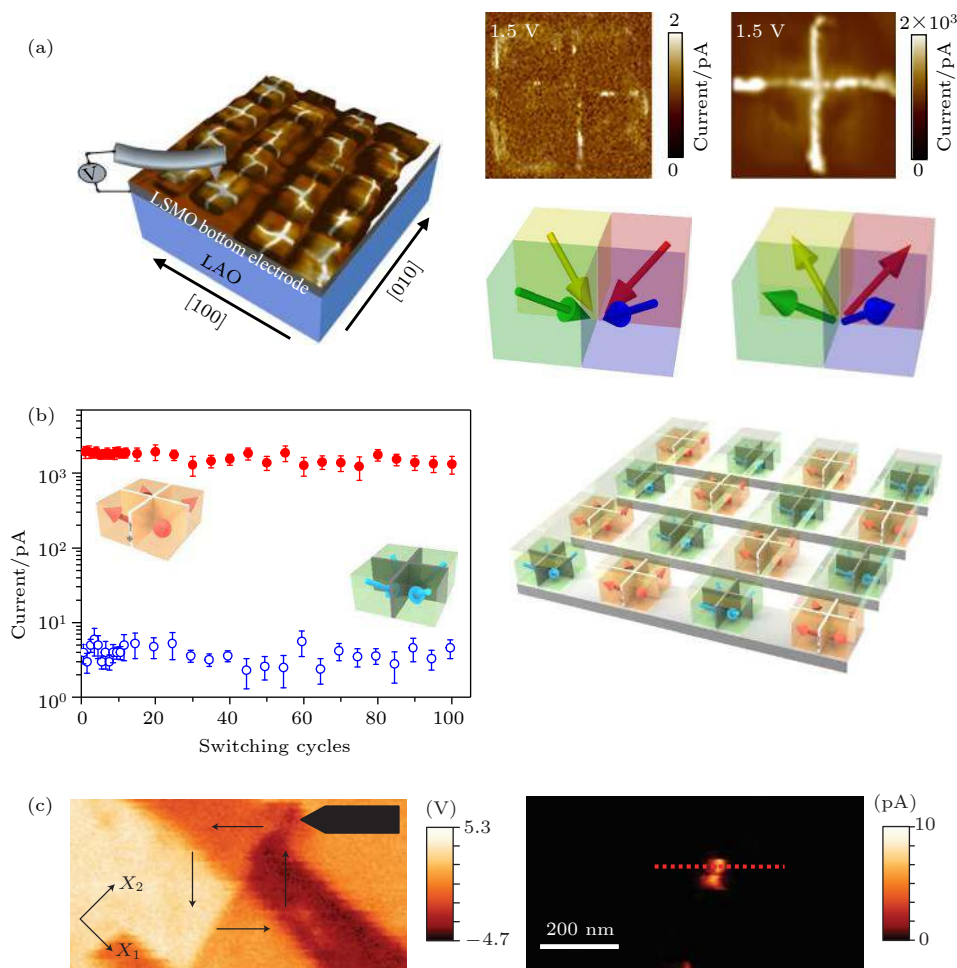


图 6 拓扑畴的畴壁电流与涡心导电增强 (a) LaAlO_3 衬底上 BFO 纳米岛中心拓扑畴壁导电模式示意图 (左), 中心收敛型 (右前) 和中心发散型 (右后) 畴壁的 CAFM 成像图^[21]; (b) 外电场下畴壁电流切换耐久性测试 (左), 具有畴壁电流读取的拓扑畴存储器交叉结构器件原型示意图 (右)^[21]; (c) 涡旋畴的 PFM 成像图 (左) 及对应的 CAFM 成像图 (右), 显示出明显的涡心导电增强效应^[33]

Fig. 6. Enhanced electric conductivity at domain walls and vortex cores: (a) CAFM images of quadrant center domains in an array of square-shape BiFeO_3 nanoislands on LaAlO_3 substrate (left panel), different conductive domain wall states for respective convergent (right front panel) and divergent domains (right rear panel)^[21]; (b) endurance performance of resistive switching in domain wall conduction (left panel), and a crossbar device architecture of conceptual memory prototype based on domain wall current (right panel)^[21]; (c) the PFM image of vortex domains (left panel) and corresponding CAFM image of vortex core (right panel), shows enhanced electric conductivity^[33].

电导较低. 有意思的是, 中心发散和中心收敛两种拓扑态可以往复切换, 导致其所对应的高低两种畴壁导电态也随之切换, 因此可通过畴壁导电态的高低, 读出两种拓扑态. 利用这个发现, 可构筑基于中心型拓扑畴的原型存储器件, 利用对畴壁电导高低的分辨, 实现非破坏性地读出“0”和“1”两种态. 这种器件具有 10^3 以上的开/关电阻比, 并在经历 100 次开关循环后还能保持稳定, 显示出良好的存储性能.

这些结果也为通过操控拓扑态来调控其导电性提供了一种思路. 如在 BFO 纳米岛中写出不同拓扑态, 可产生不同图案的畴壁导电态^[62]. 这表明单个拓扑畴具备一定功能性, 可作为某种可编程纳米器件的单元. 需要指出的是, 在这些中心型拓扑畴中观察到的导电态主要还是由导电畴壁产生, 在均匀性、重复性以及器件可微缩性方面还有待提高.

随着奇异拓扑畴的发现, 引起了探索这类拓扑态带来的新颖物性的兴趣. 尤其是一维拓扑缺陷(如涡旋畴、斯格明子等), 可看作准一维功能单元, 有望克服畴壁器件的弱点, 从而构筑更稳定和更高集成度的器件. 早在 2012 年, Balke 等^[33]就报道了涡旋畴涡心的导电增强现象, 如图 6(c) 所示. 主要归因于涡心受外场诱导形成扭曲的亚稳态, 具有带电畴壁片段, 从而导致导电性增强. 这种涡心导电性可认为是超细准一维导电通道, 并可受外场操控, 为开发高密度集成器件提供了一种可能. 然而, 在这种涡心中观察到的导电电流相当小, 大约在 pA 量级, 且这种亚稳态的导电增强特征的重复性和稳定性较低, 不太适用于制造纳米级电子器件. 因此, 该工作多年来一直没有后续跟进研究. 值得一提的是, 本课题组最近在 BFO 纳米岛的涡旋畴和中心型拓扑畴中心都发现了显著增强的导电性, 在 2 V 电压下读到高达 3 nA 的电流^[63]. 更有意思的是, 这种超细准一维导电拓扑缺陷可以被电场可控擦写, 展示出在存储器件应用的优秀潜质.

诚然, 目前对一维拓扑缺陷所呈现出的新颖现象和新功能的研究还处于起步阶段, 可预见在这一肥沃领域进行探索必将带来更多的新发现和新应用机会. 例如新奇拓扑态在磁性、磁电阻、磁电耦合、光电、忆阻和光伏效应等方面的新性能, 可类比于畴壁中的丰富功能. 这些潜在的新功能可用于开发未来可调谐的高性能拓扑电子学器件, 如拓扑存储器、磁场/应变传感器、节能晶体管、致动器、

光电子器件等.

5 总结和展望

铁电纳米结构中存在多种奇异极化拓扑畴, 其中蕴含着丰富的新物理现象和新功能, 有望用于发展未来拓扑电子学器件. 该领域正在快速发展, 但还处于初始阶段, 有着光辉的前景, 也存在大量未知问题. 下面做个简短的展望.

近年来, 诸多新颖铁电拓扑畴的发现, 激励人们继续寻找更多新型拓扑畴以及承载拓扑畴的新材料体系(如最近有机无机体系中发现的自发形成的涡旋-反涡旋结构也值得关注^[37]). 更重要的是, 拓扑畴蕴含着丰富多彩的新物理和新功能也有待进一步探索, 如磁电耦合、磁电阻、光伏、光电导、电卡效应、非线性光学性能等. 可以预见这是一个有待开发的富矿, 但目前这方面研究还甚少. 而通过多场交叉调控手段, 如利用电、光、磁、热等效应去调控拓扑畴, 有助于探测其交叉耦合性能. 此外, 为了实现拓扑畴器件的用途, 需研究拓扑畴的调控手段, 并理解其调控机制. 实现对拓扑态结构的精准调控, 如拓扑畴形成、产生、湮灭以及从一种态到另一种态切换. 通过对基于拓扑畴的基元序构进行设计, 获得性能优异的材料, 为开发高性能器件打下基础.

虽然目前只有少数的例子可展示这些拓扑态的潜在应用, 但现已揭示的有趣物性足以让我们描绘一些可能的器件用途. 如利用超小拓扑畴作为存储单元, 有望构筑超高密度存储器或逻辑器件, 并可实现低能耗、长寿命、高速读写的功能. 为此, 需要对拓扑畴进行精确操控, 实现其优秀的存储性能. 铁电斯格明子也有可能用于设计新型赛道存储器, 这需要实现外场驱动斯格明子的注入和移动. 而能否准确且有效地读出不同拓扑态也是一个重要课题(如通过电导、光学特性进行读出). 除外, 奇异拓扑态在其他方面的用途也很值得期待, 如基于负电容的低耗能晶体管、应变/磁/光传感器、磁电耦合器件以及基于拓扑畴共振的微波器件等. 总之, 这是一个快速发展的领域, 尚有诸多新结构、新功能、新器件用途、新问题亟待进一步探索. 还需要不同方向的研究人员共同努力, 为这一新兴的拓扑电子学领域添砖加瓦.

参考文献

- [1] Rabe K M, Ahn C H, Triscone J M 2007 *Physics of Ferroelectrics, a Modern Perspective* (Berlin: Springer) pp1–390
- [2] Scott J F 2000 *Ferroelectric Memories* (Berlin: Springer) pp1–223
- [3] Scott J F 1989 *Science* **246** 1400
- [4] Scott J F 2007 *Science* **315** 954
- [5] Dawber M, Rabe K M, Scott J F 2005 *Rev. Mod. Phys.* **77** 1083
- [6] Gruverman A, Kholkin A 2006 *Rep. Prog. Phys.* **69** 2443
- [7] Han H, Kim Y, Alexe M, Hesse D, Lee W 2011 *Adv. Mater.* **23** 4599
- [8] Varghese J, Whatmore R W, Holmes J D 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 2618
- [9] Bibes M 2012 *Nat. Mater.* **11** 354
- [10] Gregg J M 2009 *Phys. Status Solidi A* **206** 577
- [11] Mermin N D 1979 *Rev. Mod. Phys.* **51** 591
- [12] Seidel J, Martin L W, He Q, et al. 2009 *Nat. Mater.* **8** 229
- [13] Catalan G, Seidel J, Ramesh R, Scott J F 2012 *Rev. Mod. Phys.* **84** 119
- [14] Seidel J, Fu D, Yang S Y, Alarcon-Llado E, Wu J, Ramesh R, Ager J W 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 126805
- [15] Bednyakov P S, Sturman B I, Sluka T, Tagantsev A K, Yudin P V 2018 *NPJ Comput. Mater.* **4** 65
- [16] Jiang A Q, Zhang Y 2019 *NPG ASIA Mater.* **11** 2
- [17] Huyan H X, Li L Z, Addiego C, Gao W P, Pan X Q 2019 *Natl. Sci. Rev.* **6** 669
- [18] Kornev I, Fu H, Bellaiche L 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 196104
- [19] Tang Y L, Zhu Y L, Ma X L, Borisevich A Y, Morozovska A N, Eliseev E A, Wang W Y, Xu Y B, Zhang Z D, Pennycook S J 2015 *Science* **348** 547
- [20] Yadav A K, Nelson C T, Hsu S L, et al. 2016 *Nature* **530** 198
- [21] Ma J, Ma J, Zhang Q, Peng R, Wang J, Liu C, Wang M, Li N, Chen M, Cheng X, Gao P, Gu L, Chen L Q, Yu P, Zhang J, Nan C W 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 947
- [22] Kim K E, Jeong S, Chu K, Lee J H, Kim G Y, Xue F, Koo T Y, Chen L Q, Choi S Y, Ramesh R, Yang C H 2018 *Nat. Commun.* **9** 403
- [23] Han M J, Wang Y J, Tang Y L, Zhu Y L, Ma J Y, Geng W R, Zou M J, Feng Y P, Zhang N B, Ma X L 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 2557
- [24] Li Z, Wang Y, Tian G, Li P, Zhao L, Zhang F, Yao J, Fan H, Song X, Chen D, Fan Z, Qin M, Zeng M, Zhang Z, Lu X, Hu S, Lei C, Zhu Q, Li J, Gao X, Liu J M 2017 *Sci. Adv.* **3** e1700919
- [25] Das S, Tang Y L, Hong Z, et al. 2019 *Nature* **568** 368
- [26] Wang Y J, Feng Y P, Zhu Y L, Tang Y L, Yang L X, Zou M J, Geng W R, Han M J, Guo X W, Wu B, Ma X L 2020 *Nat. Mater.* **19** 881
- [27] Nelson C T, Winchester B, Zhang Y, Kim S J, Melville A, Adamo C, Folkman C M, Baek S H, Eom C B, Schlom D G, Chen L Q, Pan X 2011 *Nano Lett.* **11** 828
- [28] Jia C L, Urban K W, Alexe M, Hesse D, Vrejoiu I 2011 *Science* **331** 1420
- [29] Rodriguez B J, Gao X S, Liu L F, Lee W, Naumov, II, Bratkovsky A M, Hesse D, Alexe M 2009 *Nano Lett.* **9** 1127
- [30] Schilling A, Byrne D, Catalan G, Webber K G, Genenko Y A, Wu G S, Scott J F, Gregg J M 2009 *Nano Lett.* **9** 3359
- [31] McQuaid R G, McGilly L J, Sharma P, Gruverman A, Gregg J M 2011 *Nat. Commun.* **2** 404
- [32] McGilly L J, Gregg J M 2011 *Nano Lett.* **11** 4490
- [33] Balke N, Winchester B, Ren W, et al. 2011 *Nat. Phys.* **8** 81
- [34] Lin S Z, Wang X, Kamiya Y, Chern G W, Fan F, Fan D, Casas B, Liu Y, Kiryukhin V, Zurek W H, Batista C D, Cheong S W 2014 *Nat. Phys.* **10** 970
- [35] Pang H, Zhang F, Zeng M, Gao X, Qin M, Lu X, Gao J, Dai J, Li Q 2016 *NPJ Quantum Mater.* **1** 16015
- [36] Du K, Gao B, Wang Y, Xu X, Kim J, Hu R, Huang F T, Cheong S W 2018 *NPJ Quantum Mater.* **3** 33
- [37] Zhang H Y, Song X J, Chen X G, Zhang Z X, You Y M, Tang Y Y, Xiong R G 2020 *J. Am. Chem. Soc.* **142** 4925
- [38] Yadav A K, Nguyen K X, Hong Z, et al. 2019 *Nature* **565** 468
- [39] Tian G, Yang W D, Chen D Y, Fan Z, Hou Z P, Marin A, Gao X S 2019 *Natl. Sci. Rev.* **6** 626
- [40] Seidel J, Vasudevan R K, Valanoor N 2016 *Adv. Electron. Mater.* **2** 1500292
- [41] Landau L, Lifshitz E 1935 *Phys. Z. Sowjetunion* **8** 179
- [42] Naumov I I, Bellaiche L, Fu H 2004 *Nature* **432** 737
- [43] Peters J J P, Apachitei G, Beanland R, Alexe M, Sanchez A M 2016 *Nat. Commun.* **7** 13484
- [44] Hong Z, Damodaran A R, Xue F, Hsu S L, Britson J, Yadav A K, Nelson C T, Wang J J, Scott J F, Martin L W, Ramesh R, Chen L Q 2017 *Nano Lett.* **17** 2246
- [45] Tian G, Chen D, Fan H, Li P, Fan Z, Qin M, Zeng M, Dai J, Gao X, Liu J M 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 37219
- [46] Li L, Cheng X, Jokisaari J R, Gao P, Britson J, Adamo C, Heikes C, Schlom D G, Chen L Q, Pan X 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 137602
- [47] Zhang Q, Xie L, Liu G, Prokhorenko S, Nahas Y, Pan X, Bellaiche L, Gruverman A, Valanoor N 2017 *Adv. Mater.* **29** 1702375
- [48] Zhang Q, Prokhorenko S, Nahas Y, Xie L, Bellaiche L, Gruverman A, Valanoor N 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1808573
- [49] Balke N, Choudhury S, Jesse S, Huijben M, Chu Y H, Baddorf A P, Chen L Q, Ramesh R, Kalinin S V 2009 *Nat. Nanotechnol.* **4** 868
- [50] Vasudevan R K, Chen Y C, Tai H H, Balke N, Wu P, Bhattacharya S, Chen L Q, Chu Y H, Lin I N, Kalinin S V, Nagarajan V 2011 *ACS Nano* **5** 879
- [51] Li Y, Jin Y M, Lu X M, Yang J C, Chu Y H, Huang F Z, Zhu J S, Cheong S W 2017 *NPJ Quantum Mater.* **2** 43
- [52] Damodaran A R, Clarkson J D, Hong Z, Liu H, Yadav A K, Nelson C T, Hsu S L, McCarter M R, Park K D, Kravtsov V, Farhan A, Dong Y, Cai Z, Zhou H, Aguado-Puente P, García-Fernández P, Íñiguez J, Junquera J, Scholl A, Raschke M B, Chen L Q, Fong D D, Ramesh R and Martin L W 2017 *Nat. Mater.* **16** 1003
- [53] Kim K E, Kim Y J, Zhang Y, Xue F, Kim G Y, Song K, Choi S Y, Liu J M, Chen L Q, Yang C H 2018 *Phys. Rev. Mater.* **2** 084412
- [54] Stoica V A, Laanait N, Dai C, Hong Z, Yuan Y, Zhang Z, Lei S, McCarter M R, Yadav A, Damodaran A R, Das S, Stone G A, Karapetrova J, Walko D A, Zhang X, Martin L W, Ramesh R, Chen L Q, Wen H, Gopalan V, Freeland J W 2019 *Nat. Mater.* **18** 377
- [55] Chen P, Zhong X, Zorn J A, Li M, Sun Y, Abid A Y, Ren C, Li Y, Li X, Ma X, Wang J, Liu K, Xu Z, Tan C, Chen L, Gao P, Bai X 2020 *Nat. Commun.* **11** 1840
- [56] Zheng Y, Chen W J 2017 *Rep. Prog. Phys.* **80** 086501
- [57] Prosandeev S, Ponomareva I, Kornev I, Naumov I, Bellaiche L 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 237601
- [58] Lich L V, Shimada T, Wang J, Dinh V H, Bui T Q, Kitamura T 2017 *Phys. Rev. B* **96** 134119
- [59] Crassous A, Sluka T, Tagantsev A K, Setter N 2015 *Nat.*

- Nanotechnol.* **20** 614
- [60] He Q, Yeh C H, Yang J C, Singh-Bhalla G, Liang C W, Chiu P W, Catalan G, Martin L W, Chu Y H, Scott J F, Ramesh R 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 067203
- [61] Sanchez-Santolino G, Tornos J, Hernandez-Martin D, Beltran J I, Munuera C, Cabero M, Perez-Munoz A, Ricote J, Mompean F, Garcia-Hernandez M, Sefrioui Z, Leon C, Pennycook S J, Munoz M C, Varela M, Santamaria J 2017 *Nat. Nanotechnol.* **12** 655
- [62] Tian G, Yang W D, Song X, Zheng D F, Zhang L Y, Chen C, Li P L, Fan H, Yao J X, Chen D Y, Fan Z, Hou Z P, Zhang Z, Wu S J, Zeng M, Gao X S, Liu J M 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1807276
- [63] Yang W D, Tian G, Zhang Y, Xue F, Zheng D F, Zhang L Y, Wang Y D, Chen C, Fan Z, Hou Z P, Chen D Y, Gao J W, Zeng M, Qin M H, Chen L Q, Gao X S, Liu J M 2020 <https://arxiv.org/abs/2006.02011>

SPECIAL TOPIC—Centennial ferroelectricity: New materials and applications

Recent progress in exotic polar topological states in ferroelectric nanostructures^{*}

Yang Wen-Da Chen Hong-Ying Chen Yan Tian Guo[†] Gao Xing-Sen[‡]

(*Institute for Advanced Materials, South China Academy of Optoelectronics, Guangdong Provincial Key Laboratory of Quantum Engineering and Quantum Materials, South China Normal University, Guangzhou 510006, China*)

(Received 4 July 2020; revised manuscript received 7 September 2020)

Abstract

Exotic ferroelectric topological states (such as vortex state) have received intensive attention in the past decade, creating a new area for exploring the emerging physical phenomena and functionalities, as well as new applications (such as memory). In recent years, a series of discoveries in novel topological states, such as vortex, central domain, skyrmion and meron states, has inspired an upsurge of research interests. Moreover, the effort to manipulate such a topological domain structure hints the possibilities for the local, deterministic control of order parameters so that the static interface conductivity can be successfully controlled at topologically protected domain walls. These encouraging discoveries create a new avenue to the fertile emerging physic phenomena, and offer new possibilities for developing potential high-performance materials and new nano-electronic devices based on these exotic states. In the past decade, this field has developed rapidly and become a hot research topic in ferroelectrics. In this paper, we review the recent progress in the field of exotic topological state in nanoferroelectrics, and discuss some existing problems and potential directions.

Keywords: topological defects, polarized topological states, ferroelectric domains, nanoferroelectrics

PACS: 75.85.+t, 75.60.Jk, 77.80.-e, 77.90.+k

DOI: 10.7498/aps.69.20201063

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant Nos. 2016YFA0201002, 2016YFA0300101), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11674108, 51272078), the Science and Technology Planning Project of Guangdong Province, China (Grant Nos. 2015B090927006, 2019KQNCX028), the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant Nos. 2016A030308019, 2019A1515110707), and the Natural Science Foundation of South China Normal University, China (Grant No. 19KJ01).

[†] Corresponding author. E-mail: guotian@m.scnu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: xingsengao@scnu.edu.cn

电荷媒介的磁电耦合：从铁电场效应到电荷序铁电体

安明 董帅

Charge-mediated magnetoelectricity: from ferroelectric field effect to charge-ordering ferroelectrics

An Ming Dong Shuai

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 217502 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20201193

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201193>

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

多阶有序钙钛矿多铁性材料的高压制备与物性

High pressure synthesis and physical properties of multiferroic materials with multiply-ordered perovskite structure

物理学报. 2018, 67(15): 157505 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180878>

异常双钙钛矿 A₂BB'O₆氧化物的多铁性

Multiferroic properties of exotic double perovskite A₂BB' O₆

物理学报. 2018, 67(15): 157510 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180817>

Ruddlesden-Popper结构杂化非本征铁电体及其多铁性

Hybrid improper ferroelectricity and multiferroic in Ruddlesden-Popper structures

物理学报. 2018, 67(15): 157503 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180317>

多铁性钙钛矿薄膜的氧空位调控研究进展

Oxygen vacancies induced tuning effect on physical properties of multiferroic perovskite oxide thin films

物理学报. 2018, 67(15): 156101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181028>

激发态电荷转移有机体的多铁性研究

Excited charge-transfer organics with multiferroicity

物理学报. 2018, 67(15): 157509 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180759>

复合多铁链的磁电耦合行为与外场调控

Magnetoelectric coupling and external field modulation of a composite multiferroic chain

物理学报. 2018, 67(24): 247501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181561>

百岁铁电: 新材料、新应用专题

电荷媒介的磁电耦合: 从铁电场效应到电荷序铁电体*

安明 董帅†

(东南大学物理学院, 南京 211189)

(2020年7月24日收到; 2020年8月11日收到修改稿)

磁电耦合效应是百年铁电领域中新兴的科学话题和前沿难点. 包含两种及以上铁性序的多铁性材料则是追求本征强磁电耦合的理想体系, 其展现了丰富的物理性质, 蕴含着很高的应用潜力. 作为关联电子大家的一个分支, 多铁性材料体系也涉及电荷、自旋、轨道, 以及晶格多重自由度. 但过往的磁电耦合研究对自旋与晶格自由度关注最多, 却往往忽略了其中的电荷自由度. 实际上, 电荷自由度可以在磁电耦合中扮演重要的媒介作用. 本文将介绍异质结中的铁电场效应和单相多铁性材料中的电荷序所涉及的磁电耦合物理机制, 以及回顾作者近年来在此方向上的若干尝试, 希望能为本领域的研究者提供一些参考.

关键词: 多铁性, 磁电耦合, 场效应, 电荷序**PACS:** 75.85.+t, 77.84.-s**DOI:** 10.7498/aps.69.20201193

1 引言

铁磁体和铁电体作为重要的铁性功能材料, 在信息存储、传感器、换能器等功能器件领域应用广泛, 有着重要的地位, 并催生出“自旋电子学”、“铁电物理学”等新兴学科. 高集成度电子元件的飞速发展, 对器件小型化、多功能化、低功耗化的需求日益迫切, 人们希望能够研发出具有两种或多种功能性质的新材料, 并由此设计出一系列集多种功能特性于一身且能够交叉调控的新型器件.

多铁性材料同时具有两种或以上铁性有序 (通常是磁性和铁电性), 并有望通过晶格、电荷、自旋及轨道自由度实现相互耦合, 因而获得了研究者的重点关注, 极有可能在未来多功能器件应用中扮演重要角色. 例如, 目前磁存储技术中仍需要借助线圈电流产生磁场实现磁写入, 导致高能耗并占用较大体积. 如果能通过电场操控磁矩翻转实现电写

磁读, 则可以进一步提高存储密度, 提升读写速度, 并有效降低能耗.

但要实现这样的目标并不容易. 在长达半个多世纪的追求探索中, 研究者逐渐发现磁性和铁电性缺乏内禀联系, 甚至在量子层面上是互斥的^[1]. 即使在少数多铁性体系中勉强实现了磁性与铁电性的共存, 也并不意味着一定能够获得较强的磁电耦合效应. 因此, 在经历了初期 Cr_2O_3 开启的磁电效应研究热潮之后, 该领域的研究热情逐渐褪去. 经过不懈努力, 磁电材料及其物理性能的研究才在本世纪初迎来了希望的曙光. 2003年单相多铁性材料 BiFeO_3 ^[2] 和 TbMnO_3 ^[3] 的成功制备和其中展现出的突出性能极大地激发了多铁性材料和磁电物理领域的研究热情, 吹响了磁电耦合研究复兴的号角.

以 BiFeO_3 , TbMnO_3 为代表的单相多铁性材料具有本征铁性, 但其中磁电性能或者磁电耦合不甚理想, 很难实现室温强磁电耦合功能. 而由铁电

* 国家自然科学基金 (批准号:11834002, 11674055) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: sdong@seu.edu.cn

和铁磁材料组成的多相复合材料则可以获得较好的磁性、铁电性, 并通过界面处的应力应变、磁交换、电极化等因素可实现磁电耦合功能, 这为磁电耦合研究提供了更加灵活多样的选择. 在过往十余年间, 全世界科研工作者取得了很大的进展, 在此不多赘述. 有兴趣的读者可参阅代表性综述^[4-10]及其中引用的文献.

过往对单相多铁性材料和磁电异质结的研究, 已经揭示了诸多不同机制的磁电耦合物理. 其中大多数情况, 要么是基于自旋序的磁致铁电体系, 要么是基于晶格畸变/应力的各种体系, 在其中自旋轨道耦合作用经常扮演着重要角色. 而电子最基本的电荷自由度却往往被忽略. 一个可能的原因是铁电体的绝缘性要求: 在绝缘体中电荷基本都是“束缚”的, 因此无从发挥. 但实际上, 在磁电耦合相关的铁电材料中, 电荷自由度也可以发挥关键性的作用, 提供有价值的功能调控特性. 尤其是在磁电异质结界面处, 借助电荷自由度进行磁电耦合调控可能是最强有力的途径. 本文将结合作者近年的相关工作, 介绍电荷媒介的磁电耦合物理.

2 铁电场效应

场效应在半导体器件中已经得到了广泛应用, 是其中最关键的物理效应之一. 简单地说, 就是通过施加栅极电压, 电场吸引电子或者空穴聚集在栅极附近, 从而改变半导体通道的载流子和导电性. 如果把栅极换成铁电体, 把半导体通道换成磁性材料, 则可以实现类似的铁电场效应调控的磁电耦合. 相比于栅极电压的场效应, 铁电场效应还具有非挥发性的优点.

某些磁性材料的局域磁矩、自旋极化状态, 甚至基态磁相, 都与载流子浓度密切相关. 而外电场抑或铁电极化场都可以改变局部电荷密度分布, 进而调控材料中的磁性. 因此, 通过构筑铁电体-磁体异质结, 借助电荷这一媒介, 可以实现铁电极化场效应调控的磁电耦合. 图 1 是磁电异质结中铁电场效应示意图^[11]. 当铁电极化背离异质结界面时, 界面处积聚空穴; 而当铁电极化指向界面时, 则会在界面处积聚电子.

实际上早在 2006 年, Duan 等^[12]就理论预言了 Fe/BaTiO₃ 磁电异质结界面处由铁电场效应导致的磁电耦合. BaTiO₃ 的铁电极化引起界面处电

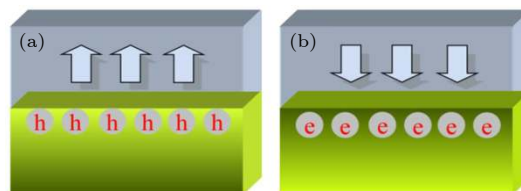


图 1 铁电场效应示意图(箭头表示铁电极化的方向) (a) 极化向上时, 界面处吸引空穴; (b) 极化向下时, 界面处吸引电子; 即极化翻转导致界面处局域电荷重新分布^[11]

Fig. 1. Sketch of ferroelectric-field effect: (a) When the ferroelectric polarization (as denoted by arrows) is upward, holes are attracted at the interface; (b) in contrast, electrons will gather at the interface when the polarization is reversed^[11].

荷的不对称分布, 使得 Fe 层上下界面处原子磁矩发生了变化. 2008 年 Duan 等^[13]又将上述研究推广至 Ni 和 Co 等磁性金属, 并预言铁电场效应不仅会改变薄膜表面磁性还会引起磁晶各向异性的变化. 同样在 2008 年, Rondinelli 等^[14]提出了载流子媒介的磁电效应 (carrier-mediated magnetoelectricity) 这个概念. 之后不久, 多个研究组实验制备并观测到了 Fe/BaTiO₃ 界面处的磁电耦合现象, 验证了上述预言^[15,16]. 但是由于磁性金属中存在大量载流子, 屏蔽铁电极化的电荷仅局域于一个原胞厚度内, 且调控所需电场很大 (如 1 V/Å), 磁电耦合总体效果相对较弱, 这些因素无疑对样品制备和测试提出了严苛的要求.

如果所选择的磁性材料是关联电子体系, 且基态正好位于磁性相界附近, 则铁电极化场调控的局域电荷重新分布有可能触发磁相变, 从而展现出更加显著的磁电耦合效应. 钙钛矿锰氧化物中存在着丰富的磁相, 是最早被用于构建磁电异质结的磁性材料. 通过铁电极化场调节界面附近锰氧化物载流子浓度, 起到等效掺杂的效果, 可以在接近磁相变临界点处诱导铁磁、反铁磁、亚铁磁序等多种磁序之间的相变调控^[17,18].

2009 年 Burton 和 Tsymbal^[19]通过第一性原理计算预言 La_{1-x}A_xMnO₃/BaTiO₃ (A 代表碱土元素) 体系中存在较强的磁电耦合. 计算采用的锰氧化物掺杂浓度为 $x = 0.5$, 接近 La_{1-x}A_xMnO₃ 体系的铁磁和反铁磁相界. 结果表明, BaTiO₃ 的铁电极化能够显著改变界面处 La_{1-x}A_xMnO₃ 的载流子浓度进而导致铁磁-反铁磁相变. 如图 2 所示, 当 BaTiO₃ 中的极化方向指向 La_{1-x}A_xMnO₃ 时, 场效应导致界面处电子积聚, 费米能位置显著上移, 层

内磁性呈现出铁磁态; 而当 BaTiO_3 极化反向背离 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 时, 界面处空穴积聚, 费米能位置下移, 层内磁性呈现出反铁磁态, 导致较大的磁矩变化和较强的磁电耦合效应.

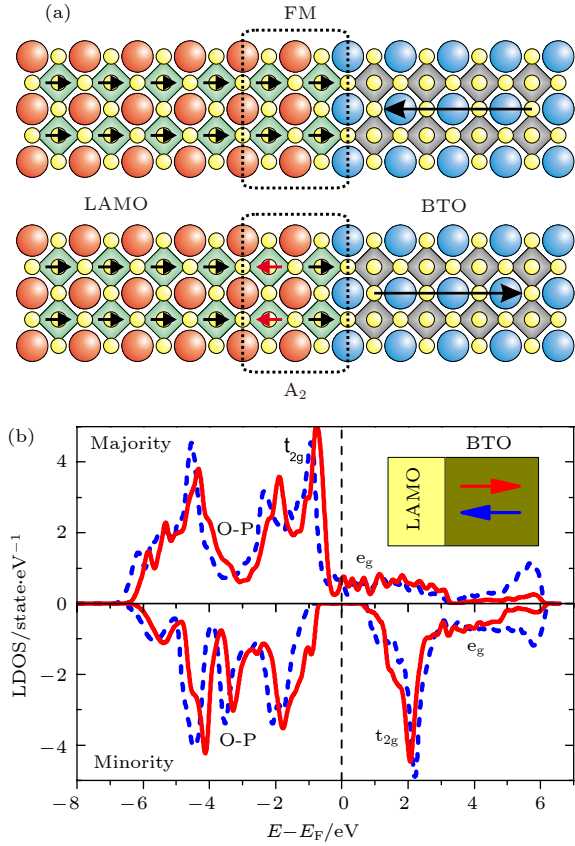


图 2 (a) $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3$ (001) 异质结构示意图, 界面处 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (LAMO)(虚线框区域) 随着 BaTiO_3 (BTO) 极化方向 (黑色箭头所示) 翻转, 从铁磁态转变为 A 型反铁磁态; (b) 界面处锰氧化物的局域态密度随着 BaTiO_3 极化方向翻转而变化 (极化指向界面时, 蓝色虚线表示; 极化背离界面时, 红色实线)^[19]

Fig. 2. (a) Interfacial magnetic transition induced by charge redistribution at the $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3$ interface. Specifically, the local moments of Mn (denoted by small arrows) close to the interface change from parallel to antiparallel as the polarization of BaTiO_3 (denoted by large arrows) is reversed; (b) the spin-resolved local density of states of the interfacial $\text{La}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{MnO}_3$ varies with the ferroelectric field direction of BaTiO_3 , shifting downwards (blue dashed line) or upwards (red solid line) as the polarization pointing to or away from the interface, respectively^[19].

实验上, Molegraaf 等^[20] 和 Vaz 等^[21,22] 在 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3/\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 异质结中先后分别观测到了由 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 极化诱导的磁相变, 如图 3(a)—(c) 所示. 该相变仅仅局限于界面处几个原子层厚的锰氧化物薄膜中, 其余部分磁性并未受到铁电极化翻转的影响^[22–24], 这一现象也与上述

理论预言相符. 2013 年 Yi 等^[25] 在 $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 异质结界面处观测到了受 BiFeO_3 极化调控的磁电耦合效应, 界面处极化导致的电荷重组引发 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 层内反铁磁-铁磁相变, 并通过磁交换作用在 BiFeO_3 界面层中诱导磁矩倾斜, 最终导致界面处显著的磁矩变化. $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 异质结界面电荷密度及自旋结构如图 3(d) 所示.

为了更好地理解这种磁电耦合效应背后的物理机制, Dong 等^[26] 构建了基于双轨道双交换的铁电场效应微观模型, 用以分析铁电-锰氧化物异质结中铁电场效应在磁相变中的作用.

该模型模拟结果如图 4 所示, 电荷重新分布是界面处一至两个原子层内磁相变的主要诱因, 并由此导致了 (局部的) 较强的磁电耦合效应. 该结论不仅与上述基于第一性原理计算的结果一致, 还得到了实验验证^[27].

为了克服上述铁电场效应有效区域小的局限性, 增强整体的磁电耦合响应, 基于上述模型, Dong 和 Dagotto 等^[11] 设计了一种由双层锰氧化物和铁电材料 (如 BaTiO_3) 构成的磁电超晶格. 因为其磁性层仅有两层, 因此铁电场效应可以完全浸入. 并且其中 MnO_2 层上下界面被设计成非对称结构, 分别为 n 型和 p 型. 如图 5 所示, 该非对称界面使得两层 MnO_2 具有不同的静电势, 乃至不同的 e_g 电子浓度. 而铁电极化如果指向 n 型界面, 则在非对称界面导致的内建电场基础上进一步增大 MnO_2 层间静电势差, 进而加剧电荷分布的不均匀性. 反之, 当铁电极化指向 p 型界面时, 界面内建电场和铁电极化场部分或完全抵消, MnO_2 层电荷趋于均匀分布. 这种电荷浓度分布的调控可以实现完全的铁磁相与亚铁磁相的开关, 理论预测其电控磁化强度开关比可高达 90% 以上, 同时其工作温度有望提升至室温. 这些优势无疑为磁电功能器件的设计开发和实际应用带来了希望.

上述铁电场效应诱导电荷重新分布产生的磁电耦合效应, 能改变磁化强度甚至磁相, 但无法翻转磁化方向. 这是由磁性的基本对称性决定的: 磁性破坏时间反演对称, 但铁电的翻转并不牵涉时间反演, 因此无法和磁性方向联系起来. 针对这一问题, Weng 等^[28] 提出了一种新的物理机制, 通过铁电极化 P 、反铁磁序 L 、亚铁磁磁化 M 三项耦合 ($\nabla \cdot P)(L \cdot M)$, 实现铁电控制净磁化强度翻转的功能.

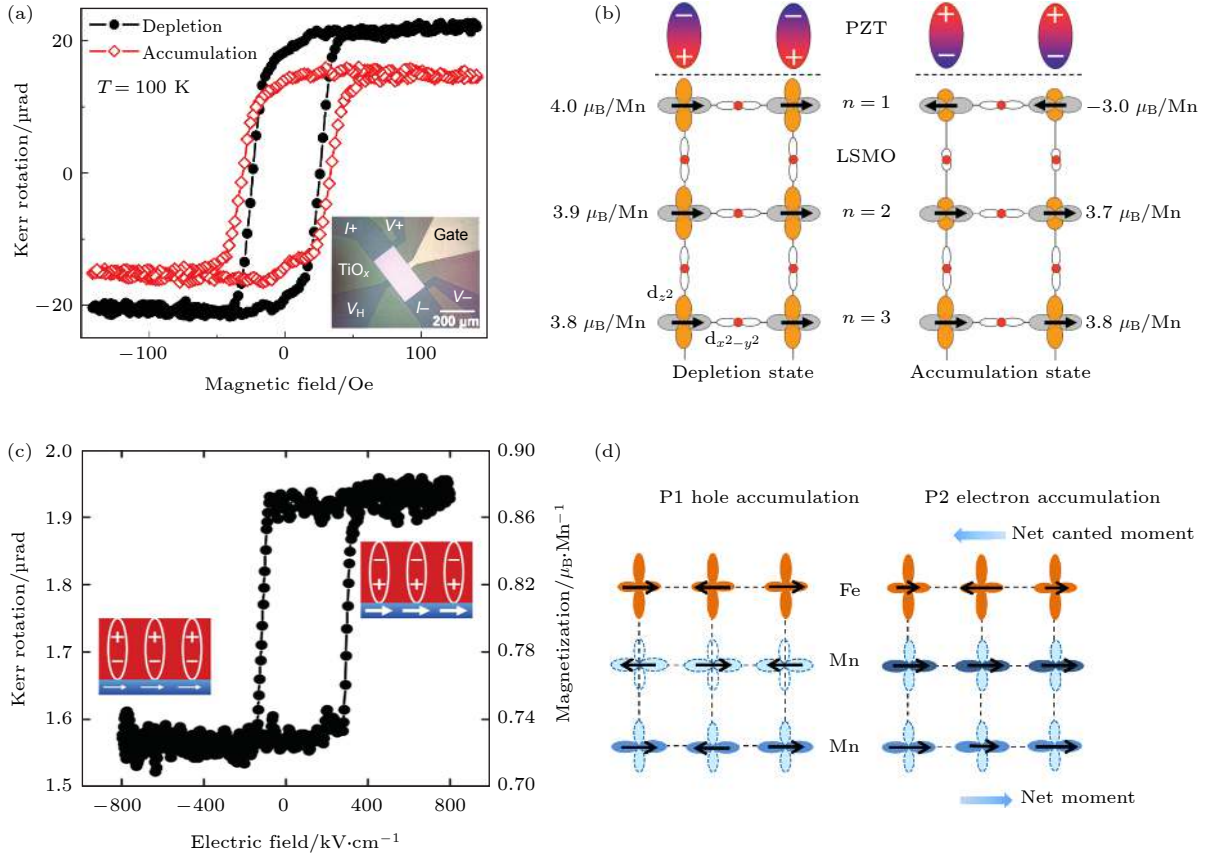


图 3 (a) 100 K 时 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 不同极化方向下 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 在面内 $[100]$ 方向上测得的磁滞回线; (b) 异质结界面处受极化翻转调制的自旋结构示意图 (黑色箭头, Mn 离子自旋方向; n , 界面开始的 Mn 离子层数^[20]); (c) 100 K 时受外电场调控的磁响应曲线^[21]; (d) $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 界面电荷密度及自旋结构示意图^[25]

Fig. 3. (a) Magnetic hysteresis curves of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ along $[100]$ direction taken at 100 K as the $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ polarization points down into (black dots) or away from (red hollow diamonds) the interface; (b) sketch of the spin configurations of interfacial Mn for the two polarization states of $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$. The schematic change of Mn and O orbital states are shown along with the layer-resolved magnetic moment. The spin orientation of Mn are denoted by arrows^[20]; (c) magneto-electric hysteresis curve taken at 100 K which is obviously manipulated by the external electric field^[21]; (d) sketch of the interfacial charge distribution and spin structure of $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (denoted by arrows with different size)^[25].

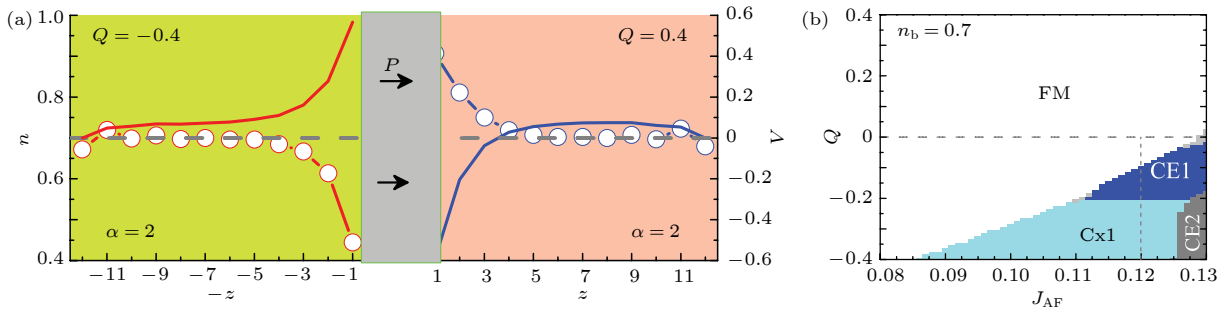


图 4 (a) 铁电-锰氧化物异质结模型模拟结果: 铁电极化 (灰色区域) 调节界面处静电势 (线) 和 Mn 上 e_g 电子密度分布 (点线); (b) 铁电调控磁性相图: 从铁磁基态出发, 加大铁电极化 (Q , 负值代表极化方向背离界面), 可以诱发界面反铁磁相 (如 CE1, Cx1)^[26]

Fig. 4. (a) Schematic of the interfacial electrostatic potential (lines without dots) and the corresponding curve of Mn's e_g charge density (line with dots), with the original density (dashed lines) for reference. The typical polarization cases (left: $Q = -0.4$, right: $Q = 0.4$) are shown for better illustration. The sandwiched ferroelectric gate and its polarization are also drafted. (b) Ferroelectric field dependent ground-state phase diagram for the interfacial layers. In addition to the intrinsic ferromagnetic phase, there are many antiferromagnetic orders (such as CE1 and Cx1)^[26].

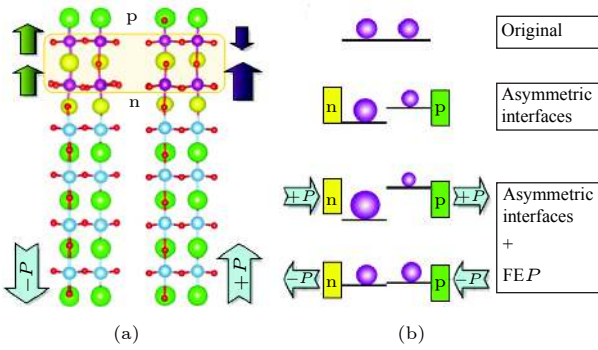


图 5 (a) 锰氧化物-铁电 BaTiO₃ 超晶格结构示意图 (黄色小球代表三价稀土金属元素和二价碱土金属元素的混合; Ba, Mn, Ti, O 分别用绿色、紫色、蓝绿色和红色表示; +P 和 -P 箭头代表铁电极化方向; 绿色箭头代表 (铁磁相) 自旋; 紫色箭头代表 (亚铁磁相) 自旋); (b) 不同 MnO₂ 层中 Mn 的 e_g 电荷密度 (用紫色球体大小区分) 以及相应静电势 (黑色横线) 示意图^[11]

Fig. 5. (a) The superlattice structure composed of manganese and ferroelectric titanate. The Ba, O, Ti, Mn, and the mixture of trivalent and divalent cations are denoted by green, red, cyan, purple, and yellow balls. The n/p-type interfaces have been marked. The magnetic order of manganese can be switched from ferromagnetic to ferrimagnetic as the polarization of titanate changes from -P (left) to +P (right); (b) the layer-resolved e_g density (spheres) and electrostatic potential (bars) modulated by n/p-type interfaces (bricks) and -P/+P polarizations (arrows)^[11].

为了实现这样的物理机制, 需要异质结同时具备铁电极化与亚铁磁性. 考虑到场效应的层状依赖性, 层状反铁磁 (如 A 型反铁磁) 会与场效应发生很好的耦合, 如上述的锰氧化物双层. 然而 A 型反铁磁序本身就比较稀少, 即使有, 一般也很脆弱, 很难在少层薄膜中稳定存在^[29-31]. 而赝立方钙钛矿材料中 G 型反铁磁序较为常见, 其不是层状结构, 无法与铁电场效应耦合. 但从赝立方的 [111] 方向观察, 则 G 型反铁磁呈层状排布, 如图 6(a) 和图 6(b) 所示. 因此 Weng 等^[28] 选用了沿 [111] 方向外延生长的双层 BiFeO₃ 来构建磁电异质结, 包裹 BiFeO₃ 的是 SrTiO₃ 绝缘层. BiFeO₃ 具有垂直于界面的室温大铁电极化, 并且反铁磁序也非常稳定. 如图 6(c) 所示, 异质结中包含三层 Bi 离子和两层 Fe 离子, 前者为 Fe 双分子层提供了一个多余的电子, 以便通过改变极化方向实现体系磁矩变化. 如图 6(d)–(f) 所示, 计算结果表明, 铁电场效应导致 Fe 双层的电子占据态发生了变化, 诱导出 Fe²⁺/Fe³⁺ 的电荷有序态, 从而使体系产生了 ±1 μ_B 的净磁矩. 铁电极化翻转将驱使该电荷序结构翻转, 进而实现净磁矩的翻转.

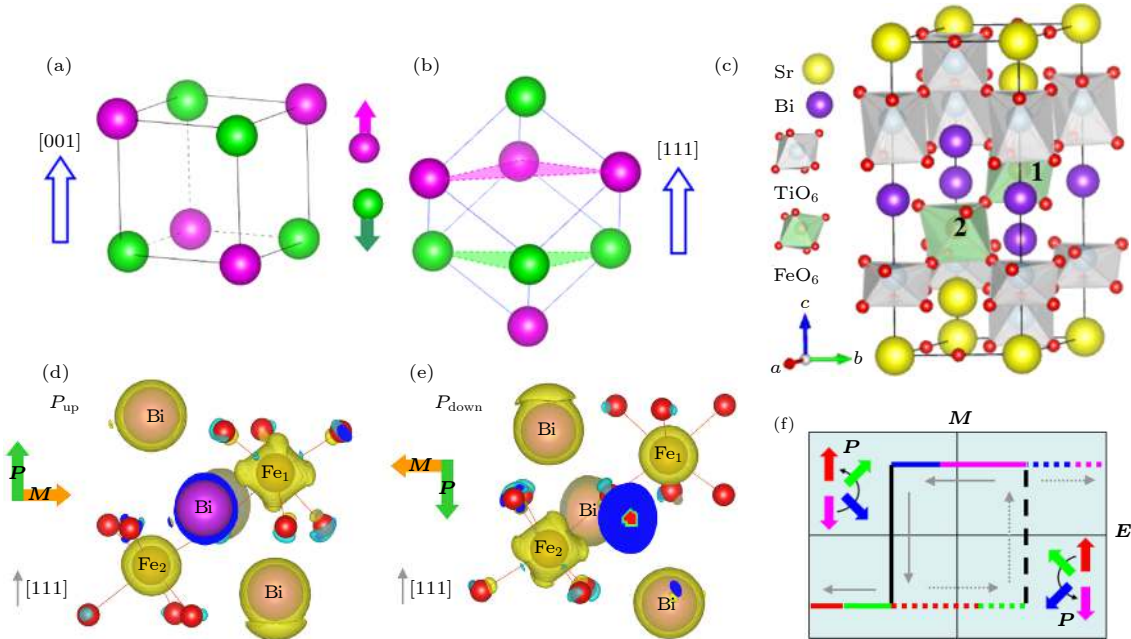


图 6 (a), (b) 沿不同方向观察的立方结构中 G 型反铁磁序示意图, 其中绿色和红色分别代表不同自旋方向; (c) 沿 [111] 方向构建的 BiFeO₃/SrTiO₃ 超晶格结构示意图; (d), (e) 超晶格中 BiFeO₃ 层中电子密度空间分布示意图, 箭头分别表示极化 P 的方向 (绿色) 和净磁矩 M 的方向 (橘色); (f) 电控制磁示意图: 随着极化方向的翻转, 体系净磁矩方向也相应发生翻转^[28]

Fig. 6. (a), (b) Schematic of G-type antiferromagnetic order in pseudocubic perovskite structure (as in BiFeO₃) viewed from different orientations. The antiparallel spins are distinguished by green and purple; (c) the superlattice structure of BiFeO₃/SrTiO₃ stacking along the pseudocubic [111] direction. The two Fe's in bilayer are labeled as 1 and 2; (d), (e) spatial charge distribution for the P_{up} and P_{down} cases. The orientations of M and P are also indicated; (f) the schematic process of the electric field switch of magnetism, forming an E-M hysteresis loop^[28].

3 电荷序铁电性

上述 $\text{BiFeO}_3/\text{SrTiO}_3$ 超晶格实际上是在双层 Fe 中“创造”了亚铁电性的电荷序, 理论实现了铁电极化和亚铁磁净磁矩的耦合. 但实验上要实现上述设计还是相当有技术难度. 如果能够在块材体系实现上述机制, 就可以避开制备原子尺度精准的异质结的技术壁垒. 实际上, 具有电荷有序的亚铁磁体很可能就是这样一类理想的替代材料.

在包含变价过渡金属元素的材料中: 如果同一种离子同时存在多种价态, 则有望形成电荷序. 某些电荷序如果可以破坏空间对称性, 就可能诱导出非本征铁电极化. 同时变价过渡金属又能够为体系提供局域磁矩, 从而能够实现铁电和磁性的共存 [32]. 不仅如此, 由于局域磁矩和非本征铁电极化都源自电荷序, 通过外场调控有望实现两者间的耦合. 之前, 有若干电荷序氧化物被预测或指认为铁电体, 即所谓的电子铁电体, 例如 LuFe_2O_4 [33,34], Fe_3O_4 [35], $\text{Pr}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{MnO}_3$ [36,37]. 但由于这些材料带隙过小, 严重的漏电流现象阻碍了相关研究工作的深入开展, 无法真正的确认其铁电性. 其带隙过小有个原因是 O 的 2p 轨道与磁性金属的 3d 轨道间存在很强的杂化, 使得费米能附近的能带展宽比较大.

如果去氟化物中寻找电荷有序的磁性材料, 则有可能克服上述问题. 因为 F 的氧化性更强, 其 2p 轨道能量更低, 更远离费米能, 因此与 3d 轨道杂化较弱. 三金红石结构的 LiFe_2F_6 就是这样一类具有 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 电荷序的电子铁电材料 [38]. Lin 等 [39] 通过第一性原理计算和蒙特卡罗数值模拟, 系统研究了该材料的磁性、电子结构及电荷序等物理性质. 研究发现 LiFe_2F_6 的带隙较大 (约为 1 eV), 并且层状的电荷序导致了适度的铁电极化 (约为 $13 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). 在外电场作用下, 电子可以在近邻 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 二聚体内跃迁, 实现快速的铁电极化翻转. 同时该材料的反铁磁基态容易受到应力调控, 在超过 -0.5% 的面内双轴压应力作用下由反铁磁转变成亚铁磁序, 从而成为具有铁电极化和非零净磁矩 ($0.5 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$) 的多铁材料. 通过电场调控铁电极化翻转, 改变电荷序结构, 能够有效调控净磁矩方向并实现同步翻转, 该强磁电耦合效应导致的磁电翻转过程如图 7 所示.

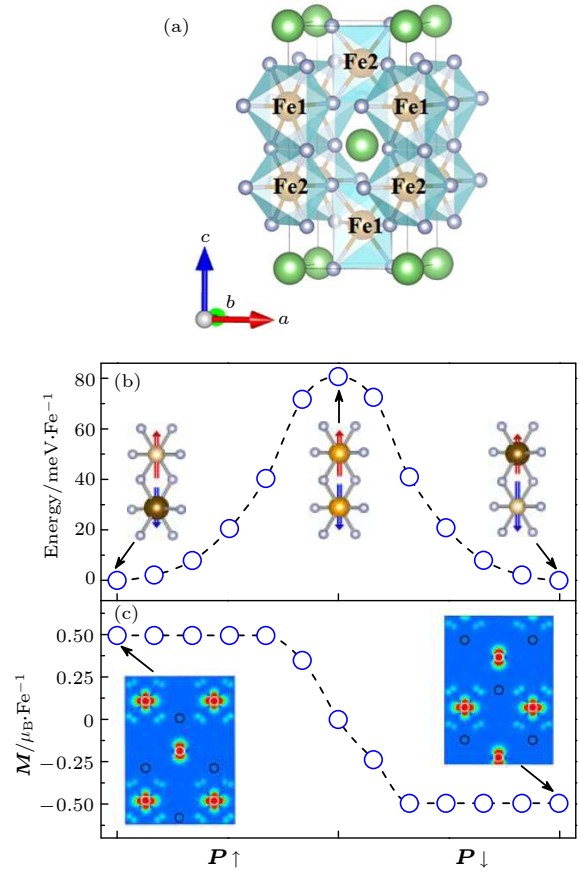


图 7 (a) 三金红石 LiFe_2F_6 的晶体结构 (棕色球, Fe; 绿色球, Li; 银色球, F); (b), (c) 在面内双轴应力 (-3%) 作用下 LiFe_2F_6 中以电荷序为媒介的磁电耦合示意图: (b) 模拟的材料铁电极化翻转过程示意图, 插图为初态、中间态和末态时 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 二聚体的示意图; (c) 随铁电极化变化的净磁矩翻转过程示意图, 插图为初态对应的价带顶部电荷密度图 (沿 $[110]$ 方向) [39].

Fig. 7. (a) Crystal structure of LiFe_2F_6 , in which the Fe, Li, and F are denoted by brown, green, and silver balls, respectively; (b), (c) the sketch of charge-ordering-mediated magnetoelectricity in LiFe_2F_6 with moderate compressive strain: (b) the switch of polarization. Insert: sketch of the charge redistribution within $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ dimer; (c) the switch of local moment. Insert: the corresponding profile of partial charge density [39].

4 结论与展望

上述以电荷为媒介实现的磁电耦合展现出了优异的性能, 这为后续的基础研究和实际应用拓宽了思路. 当然, 多铁性材料或者磁电异质结中的电荷媒介的磁电耦合效应并不局限于铁电极化调控磁矩, 还可以涉及电控磁交换偏置 [30,40,41]、磁晶各向异性 [42–44]、自旋输运 [45–47] 等现象. 而且实际体系中可能有多种效应共同起作用. 关联电子材料体系中多重自由度之间的强耦合无疑为此类多铁性

材料的磁电耦合调控提供了可能,其中蕴藏的丰富物理内涵一直是凝聚态和功能材料领域的研究热点.

目前多铁复合材料研究中面临的问题主要集中在高质量薄膜样品的制备与表征方面. 异质结界面和表面对于实现强耦合效应至关重要,而缺陷、空位、悬挂键等因素极大地影响着材料的性能,这些无疑对样品制备提出了新的技术挑战. 此外,受到量子尺寸效应、退极化场及磁性死层等因素的影响,纳米尺度上材料性能受到严重抑制. 近期兴起的二维范德瓦耳斯层状材料为磁电效应研究和结构设计注入了新的活力,其中具有本征铁磁、铁电性的层状材料极大地丰富了多铁研究的素材库,并且有望摆脱上述不利因素对传统薄膜的束缚,促进磁电耦合研究的进一步发展,最终实现功能器件实用化的技术突破.

参考文献

- [1] Hill N A 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 6694
- [2] Wang J, Neaton J B, Zheng H, et al. 2003 *Science* **299** 1719
- [3] Kimura T, Goto T, Shintani H, Ishizaka K, Arima T, Tokura Y 2003 *Nature* **426** 55
- [4] Dong S, Liu J M, Cheong S W, Ren Z F 2015 *Adv. Phys.* **64** 519
- [5] Ramesh R, Spaldin N A 2007 *Nat. Mater.* **6** 21
- [6] Dong S, Xiang H J, Dagotto E 2019 *Natl. Sci. Rev.* **6** 629
- [7] Xu M, Yan J M, Xu Z X, Guo L, Zheng R K, Li X G 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 157506 (in Chinese) [徐萌, 晏建民, 徐志学, 郭磊, 郑仁奎, 李晓光 2018 *物理学报* **67** 157506]
- [8] Song X, Gao X S, Liu J M 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 157512 (in Chinese) [宋晓, 高兴森, 刘俊明 2018 *物理学报* **67** 157512]
- [9] Hu T, Kan E J 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 157701 (in Chinese) [胡婷, 阚二军 2018 *物理学报* **67** 157701]
- [10] Spaldin N A, Ramesh R 2019 *Nat. Mater.* **18** 203
- [11] Dong S, Dagotto E 2013 *Phys. Rev. B* **88** 140404(R)
- [12] Duan C G, Jaswal S S, Tsymbal E Y 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 047201
- [13] Duan C G, Velev J P, Sabirianov R F, Zhu Z Q, Chu J H, Jaswal S S, Tsymbal E Y 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 137201
- [14] Rondinelli J M, Stengel M, Spaldin N A 2008 *Nat. Nano.* **3** 46
- [15] Yang P, Zhu J S, Lee J Y, Lee H Y 2011 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **21** s92
- [16] Radaelli G, Petti D, Plekhanov E, Fina I, Torelli P, Salles B R, Cantoni M, Rinaldi C, Gutiérrez D, Panaccione G, Varela M, Picozzi S, Fontcuberta J, Bertacco R 2014 *Nat. Commun.* **5** 3404
- [17] Chen H H, Ismail-Beigi S 2012 *Phys. Rev. B* **86** 024433
- [18] Vaz C A F, Walker F J, Ahn C H, Ismail-Beigi S 2015 *J. Phys.: Condens. Matter* **27** 123001
- [19] Burton J D, Tsymbal E Y 2009 *Phys. Rev. B* **80** 174406
- [20] Molegraaf H J A, Hoffman J, Vaz C A F, Gariglio S, Marel D V D, Ahn C H, Triscone J M 2009 *Adv. Mater.* **21** 3470
- [21] Vaz C A F, Hoffman J, Segal Y, Reiner J W, Grober R D, Zhang Z, Ahn C H, Walker F J 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 127202
- [22] Vaz C A F, Hoffman J, Segal Y, Marshall M S J, Reiner J W, Zhang Z, Grober R D, Walker F J, Ahn C H 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 07D905
- [23] Lu H, George T A, Wang Y, Ketsman I, Burton J D, Bark C W, Ryu S, Kim D J, Wang J, Binek C, Dowben P A, Sokolov A, Eom C B, Tsymbal E Y, Gruverman A 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 232904
- [24] Jiang L, Choi W S, Jeon H, Egami T, Lee H N 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 042902
- [25] Yi D, Liu J, Okamoto S, Jagannatha S, Chen Y C, Yu P, Chu Y H, Arenholz E, Ramesh R 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 127601
- [26] Dong S, Zhang X T, Yu R, Liu J M, Dagotto E 2011 *Phys. Rev. B* **84** 155117
- [27] Ma X, Kumar A, Dussan S, Zhai H, Fang F, Zhao H B, Scott J F, Katiyar R S, Lüpke G 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 132905
- [28] Weng Y K, Lin L F, Dagotto E, Dong S 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 037601
- [29] Bhattacharya A, May S J, Velthuis S G E, Warusawithana M, Zhai X, Jiang B, Zuo J M, Fitzsimmons M R, Bader S D, Eckstein J N 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 257203
- [30] Dong S, Yu R, Yunoki S, Alvarez G, Liu J M, Dagotto E 2008 *Phys. Rev. B* **78** 201102(R)
- [31] Gibert M, Zubko P, Scherwitzl R, Íñiguez J, Triscone J M 2012 *Nature Mater.* **11** 195
- [32] Brink J V D, Khomskii D I 2008 *J. Phys.: Condens. Matter* **20** 434217
- [33] Ikeda N, Ohsumi H, Ohwada K, Ishii K, Inami T, Kakurai K, Murakami Y, Yoshii K, Mori S, Horibe Y, Kitô H 2005 *Nature* **436** 1136
- [34] Nagano A, Naka M, Nasu J, Ishihara S 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 217202
- [35] Alexe M, Ziese M, Hesse D, Esquinazi P, Yamauchi K, Fukushima T, Picozzi S, Gösel U 2009 *Adv. Mater.* **21** 4452
- [36] Efremov D V, van den Brink J, Khomskii D I 2004 *Nat. Mater.* **3** 853
- [37] Giovannetti G, Kumar S, van den Brink J, Picozzi S 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 037601
- [38] Portier J, Tressaud A, De Pape R, Hagenmuller P 1970 *J. Solid State Chem.* **2** 269
- [39] Lin L F, Xu Q R, Zhang Y, Zhang J J, Liang Y P, Dong S 2017 *Phys. Rev. Mater.* **1** 071401(R)
- [40] Wu S W, Cybart S A, Yu P, Rossell M D, Zhang J X, Ramesh R, Dynes R C 2010 *Nat. Mater.* **9** 756
- [41] Yu P, Lee J S, Okamoto S, Rossell M D, Huijben M, Yang C H, He Q, Zhang J X, Yang S Y, Lee M J, Ramasse Q M, Erni R, Chu Y H, Arena D A, Kao C C, Martin L, Ramesh R 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 027201
- [42] Weisheit M, Fähler S, Marty A, Souche Y, Poinssignon C, Givord D 2007 *Science* **315** 349
- [43] Eerenstein W, Wiora M, Prieto J L, Scott J F, Mathur N D 2007 *Nat. Mater.* **6** 348
- [44] Lebeugle D, Mouglin A, Viret M, Colson D, Ranno L 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 257601
- [45] Tsymbal E Y, Kohlstedt H 2006 *Science* **313** 181
- [46] Garcia V, Bibes M 2014 *Nat. Commun.* **5** 4289
- [47] Chen A, Wen Y, Fang B, Zhao Y L, Zhang Q, Chang Y S, Li P S, Wu H, Huang H L, Lu Y L, Zeng Z M, Cai J W, Han X F, Wu T, Zhang X X, Zhao Y G 2019 *Nat. Commun.* **10** 243

SPECIAL TOPIC—Centennial ferroelectricity: New materials and applications

Charge-mediated magnetoelectricity: from ferroelectric field effect to charge-ordering ferroelectrics*

An Ming Dong Shuai[†]

(*School of Physics, Southeast University, Nanjing 211189, China*)

(Received 24 July 2020; revised manuscript received 11 August 2020)

Abstract

Magnetoelectricity is an emerging topic and a frontier issue of the field of ferroelectricity. Multiferroics containing more than one ferroic order is an ideal system to pursuit intrinsic and robust magnetoelectric coupling, which holds rich physics and great potential applications. As a branch of the correlated electron family, multiferroic also has multiple degrees of freedom, including the charge, spin, orbital, and lattice. Among them, the charge degree of freedom has been mostly overlooked in the past researches and actually it may play an important role in magnetoelectricity. In this topical review, the charge-mediated magnetoelectricity is introduced, including the ferroelectric field effect in heterostructures and the charge ordering in single-phase multiferroics. The physical mechanisms will be revealed, together with several examples we given in recent years. We hope that this topical review can provide a reference for the researches in this vigorous filed.

Keywords: multiferroic, magnetoelectricity, field effect, charge ordering

PACS: 75.85.+t, 77.84.-s

DOI: [10.7498/aps.69.20201193](https://doi.org/10.7498/aps.69.20201193)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11834002, 11674055).

[†] Corresponding author. E-mail: sdong@seu.edu.cn

面向高温介电储能应用的聚合物基电介质材料研究进展

董久锋 邓星磊 牛玉娟 潘子钊 汪宏

Research progress of polymer based dielectrics for high-temperature capacitor energy storage

Dong Jiu-Feng Deng Xing-Lei Niu Yu-Juan Pan Zi-Zhao Wang Hong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 217701 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20201006

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201006>

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

高储能密度铁电聚合物纳米复合材料研究进展

Research progress of ferroelectric polymer nanocomposites with high energy storage density

物理学报. 2020, 69(21): 217706 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201209>

方镁石高压结构预测和高温结构稳定性研究

High-pressure structure prediction and high-temperature structural stability of periclase

物理学报. 2019, 68(12): 126201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190204>

基于收缩高密度碳纳米管阵列的柔性固态超级电容器

Flexible solid-state supercapacitors based on shrunk high-density aligned carbon nanotube arrays

物理学报. 2018, 67(2): 028201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171855>

钛酸钡基/聚偏氟乙烯复合介质材料的界面改性及储能性能

Interface modification and energy storage properties of barium titanate-based/ polyvinylidene fluoride composite

物理学报. 2020, 69(21): 217702 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201031>

钛酸锶纳米纤维表面羟基化处理对聚偏氟乙烯复合材料介电性能和储能性能的影响

Effects of surface hydroxylated strontium titanate nanofibers on dielectric and energy storage properties of polyvinylidene fluoride composites

物理学报. 2020, 69(21): 218101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200592>

柔性 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ 薄膜的高温铁电特性

Ferroelectricity of flexible $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ thin film at high temperature

物理学报. 2019, 68(8): 087302 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181967>

百岁铁电: 新材料、新应用专题

面向高温介电储能应用的聚合物基电介质材料研究进展*

董久锋¹⁾²⁾ 邓星磊¹⁾ 牛玉娟¹⁾ 潘子钊¹⁾ 汪宏^{1)2)†}

1) (南方科技大学材料科学与工程系, 深圳 518055)

2) (西安交通大学电子与信息工程学院, 西安 710049)

(2020年6月28日收到; 2020年7月24日收到修改稿)

介电储能电容器以其充放电速度快、功率密度高等优点, 在现代电子和电力系统中得到了广泛应用. 目前, 与可再生能源相关的新兴产品, 如混合动力汽车、并网光伏发电和风力发电、井下油气勘探等, 对于介电储能电容器的高温储能性能提出了更高的要求. 本文总结了近年来关于聚合物及其纳米复合电介质材料的高温介电储能研究中的代表性研究进展, 为该领域科研工作者进一步研究提供参考. 首先介绍了电介质材料储能的物理机理, 并对电介质材料的几种电导机制进行了总结和分析; 接下来介绍了目前提高聚合物基电介质材料高温储能性能的几种方法, 包括纳米复合改性和相关的层状结构设计, 以及高分子聚合物的分子结构设计和化学交联处理等; 最后对聚合物基电介质材料在高温储能应用领域中尚待解决的科学技术问题进行了讨论, 并展望了未来可能的研究方向.

关键词: 电容器, 介电材料, 高温, 能量密度**PACS:** 77.22.-d, 77.22.Ch, 77.22.Jp, 77.55.F-**DOI:** 10.7498/aps.69.20201006

1 引言

21世纪, 开发利用新能源与寻求新的节能技术是应对能源危机和环境压力的有效手段. 清洁的可再生能源是取代传统化石燃料的首选, 如太阳能、风能和地热能等. 但是这些可再生资源具有间歇性和不可控性, 因此需要将其进行收集、储存和转换^[1-3]. 与超级电容器和电池等各种电存储装置相比, 介电储能电容器可在极短的时间内(微秒级)释放储存的能量, 产生大的功率脉冲, 如图1所示, 这使其在脉冲功率系统中的应用成为可能, 如医疗除颤器、横向激励的大气激光器和先进的电磁系统^[4-6], 尤其是在混合动力汽车(HEV)、并网

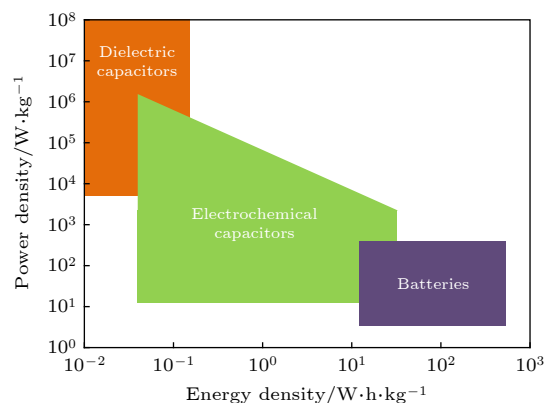


图1 介电电容器、电化学电容器与电池的能量密度和功率密度的对比图

Fig. 1. Comparison of power density and energy density capabilities of dielectric capacitors, electrochemical capacitors, and batteries.

* 深圳市科技计划 (批准号: KQTD20180411143514543, JCYJ20180504165831308)、广东省重点领域研发计划 (批准号: 2020B01017 6001) 和深圳市工程研究中心项目 (批准号: [2018]1433) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wangh6@sustech.edu.cn

光伏发电和风力发电机等方面, 介电储能电容器具有广阔的应用前景. 但是, 在实际应用中往往是高功率、大电流和高温工作条件, 如混合动力汽车逆变器中的电容器工作温度为 140 °C, 地下油气勘探中甚至达 250 °C 以上. 因此, 迫切需要开发出适应高温介电储能电容器应用的具有高储能密度和耐高温工作能力的电介质材料^[7-10].

目前商用的介电储能电容器通常采用双向拉伸聚丙烯薄膜 (BOPP) 作为介质材料, 但 BOPP 的介电常数较低 (约 2.25), 其储能密度只有 2—3 J/cm³, 可承受的工作温度在 85 °C 以下^[11]. 聚偏氟乙烯 (PVDF) 及其二元或三元衍生物, 具有较高的介电常数 ($\epsilon_r > 10$) 和储能密度 (> 15 J/cm³). 然而, PVDF 基铁电聚合物存在强偶极-偶极相互作用, 会引起较高的铁电损耗, 造成大量能量损耗, 并且其工作温度低于 125 °C^[12-15]. 另外, 在高电场/高温工作条件下, 聚合物基电介质材料具有较高的电导损耗, 且随着温度和电场的升高而急剧增加, 最终导致储能密度和储能效率大幅度下降, 无法满足实际应用需求. 为降低商用介电储能电容器工作时的环境温度, 常规解决方法是引入冷却系统来保障其正常工作. 然而冷却系统的存在无疑增加了动力系统的质量和体积, 无法满足轻量化和微型化的发展要求, 并降低了燃料使用效率^[7,16]. 因此, 研发制备具有高储能密度且具有高温高场稳定性的聚合物基电介质材料具有重要的意义.

本文对目前已报道的新型高温聚合物基电介质材料的相关研究成果做了总结概述, 主要分为三部分内容, 首先简要介绍电介质材料的高温电导和击穿机制; 接下来, 从纳米复合材料及其结构设计、聚合物分子结构设计、以及高分子化学改性的角度进行了系统讨论和分析; 最后, 指出了目前聚合物基电介质材料在高温储能电容器应用中仍面临的一些问题, 并对其发展方向进行了展望.

2 电介质储能与电导机制

2.1 电介质储能机制

如图 2(a) 所示, 在外加电场作用下, 电介质内部发生极化, 能量以电场形式储存在电介质中^[17,18]. 介电电容器的储能能力与材料的电容 C 和极化值 P 以及外加电场强度 E 有关. 电容 C 可用电荷 Q 相对于电压 V 的增量变化来表示:

$$C = \frac{dQ}{dV} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d}, \quad (1)$$

其中, ϵ_0 为真空介电常数, ϵ_r 为电介质材料的相对介电常数, A 为面积, d 为电介质材料的厚度. 因此, 电介质材料的储能密度即可用单位体积储存的能量 U 来表示, 公式如下:

$$U = \frac{W}{Ad} = \frac{1}{Ad} \int_0^Q V dQ = \int_0^D E dD, \quad (2)$$

$$Q/A = D = \epsilon_0 \epsilon_r E, \quad E = V/d,$$

即电容器的充放电可通过增加或减小施加电场来实现. 对于线性电介质, 公式可以简化为

$$U_e = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r E^2. \quad (3)$$

综上所述, 若想提高电介质材料的储能密度, 则需要材料具有高介电常数 ϵ_r 与高击穿场强 E_b . 对于非线性电介质, 如铁电体、弛豫铁电体或反铁电体, 因具有较大的能量损耗, 可以通过对电位移-电场强度曲线 (D - E 曲线) 进行积分处理来计算充电能量密度 U 和放电能量密度 U_e , 如图 2(b) 所示. U_e 为放电能量密度, 其公式如下:

$$U_e = \int_{D_r}^{D_{\max}} E dD, \quad (4)$$

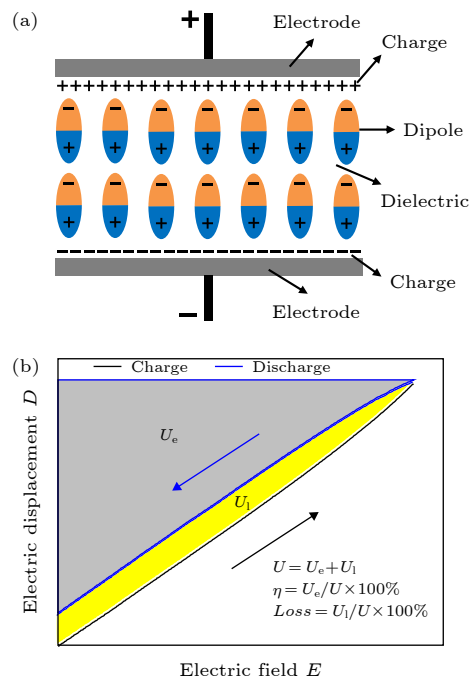


图 2 (a) 两个金属电极之间的电介质电容器示意图; (b) 电介质材料的电位移-电场强度关系曲线

Fig. 2. (a) Schematic diagram of dielectric capacitor between two metal electrodes; (b) electric displacement-electric field (D - E) hysteresis loop of a dielectric material.

其中, D_{\max} 为最大电位移, D_r 为剩余电位移强度^[19,20]. 电介质的储能性能主要是通过放电能量密度与储能效率这两个参数来衡量, 储能效率 η 即放电能量密度与充电能量密度的比值 ($\eta = U_e/U$). U_1 为充放电循环过程的能量损耗, 主要包括电介质内部偶极子极化时克服分子间作用力做功所产生的极化损耗与电介质内部传导电流所产生的电导损耗.

2.2 电介质材料的电导机制

电介质在储存与释放电能过程中, 部分电能会在介质中转变为热能, 这部分能量即介质损耗. 电介质的损耗大致分为两类, 即弛豫损耗与电导损耗. 弛豫损耗与电介质材料的弛豫极化过程有关. 对于电介质材料, 极化建立后方能储存电场能, 但如果电场作用时间短于极化建立时间, 即弛豫时间, 外电场能将无法被完全有效储存而转变为热能, 成为损耗. 相对于弛豫损耗, 在高温高电场条件下, 电介质中储存能量的主要耗散形式是源于材料漏电流的电导损耗, 电导损耗不仅大幅度降低了电介质储能效率, 且不可避免地会产生热量, 导致其工作温度上升, 损害器件寿命^[16,21]. 按照漏电流载流子的来源可将电介质的电导形式分成两类, 即体相限制电导与电极限制电导^[22-25].

体相限制电导取决于电介质材料本身的性质, 包括介电常数、禁带宽度、缺陷浓度等. 体相限制电导中形成漏电流的载流子来源于电介质自身内部, 按照载流子产生的条件可分为五类: 1) 欧姆电导; 2) Poole-Frenkel (P-F) 发射; 3) 跳跃电导; 4) 空间电荷限制电导 (SCLC); 5) 离子电导.

如图 3 所示, 欧姆电导来源于电介质材料导带中微量的自由电子和价带中的空穴在电场驱使下定向迁移所形成的漏电流, 电流密度与电场强度服从欧姆定律, 表达式如下:

$$J = \sigma_0 E, \quad (5)$$

其中, J 为电流密度, σ_0 为电导率, E 为电场强度^[26]. 欧姆机制通常在较低电场下才能观察到, 且因禁带宽度限制, 欧姆电导所形成的漏电流极为弱小, 相对于其他电导形式可以忽略不计.

在高温储能电介质材料中, P-F 发射和跳跃电导起主导作用. 其中, P-F 发射取决于聚合物自身的陷阱能级, 当陷阱能级内电子获得足够的能量,

就会跃迁至导带, 成为自由载流子, 在电场驱使下成为漏电流^[27]. 由于 P-F 发射为电场辅助的热激发, 在高温下, P-F 发射对漏电流的贡献极为明显. P-F 发射机制的表达式如下:

$$J = q\mu N_C E \exp \left[- \left(\frac{q\phi - \sqrt{q^3/\pi\epsilon\sqrt{E}}}{k_B T} \right) \right], \quad (6)$$

其中, q 为电子的电荷量, μ 为电子迁移率, N_C 为导带中的态密度, $q\phi$ 为陷阱能级, k_B 为玻尔兹曼常数, ϵ 为光学介电常数, T 为温度. 对于 P-F 发射, $\ln(J/E)$ 与 $E^{1/2}$ 应该是线性的. 从 P-F 图中可以得出介电材料的陷阱势垒高度、电子迁移率和光学介电常数.

跳跃电导是指介电材料中被捕获电子从一个陷阱位置“跳跃”到另一个陷阱位置所形成的电导. 与 P-F 发射的热激发载流子不同, 跳跃电导是由隧穿效应引起的. 虽然电子能量不能克服两个陷阱之间的势垒, 但仍可通过隧穿效应在陷阱之间传导. 从 $\log(J)$ 与 E 的线性部分的斜率可以获得陷阱的位置间距. 跳跃电导机制的表达式如下:

$$J = qan\nu \exp \left(\frac{qaE - E_a}{k_B T} \right), \quad (7)$$

其中, a 是平均跳跃距离, n 是导带中的电子浓度, ν 是电子在陷阱位置的热振动频率, E_a 是从陷阱位置到导带底的活化能^[28].

空间电荷限制电导是指在外加电场驱动下, 电子从电极向介质中进行扩散, 当扩散电子的数量大于介质内部低迁移率的载流子数量时, 将会在电极附近产生电子累积, 形成空间电荷. 这些空间电荷形成反向电场降低了电极电子的注入速率, 抑制了电子继续从电极向电介质内扩散^[22]. 如图 3 所示, 随着电场增加, SCLC 机制存在 3 个阶段: 1) 当电场较小时, 注入到介质中的电子浓度明显小于介质内部热激发的电子浓度, 此时电导遵循欧姆定律. 2) 当电场增加至临界值 (E_{tr}) 后, 注入的电子的浓度大于热激发的载流子浓度, 注入的电子将不断填充陷阱, 空间电荷并没有机会穿过样品移动, 此时 J 与 E^2 成正比. 3) 继续增加电场至临界值 (E_{TFL}) 时, 注入的电子将陷阱填满, 多余的电子将不受限制使得电导迅速增加, 此后电导仅受空间电荷控制. SCLC 机制的表达式如下:

$$J = \frac{9\mu\epsilon_0\epsilon_r}{8} E^2. \quad (8)$$

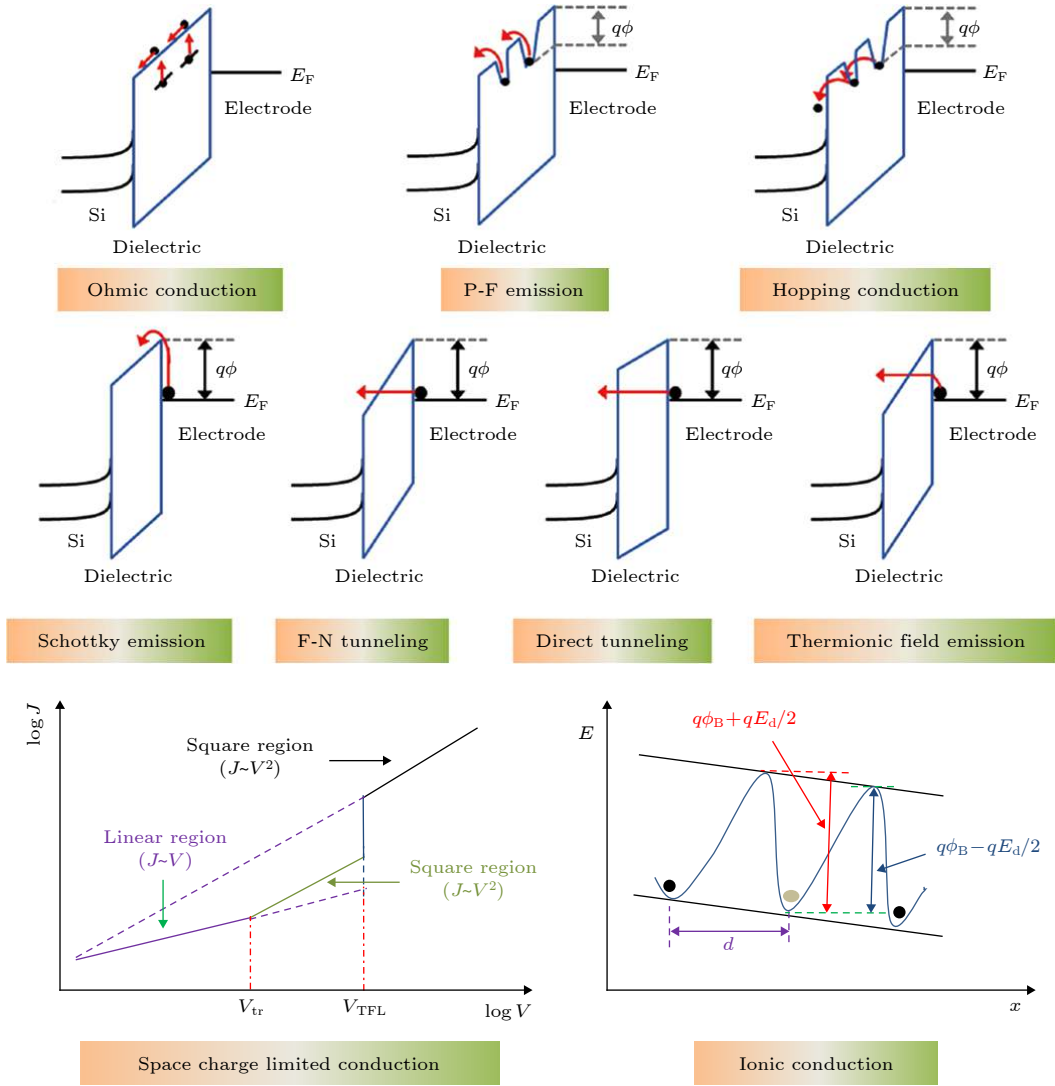


图 3 各种电导机制的示意图

Fig. 3. Schematic diagrams of various conduction mechanisms.

离子电导是电介质材料中离子在外加电场下运动的结果. 电介质中的离子来源包括正负离子或离子空位. 在外加电场作用下, 离子可从一个缺陷位点越过势垒跳跃至另一个缺陷位点, 产生定向迁移, 形成离子电导. 离子电导电流的表达式如下:

$$J = J_0 \exp \left[- \left(\frac{q\phi}{k_B T} - \frac{Eqd}{2k_B T} \right) \right], \quad (9)$$

其中, J_0 是比例常数, d 是相邻两个跳跃点的间距. 相较于电子和空穴, 离子质量大且缺陷能级高, 一般在极高温和电场下, 且离子含量较高的情况下才能被观测到.

电极限制电导主要受到电极与电介质材料接触界面的影响. 当电介质与电极接触时, 为使费米能级平齐, 能带发生弯曲而形成界面势垒, 即肖特基势垒. 肖特基势垒高度为电极的功函数和电介质

的电子亲和能之差. 电极限制电导中形成漏电流的载流子来源于电极注入, 按照载流子产生条件可以细分为四类: 1) 肖特基发射; 2) Fowler-Norheim (F-N) 隧穿; 3) 直接隧穿; 4) 热场发射.

肖特基发射, 也称为热发射. 在高温下, 金属电极中的电子受外界热能作用, 获得足以越过界面势垒的能量, 从而进入电介质形成漏电流. 在高电场和高温条件下, 电极/介质处的界面势垒高度会有所下降, 肖特基发射电子会增多, 这意味着当高温和高电场共同作用时, 肖特基发射会成为漏电流的主要贡献来源^[29]. 肖特基发射的表达式如下:

$$J = AT^2 \exp \left[- \frac{1}{k_B T} \left(-q\phi_B - \sqrt{\frac{q^3}{4\pi\epsilon}} \sqrt{E} \right) \right], \quad (10)$$

其中, $q\phi_B$ 为肖特基势垒高度, A 为理查德森常数,

其他参数与 (6) 式相同。

F-N 隧穿与直接隧穿均属于场发射, 场发射指的是量子力学中当势垒宽度很窄时会发生的一种隧穿现象, 即金属电极中电子无需越过势垒, 直接进入导带, F-N 隧穿与直接隧穿的区别在于场发射发生时电介质自身的厚度, 厚度较大 ($\approx 4-5$ nm) 时为 F-N 隧穿, 厚度较小 (< 3.5 nm) 时为直接隧穿。低温环境下, 场发射对漏电流起主导作用^[30]。F-N 隧穿的表达式如下:

$$J = \frac{q^3 E^2}{8\pi h \phi} \exp\left[\frac{-8\pi(2qm_{\text{eff}})}{3hE}\phi^{3/2}\right], \quad (11)$$

其中, m_{eff} 为隧穿有效质量, h 为普朗克常数。对于 F-N 隧穿, $\ln(J/E^2)$ 和 $1/E$ 应为线性关系。由于电介质材料足够薄时, 在很低的偏压下, 电子即有可能直接穿透材料本身, 从而形成直接隧穿。

热场发射介于肖特基和直接隧穿发射之间。当电子获得的能量在金属费米能级和电介质材料的导带边缘时, 仍可以在介质中隧穿。电流密度可近似为

$$J = \frac{4\pi^2 q^2 (k_B T)^{1/2} E \sqrt{qm^*}}{8h^2 \pi^{5/2}} \exp\left(\frac{-q\phi}{k_B T}\right) \times \exp\left[\frac{h^2 q^2 E^2}{96\pi^2 m^* (k_B T)^3}\right], \quad (12)$$

其中, m^* 为电子有效质量, 其他参数与以上公式相同。

在高温环境下, 几乎所有的电导机制都会显著增强, 尤其是肖特基发射与 P-F 发射, 导致漏电流增大, 热损耗急剧增加, 严重恶化电介质材料的储能性能。对特定材料而言, 当温度高过一定阈值, 温度升高会导致聚合物电介质内部漏电流呈指数型增长, 可以说高温对介电材料的破坏在特定情况下比电场的作用更为显著。通过采取合适的手段, 如增加电极/介质处的肖特基势垒、介质内部引入深陷阱能级、减小介质内部缺陷浓度等方式, 可有效抑制电介质材料中的电导损耗, 从而有效提高电介质材料在高温高电场下的击穿和储能性能。

2.3 电介质材料的击穿机制

击穿场强是介电材料所能承受的最大电场强度^[31-33]。固体电介质被击穿后形成的导电通道一般会永久存在, 所以电介质材料的击穿对电介质储能电容器是致命的。从 (3) 式和 (4) 式可以看出,

电介质材料的储能密度与击穿场强密切相关。按照击穿机制的不同可以分为: 1) 电击穿; 2) 热击穿; 3) 电机械击穿。

1) 电击穿

在电介质导带中可能因冷发射或热发射存在一些电子, 这些电子一方面在外电场作用下被加速, 获得动能; 另一方面与晶格相互作用, 把电场能量传递给晶格。在适当的温度和电场下两个过程达到平衡状态, 电介质中形成了稳定的电导。当电场增加至一定程度时, 电子从电场中获得能量的速度快于其失去能量的速度, 电介质内部累积大量的能量导致击穿的发生, 即本征电击穿。本征击穿主要由所施加的电场决定, 与样品或电极的外形和尺寸无关。击穿常发生在室温或室温以下, 且发生的时间间隔很短(微秒或微秒以下)。然而在实际过程中, 当电子能量大到一定值时, 电子与晶格振动的相互作用诱导电离, 产生雪崩式的电子倍增。经过足够多代的生长, 电导进入不稳定阶段, 高密度的自由电子破坏了电介质材料的局部晶格结构, 导致击穿的发生, 即“雪崩”式电击穿。

2) 热击穿

与电击穿不同的是, 热击穿往往发生在较低的电场下, 取决于电介质自身的电导率、形状尺寸、工作温度以及热导率。处于电场作用下的电介质由于介电损耗和电导损耗而产生热量, 当电场增加到其产热速度大于散热速度时, 电介质内部温度会进一步升高, 使得绝缘性能丧失并造成不可逆的破坏。利用热和电流连续性方程描述发热率和散热率的关系, 其公式如下:

$$C_v \frac{dT}{dt} - \text{div}(K \text{grad}T) = \sigma_0 E^2, \quad (13)$$

其中, C_v 为单位体积的比热, T 是电介质的温度, K 为热导率, 其他参数与以上公式相同。从 (13) 式可以发现, 电介质材料的击穿场强会随着温度的增加呈现指数性下降。在高温时, 聚合物材料的电导损耗受到高温下电导机理的影响比常温下要大得多, 从而产生大量焦耳热。因此可以通过抑制电介质材料在高温下的电导损耗和提高材料的传热效率来缓解热击穿^[32]。

3) 电机械击穿

电容器在外加电场 E 的作用下, 电介质的厚度由于静压力而减薄, 通常通过电介质的弹性变形来平衡这一状态。但是, 厚度的减小使电场变高,

电极上积累更多的电荷, 这反过来会导致更大的静电力, 从而使得厚度进一步减薄. 当静电力超过某一临界值时, 电介质的弹性应力不足以与之平衡, 便引起塑性变形并最终导致其击穿, 即电机械击穿. 电机械击穿可由以下方程式描述:

$$\frac{1}{2}\varepsilon_0\varepsilon_r E^2 = Y \ln \frac{l_0}{l}, \quad (14)$$

其中, Y 为电介质的杨氏模量, l_0 为电介质材料的初始厚度, l 为压缩后的厚度. 电机械击穿场强 E_{em} 可通过将 (14) 式积分获得:

$$E_{em} = 0.6 \left(\frac{Y}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \right)^{1/2}. \quad (15)$$

从 (15) 式可以发现, 电机械击穿和介电常数呈负相关, 与杨氏模量呈正相关.

考虑到实际介电材料往往为不均匀电介质, 材料内部微观结构、缺陷、电极状态、材料的尺寸以及测量条件的不同, 均可能使电介质材料表现出不同的击穿场强. 利用 Weibull 分布对电场击穿数据进行分布统计, 其表达式如下:

$$P(E) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{E}{\alpha} \right)^\beta \right], \quad (16)$$

其中, $P(E)$ 为介电击穿的累计概率, E 为击穿强度的实验值, α 是累计击穿概率为 63.2% 时的特征击穿强度, β 是与样品分散度有关的形状系数, β 值越大, 表示介电可靠性越高.

3 聚合物基纳米复合电介质材料

为了实现电力电子系统的小型化和轻量化, 亟待寻求具有高储能密度、高工作温度的聚合物电介质薄膜. 聚合物材料的最高工作温度受到其热稳定性如玻璃化转变温度 (T_g) 的限制. 传统的耐高温高分子聚合物, 如聚醚醚酮 (PEEK, $T_g \approx 143$ °C), 聚碳酸酯 (PC, $T_g \approx 150$ °C), 聚芳醚腈 (PEN, $T_g > 160$ °C), 聚醚酰亚胺 (PEI, $T_g \approx 217$ °C), 芴聚酯 (FPE, $T_g \approx 330$ °C), 聚酰亚胺 (PI, $T_g \approx 360$ °C)^[34–41] 等虽具有较高的玻璃化转变温度, 但在高温下, 聚合物电介质材料因具有较高的电导损耗, 且电导损耗随着温度和电场的升高而急剧增加, 造成其储能密度大幅度下降. 如在 150 °C 下, 当具有 90% 储能效率时, PI, PEI, FPE, PC 和 PEN 的储能密度仅为 0.24, 0.89, 0.26, 0.14 和 0.26 J/cm³.

因此, 简单地应用高 T_g 高分子聚合物并不能有效地获得优良的高温储能性能. 为了解决这一难题, 研究者们提出通过掺杂纳米填料在聚合物基体中引入深陷阱能级, 以及构建多层结构来增加电极/介质处的肖特基势垒等方式, 来提高高温环境下聚合物电介质材料的储能性能.

3.1 宽带隙的纳米填料

在关于常温介电储能的研究中, 发现掺杂钛酸钡 ($BaTiO_3$)、铌酸钠 ($NaNbO_3$)、钛酸锶钡 ($Ba_xSr_{1-x}TiO_3$) 等高介电陶瓷可以提高聚合物基体的介电常数和储能密度^[42–52]. 但利用高介电陶瓷纳米粉体作为填料制备的纳米复合电介质材料, 其储能性能在高温条件下往往较差. 如, Hu 等^[51] 和 Sun 等^[52] 先后研究了 $BaTiO_3$ (BT) 纳米粒子和 BT 纳米纤维作为填料制备的 PI/BT 纳米复合材料, 发现 BT 粒子的加入可以显著提高介电性能 (在室温至 200 °C 的范围内具有良好的介电稳定性), 而且复合材料的储能密度较纯 PI 薄膜有一定的提升, 但储能效率依旧很低^[51,52]. 这主要是由于填料和聚合物基体之间较大的介电常数差异引起的电场畸变, 造成了漏电流的增加和击穿场强的下降, 这种现象在高温下尤为显著. 为了更加清晰地理解聚合物纳米复合材料中的击穿机制以及所受到的影响因素, Shen 等^[53] 构建了电热耦合击穿的相场模型, 来定量解释聚合物基电介质介电击穿中的热效应, 如图 4 所示. 以 PI 聚合物作为基体, 通过掺杂不同形貌的钛酸锶 (STO) 作为填料, 构建 PI/STO 纳米复合薄膜. 研究发现随着温度的增加, 介质内部产生的焦耳热呈指数增加, 并造成击穿场强的显著恶化. 同时, 填料的取向度也显著影响电容器薄膜的热稳定性, 尤其当填料的取向与电场垂直时更有利于获得最好的热稳定性. 另外, 如图 4(h) 所示, 通过调节电容器薄膜的热导率和电导率, 发现相较于提高电介质材料的热导率, 降低材料体系的电导率能更有效地消解电容器内部的焦耳热效应. 因此, 提高复合材料的绝缘性能对于提高复合材料的高温储能性能至关重要.

与掺杂高介电常数陶瓷填料不同, 加入宽带隙的纳米填料, 往往可以更有效地提高聚合物的绝缘性能, 从而获得更优的高温储能性能^[6,16,54–60]. 如, Li 等^[16] 以苯并环丁烯 (BCB) 为聚合物基体, 利用六方氮化硼纳米片 (BNNS) 的宽带隙 (5.97 eV)

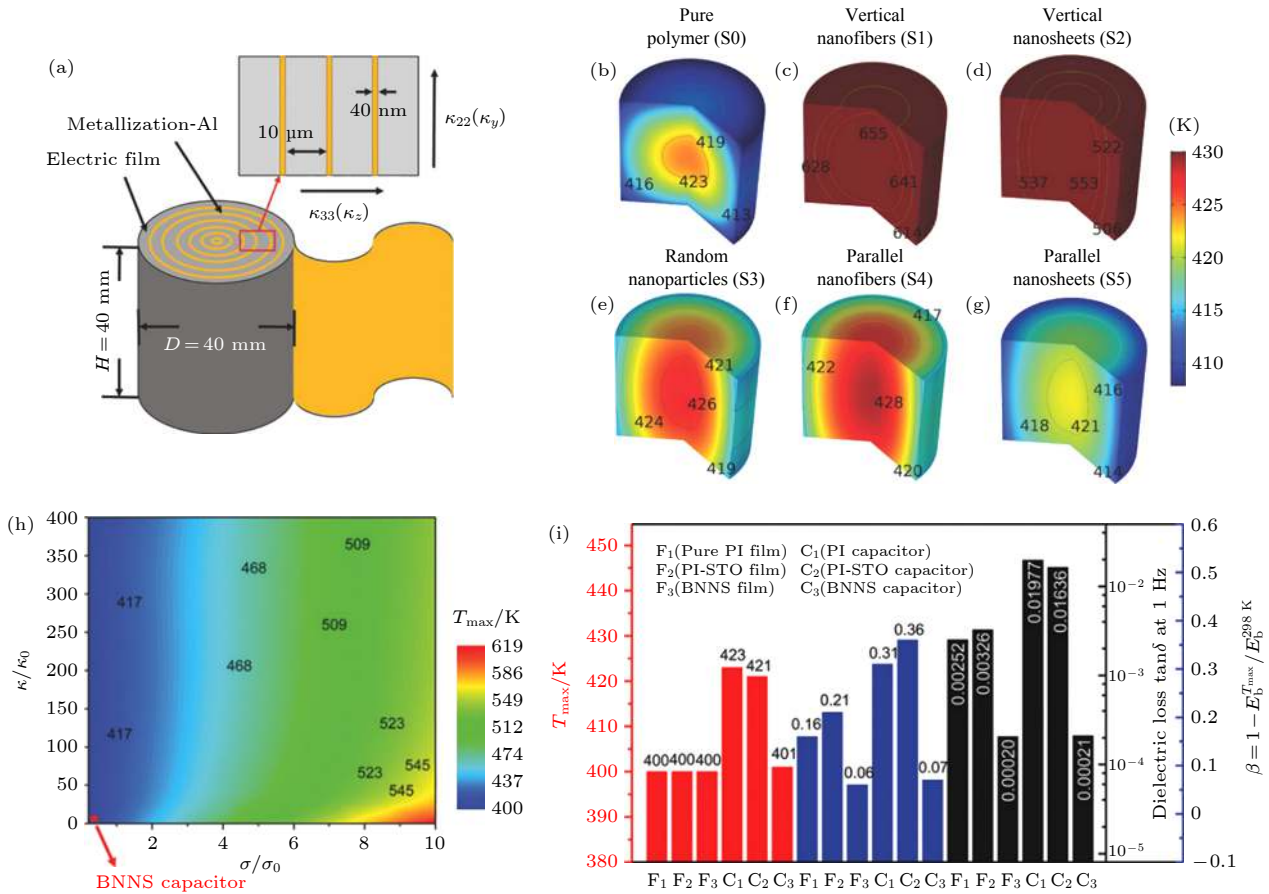


图 4 (a) PI-STO 纳米复合膜制备的电容器示意图; 当电场强度为 200 kV/mm, 400 K 温度条件下工作时, 由 (b) 纯 PI, (c) 垂直纳米纤维, (d) 垂直纳米片, (e) 随机纳米颗粒, (f) 平行纳米纤维, (g) 平行纳米片填充的纳米复合薄膜制备的不同电容器的稳态温度分布; (h) 薄膜电容器内的最大温度 T_{\max} 与热导率 κ_z 和电导率 σ_z 的函数关系图; (i) 6 种情况下, 最大温度 T_{\max} (红色条)、击穿强度劣化因子 β (蓝色条) 和介电损耗 $\tan\delta$ (黑色条) 的性能比较^[53]

Fig. 4. (a) Schematic illustration of a real capacitor made by winding the PI-STO nanocomposite film. When working under an applied electric field of 200 kV/mm and a surrounding temperature of 400 K, the steady-state temperature distributions in different capacitors made by film nanocomposites filled by (b) pure polymer, (c) vertical nanofibers, (d) vertical nanosheets, (e) random nanoparticles, (f) parallel nanofibers, and (g) parallel nanosheets. (h) Maximal temperature T_{\max} inside the film capacitor as function of the thermal conductivity component κ_z and electrical conductivity component σ_z . (i) Comparisons of the maximal temperature T_{\max} (red bar), breakdown strength deterioration factor β (blue bar), and dielectric loss $\tan\delta$ (black bar) among six circumstances^[53].

和高热导性 (300 W/m·K), 将 BNNs 掺入 BCB 中并进行交联聚合. 当掺杂体积分数为 10 vol% 时, 复合材料的漏电流较纯 BCB 下降了 1 个数量级, 相应地, 在 200 MV/m 场强下的电导损耗从纯 BCB 的 18% 下降到 3%. 在 150 °C 和 400 MV/m 下, 获得高达 2 J/cm³ 的放电能量密度, 且储能效率 η 仍大于 90%. 研究发现, 宽带隙的 BNNs 纳米片可以在聚合物基体中引入深陷阱能级, 有效抑制 P-F 发射, 同时捕获已产生的载流子, 进而抑制漏电流, 显著降低电导损耗. 同时, 高热导率的 BNNs 的加入也使得纳米复合材料的热导率提升至 1.8 W/(m·K), 增加了薄膜的散热, 避免了热溃散.

为了更加系统地研究和分析填料的介电常数 ϵ_r 和带隙 E_g 对纳米复合材料高温储能性能的影响, Ai 等^[59] 以 PI 作为高温聚合物基体, 分别选择氧化铝 Al₂O₃ ($\epsilon_r = 9.5$, $E_g = 8.6$ eV), 氧化铪 HfO₂ ($\epsilon_r = 25$, $E_g = 5.8$ eV), BNNs ($\epsilon_r = 4$, $E_g = 5.97$ eV) 和氧化钛 TiO₂ ($\epsilon_r = 110$, $E_g = 3.5$ eV) 作为纳米填充相, 制备了一系列的纳米复合材料. 通过对比发现, 复合材料的击穿场强随着纳米填充相带隙的增加而显著增加; 具有更高介电常数的纳米填料虽然可更有效地提高复合材料的介电常数, 却具有最低的击穿场强. 同样地, 在 150 °C 时, 随着纳米填充相带隙的增加, PI/TiO₂, PI/HfO₂, PI/BNNs 和 PI/Al₂O₃ 纳米复合材料的体积电导

率相对于纯 PI 分别降低了 41.1%, 83.2%, 89.9% 和 93.9%. 得益于 Al_2O_3 的宽带隙, PI/ Al_2O_3 纳米复合材料的电导损耗随着电场强度的增加仍然保持在最低水平, 且具有最高的储能效率. 热刺激去极化电流 (TSDC) 测试和跳跃传导模型也进一步表明了电荷的捕获能力与填充相的带隙息息相关, 且随着带隙的增加而增强, 进而显著降低复合材料的漏电流, 如图 5(d) 所示. 在高温下, 具有较宽能带隙的 PI/ Al_2O_3 和 PI/ HfO_2 具有较高的放电能量密度, 明显高于具有更高介电常数的 PI/ TiO_2 复合材料, 证明了在高温下纳米填充相的带隙对聚合物电介质储能起主导作用.

与 Al_2O_3 纳米颗粒 (Al_2O_3 NPs) 相比, 具有高长径比的 Al_2O_3 纳米纤维 (Al_2O_3 NWs) 和 Al_2O_3 纳米片 (Al_2O_3 NPLs), 不仅可以提高复合材料的机械强度, 还能进一步提升聚合物电介质的高温介电性能和储能性能. Li 等 [60] 利用水热法制备的纤维状和片状的 Al_2O_3 纳米粉体, 分别与 BCB 交联聚合获得 *c*-BCB/ Al_2O_3 NPs, *c*-BCB/ Al_2O_3 NWs, *c*-BCB/ Al_2O_3 NPLs 三种纳米复合材料. 研究发现, 相对于 Al_2O_3 NPs 和 Al_2O_3 NWs, Al_2O_3 NPLs 可更有效地提高聚合物的击穿场强, 在 150 °C 下, *c*-BCB/ Al_2O_3 NPLs 的击穿场强达 489 MV/m, 远

高于 *c*-BCB/ Al_2O_3 NWs 的 385 MV/m 和 *c*-BCB/ Al_2O_3 NPs 的 334 MV/m. 利用相场模拟可以发现, 与 NPs 和 NWs 相比, NPLs 对击穿相的生长具有更高的抗力, 可以更有效地抑制击穿过程. 另外, NPs 和 NWs 在其周围和顶点处电场高度集中, 容易形成击穿路径, 而 NPLs 更有利于缓解在外加电场下的局部电场分布不均. 此外, 宽带隙的 Al_2O_3 NPLs 也可以在聚合物内部引入深陷阱能级, 从而显著降低高温高场下的漏电流, 大幅度降低电导损耗. 在 150 °C 和 450 MV/m 下, 掺杂体积分数为 7.5 vol% 的 *c*-BCB/ Al_2O_3 NPLs 纳米复合材料具有高达 4.07 J/cm³ 的放电能量密度, 同时储能效率依然高达 82%.

虽然宽带隙的纳米填料可以显著降低聚合物基体高温下的电导损耗, 提高储能效率, 但对于复合材料的介电常数和储能密度的提高依然有限. 为了同时提高介电性能和绝缘性能, Li 等 [61] 将具有互补功能的高介电强度的 BNNSs 和高介电常数的 BT 纳米颗粒 (BT NPs) 共混, 制备了 PEI/BT NPs/BNNSs 三元纳米复合材料. 通过调节 BT NPs 和 BNNSs 比例, 纳米复合材料的高温储能性能得到了较大的提高. 当 BT NPs 和 BNNSs 的填充量分别为 1.27 vol% 和 6.05 vol% 时, 纳米复合材料

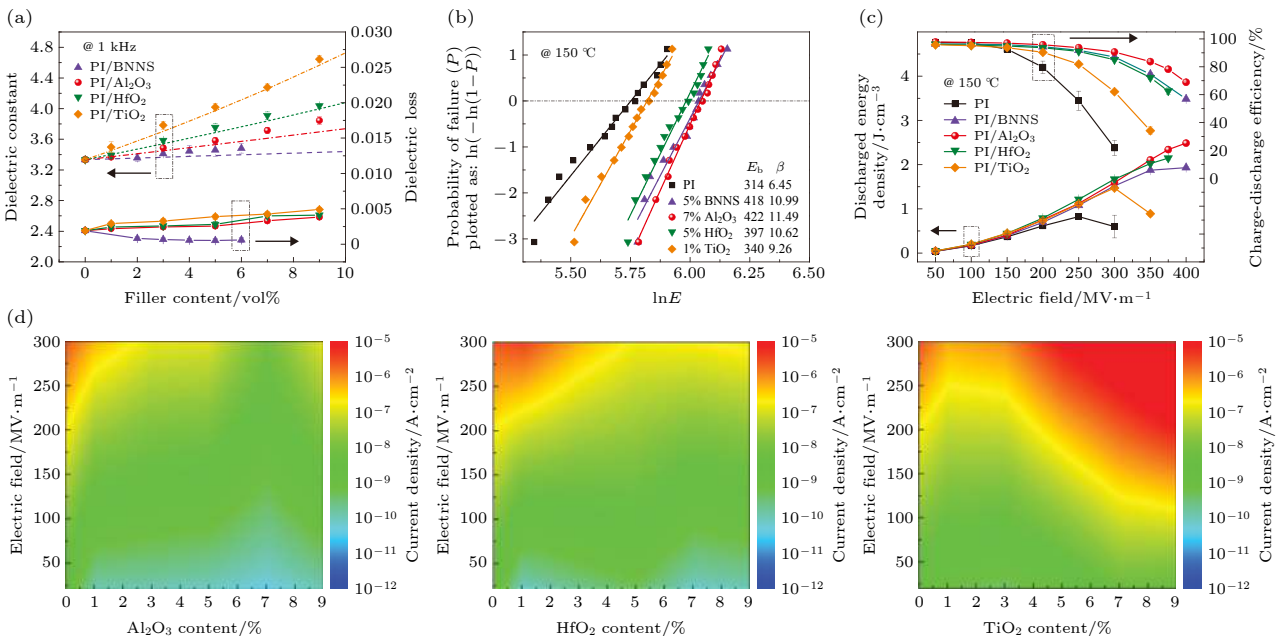


图 5 (a) 在 25 °C 和 1 kHz 下, PI 纳米复合材料的介电常数和损耗随填料含量的变化; PI 和 PI 纳米复合材料在 150 °C 下的 (b) Weibull 击穿强度和 (c) 储能性能; (d) 150 °C 下, 模拟电流密度分布随 Al_2O_3 , HfO_2 和 TiO_2 填料含量和外加电场的变化 [59]

Fig. 5. (a) Dielectric constant and loss of the PI nanocomposites as a function of filler content at 25 °C and 1 kHz; (b) Weibull breakdown strength and (c) energy density performance of PI and the PI nanocomposites measured at 150 °C; (d) simulated current density distribution as a function of Al_2O_3 , HfO_2 , and TiO_2 filler content and the applied electric field at 150 °C [59].

在 150 °C 下的放电能量密度达到了 2.92 J/cm³, 击穿场强为 547 MV/m, 分别比原始 PEI 提高了 83% 和 25%.

3.2 低掺杂比的纳米填料

与以往高体积分数掺杂不同, Thakur 等^[62] 发现掺杂极少量纳米颗粒 (< 0.5 vol%) 即可显著提高纳米复合材料的介电常数. 相场模拟的结果表明, 在极少量纳米粒子掺杂的情况下, 纳米粒子与聚合物基体间形成多层界面区域, 纳米粒子外层具有更多活性的偶极子, 这些偶极子的旋转势垒减小, 在外电场的作用下将产生更强的极化. 在最优掺杂比例下, 强极化区得到有效叠加, 从而表现出最高的介电常数, 如在 PEI 中掺杂体积分数为 0.32 vol% 的粒径 20 nm 的 Al₂O₃, 纳米复合材料的介电常数增加至 5, 相对纯 PEI 提升了 55%. 此外, 较少缺陷的引入使得复合体系的介电损耗依然保持在较低水平. 但必须指出的是, 虽然少量 Al₂O₃ 的加入提高了介电常数和储能密度, 但对复合材料的击穿和储能效率的影响不大.

不同于非晶聚合物 PEI, 部分结晶和单晶聚合物因其较宽的带隙从而具有更低的电导损耗^[63]. Zhang 等^[64] 采用高 T_g 部分结晶偶极聚合物聚芳醚脲 (PEEU) 为基体, 纳米 Al₂O₃ 为填料制备了一种在宽温度下具有优异储能性能的 PEEU/Al₂O₃ 纳米复合材料. 研究发现, 低添加量的纳米 Al₂O₃

增加了链间距并破坏了部分聚合物中的氢键, 增加了偶极子对外界电场的响应, 使得当 Al₂O₃ 的填充体积分数仅为 0.21 vol% 时, 复合材料的介电常数达到了 7.4, 明显高于纯 PEEU 的 4.7. 此外, 少量的 Al₂O₃ 弱化了玻璃态下偶极子运动能力的限制, 降低了移动电荷的平均自由程, 提高了深陷阱能级, 从而显著降低了高场下的电导损耗. 得益于大幅度提高的介电常数和显著抑制的电导损耗, 在 150 °C 下, PEEU/Al₂O₃ 复合薄膜获得了高达 5 J/cm³ 的放电能量密度, 并保持了高于 90% 的充放电效率. 但也有研究发现, 低体积分数的掺杂并不是对所有的聚合物都有效, 如在半结晶的聚合物 TFE/HFP/VDF (THV) 中加入少量的 (约 0.5 vol%) Al₂O₃ 纳米粉体^[65], 虽然可以显著降低高温高场下的电导损耗, 但是对复合材料的介电性能却无明显作用.

3.3 表面改性的纳米填料

对于纳米复合材料, 有机无机相的界面结构同样影响着聚合物的性能, 由于二者间的物理和化学性质的差异, 容易在二者界面处产生缺陷和空洞, 进而造成复合材料的力学性能和电性能的下^降^[66–77]. Xu 等^[76] 受蜘蛛丝在高温下具有良好力学性能的启发, 模仿蜘蛛丝的分级纳米结构, 将长链的聚芳醚脲 (DAPES) 与 BCB 修饰的 BN 纳米片复合, 如图 6 所示. 这种仿生结构有效改善了纳米复合材料的界面结构, 从而显著提高了材料的击

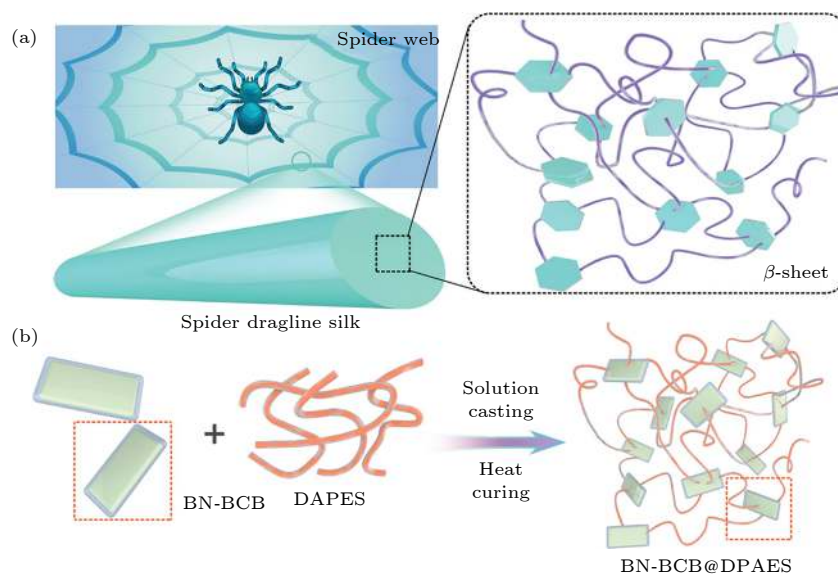


图 6 (a) 蜘蛛丝和蜘蛛丝的显微结构; (b) BN-BCB@DPAES 复合材料的工艺图^[76]

Fig. 6. (a) Spider silk and the hierarchical microscopic structure of the spider silk; (b) schematic of preparation process of BN-BCB@DPAES films^[76].

穿强度和高温储能性能. 在 150 °C 和 400 MV/m 下, 放电能量密度达到 2.7 J/cm³, 同时保有 90% 以上的储能效率. 此外, 表面修饰不仅可有效改善纳米复合材料的相容性, 也有助于降低高温下的电导损耗. Zhou 等^[77] 通过聚丙烯接枝马来酸酐层对氧化镁 (MgO) 纳米粒子进行表面功能化处理, 该功能层与聚丙烯 (PP) 基体具有很好的相容性. 功能层不仅有助于通过提供深陷阱抑制高温下的电导损耗, 同时由于极性元素的引入提高了纳米复合材料的介电常数, 使得在 400 MV/m 和 120 °C 下, PP-mah-MgO 复合材料具有 1.66 J/cm³ 的放电能量密度, 且储能效率大于 90%, 是纯 PP 膜的 6 倍之多.

综上所述, 通过掺杂合适的无机纳米填充相, 可以得到在高温高场下高效稳定储能的聚合物基纳米复合电介质材料, 且无机填充相的禁带宽度、尺寸、形态、以及在聚合物基体中的分布状态和界面结构, 都对纳米复合电介质材料的放电能量密度和充放电效率有着重要的影响.

3.4 三明治结构纳米复合电介质材料

与单层共混复合材料相比, Wang 等^[78] 提出的三明治复合结构被证实在提高介电常数的同时, 通过不同层间介电常数的差异来调节电场分布, 可以更有效地抑制漏电流, 提高击穿场强, 从而极大地提高储能密度^[78–90].

基于此, Li 等^[91] 以掺杂 BT NPs 的 *c*-BCB 高介电层作为中间层, 利用高绝缘的 *c*-BCB/BNNS 作为外层 (BNNS 的填充量固定为 10 vol%), 制备具有三明治结构的 SSN-*x* 复合薄膜 (*x* 为中间层 BT NPs 的含量). 研究发现, 随着中间层 BT NPs 含量的增加, 介电常数增加明显, 且介电损耗依然保持在 0.25%—0.28%. 当 BT NPs 含量为 25 vol% 时, 在 150 °C 和 366 MV/m 作用下复合薄膜的放电能量密度达到 3.6 J/cm³, 此时仍能保有大于 80% 的充放电效率. 肖特基发射机制和 P-F 效应的拟合分析表明, *c*-BCB/BNNS 作为三明治结构的外层能有效地提高电极/电介质界面间的势垒高度并在电介质材料的内部引入深陷阱能级, 因而能抑制电荷从电极的注入及高温下材料内部载流子的脱陷, 有利于降低材料的漏电流和电导损耗. 同样地, Chi 等^[34] 将掺杂锆钛酸钡钙 (BZT-BCT) 纤维的 PI 层作为中间高介电层, 掺杂 *h*-BN 的高绝

缘层作为外层, 制备三明治结构复合薄膜. 与单层的 BZT-BCT/PI 复合薄膜相比, 三明治结构的复合薄膜的高温储能性能也得到显著提高.

不同于传统的三明治纳米复合材料, Azizi 等利用化学气相沉积 (CVD) 外加热压转移的方法将无机 *h*-BN 纳米绝缘层转移到 PEI 膜两侧, 形成 *h*-BN/PEI/*h*-BN 三明治结构复合薄膜^[92]. 由于 *h*-BN 的存在, Au/PEI 界面处的界面势垒从 2.93 eV 增加至 5.1 eV, 显著降低了 PEI 薄膜高温下的漏电流和电导损耗. 即使在 200 °C 时 (PEI 的 $T_g \approx 217$ °C), *h*-BN/PEI/*h*-BN 仍具有高达 1.2 J/cm³ 的储能密度, 同时储能效率依然高于 90%. 在此基础上, Zhou 等^[93] 改进此方法, 采用等离子体辅助的化学气相沉积 (PECVD) 技术实现了在聚合物表面常温快速沉积氧化硅 (SiO₂) 层, 见图 7. 涂层的厚度可通过牵引速度和沉积时间进行精准调控. 利用电声脉冲法观察聚合物薄膜表层沉积 SiO₂ 前后的空间电荷分布, 发现 SiO₂ 层可以显著抑制高温高场下的电极/介质界面处的空间电荷注入, 有效缓解了电介质内部的电场畸变; 并且 SiO₂ 层的存在使得 Au/BOPP 界面处的电子和空穴势垒分别从 3.9 eV 和 1.3 eV 增加至 Au/SiO₂ 界面处的 4.3 eV 和 4.7 eV. 其中, 肖特基势垒的增加显著降低了 BOPP 薄膜在高温下的电导损耗, 使得在 120 °C 下 BOPP-SiO₂ 薄膜具有高达 1.33 J/cm³ 的储能密度, 且储能效率仍高于 90%. 另外, 此方法对于其他高分子聚合物同样适用, 如 PEI, PC, PEN, FPE, PI 等, 具有很好的产业化前景.

4 全有机高温聚合物

聚合物的分子结构不仅与聚合物材料的机械性能、热稳定性息息相关, 同样显著影响其电学性能^[94–96]. 不同于纳米复合电介质材料, 聚合物材料本身具有更好的结构可调性和可设计性, 因此有望获得性能更优的全聚合物材料. 下面从高温聚合物的分子结构设计角度以及化学交联等方面进行简单回顾和讨论.

4.1 聚合物的主链结构设计

根据克劳修斯-莫索提公式:

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_j N_j \alpha_j, \quad (17)$$

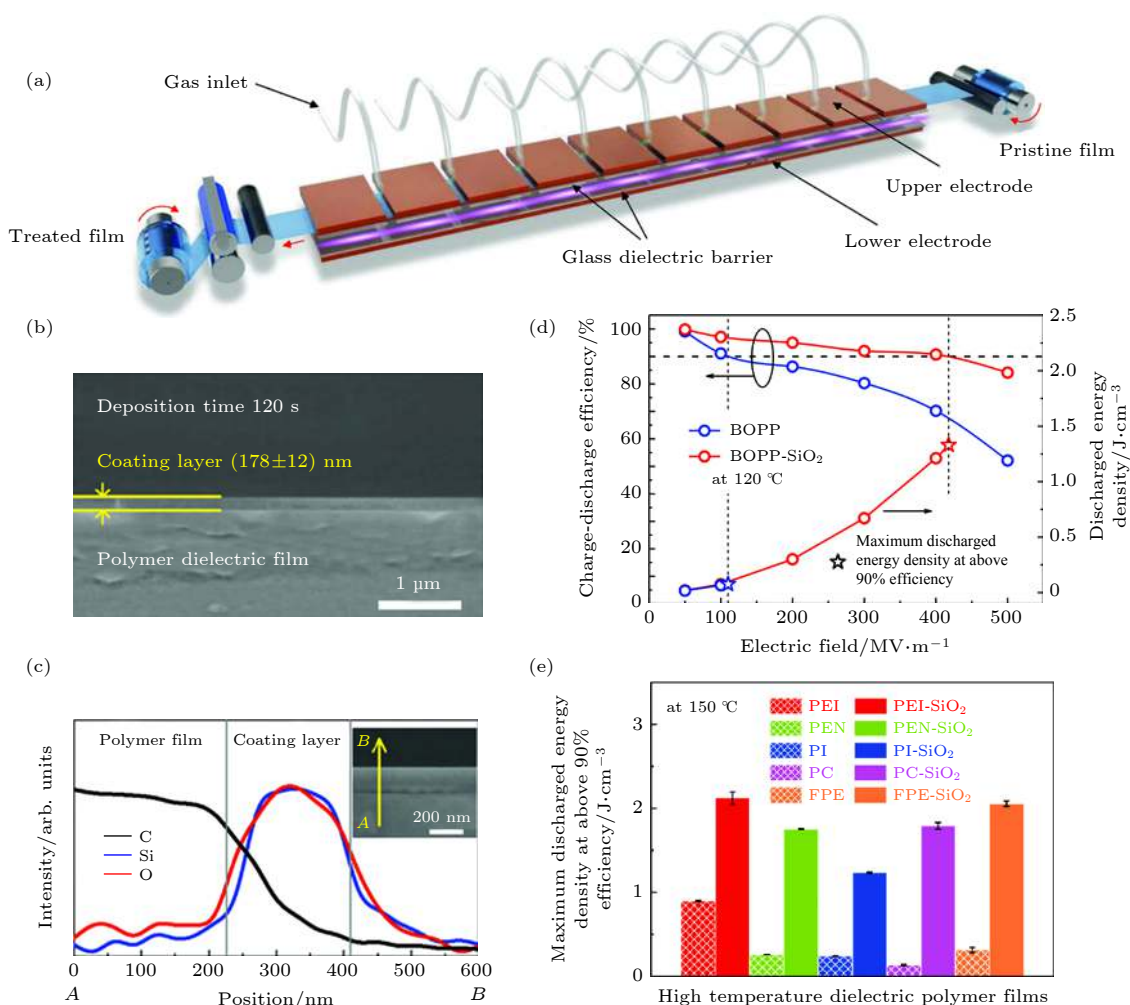


图 7 (a) Roll-to-roll PECVD 示意图; (b) 聚合物表层沉积 SiO₂ 的断面扫描电子显微镜图; (c) 聚合物表层沉积 SiO₂ 的断面能量色散 X 射线图谱; (d) 在 120 °C 下, BOPP 薄膜表层沉积 180 nm 厚度的 SiO₂ 前后的储能密度和储能效率对比; (e) 在 150 °C 下, 储能效率大于 90% 时, 各种电介质聚合物薄膜表层沉积 SiO₂ 前后的最大放电能量密度^[93]

Fig. 7. (a) Schematic of the roll-to-roll PECVD; (b) cross-sectional scanning electron microscope image of the coating layer on polymer film; (c) element concentration from energy dispersive X-ray spectroscopy scanned across the coating layer deposited on polymer film; (d) charge-discharge efficiency and discharged energy density of BOPP and BOPP-SiO₂ films with 180 nm coating layer on each side of the polymer measured at 120 °C; (e) maximum discharged energy density of the various dielectric films before and after coating achieved at above 90% charge-discharge efficiency measured at 150 °C^[93].

其中, N_j 为单位体积的原子或分子数, α_j 为材料的极化率^[97]. 由 (17) 式可知, 聚合物的介电常数与化学键的偶极矩息息相关. 然而大多数聚合物的偶极矩较低, 因而介电常数较低, 无法获得高的储能密度. 脲的偶极矩为 4.56 D, 明显高于其他高分子聚合物材料. Wang 等^[98] 利用气相沉积聚合的方式制备了芳香族聚脲 (ArPU) 薄膜, 其结构式如图 8(a). 在室温下, 1 kHz 时, ArPU 薄膜的介电常数为 4.2, 介电损耗仅为 0.005, 具有高达 800 MV/m 的击穿场强. 在低于 550 MV/m 时, 其储能效率依然高达 95% (与 BOPP 相当), 且温度升高至 180 °C 时, 依然具有高达 500 MV/m 的击穿场强和 6 J/cm³

的储能密度. 在此基础上, 为了进一步提高介电常数, 他们利用极性的醚取代芳香族聚脲中的 CH₂ 基团获得 PEEU 薄膜, 在不牺牲热稳定性的情况下, 使得薄膜的介电常数从原来的 4.2 增加至 4.7, 较高的介电常数使得该聚合物薄膜在 700 MV/m 时获得了高达 13 J/cm³ 的储能密度. 同时由于较低的电导损耗, 使得 PEEU 薄膜在 500 MV/m 时储能效率依然高达 95%^[99].

相比于脲, 硫脲具有更大的偶极矩 (4.89 D), 因此有望获得更高的介电常数. Wu 等^[100] 以对甲苯磺酸 (*p*-TSA) 为催化剂, 用微波辅助将 4, 4'-二苯甲烷二胺 (MDA) 与硫脲缩聚合成了芳香族聚

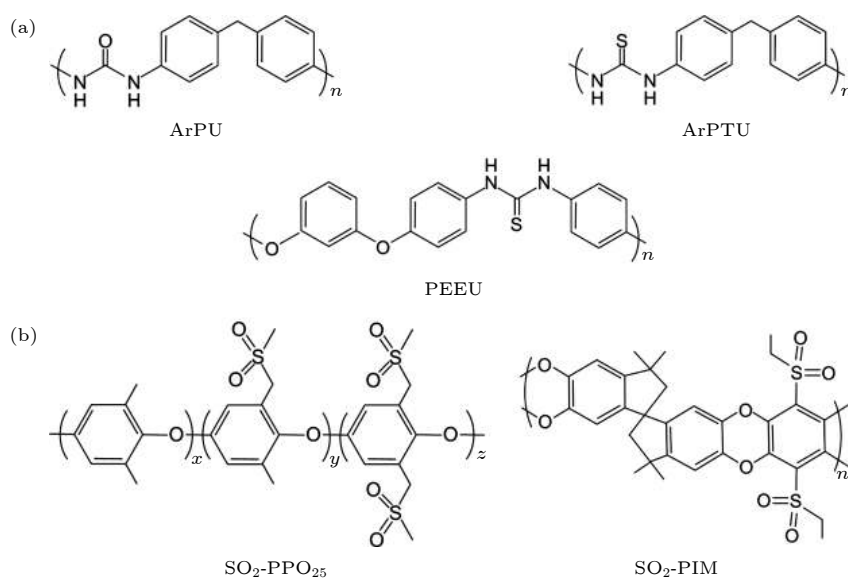


图 8 (a) 芳香族聚脲、聚硫脲和聚芳醚脲的结构式; (b) 砒基化聚苯醚和砒基化自具微孔聚合物的结构式
Fig. 8. (a) Chemical structures of ArPU, ArPTU and PEEU; (b) chemical structures of SO₂-PPO₂₅, and SO₂-PIM.

硫脲 (ArPTU). 硫脲的偶极矩高于脲, 使得 ArPTU 具有更高的介电性能 ($\epsilon_r = 4.5$), 且不会随着温度的升高而发生明显的变化. 与极性聚合物 PVDF 不同, ArPTU 是一种非晶态的玻璃相聚合物 ($T_g > 200\text{ }^\circ\text{C}$), 避免了高场下的电导损耗和铁电损耗. 并且硫脲官能团的大偶极矩可以增加对电子和离子的散射, 进一步降低电导损耗.

以上结果表明, 小偶极耦合的强偶极聚合物材料具有获得较高介电常数的巨大潜力, 但对于薄膜制备工艺的要求较高, 目前仍无法实现大规模的制备.

4.2 聚合物的侧链结构设计

在分子侧链中引入高偶极的官能团, 利用该类官能团在高电场下的取向极化能力也可实现对电介质薄膜的电容及介电常数的提升^[101–108].

Tan 等^[9]用高极性的氰基 (CN-) 基团 (3.9 D) 取代 PEI 的侧基, 不仅使得聚合物的玻璃化转变温度提高了 $20\text{ }^\circ\text{C}$, 同时增加极性使得聚合物的介电常数提高至 4.7, 且保持较低的介电损耗 (0.003), 在室温下具有高达 745 MV/m 的直流击穿, 同时获得了 11 J/cm^3 的储能密度. 另外, 利用 CN-取代聚合物侧基的策略同样适用于其他的高温聚合物, 通过在聚酰亚胺和聚碳酸酯的芳香二胺部分附着极性 CN 偶极子, 也实现了介电常数的增加^[105,106].

相对于 CN-基团, 砒基官能团 (SO₂-) 的偶极

矩 (4.25 D) 更高, 且具有体积小、易取向、取向极化温度低等特点, 有利于提升聚合物的介电常数并同时限制取向极化所引发的介电损耗. 如图 8(b) 所示, Zhang 等^[107]利用砒基修饰高温聚合物聚苯醚 (PPO), 发现 PPO 的介电常数随着砒基侧链接枝度的增加而增加, 当砒基链的接枝度为 25% 时, SO₂-PPO₂₅ 聚合物的介电常数高达 7.0. 无定形玻璃态的 PPO 避免了结晶区偶极官能团反转带来的铁电损耗, 聚合物的击穿场强大于 800 MV/m , 使得在常温下的储能密度达到 20 J/cm^3 . 此外, 含芳香烃的主链结构保证了该聚合物具有高的 T_g , 在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 时放电效率约为 90%. 随后, 该课题组采用自具微孔聚合物 (PIMs) 作为聚合物主体, 利用高极性的砒基基团对其进行侧链修饰^[108]. 由于 SO₂-PIM 分子链的刚性和 SO₂-侧基的高偶极矩, 在常温 1 kHz 频率下, SO₂-PIM 的介电常数达到了 5.3, 且介电损耗也仅为 0.005. 室温下, SO₂-PIM 薄膜在 770 MV/m 电场下仍可保持 90% 以上的充放电效率以及高达 17 J/cm^3 放电能量密度. SO₂-PIM 聚合物的多孔 (0.5–1.25 nm) 结构有利于 SO₂-侧基偶极子的无摩擦取向极化, 进而大幅降低由于取向极化所带来的介电损耗. 此外, SO₂-PIM 聚合物的刚性结构能够有效抑制分子链在高温高电场下的运动, 从而有利于降低高温下的电导损耗, 使得在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 300 MV/m 下, SO₂-PIM 仍具有 93% 的放电效率.

4.3 聚合物交联

除了合成新型的高分子材料和极性侧链接枝改性外,通过选择合适的交联剂,也可以显著增加高分子聚合物的热分解温度和热稳定性以及机械性能^[109–120].如交联聚乙烯可以显著提高聚乙烯的耐冲击强度和拉伸强度、蠕变和耐磨性.此外,交联结构还可以改善聚合物电介质的介电性能.

Khanchaitit 等^[113]以 1,4-双(叔丁基过氧基)二异丙苯为引发剂,三烯异氰尿酸盐(TAIC)为交联剂,采用热压法制备了交联 P(VDF-CTFE) (15 wt% CTFE) 聚合物.研究表明,交联时引入的深陷阱能够显著降低聚合物的电导损耗,另外交联网络不仅可以减小高分子的晶体尺寸,同时有助于在放电过程中极性构象往非极性构象的转变,从而提高了晶体偶极子的可逆性,降低了铁电翻转损耗,改善铁电聚合物在室温下的极化,提高储能密度和效率.在 400 MV/m 下,交联的 P(VDF-CTFE) 聚合物膜具有 17 J/cm³ 的放电能量密度,其充放电效率为 83%,是熔融拉伸的 P(VDF-CTFE) 聚合物的两倍之多.随后, Li 等^[117]继续研究了交联结构对高温环境下聚合物电介质材料的电导损耗和高温储能性能的影响.以聚三氟氯乙烯-偏二氯乙烯(VK)作为基体,过氧化二异丙胺(DCP)为引发剂,5 wt% 的 TAIC 为交联剂,通过熔融共混的方式制备交联聚合物(XL-VK).当引发剂浓度为 3 wt% 时,在 150 °C 温度下,交联聚合物 XL-VK-2 的击穿场强达到了 494 MV/m,较未交联处理的 VK 聚合物提高了 1 倍,且最大储能达到了 4.33 J·cm⁻³,其充放电效率依然高于 70%. TSDC 和电声脉冲法测试结果表明,交联结构形成的分子俘获中心可以有效地限制电荷输运,降低高温和高电场下的电导损耗.

交联结构有助于增加聚合物链中链间的相互作用,增加聚合物的刚性和耐热性能,但高度交联的分子网络往往会降低聚合物的极化能力,因此如何避免交联过程引起的介电常数下降对于获得高储能密度也是至关重要的. Chen 等^[118]在交联环氧网络中构建不对称脂环胺聚醚胺分子链结构.这种分子链结构是由 Mannich 反应合成的硬化剂引入的.与极性基团直接提高低场介电常数不同,不对称分子链在高电场下可以重新排列,引入附加偶极矩,增强了高场极化.通过调节环状脂环胺

(ACA)与线型聚醚胺(PEA)基团的摩尔比,优化这种不对称结构,可以得到最大的放电能量密度.这种 ACA-PEA 结构也增强了聚合物的力学和热性能.同时,具有可旋转-O-键的柔性聚醚胺(PEA)基团为交联聚合物膜提供了优异的柔韧性,而刚性环状脂环胺(ACA)则具有较高的热稳定性.结果表明,优化后的薄膜在 120 °C 以下具有较高的 U_0 和 90% 的 η ,而且聚合物膜中相对较低的碳氢比和适量的氧原子使薄膜具有优异的击穿自愈能力,保证了薄膜在工业应用的可靠性.

5 总结与展望

随着高功率系统以及能源系统的发展,电容器的微型化、小型化及轻量化对于电力存储装置和能源转换装置来说至关重要,这不仅要求薄膜电容器具有高的储能密度,还必须可以在高温高场下长时间稳定工作.目前常见的耐高温聚合物往往面临着介电常数低,且无法克服高温下电导损耗大幅度增加的问题,所以无法满足高温高电场环境下的应用需求.虽然目前对于高温储能聚合物电介质材料的研究已经有了很多突破性的进展,但在实际应用仍然面临极大的挑战.

首先,高温下显著增强的电荷注入以及电介质内部的载流子迁移严重恶化聚合物电介质材料的高温储能性能,如何更加有效地抑制电荷注入和电荷迁移仍是今后的研究方向.虽然通过往聚合物中添加宽带隙的纳米填料可以降低聚合物高温下的电导损耗,但对其介电性能和储能性能的提高极为有限.此外,在进一步降低填料添加量的同时如何在工业上实现纳米填料的均匀分散仍是长期面临着的关键技术难题;其次,在高温高电场下,纳米复合材料以及多层复合材料的界面效应及其物理机理仍不明确,亟待寻求新的表征手段进行研究观测和验证.

在分子层面上设计新型的高分子聚合物,应综合考虑分子结构对介电常数、介质损耗、击穿强度以及耐温性的影响,选择合适的高极性官能团和/或分子以及大分子结构;另一方面,大多数新型聚合物电介质材料对制备工艺的要求较高,很难实现大面积生产,因此如何在工业上实现聚合物薄膜的经济高效规模化制备仍是今后的研究热点;最后,有效散热的电容器内部结构设计以及电介质薄膜

的自愈合能力, 对于电容器长期稳定运行也是十分重要的, 目前关于聚合物电介质材料的自愈机理仍不清楚, 有待于进一步探索高温聚合物材料的自愈机理并实现其功能.

参考文献

- [1] Pan H, Li F, Liu Y, Zhang Q H, Wang M, Lan S, Zheng Y P, Ma J, Gu L, Shen Y, Yu P, Zhang S J, Chen L Q, Lin Y H, Nan C W 2019 *Science* **365** 578
- [2] Lin X R, Salari M, Arava L M R, Ajayan P M, Grinstaff M W 2016 *Chem. Soc. Rev.* **45** 5848
- [3] Luo H, Zhou X F, Ellingford C, Zhang Y, Chen S, Zhou K C, Zhang D, Bowen C B, Wan C Y 2019 *Chem. Soc. Rev.* **48** 4424
- [4] Huang X Y, Sun B, Zhu Y K, Li S T, Jiang P K 2019 *Prog. Mater. Sci.* **100** 187
- [5] Yuan Q B, Yao F Z, Cheng S D, Wang L X, Wang Y F, Mi S B, Wang Q, Wang X H, Wang H 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2000191
- [6] Li Q, Zhang G Z, Liu F H, Han K, Gadiniski M R, Xiong C X, Wang Q 2015 *Energy Environ. Sci.* **8** 922
- [7] Li Q, Yao F Z, Liu Y, Zhang G Z, Wang H, Wang Q 2018 *Ann. Rev. Mater. Res.* **48** 219
- [8] Watson J, Castro G 2012 *Analog Dialogue* **46** 1
- [9] Tan D, Zhang L, Chen Q, Irwin P 2014 *J. Electron. Mater.* **43** 4569
- [10] Johnson R W, Evans J L, Jacobsen P, Thompson J R, Christopher M 2004 *IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf.* **27** 164
- [11] Barshaw E J, White J, Chait M J, Cornette J B, Bustamante J, Folli F, Biltchick D, Borelli G, Pocco G, Rabuffi M 2007 *IEEE Trans. Magn.* **43** 223
- [12] Li J C, Wang C L, Zhong W L, Xue X Y, Wang Y X 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 776 (in Chinese) [李吉超, 王春雷, 钟维烈, 薛旭艳, 王渊旭 2002 物理学报 **51** 776]
- [13] Gadiniski M R, Han K, Li Q, Zhang G, Reainthippayasakul W, Wang Q 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 18981
- [14] Chu B, Zhou X, Ren K, Neese B, Lin M, Wang Q, Bauer F, Zhang Q M 2006 *Science* **313** 334
- [15] Zhou X, Zhao X, Suo Z, Zou C, Runt J, Liu S, Zhang S, Zhang Q M 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 143
- [16] Li Q, Chen L, Gadiniski M R, Zhang S H, Zhang G Z, Li H U, Iagodkine E, Haque A, Chen L Q, Jackson T N, Wang Q 2015 *Nature* **523** 576
- [17] Prajapati P, Thakur V K, Gupta R 2016 *Chem. Rev.* **116** 4260
- [18] Zhou L, Jiang Y F 2019 *Mater. Sci. Technol.* **36** 1
- [19] Yao Z H, Song Z, Hao H, Yu Z Y, Cao M H, Zhang S J, Lanagan M T, Liu H X 2017 *Adv. Mater.* **29** 1601727
- [20] Palneedi H, Peddigari M, Hwang G T, Jeong D Y, Ryu J 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1803665
- [21] Kojima K, Takai Y, Ieda M 1986 *J. Appl. Phys.* **59** 2655
- [22] Chiu F C 2014 *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2014** 1
- [23] Akram S, Yang Y, Zhong X, Bhutta S, Wu G N, Castellon J, Zhou K 2017 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **24** 3505
- [24] Liu A, Zhu H H, Sun H B, Xu Y, Noh Y Y 2018 *Adv. Mater.* **30** 1706364
- [25] Vecchio M A, Meddeb A B, Lanagan M T, Ounaies Z, Shallenberger J R 2018 *J. Appl. Phys.* **124** 114102
- [26] Sawa A 2008 *Mater. Today* **11** 28
- [27] Angle R L, Talley H E 1978 *IEEE Trans. Electron Devices* **25** 1277
- [28] Chiu F C, Lee C Y, Pan T M 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 074103
- [29] Calvet L, Wheeler R, Reed M 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1761
- [30] Chiu F C 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 114102
- [31] Shen Z H, Wang J J, Jiang J Y, Huang S X, Lin Y H, Nan C W, Chen L Q, Shen Y 2019 *Nat. Commun.* **10** 1843
- [32] Laghari J R, Sarjeant W J 1992 *IEEE Trans. Power Electron.* **7** 251
- [33] Shen Z H, Wang J J, Lin Y H, Nan C W, Chen L Q, Shen Y 2018 *Adv. Mater.* **30** 1704380
- [34] Chi Q G, Gao Z Y, Zhang T D, Zhang C H, Zhang Y, Chen Q G, Wang X, Lei Q Q 2019 *ACS Sustainable Chem. Eng.* **7** 748
- [35] Tong H, Fu J, Ahmad A, Fan T, Hou Y D, Xu J 2019 *Macromol. Mater. Eng.* **304** 1800709
- [36] James J C 1986 *Polym. Compos.* **7** 158
- [37] Ho J S, Greenbaum S G 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 29189
- [38] Mannodi-Kanakithodi A, Treich G M, Huan T D, Ma R, Tefferi M, Cao Y, Sotzing G A, Ramprasad R 2016 *Adv. Mater.* **28** 6277
- [39] Klein R J, Barber P, Chance W M, Loye H C Z 2012 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **19** 1234
- [40] Diahm S, Saysouk F, Locatelli M L, Lebey T 2016 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **23** 2795
- [41] Chi Q G, Dong J F, Zhang C H, Wong C P, Wang X, Lei Q Q 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 8179
- [42] Wang S, Huang X Y, Wang G Y, Wang Y, He J L, Jiang P K 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 25307
- [43] Feng Q, Li M K, Tang H T, Wang X D, Gao Z M, Meng F L 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 188101 (in Chinese) [冯奇, 李梦凯, 唐海通, 王晓东, 高忠民, 孟繁玲 2016 物理学报 **65** 188101]
- [44] Pan Z B, Yao L M, Ge G L, Shen B, Zhai J W 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 14614
- [45] Zou K L, Dan Y, Yu Y X, Zhang Y, Zhang Q F, Lu Y M, Huang H T, Zhang X, He Y B 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 13473
- [46] Feng Y, Zhou Y H, Zhang T D, Zhang C H, Zhang Y Q, Zhang Y, Chen Q G, Chi Q G 2020 *Energy Storage Mater.* **25** 180
- [47] Yu K, Wang H, Zhou Y C, Bai Y Y, Niu Y J 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 034105
- [48] Yu K, Niu Y J, Xiang F, Zhou Y C, Bai Y Y, Wang H 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 174107
- [49] Wu Y H, Zha J W, Yao Z Q, Sun F, Li R K Y, Dang Z M 2015 *RSC Adv.* **9** 44749
- [50] Huang X Y, Jiang P K 2015 *Adv. Mater.* **27** 546
- [51] Hu P H, Sun W D, Fan M Z, et al. 2018 *Appl. Surf. Sci.* **458** 743
- [52] Sun W D, Lu X J, Jiang J Y, Zhang X, Hu P H, Li M, Lin Y H, Nan C W, Shen Y 2017 *J. Appl. Phys.* **121** 244101
- [53] Shen Z H, Wang J J, Jiang J Y, Lin Y H, Nan C W, Chen L Q, Shen Y 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1800509
- [54] Zhu Y K, Zhu Y J, Huang X Y, Chen J, Li Q, He J L, Jiang P K 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1901826
- [55] Li Y S, Zhou Y, Zhu Y J, Cheng S, Yuan C, Hu J, He J L, Li Q 2020 *J. Mater. Chem. A* **8** 6576
- [56] Wu L Y, Wu K, Liu D Y, Huang R, Huo J L, Chen F, Fu Q

- 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 7573
- [57] Wu L Y, Wu K, Lei C X, Liu D Y, Du R N, Chen F, Fu Q 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 7664
- [58] Liu F H, Li Q, Li Z Y, Liu Y, Dong L J, Xiong C X, Wang Q 2017 *Compos. Sci. Technol.* **142** 139
- [59] Ai D, Li H, Zhou Y, et al. 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 1903881
- [60] Li H, Ai D, Ren L L, Yao B, Han Z B, Shen Z H, Wang J J, Chen L Q, Wang Q 2019 *Adv. Mater.* **31** 1900875
- [61] Li H, Ren L L, Ai D, Han Z B, Liu Y, Yao B, Wang Q 2020 *InfoMat.* **2** 389
- [62] Thakur Y, Zhang T, Iacob C, Yang T N, Bernholc J, Chen L Q, Runt J, Zhang Q M 2017 *Nanoscale* **9** 10992
- [63] Chadband W G 1992 *IEEE Rev.* **38** 404
- [64] Zhang T, Chen X, Thakur Y, Lu B, Zhang Q Y, Runt J, Zhang Q M 2020 *Sci. Adv.* **6** 6622
- [65] Thakur Y, Lean M H, Zhang Q M 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 122905
- [66] Bouharrasa F E, Raihane M, Ameduri B 2020 *Prog. Mater. Sci.* **113** 100670
- [67] Niu Y J, Xiang F, Wang Y F, Chen J, Wang H 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 6598
- [68] Niu Y J, Wang H 2019 *ACS Appl. Nano Mater.* **2** 627
- [69] Zhang X, Li B W, Dong L J, Liu H X, Chen W, Shen Y, Nan C W 2018 *Adv. Mater. Interfaces* **5** 1800096
- [70] Pan Z B, Yao L M, Zhai J W, Yao X, Chen H 2018 *Adv. Mater.* **30** 1705662
- [71] Rahimabady M, Mirshekarloo M S, Yao K, Lu L 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 16242
- [72] Liu S, Xue S X, Shen B, Zhai J W 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 032907
- [73] Choudhury A 2012 *Polym. Int.* **61** 696
- [74] Luo H, Zhang D, Jiang C, Yuan X, Chen C, Zhou K C 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 8061
- [75] Liu J, Shen Z H, Xu W H, Zhang Y, Qian X S, Jiang Z H, Zhang Y H 2020 *Small* 2000714
- [76] Xu W H, Liu J, Chen T W, Jiang X Y, Qian X S, Zhang Y, Jiang Z H, Zhang Y H 2019 *Small* **15** 1901582
- [77] Zhou Y, Yuan C, Wang S J, Zhu Y J, Cheng S, Yang X, Yang Y, Hu J, He J L, Li Q 2020 *Energy Storage Mater.* **28** 255
- [78] Wang Y F, Cui J, Yuan Q B, Niu Y J, Bai Y Y, Wang H 2015 *Adv. Mater.* **27** 6658
- [79] Wang Y F, Wang L X, Yuan Q B, et al. 2018 *Nano Energy* **44** 364
- [80] Chen J, Wang Y F, Yuan Q B, Xu X W, Niu Y J, Wang Q, Wang H 2018 *Nano Energy* **54** 288
- [81] Jiang J Y, Shen Z H, Qian J, Dan Z, Guo M, He Y, Lin Y H, Nan C W, Chen L Q, Shen Y 2019 *Nano Energy* **62** 220
- [82] Chen J, Wang Y F, Xu X W, Yuan Q B, Niu Y J, Wang Q, Wang H 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 3729
- [83] Wang Y F, Chen J, Li Y, Niu Y J, Wang Q, Wang H 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 2965
- [84] Chen X Y, Tseng J K, Treufeld I, Mackey M, Schuele D E, Li R P, Fukuto M, Baer E, Zhu L 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 10417
- [85] Li Z P, Chen X Y, Zhang C, Baer E, Langhe D, Ponting M I, Brubaker M, Hosking T, Li R P, Fukuto M, Zhu L 2019 *ACS Appl. Polym. Mater.* **1** 867
- [86] Tewari P, Rajagopalan R, Furman E, Lanagan M T 2010 *Langmuir* **26** 18817
- [87] Hu P H, Shen Y, Guan Y H, Zhang X H, Lin Y H, Zhang Q M, Nan C W 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 3172
- [88] Pan Z B, Liu B H, Zhai J W, Yao L M, Yang K, Shen B 2017 *Nano Energy* **40** 587
- [89] Tseng J K, Tang S, Zhou Z, Mackey M, Carr J M, Mu R, Flandin L, Schuele D E, Baer E, Zhu L 2014 *Polymer* **55** 8
- [90] Mackey M, Hiltner A, Baer E, Flandin L, Wolak M A, Shirk J S 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 175304
- [91] Li Q, Liu F H, Yang T N, Gadinski M R, Zhang G Z, Chen L Q, Wang Q 2016 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **113** 9995
- [92] Azizi A, Gadinski M R, Li Q, AlSaud M A, Wang J J, Wang Y, Wang B, Liu F H, Chen L Q, Alem N, Wang Q 2017 *Adv. Mater.* **29** 1701864
- [93] Zhou Y, Li Q, Dang B, Yang Y, Shao T, Li H, Hu J, Zeng R, He J L, Wang Q 2018 *Adv. Mater.* **30** 1805672
- [94] Bonard S, Moreno-Serna V, Kortaberria G, Díaz D D, Leiva A, Saldías C 2019 *Polymer* **11** 317
- [95] Peng X W, Wu Q, Jiang S H, Hanif M, Chen S L, Hou H Q 2014 *J. Appl. Polym. Sci.* **131** 40828
- [96] Zhuang Y B, Seong J G, Lee Y M 2019 *Prog. Polym. Sci.* **92** 35
- [97] Kao K C 2004 *Dielectric Phenomena in Solids* (San Diego: Academic Press) p573
- [98] Wang Y, Zhou X, Lin M R, Zhang Q M 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 154
- [99] Cheng Z X, Lin M R, Wu S, Thakur Y, Zhou Y, Jeong D Y, Shen Q D, Zhang Q M 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 202902
- [100] Wu S, Li W P, Lin M R, Burlingame Q, Chen Q, Payzant A, Xiao K, Zhang Q M 2013 *Adv. Mater.* **25** 1734
- [101] Qiao Y L, Islam M S, Yin X D, Han K, Yan Y, Zhang J Y, Wang Q, Ploehn H J, Tang C B 2015 *Polymer* **72** 428
- [102] Yuan X P, Matsuyama Y, Chung T C M 2010 *Macromolecules* **43** 4011
- [103] Misra M, Agarwal M, Sinkovits D W, Kumar S K, Wang C C, Pilania G, Ramprasad R, Weiss R A, Yuan X P, Mike Chung T C 2014 *Macromolecules* **47** 1122
- [104] Zhang M, Zhang L, Zhu M, Wang Y G, Li N W, Zhang Z J, Chen Q, An L N, Lin Y H, Nan C W 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 4797
- [105] Chou Y H, Yen H J, Tsai C L, Lee W Y, Liou G S, Chen W C 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 3235
- [106] Treufeld I, Wang D H, Kurish B A, Tan L S 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 20683
- [107] Zhang Z B, Wang D H, Litt M H, Tan L S, Zhu L 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **130** 1547
- [108] Zhang Z B, Zheng J F, Premasiri K, Kwok M H, Li Q, Li R P, Zhang S B, Litt M H, Gao X P A, Zhu L 2020 *Mater. Horiz.* **7** 592
- [109] Yang R Q, Wei R B, Li K, Tong L F, Jia K, Liu X B 2016 *Sci. Rep.* **6** 36434
- [110] Yang J, Yang X L, Zou Y K, Zhan Y Q, Zhao R, Liu X B 2012 *J. Appl. Polym. Sci.* **126** 1129
- [111] Hanley T L, Burford R P, Fleming R J, Barber K W 2003 *IEEE Electr. Insul. Mag.* **19** 13
- [112] Zhou Q, Ma J, Dong S, Li X, Cui G 2019 *Adv. Mater.* **31** 1902029
- [113] Khanchaitit P, Han K, Gadinski M R, Li Q, Wang Q 2013 *Nat. Commun.* **4** 2845
- [114] Meereboer N L, Terzić I, van der Steeg P, Portale G, Loos K 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 2795
- [115] Chen X Z, Li Z W, Cheng Z X, Zhang J Z, Shen Q D, Ge H X, Li H T 2011 *Macromol. Rapid Commun.* **32** 94
- [116] Tan S, Hu X, Ding S, Zhang Z, Li H, Yang L 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 10353
- [117] Li H, Gadinski M R, Huang Y Q, et al. 2020 *Energy*

- Environ. Sci.* **13** 1279
- [118] Chen S Y, Meng G D, Kong B, Xiao B, Wang Z D, Jing Z, Gao Y S, Wu G L, Wang H, Cheng Y H 2020 *Chem. Eng. J.* **387** 123662
- [119] Wang Y X, Huang X Y, Li T, Wang Z W, Li L Q, Gu X J, Jiang P K 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 20737
- [120] Hung C C, Wu H C, Chiu Y C, Tung S H, Chen W C 2016 *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **54** 3224

SPECIAL TOPIC—Centennial ferroelectricity: New materials and applications

Research progress of polymer based dielectrics for high-temperature capacitor energy storage*

Dong Jiu-Feng¹⁾²⁾ Deng Xing-Lei¹⁾ Niu Yu-Juan¹⁾
Pan Zi-Zhao¹⁾ Wang Hong^{1)2)†}

1) (*Department of Materials Science and Engineering, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China*)

2) (*School of Electronic and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)

(Received 28 June 2020; revised manuscript received 24 July 2020)

Abstract

Dielectric capacitors are widely used in modern electronic systems and power systems because of their advantages of fast charge discharge speed and high-power density. Nowadays, the new products related to renewable energy, such as hybrid electric vehicles, grid connected photovoltaic power generation and wind turbines, downhole oil, gas exploration, etc., put forward higher requirements for the energy storage capabilities of dielectric capacitors in elevated-temperature. In this review, the research progress of the polymer-based dielectrics for high-temperature capacitor energy storage in recent years is systematically reviewed to offer benefits for further study. Firstly, the physical mechanism of energy storage of dielectric materials is introduced, and several conduction mechanisms of dielectric materials are summarized and analyzed; then, several strategies to improve the high-temperature energy storage performance of polymer dielectrics are presented, including the nanocomposite modification and design of layer-structured polymer composites, and the molecular structure design and chemical crosslinking treatment of dielectric polymer. Finally the scientific and technological problems in the application of dielectric polymer and their nanocomposites for high-temperature capacitor energy storage are discussed, and a possible research direction in the future is prospected.

Keywords: capacitors, dielectric materials, high temperature, energy density

PACS: 77.22.-d, 77.22.Ch, 77.22.Jp, 77.55.F-

DOI: 10.7498/aps.69.20201006

* Project supported by the Science and Technology Program of Shenzhen, China (Grant Nos. KQTD20180411143514543, JCYJ20180504165831308), the Key Area R&D Program of Guangdong Province, China (Grant No. 2020B010176001), and the DRC Project of Shenzhen, China (Grant No. [2018]1433).

† Corresponding author. E-mail: wangh6@sustech.edu.cn



钛酸钡基/聚偏氟乙烯复合介质材料的界面改性与储能性能

王娇 刘少辉 陈长青 郝好山 翟继卫

Interface modification and energy storage properties of barium titanate-based/ polyvinylidene fluoride composite

Wang Jiao Liu Shao-Hui Chen Chang-Qing Hao Hao-Shan Zhai Ji-Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 217702 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20201031

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201031>

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

多孔钛酸钡陶瓷制备及其增强的压电灵敏性

Preparation of porous barium titanate ceramics and enhancement of piezoelectric sensitivity

物理学报. 2019, 68(5): 057701 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181790>

Cu-Ag协同表面改性TiO₂的第一性原理研究

Surface modification in Cu-Ag codoped TiO₂: the first-principle calculation

物理学报. 2017, 66(11): 117101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.117101>

SiC纤维增强Ti17合金复合材料轴向残余应力的拉曼光谱和X射线衍射法对比研究

Comparison between axial residual stresses measured by Raman spectroscopy and X-ray diffraction in SiC fiber reinforced titanium matrix composite

物理学报. 2018, 67(19): 197203 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181157>

改善Te基热电材料与复合电极界面性能

Improving interface properties of Te based thermoelectric materials and composite electrodes

物理学报. 2020, 69(14): 146801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200436>

钛酸钡的光学性质及其体积效应

Optical properties of BaTiO₃ and its volume effects

物理学报. 2019, 68(8): 087801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182087>

氧化铟/聚(3,4-乙烯二氧噻吩)复合材料的微结构及其热电性能研究

Microstructure and thermoelectric properties of In₂O₃/poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) composites

物理学报. 2018, 67(19): 197201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180382>

百岁铁电: 新材料、新应用专题

钛酸钡基/聚偏氟乙烯复合介质材料的 界面改性与储能性能*

王娇^{1)2)†} 刘少辉¹⁾ 陈长青¹⁾ 郝好山¹⁾ 翟继卫^{2)‡}

1) (河南工程学院理学院, 郑州 451191)

2) (同济大学材料科学与工程学院, 上海 201804)

(2020年6月30日收到; 2020年9月25日收到修改稿)

随着功率型电子器件设备向小型化和高性能化方向发展, 迫切需要高储能密度、高充放电效率、易加工成型、性能稳定的介质材料. 目前 BaTiO_3 基介电陶瓷具有较高的介电常数, 但耐击穿场强低、柔性差, 而聚合物基电介质材料具有超高功能密度、超快的充放电响应时间、良好的柔韧性、高耐击穿场强、质量轻等优点, 但聚合物材料本身存在介电常数较低、极化强度低等问题, 因此导致两者储能密度较低, 限制了在小型化功率型电容器元件中的应用. 为了获得高储能性能材料, 科学家提出通过复合的方式将高介电常数无机陶瓷填料加入到聚合物中, 提高材料的储能性能, 界面在材料的性能中扮演着至关重要的角色, 本文综述了钛酸钡基/聚偏氟乙烯复合电介质材料界面设计和控制的最新研究进展. 总结了偶联剂、表面活性剂表面改性、聚合物壳层表面修饰、无机壳层表面改性、有机-无机壳层协同改性等界面改性方法对复合材料极化和储能性能的影响, 探讨了现有的界面模型与理论研究方法, 概述了存在的挑战和实际局限性, 展望了未来的研究方向.

关键词: 钛酸钡, 复合材料, 表面改性, 储能密度**PACS:** 77.22.-d, 77.84.-s**DOI:** 10.7498/aps.69.20201031

1 引言

电介质电容器因具有超快的充放电速度、极高的功率密度、高工作电压、低损耗等特点, 成为重要的功率型储能器件, 在脉冲功率系统、新能源交直流变换、智能配网储能、油气深井勘探、综合全电力推进舰艇等领域发挥了重要的作用^[1-9]. 图1归纳了电介质薄膜电容器的主要应用, 在民用方面, 介质储能电容器是新能源发电系统及新能源汽车逆变器设备不可或缺的部分, 但因为电容器介质材料储能密度较低, 导致电容器体积较大, 约占逆变器设备体积的40%; 在军事应用方面, 电磁炮、综

合全电力推进舰艇等设备运行时需要高达100 kA的工作电流, 脉冲功率设备需要高达1000 kV/cm的高压电场, 需要持续时间小于0.1 s的高能脉冲, 这些工作条件只能由电介质储能电容器提供; 在航空航天方面, 电介质电容器也有广泛的应用. 随着功率型电力电子设备运行负荷的不断增加以及小型化集成化的发展趋势, 地下资源勘探、航空航天、新能源汽车及电磁武器等领域的快速发展对新一代电介质电容器提出了更高的要求, 迫切需要具有储能密度高、充放电速度快、容易加工成型、性能稳定的介质材料来满足电子元器件设备的轻量化、微型化的需求. 由此可见, 为了实现设备的轻量化、微型化和满足一些特殊用途, 对电容器的储

* 国家自然科学基金 (批准号: 51902088) 和河南省科技攻关计划 (批准号: 202102210002, 202102210041) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wangjiao_1203@163.com

‡ 通信作者. E-mail: apzhai@tongji.edu.cn

性能提出了更高的要求. 而实现电容元件向高储能化的转变, 其根本在于提高材料的储能密度.



图 1 电介质薄膜电容器的主要应用
Fig. 1. Application of dielectric film capacitor.

目前研究最多的高储能电容器材料主要有高介电陶瓷、玻璃陶瓷、聚合物材料等, 常见的高介电陶瓷材料如 BaTiO_3 , $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ 等, 虽然具有较高的介电常数, 但制备过程中耗能较大 (需要高温烧结)、耐击穿场强低、可加工性差、难以与有机基板和印刷电路板兼容. 相对于介电陶瓷材料, 玻璃陶瓷的击穿性能有所改善, 但同样存在可加工性差、制备过程中能耗大等缺点; 而聚合物材料由于具有良好的柔韧性、耐击穿场强高、质量轻、与有机基板的相容性好、可大面积成膜等优点, 被广泛应用, 然而传统纯聚合物介质材料普遍存在介电常数小 (通常小于 10)、极化强度低等问题, 限制了其储存电能的能力 (商用最为广泛的双向拉伸聚丙烯 BOPP 薄膜的介电常数为 1—2, 储能密度仅为 1.2 J/cm^3). 面对产品的微型化、轻型化, 单独的介电陶瓷材料已经很难满足要求, 为了制备高储能密度材料, 研究者提出了通过材料的复合效应, 可以将聚合物基体良好的柔韧性、耐击穿特性和陶瓷的高介电性能结合起来, 在显微结构层次上利用复合效应将粒状、纤维状、片状无机介电材料填充入聚合物中, 即分别形成 0-3, 1-3, 2-3 型复合材料, 在实际工作中被证明是一种行之有效的途径. 目前很多铁电陶瓷材料如 BaTiO_3 , $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ 等, 均具有较高的介电常数, 环境友好型的无铅介电材料-

BaTiO_3 具有高介电常数高、低损耗、居里温度可调、易烧结和稳定性好的优点, 因而受到了研究者的广泛关注. 为了获得高储能密度介质材料, 研究者将 BaTiO_3 基填料添加到聚合物中, 提高聚合物的介电常数, 提升材料的储能性能.

本文主要从钛酸钡基/聚偏氟乙烯 (PVDF) 复合电介质材料界面设计和控制方面出发, 总结了有机表面修饰、无机功能化和有机无机协同改性等界面改性方法改善复合材料储能性能方面取得的研究进展, 并对钛酸钡基/PVDF 复合电介质材料的发展进行了展望.

2 储能原理

电容器作为一类可以存储静电荷的无源电子元器件, 最基本的结构由两块平行的金属板和中间的绝缘介质材料组成, 当采用一定的电压对电容器进行充电时, 电极上就会存储电荷, 电容器储能容量的大小和电容器的电容成正比, 和电容器所施加的电压的平方成正比, 而电容器电容的大小, 由其几何尺寸和两极板间电介质的介电性能来决定^[10,11]. 电介质的储能密度是指单位体积所能存储的能量. 储能密度的定义公式为

$$U = \int_0^{D_{\max}} E dD, \quad (1)$$

其中, U 为储能密度, E 为所加的电场强度, D 为电位移, D_{\max} 是在最高的电场强度下的电位移. 由电介质理论可知, 电位移可用电场和介电常数表示:

$$D = \epsilon_0 \epsilon_r E, \quad (2)$$

其中 ϵ_0 为真空介电常数, ϵ_r 为相对介电常数. 因此可以得到以下的储能密度公式:

$$U = \int_0^{E_{\max}} \epsilon_0 \epsilon_r E dE. \quad (3)$$

对于线性电介质而言, ϵ_r 一般不随电场的变化而变化, 储能密度可以用以下公式计算:

$$U = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r E^2. \quad (4)$$

由 (4) 式可以看出, 电介质材料的储能密度与其介电常数成正比, 与其所能承受的最大耐击穿场强的平方成正比. 提高电介质材料的储能密度, 要从同时提高电介质材料的介电常数和耐击穿强度方面入手.

而对于非线性电介质, 介电常数 ϵ_r 随电场的变化而变化, 储能密度要对非线性电介质的电滞回线进行积分 [12], 非线性电介质材料的储能密度的公式为

$$U = \int_{P_r}^{P_{\max}} EdP, \quad (5)$$

其中 P_{\max} 为饱和极化强度, P_r 为剩余极化强度, E 为所加的电场强度, P 为极化强度.

2.1 钛酸钡基/PVDF 复合材料的理论模型

聚合物材料具有柔软性、易加工成型和优异的耐击穿强度等优点, 但介电系数较低 [13,14], 目前常用的储能电容器的电介质材料主要为聚合物电介质材料, 表 1 列举了一些主要聚合物材料的储能性能. 其中以双向拉伸聚丙烯 (BOPP) 薄膜电容器的综合性能最好, 已广泛应用于脉冲功率系统等民用及军事设备, 最新数据显示, BOPP 的耐击穿强度高达 7000 kV/m, 且介电损耗极低 [15-17], 在充放电过程中几乎没有能量损失, 同时在薄膜穿刺时具有自愈性能, 因此可在击穿电压附近工作, 且具有长期的可靠性, 不足之处在于 BOPP 的介电常数太低 (仅 2.2), 储能密度小于 2 J/cm³, 储能密度太低不利于电容器件的小型化. 而相比较其他的聚

合物基体, PVDF 具有较高的介电常数, 同时具有较高的耐击穿场强, 从而受到人们的广泛关注.

2.2 钛酸钡基/PVDF 复合材料介电常数的理论模型

提高聚合物材料的介电常数对制备高储能密度材料有着重要的影响, 目前主要有两种方法来提高聚合物的介电常数. 一种是向聚合物中添加高介电常数的陶瓷粉体, 通过材料的复合效应形成陶瓷/聚合物复合材料; 另外一种是在向聚合物中添加导电填料, 利用渗流理论将导电粒子加入到聚合物基体中, 特别是在渗流阈值处, 导电填料/聚合物复合材料会出现超高介电常数.

前期的研究表明, 影响钛酸钡基/PVDF 复合材料的介电性能的主要因素包括以下几方面: 1) 钛酸钡基填料的长径比和形状; 2) 钛酸钡基填料和聚合物基体的介电性能; 3) 钛酸钡基填料在聚合物基体中的分布情况; 4) 加入钛酸钡基填料的体积分数比; 5) 钛酸钡基填料与聚合物基体之间的界面结构. 目前用来解释复合材料介电常数提高的理论主要有 Maxwell-Garnet 近似理论、Bruggeman 自洽场近似理论、渗流阈值理论等. 表 2 汇总了提高复合材料介电常数的方法及理论.

表 1 不同聚合物介电性能、储能性能的比较

Table 1. Comparison of dielectric properties and energy storage properties of different polymers.

薄膜材料	1 kHz介电常数	最高使用温度/°C	击穿电压/kV·m ⁻¹	损耗/%	储能密度/J·cm ⁻³
聚丙烯 (PP)	2.2	105	6400	<0.02	1—1.2
聚酯 (PET)	3.3	125	5700	<0.50	1—1.5
聚碳酸酯 (PC)	2.8	125	5280	<0.15	0.5—1
聚乙烯 (PEN)	3.2	125	5500	<0.15	1—1.5
聚苯硫醚 (PPS)	3.0	200	5500	<0.03	1—1.5
聚偏氟乙烯 (PVDF)	12	125	5900	<1.80	2.4

表 2 提高复合材料介电常数的方法及理论

Table 2. Methods and theories of improving dielectric constant of composite materials.

理论名称	渗流理论	Lichtenecher模型	Bruggeman模型	Maxwell-Garnett模型
公式	$\sigma_c \propto (f - f_c)^t$ $\sigma_c \propto (f_c - f)^{-q}$	$\epsilon_{\text{eff}}^n = f_1 \epsilon_1^n + f_2 \epsilon_2^n$	$f \frac{\epsilon_1 - \epsilon_{\text{eff}}}{2\epsilon_{\text{eff}} + \epsilon_1} + (1-f) \frac{\epsilon_2 - \epsilon_{\text{eff}}}{\epsilon_{\text{eff}} + 2\epsilon_2} = 0$	$\frac{\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_1}{\epsilon_{\text{eff}} + 2\epsilon_1} = f \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2}$
字母的含义	f_c 表示渗流阈值, σ_c 为电导率, t 和 q 分别为临界参数	ϵ_{eff} 为复合材料的介电常数, ϵ_1 为基相的介电常数, ϵ_2 为分散相的介电常数, f_2 为填料的体积分数, $n = 1, -1, 0$	ϵ_{eff} 为复合材料的介电常数, ϵ_1, ϵ_2 分别为填料和基体的介电常数, f 为填料的体积分数	ϵ_{eff} 为复合材料的介电常数, ϵ_1, ϵ_2 分别为填料和基体的介电常数, f 为填料的体积分数
适用条件	将体系的微观结构与宏观性能联系起来	可以判断两材料复合并联或者串联模型	可以成功解释复合材料由绝缘体向导体的转变	可以模拟两种绝缘体构成的复合材料的介电常数
不足之处	影响渗流值的因素众多, 如填料的尺寸、形貌等	填料含量较高时, 利用此模型与测量值有明显的差距.	仅当填料浓度小于渗流阈值时公式才成立	没有考虑到填料相的电阻率, 预测的介电常数比实际值大

填充物的形貌、取向也是影响复合材料介电性能的重要因素^[18-20], 颗粒状铁电材料由很多晶粒无规则排列而成, 其介电性能为各个方向的平均, 往往低于相同成分、各向异性的铁电材料. 大量的国内外研究表明, 持续增加填充粒子在聚合物基体中的体积分数 ($> 60\%$), 室温介电常数的增加并不明显 ($< \sim 100$). 为了改善这个问题, 已有研究表明: 将具有各向异性的材料分散到聚合物基体中, 因其高的长径比 (各向异性尺寸), 能在较低的体积分数下建立填充物间的有效连接, 增强颗粒间的相互作用, 从而能有效降低单独颗粒的去极化作用, 可使复合材料在较小的填充量下达到相互作用, 获得高的介电性能, 同时保持聚合物基体优良的机械性能^[21-23]; 南策文教授课题组^[24-26]已采用电纺丝的方法获得了高长径比的 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 纳米纤维, 添加到高聚物基体中 (PVDF), 显著增加了复合材料的耐击穿特性, 同时具有较好的柔韧性. 一维填料在聚合物基体中的排列对应有

三种模型, 如图 2 所示: 串联模型 (填料的排列分布与电场垂直)、并联模型 (阵列填料的排列分布与电场平行) 以及混合模型. 蓝色代表填料, 黄色代表聚合物, 上线红颜色代表电极. 三种模型中, 并联模型电极化率最高, 但耐击穿能力最低, 相反串联模型中耐击穿场强最高, 电极化率最低.

研究发现填料的高取向排列使储能性能更加优异, Tang 等^[27]利用单轴拉伸的方法合成在聚合物基体中高取向排列的锆钛酸铅一维线状 (串联模型), 储能密度是任意分散 (混合模型) 在聚合物的锆钛酸铅纤维的 0.36 倍. Jiang 课题组^[28]以钛酸钡为填料合成了并联以及串联模型复合材料, 图 3 为钛酸钡纤维串联模型与并联模型的储能密度对比图, 并联模型在 2400 kV/cm 的电场下储能密度高达 10.8 J/cm^3 , 而串联模型在 3400 kV/cm 下的储能密度为 10.1 J/cm^3 , 均远高于纯聚合物的储能性能.

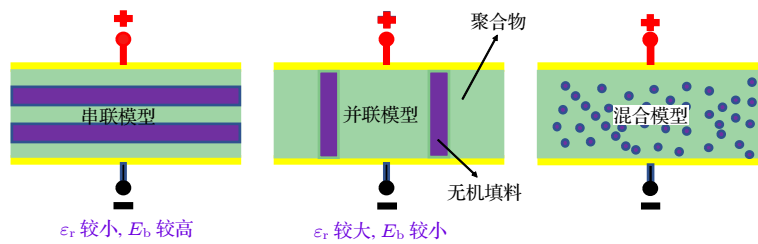


图 2 有机-无机复合材料模型

Fig. 2. Model of organic-inorganic composite material model.

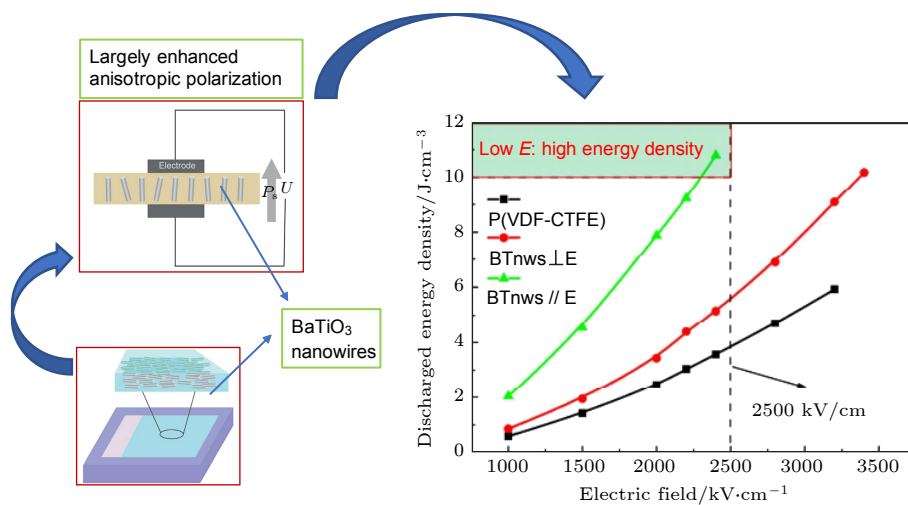


图 3 钛酸钡纤维串联模型与并联模型的储能密度对比图^[28]

Fig. 3. Comparison of energy storage density of barium titanate nanofibers in series and parallel models (BTnws, BaTiO_3 nanowires)^[28].

2.3 有机无机复合材料的界面模型

当钛酸钡填料加入到 PVDF 聚合物基体中时, 由于钛酸钡填料和 PVDF 聚合物之间的化学性质和电学性质的显著差异, 填料与聚合两相之间会产生新的界面区域. 特别是加入高比表面积的钛酸钡纳米填料会产生更多的界面区域, 这些界面相互作用会影响钛酸钡填料在 PVDF 基体中的分散、结合情况, 引起局部极化电荷分布的重新分布、内部电场的重新分布, 影响复合材料的介电性能、耐击穿性能, 进而影响复合材料的储能性能. 界面结构对复合材料介电性能和储能性能影响很大, 界面改性可以显著提高复合材料的介电性能和击穿场强, 可以归因于以下四个方面: 1) 界面改性会影响两相界面电荷的移动性, 从而提高复合材料的极化强度, 改善复合材料的介电性能; 2) 界面改性后的钛酸钡填料影响复合材料内电场分布, 并作为散射中心延长载流子的路径长度, 提高复合材料的击穿场强; 3) 通过对钛酸钡填料进行表面改性, 可以改变复合材料内部的空穴和电子的肖特基势垒, 抑制空间电荷的注入, 优化电荷传输特征, 从而提高复合材料的击穿场强; 4) 在聚合物基体中引入表面改性后的钛酸钡填料, 形成非晶态-结晶界面, 导致聚合物形貌、链迁移率和结晶度的变化, 改善复合材料的介电和储能性能. 为了进一步阐明界面对复合材料介电、储能性能的影响, 研究者建立了一些界面模型, 其中最典型的模型为 Lewis's 模型和 Tanaka's 模型.

当钛酸钡填料加入到 PVDF 聚合物基体中时会产生大量的界面, 填料和聚合物基体两相的费米能级、化学势不同, 由于库仑吸引力的作用, 导致在复合材料界面处会产生电荷的集聚, 在复合材料中带电纳米填料导致电荷重新分布, 为了研究复合材料内的电荷分布情况, Lewis^[12] 构建了界面区域附近的扩散双层结构, 即 Stern 层和 Gouy-Chapman 扩散层. 在纳米颗粒的表面形成 Stern 层或 Helmholtz 双层. Stern 层附近通过正负离子的相互作用而形成. 这一层决定了纳米复合材料的介电性能, 并在填料的渗滤阈值附近变得更为优越, 而在 Helmholtz 电子双层结构中, 电势分布函数和电荷密度紧密相关, 在双层结构中高的电导率层会改善复合材料电荷密度. 在高电场作用下, 高电导率层扮演了一个重要的角色, 可以通过电场有效地转

换, 诱导纳米颗粒填料的极化.

为了进一步解释界面结构对复合材料的性能影响, Tanaka 等^[29] 构建了多核模型, 根据模型复合材料两相之间的相互作用的界面区域可以分为结合层 (bonded layer)、约束层 (bound layer) 和松散层 (loose layer) 三层. 结合层指经偶联剂、表面改性剂等对填料表面改性后, 紧密结合填料与聚合物之间的过渡层. 该层结构对聚合物基体在界面区域的运动有限制作用. 约束层指与结合层或无机纳米颗粒有强的相互作用的聚合物层. 该层的厚度与纳米颗粒和聚合物基体之间的相互作用密切相关, 二者之间的相互作用越强, 该层厚度越厚. 约束层的结合强度、厚度对复合材料的界面电荷电性能有重要的影响. 松散层是指与约束层之间相互作用的一层聚合物层. 复合材料中两相界面的自由体积, 主要与松散层相关联, 影响复合材料介电性能的提高. 结合层是填料与聚合物之间直接接触的过渡层, 约束层和松散层对复合材料的介电性能有直接影响.

3 钛酸钡基/PVDF 复合材料存在的问题

当前大量的研究集中于通过简单变换复合材料中基体和填料的种类来调节复合材料的介电性能, 此手段制备出的高介电常数的复合材料常常存在损耗大幅升高、耐击穿强度低、机械性能差等问题, 没有很好地解决高密度储能介质材料实际应用存在的问题, 只能获得某一方面的理想参数, 严重影响了复合材料的实际应用. 这一类材料面临着诸多需要解决的问题: 一方面, 钛酸钡填料在 PVDF 聚合物基体中的分散性和兼容性. 高比表面纳米钛酸钡填料不均匀分布在 PVDF 基体中, 导致复合材料内部电场严重畸变而影响复合材料的击穿场强和储能性能; 另一方面, 钛酸钡填料和 PVDF 聚合物基体之间较大的物理性能 (力、电、热) 的差异, 在强电场作用下, 致使纳米复合材料中存在高度不均匀的电场而发生畸变, 导致复合材料的耐击穿场强和储能性能难以有效提升. 因此如何提高复合材料介电常数同时考虑复合材料其他的性能成为急需解决的问题, 而通过微结构的调控 (即如何改善陶瓷纳米颗粒的表面性能, 提高其在聚合物基体中的分散性, 增强陶瓷-界面层-聚合物间的键合

作用), 进而改善复合材料的储能性能及综合性能^[30-35], 被认为是制备高储能密度聚合物基复合材料的主要研究内容.

4 钛酸钡基/PVDF 复合材料储能材料界面改性研究进展

高储能密度复合介质通常由无机纳米颗粒和聚合物复合制备得到, 但由于两者之间的性质差异较大, 聚合物和无机颗粒间会形成一些特殊的界面. 界面问题是高储能复合材料的难点和热点, 是进一步提升高储能密度复合介质综合性能的关键所在. 当前存在的问题主要也是和界面相关, 研究者在界面的调节方面做了大量的工作从而改善复合材料的电性能. Dang 等^[10]详细介绍了高分子结构和性能对复合材料的影响、复合材料的界面问题、颗粒分散问题、多层次结构问题、及其制备工艺和应用中存在的问题以及解决途径. Wang 课题组^[36]开发设计出一种具有高储能密度、高储能效率与优异稳定性的三明治结构全聚合物电介质储能材料. 不同于传统的复合电介质材料, 该工作在铁电聚合物中引入低介电常数聚合物层, 形成三层构型, 系统研究了建立多个层间界面和调控构成聚合物比率在介电性能、宏观极化、储能以及快速充放电等方面的影响, 从而成功实现了铁电聚合物的储能密度和储能效率的共同提高. Liu 团队^[37]对电介质及其储能性能的研究进展进行了综述. Zhang 课题组^[5]系统介绍了复合材料中不同界面类型及其构建方法, 包括核壳结构、多级界面、三明治/多层结构等; 总结了复合材料中界面模型、界面极化机制及其对介电常数、抗击穿电场和储能性能的影响规律; 归纳了高性能电介质材料的制备策略, 包括填料形貌优化、取向优化、复合材料三维结构设计等; 展望了电介质复合材料的未来前景和发展方向. 其主要的方法为: 偶联剂、表面活性剂表面改性、聚合物壳层表面修饰、无机壳层表面改性、有机-无机壳层协同改性.

4.1 偶联剂、表面活性剂表面改性改善复合材料的界面

由于陶瓷与聚合物两者相容性较差, 高含量的陶瓷粉体 (尤其纳米粉体) 极易团聚, 在复合材料内部形成大量的孔洞, 显著降低复合材料的介电常

数和耐击穿场强. 如何改善无机纳米材料的表面性能, 改善其在聚合物基体中的分散性, 增强陶瓷-聚合物间的键合作用, 已成为陶瓷-聚合物复合领域中一个重要的研究方向和研究热点. Dang 等^[38]采用硅烷偶联剂 KH550 对 BaTiO_3 进行界面改性处理, 发现 1% 的 KH550 明显改善了 BaTiO_3 /PVDF 复合材料中 BaTiO_3 与基体之间的结合情况, 复合材料的介电性能明显提高. Zhang 课题组^[39]采用偶联剂处理 $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ 粉体, 改善了复合材料中陶瓷和聚合物的界面相容性, 制备出 $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ 质量含量为 10% 的复合材料样品, 得到 250 MV/m 的耐击穿场强, 储能密度达到 6.8 J/cm^3 . Zhou 等^[40]通过对 BaTiO_3 粒子的表面进行羟基化处理, 从而改善了 BaTiO_3 粉体与 PVDF 的结合性, 制备出的复合材料显示出较好的频率稳定性及温度稳定性. 其中 BaTiO_3 的表面与聚合物链之间的氢键作用和良好的分散性是其形成的主要原因. Dou 等^[41]采用钛酸酯包覆 BaTiO_3 与 PVDF 共混制备 BT/PVDF 复合材料, 改善了 BaTiO_3 与 PVDF 之间的结合性, 且发现经过钛酸酯包覆改性的 BaTiO_3 与 PVDF 复合材料的击穿场强明显升高. 偶联剂的使用对复合材料的结合情况有很大的改善, 但是偶联剂的成本较高, 同时偶联剂的使用会引起复合材料损耗的增加. Kim 等^[42]采用不同取代基磷酸酯表面改性的 BaTiO_3 填充到 P(VDF-HFP) 和 PC 聚合物基体中, 改善了 BaTiO_3 在聚合物基体中的分散性, 使复合材料的介电常数和击穿场强有一定程度的提高. Yu 等^[43]采用 PVP 对钛酸钡表面进行改性, 发现改性后的钛酸钡粉体在聚合物基体中分散良好, 同时发现改性后的粉填料/PVDF 复合材料具有更低的漏电流, 更高的储能密度. Siddabattuni 等^[44]研究了有机官能团修饰对复合材料的储能密度、击穿场强、漏电流密度以及介电损耗的影响, 结果表明: 有机官能团修饰附着于填料表面, 与未修饰纯 TiO_2 纳米颗粒复合材料相比, 有机官能团修饰的 TiO_2 纳米颗粒复合材料显示出更低的漏电流密度和更低的介电损耗、更高的击穿场强和储能密度. 性能改善最可能的机制是有机官能团修饰致使 TiO_2 与聚合物更好地结合, 有效地降低了 TiO_2 纳米颗粒的表面电导. Wang 等^[45]利用钛酸酯偶联剂和双氧水对 BaTiO_3 纳米颗粒表面进行修饰, 有效地改善了 BaTiO_3 填料和聚合物基体之间的界面结合能力, 制备出储能性能

良好的 BaTiO₃/聚合物复合材料. 与未修饰的复合材料相比, 表面修饰后 BaTiO₃/聚合物复合材料的介电常数提高了 20%, 复合材料的介电常数提高归因于纳米复合材料的界面极化的改善. Kim 等^[42] 通过磷酸酯表面改性的 BaTiO₃ 填充到偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物基体中, 改善了 BaTiO₃ 在聚合物基体中的分散性, 使复合材料的介电常数和耐击穿场强有了一定程度的提高. Zhai 课题组^[46,47] 通过对纤维状、管状 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 粉体的表面羟基化处理, 改善了 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 粉体与 PVDF 的结合性, 制备的复合材料显示出较好的频率稳定性及温度稳定性, 其中 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 粉体表面与聚合物链段间的氢键作用以及良好的分散性是其形成的主要原因, 同时发现将具有大长径比的 Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ 填料分散到聚合物基体中, 因其高的长径比, 能在较低的体积分数下建立填充物间的有效连接, 增强颗粒间的相互作用, 从而能有效提高复合介质薄膜介电常数, 且依然保持较高的耐击穿场强, 进而提高复合材料的储能密度. 众多的研究学者在对陶瓷聚合物复合材料的制备工艺、复相组分、结构及性能的研究中发现, 使用合适的偶联剂、分散剂或表面活性剂 (如功能硅烷、有机钛酸酯、磷酸酯等) 对陶瓷粉体进行表面修饰, 能够提高陶瓷/聚合物复合材料的储能性能和机械性能. 偶联剂、表面活性剂对钛酸钡填料进行表面改性处理有以下两方面优势: 1) 方法简单、易大规模实施; 2) 通过在钛酸钡表面引入分子链、共价键, 减少钛酸钡填料的团聚可以降低两相界面处的气孔、裂纹等微结构缺陷, 实现钛酸钡填料均匀分散的纳米填料, 减小强电场作用下复合材料界面区域的电场畸变, 在提高材料的储能性能方面有一定的作用, 但它们本身并不能促进复合材料储能性能的提高. 在某些情况下, 偶联剂、表面改性剂甚至通过诱导局部电场的非连续变化, 从而导致漏电流密度、介电损耗增加和耐击穿场强的降低, 从而对其储能性能产生不利影响.

4.2 聚合物壳层结构改善复合材料界面

为了解决偶联剂、表面活性剂表面改性存在的问题, 研究者提出在钛酸钡纳米颗粒表面引入一个或多个聚合物壳层, 合成核壳结构的钛酸钡纳米颗粒, 改善填料在聚合物基体中的分散情况, 防止纳米填料集聚形成渗流通道, 通过降低复合材料的漏

电流和降低击穿路径的延展来改善复合材料的耐击穿场强. 聚合物壳层结构的构筑是指在填料表面生长出一层新的有特殊功能的聚合物层, 从而达到显著的表面改性效果, 改善填料的表面极性, 使其易于在基体中分散, 从而改善无机与有机的界面相容性^[48,49]. 构筑核壳结构策略对调控钛酸钡填料与 PVDF 基体之间的界面提供了新的思路, 具有以下优点: 1) 在钛酸钡纳米颗粒表面引入功能化聚合物形成核壳结构填料, 聚合物壳层可以改变钛酸钡表面的极性, 从而显著提高钛酸钡填料的分散性; 2) 聚合物壳层可以改善钛酸钡填料在 PVDF 基体之间强的界面连接, 减少两相界面处的结构缺陷; 3) 聚合物壳层直接通过共价键、化学交联等方式增强钛酸钡填料在 PVDF 基体界面的结合性. 聚合物壳层结构有利于改善钛酸钡无机填料在聚合物中的分散性及两相界面的结合情况, 从而提高复合材料的介电常数、耐击穿场强、降低复合材料的损耗及漏电流, 从而改善复合材料的储能密度及放电效率. 为了获得具有聚合物壳层结构的钛酸钡填料, 研究者提出利用原位聚合法、“grafting from” 和 “grafting to” 实现核壳层的调控, 包括界面材料、界面层 (壳) 厚度、界面相互作用和界面电性能匹配等^[30,50,51].

Jiang 课题组^[30,50,51] 通过原子转移自由基聚合方法制备出核壳结构超支化聚酰胺@BaTiO₃, 并作为无机填料引入聚合物基体 (图 4 为核壳结构填料合成的示意图及透射电子显微镜 (TEM) 图). 结果表明: 改性后的 BaTiO₃ 纳米颗粒在聚合物基体分散、结合情况有所改善, 复合材料的介电常数明显提高, 而介电损耗依然如聚合物基体一样在宽温度、频率范围保持较低水平, 当填料填充量为 40 vol% 时, 复合材料的介电常数高达 206.3, 远高于相同含量 BaTiO₃ 复合材料的介电常数. 这是因为在复合材料中, BaTiO₃ 纳米颗粒和聚合物之间引入一层高电导率的超支化聚酰胺, 可以通过增加两相界面层的厚度提高电荷在界面区域的迁移能力, 促使空间电荷在界面处聚集, 增强界面极化, 从而提高复合材料的介电常数. 同时通过原子转化自由基聚合法原位制备一核双壳结构的纳米复合材料, 以高介电常数的纳米 BaTiO₃ 为核, 超支化聚酰胺作为第一壳层, 聚甲基丙烯酸甲酯作为第二壳层, 双壳层在复合材料内部不仅将高介电常数的 BaTiO₃ 颗粒隔离, 还会将聚合物有效隔离, 使

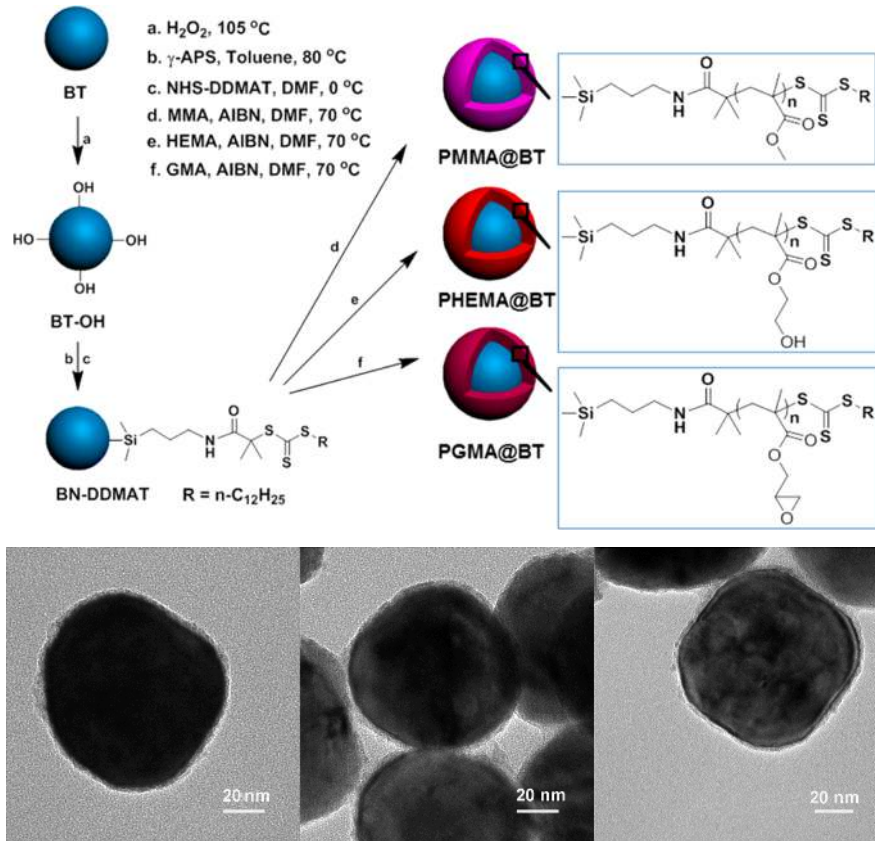

 图 4 核壳结构填料合成的示意图及 TEM 图^[51]

 Fig. 4. Schematic diagram and TEM diagram of core-shell structure fillers^[51].

得高电场作用下载流子无法在聚合物相内自由穿越, 得到高介电常数、低损耗、高储能密度的复合材料^[52]. Jung 等^[53]研究了 BaTiO_3 纳米颗粒/聚苯乙烯复合材料的介电性能和储能性能, 利用聚(苯乙烯-氯甲基苯乙烯)对 BaTiO_3 纳米颗粒进行表面改性, 制备出的聚苯乙烯复合材料包含了核壳结构 BaTiO_3 纳米颗粒和二嵌段共聚物聚苯乙烯-*b*-聚(苯乙烯-氯甲基苯乙烯). 复合材料展现出了一个较高的介电常数和较高的耐击穿场强. 可以归因为: 聚(苯乙烯-氯甲基苯乙烯)作为电荷层增强两相界面极化, 从而提高复合材料的介电常数, 而聚苯乙烯层作为绝缘屏蔽层主要为了减小击穿路线的延展和漏电流密度. Pan 等^[54]采用接枝的方法将聚丙烯酰四乙烯五胺 (PATP) 枝接到锆钛酸钡钙 (BCZT) 纳米纤维填料的表面形成核壳结构, 有效改善了 BCZT 纳米纤维在 PVDF 基体中的分散性和界面结合能力. 实验结果表明, 当 PATP@BCZT 纳米纤维填料的填充量为 2.1 vol% 时, 复合材料具有最大的储能密度 8.31 J/cm^3 , 并且具

有快的放电时间 $0.189 \mu\text{s}$, 较高的功率密度 2.21 MW/cm^3 . Dang 课题组^[55]通过原位聚合法制备了性能稳定的 CCTO/PI 纳米复合薄膜, 在 10^6 Hz 下介电常数达 18, 介电损耗低于 0.01. Wang 课题组^[56]采用多巴胺包覆锆钛酸钡钙填料与 PVDF 共混制备出的复合材料, 发现多巴胺包覆层改善了锆钛酸钡钙与 PVDF 的结合性, 因此经过多巴胺包覆改性的锆钛酸钡钙填料与 PVDF 复合材料的介电性能得到明显提高. Zhang 课题组^[57]设计了 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 纳米纤维与聚合物基体之间的界面区域, 制备了一系列不同厚度核壳结构的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ @聚 2,5-双 [(4-甲氧基苯基) 氧羰基] 苯乙烯 (PMPC) 纳米纤维 (图 5). 上述诸多研究结果表明: 聚合物壳层表面改性可改善无机粉体与聚合物间的相容性及界面间的键合作用, 采用绝缘性能良好的聚合物壳层包覆在填料表面, 可提高电子在相邻颗粒间传输所需克服的“隧穿”势垒, 抑制聚合物电介质材料在高电场下的泄漏电流, 同时可有效降低复合材料中的界面极化, 从而提高复合材料的储能性能.

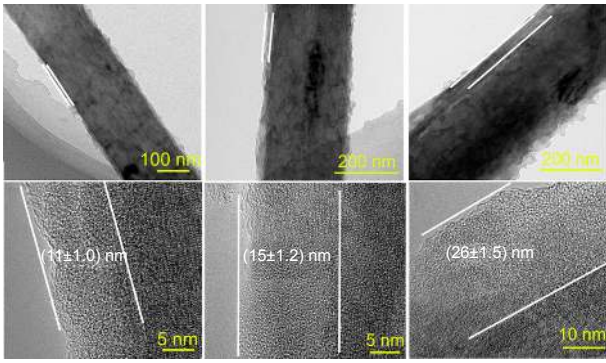


图 5 不同厚度核壳结构的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7@\text{PMPC}$ 纳米纤维^[57]
 Fig. 5. Core-shell structure $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7@\text{PMPC}$ nanofibers with different thickness^[57].

4.3 无机壳层改善复合材料界面极化

在复合材料中, 由于钛酸钡基填料和聚合物基体介电性能差异明显, 因此在外电场作用下, 钛酸钡基填料和聚合物两相的极化程度也不一样, 为了平衡这两种极化的差异, 局部的离子和电荷将会向界面处转移^[58,59], 界面处电荷增加会导致复合材料介电常数的增加, 但同时会引起材料中的电场发生畸变, 导致复合材料内部出现不均匀电场, 从而降低复合材料的击穿场强; 同时界面极化电荷的放电时间较长, 造成材料内部的电能在电场撤掉之后并不能完全释放出来, 导致能量损耗. 界面极化 (慢极化或低频极化) 引起的电荷在两相界面处聚集, 不利于高储能密度材料的应用, 也会降低器件的可靠性和循环操作特性^[60-62].

为了降低复合材料的界面极化, 研究组提出利用无机壳层包覆钛酸钡, 形成逐渐变化的界面层, 减小界面极化对复合材料储能性能的影响. Liu 等^[63,64] 制备了具有核壳结构的 $\text{BaTiO}_3@\text{SiO}_2$, $\text{BaTiO}_3@\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米纤维填料, 并对其进行了表面改性, 研究了 SiO_2 , Al_2O_3 包覆前后对复合材料储能特性的影响. 结果表明: SiO_2 , Al_2O_3 包覆层可以降低填料和 PVDF 聚合物基体介电性能的差异, 减小界面处的 MWS 界面极化, 降低界面处的极化电荷, 同时 SiO_2 , Al_2O_3 包覆层可以有效阻止纳米纤维之间的相互接触, 抑制高电场下的漏电流, 使复合材料具有较高的耐击穿场强, 改善了复合材料的储能性能. 该现象可以通过复合材料的界面极化状态进行说明, 界面极化影响复合材料能量存储和释放的示意图 (如图 6 所示)^[65]. 对于没有界面极化的材料来说 (如图 6(a) 所示), 储存在材料内部的电荷在电场撤掉之后将会快速地全部释放出来. 对

于存在较强界面极化的陶瓷/聚合物复合材料而言 (如图 6(b) 所示), 陶瓷填料和聚合物基体两相介电性能差异明显, 在充电过程中, 陶瓷填料和聚合物两相的极化程度也不一样, 为了平衡这两种极化的差异, 局部的电荷将会向界面处转移, 造成界面极化、空间电荷极化, 在放电过程中, 因为空间电荷极化的放电时间较长, 这些空间电荷并不能快速地全部释放, 从而导致陶瓷/聚合物复合材料在放电过程中, 由于界面极化电荷的放电时间较长, 造成储存在材料内部的电能在电场撤掉之后并不能完全释放出来^[66,67], 导致陶瓷/聚合物复合材料放电效率降低. 对于存在界面极化较弱的陶瓷/聚合物复合材料而言 (如图 6(c) 所示), 仅仅少量的空间极化电荷被限制在陶瓷填料和聚合物两相界面, 大部分的电荷在电场撤掉之后将会快速地全部释放出来. 而包覆 BT NF 表面的 SiO_2 层可以减少两相介电性能的差异, 从而降低 MWS 界面极化及空间电荷极化, 减少电导损耗, 提高复合材料的储能密度和放电效率.

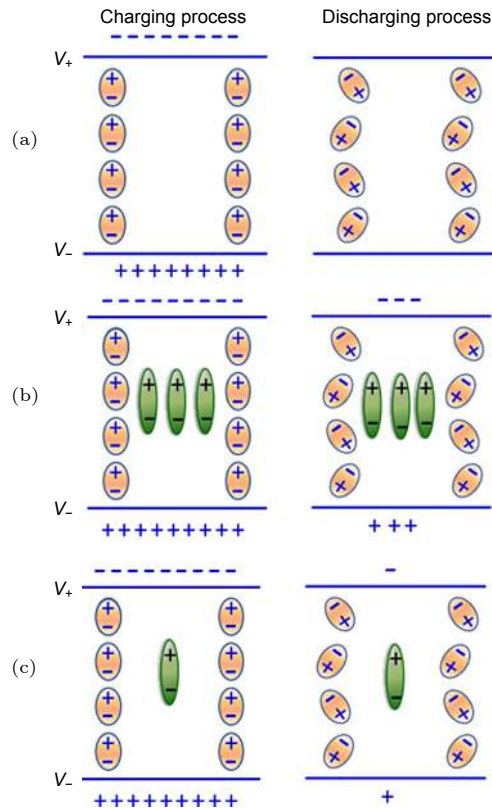


图 6 复合材料能量存储和释放的示意图 (a) 没有界面极化; (b) 界面极化较强; (c) 界面极化较弱^[65]

Fig. 6. Schematic diagram of energy storage and release of composites: (a) No interfacial polarization; (b) stronger interfacial polarization; (c) weaker interfacial polarization^[65].

Yu 研究团队^[68]将氮化硼纳米片与钛酸钡纳米颗粒的分散液进行混合和抽滤后,在较高温下处理,一定程度上熔融的氮化硼纳米片将钛酸钡颗粒紧密包覆,形成复合颗粒钛酸钡@氮化硼.结合氮化硼的高绝缘性和钛酸钡的高介电常数,降低PVDF复合材料的空间电荷密度和电流密度,增强钛酸钡的极化得到高储能密度电介质储能材料. Hao 课题组^[69]使用直径小于 10 nm 的超细晶核-壳 BaTiO₃@SiO₂ 结构制备新型聚合物/陶瓷纳米复合材料.这种超细核-壳纳米结构不仅具备高绝缘的 SiO₂ 层来优化薄膜的微观结构和介电响应,而且还具有比传统 100 nm 填料大十倍的比表面积以实现高的界面极化,因此能够同时提高复合材料的击穿强度和电位移极化.通过简单通用的 0—3 型结构,即 0 维纳米粒子嵌入三维连接的聚合物基质中,复合薄膜表现出了优异的储能性能. Zhai 课题组^[54]制备出一维单核双壳结构 BaTiO₃ 基纳米纤维,通过无机填料的形貌以及无机填料与聚合物之间的界面进行调控,利用多层界面协同作用提高储能性能以及器件充放电特性,利用同轴静电纺丝法制备了一维核壳结构 BaTiO₃@Al₂O₃ 纳米纤维以及一维异质结结构 BaTiO₃@Al₂O₃ 纳米纤维 (BaTiO₃ 纳米颗粒均匀分散在 Al₂O₃ 纳米纤维中),并采用有限元方法研究了钛酸钡基填料对复合材料局域性电场分布、局域性漏电流密度的影响,复合材料的储能性能与有限元模拟结果如图 7 所示,结果表明:当一维异质结结构 BaTiO₃@Al₂O₃ 纳米纤维填料为 3.6 vol% 时,复合材料的储能密度为 10.58 J/cm³,击穿场强为 4200 kV/cm.当一维核壳结构 BaTiO₃@Al₂O₃ 纳米纤维填料为 5 vol% 时,复合材料储能密度为 12.18 J/cm³,是 BOPP 薄

膜储能密度的 10.15 倍 (1.2 J/cm³, 6400 kV/cm). 储能性能的提高归因于以下两方面:一方面 Al₂O₃ 包覆层有效地改善了 BaTiO₃ 填料与 PVDF 基体之间的介电性能的差异,降低了复合材料内的空间电荷极化,改善复合材料内电场的分布;另一方面绝缘性较好的 Al₂O₃ 包覆层可以改善强电场作用下复合材料内的漏电流,从而显著提高了复合材料的耐击穿性能和储能性能. He 课题组^[70]提出采用等离子体增强化学气相沉积技术在聚合物薄膜表面快速沉积具有宽能带隙的纳米绝缘层,以提高电极/介质界面处的电荷注入势垒,从而抑制聚合物电介质薄膜在高温下的泄漏电流,大幅提高了聚合物电介质薄膜在高温、高电场下的储能特性.以上结果表明:无机壳层的引入在低介电常数的聚合物基体之间形成了一个介电常数过渡层,从而有效改善了复合材料的介电常数、漏电流密度、介电损耗、击穿场强以及储能密度.

4.4 有机-无机壳层协同改善复合材料界面

采用合适介电常数的无机物包覆无机填料在聚合物基体形成无机界面,可以有效地降低复合材料界面处的电场浓度和电流分布,提高复合材料击穿场强和储能密度.但是无机界面与基体聚合物之间存在较大的表面能而导致无机填料在复合材料中不好的分散性.因此,在无机填料表面同时利用合适介电常数包覆层和有机物共同改性来改善复合材料的电性能,从而起到一个良好的协同作用.为了进一步降低从中心到边界的聚合物纳米复合材料介电常数和导电性的差异而实现较高的击穿场强和储能密度, Nan 团队^[71]提出分级界面调控新途径,采用电纺丝方法将 BaTiO₃ 纳米粒子嵌入

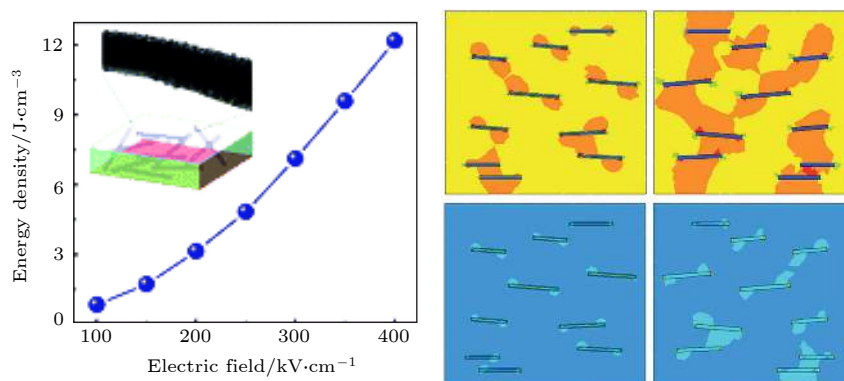


图 7 复合材料的储能性能与有限元模拟结果^[54]

Fig. 7. Energy storage performance and finite element simulation results of composite materials^[54].

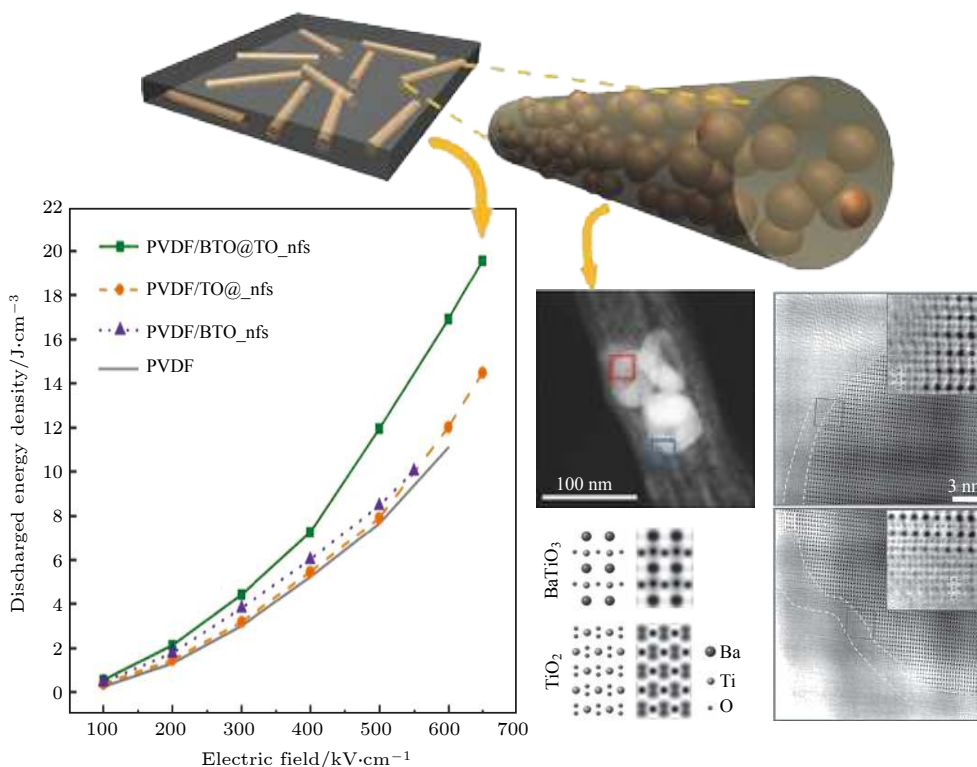

 图 8 钛酸钡@TiO₂/聚合物复合材料储能密度与电场强度的关系^[7]

 Fig. 8. Relationship between energy storage density and electric field of BaTiO₃@TiO₂/polymer composites^[7].

到了 TiO₂ 纳米纤维中 (BaTiO₃@TiO₂), 设计并制备了具有分级界面结构的纳米复合纤维. 并利用多巴胺对纳米纤维进行表面改善, 之后将此纳米复合纤维与 PVDF-六氟丙烯共聚物进行复合, 采用低成本的室温流延工艺制备了柔性聚合物复合膜, 实现了介电强度和介电常数的协同提升, 复合材料储能密度与电场强度的关系如图 8 所示. 优化后的复合材料获得最大储能密度为 31.2 J/cm³, 其击穿场强为 7977 kV/cm. 复合材料性能的改善归于: 一方面具有多相无机包覆层钛酸钡无机填料具有大的长径比, 在较少填充量下可以有效提升复合材料的极化强度与介电常数, 同时多相无机包覆层的界面效应可以提升复合材料内界面极化、减小复合材料内漏电流、改善复合材料内电场分布, 从而提升复合材料的储能性能.

Zhai 课题组^[54] 采用同轴静电纺丝技术制备出一核双壳的 BaTiO₃@TiO₂@Al₂O₃ 纳米纤维, 并利用多巴胺对其表面进行改性处理, 之后与 PVDF 聚合物进行复合, 实验结果表明: 一核双壳结构的 BaTiO₃@TiO₂@Al₂O₃ 在 PVDF 聚合物基体中形成一个逐级递变的异质界面层, 改善了强电场作用下复合材料界面区域的电荷集聚以及漏电

流密度, 同时利用多巴胺原位聚合的方式聚合在一核双壳结构的 BaTiO₃@TiO₂@Al₂O₃ 表面, 改善了两相之间的界面结合情况. 同时利用有限元模拟了强电场作用下, 复合材料内电场分布、漏电流等情况, 有限元模拟结果表明一核双壳结构的 BaTiO₃@TiO₂@Al₂O₃ 形成一个逐级递变的异质界面层, 有效改善了复合材料界面处的局域性电荷以及漏电流密度, 有利于改善复合材料的击穿场强和储能密度, 实验和理论模拟均表明: 一核双壳结构的 BaTiO₃@TiO₂@Al₂O₃ 填料具有过渡的异质界面, 有利于改善复合材料的耐击穿场强和储能性能, 当 BaTiO₃@TiO₂@Al₂O₃ 填料为 3.6 vol% 时, 复合材料的耐击穿场强达 4500 kV/cm, 具有最大的储能密度 14.84 J/cm³.

5 结论

钛酸钡基/PVDF 复合介质材料具有高储能密度、高功能密度、快速充放电响应时间、良好柔韧性、高耐击穿场强、质量轻等优点受到人们的广泛关注, 本文综述了高储能密度钛酸钡基/PVDF 复合介质材料界面改性研究的最新进展. 科研人员通

过有机表面修饰、无机功能化和有机无机协同改性等界面改性方法调控两相之间的界面,改善钛酸钡基填料的分散性和与聚合物基质的相容性,讨论了这种界面结构对复合极化和储能能力的影响.同时研究了钛酸钡基填料的形貌、尺寸、长径比、取向、体积分数等变量对复合介质材料介电性能、储能性能的影响.从而实现了在较少填充量的情况下,有效提升复合介质材料介电常数的同时,充分抑制介电损耗,保持并提高其耐击穿场强,获得高储能性能的复合材料.但复合介质材料仍存在耐击穿强度不高、储能密度较低等问题,今后提高钛酸钡基/PVDF复合介质材料储能性能的研究可以从以下四方面进行:

1) 设计特殊的界面结构,界面特性是影响陶瓷/聚合物复合材料性能的重要因素,通过新的表面改性方法或自组装方法改善陶瓷粉体的表面特性,提高其在聚合物基体中的分散性,增强陶瓷-界面层-聚合物间的键合作用,合理利用高分辨电子显微镜和原位测试直观地确定键接枝到填料与聚合物的界面需要进一步的探索和研究.

2) 将理论研究与计算模拟相结合,针对强电场作用下复合介质材料电、热耦合的特殊联系,基于有限元模拟和相场模拟的方法,理论计算高工作电场下复合材料内漏电流、温度分布、击穿路径等信息,探索强电场下电介质复合材料失效破坏的物理机理,为解决复合介质材料内热量积聚与漏电流激增的问题提供思路.

3) 开发应用于超宽温度范围的高储能密度柔性复合介质材料,特别是耐高温、高储能密度、高效率的柔性复合薄膜,以满足功率型电子器件设备向小型化、集成化和高性能化方向的发展的迫切需求.

4) 将科研成果与商业应用相结合,加快推进高储能密度、高功率密度柔性复合介质材料及其储能元件和器件的技术改造和产业化发展.

参考文献

- [1] Guo F, Shen X, Zhou J, Liu D, Zheng Q, Yang J, Jia B, Lau A K, Kim J K 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1910826
- [2] Zhu Y, Zhu Y, Huang X, Chen J, Li Q, He J, Jiang P 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1901826
- [3] Zhang Y, Zhang C, Feng Y, Zhang T, Chen Q, Chi Q, Liu L, Li G, Cui Y, Wang X, Dang Z, Lei Q 2019 *Nano Energy* **56** 138
- [4] Huang X, Jiang P 2015 *Adv. Mater.* **27** 546
- [5] Luo H, Zhou X, Ellingford C, Zhang Y, Chen S, Zhou K, Zhang D, Bowen C R, Wan C 2019 *Chem. Soc. Rev.* **48** 4424
- [6] Liu J, Li M, Zhao Y, Zhang X, Lu J, Zhang Z 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 19407
- [7] Dun C, Kuang W, Kempf N, Saeidi-Javash M, Singh D J, Zhang Y 2019 *Adv. Sci.* **6** 1901788
- [8] Chen J, Huang X, Sun B, Jiang P 2019 *ACS Nano* **13** 337
- [9] Bi J, Gu Y, Zhang Z, Wang S, Li M, Zhang Z 2016 *Mater. Design* **89** 933
- [10] Dang Z M, Yuan J K, Yao S H, Liao R J 2013 *Adv. Mater.* **25** 6334
- [11] Chu B J, Zhou X, Ren K L, Neese B, Lin M R, Wang Q, Bauer F, Zhang Q M 2006 *Science* **313** 334
- [12] Lewis T J 2005 *J. Phys. D Appl. Phys.* **38** 202
- [13] Dang Z M, Yu Y F, Xu H P, Bai J 2008 *Compos. Sci. Technol.* **68** 171
- [14] Fan B H, Zha J W, Wang D R, Zhao J, Zhang Z F, Dang Z M 2013 *Compos. Sci. Technol.* **80** 66
- [15] Zhou Z, Lin Y R, Tang H X, Sodano H A 2013 *Nanotechnology* **24** 095602
- [16] Tang H X, Lin Y R, Andrews C, Sodano H A 2011 *Nanotechnology* **22** 015702
- [17] Hu P H, Shen Y, Guan Y H, Zhang X H, Lin Y H, Zhang Q M, Nan C W 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 3172
- [18] Guo N, DiBenedetto S A, Tewari P, Lanagan M T, Ratner M A, Marks T J 2010 *Chem. Mater.* **22** 1567
- [19] Dang Z M, Wang H Y, Zhang Y H, Qi J Q 2005 *Macromol. Rapid Commun.* **26** 1185
- [20] Zhang Y, Wang Y, Deng Y, Guo Y J T, Bi W C, Li M, Luo Y, Bai J B 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 192904
- [21] Tang H X, Zhou Z, Sodano H A 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 5450
- [22] Wang Z P, Nelson J K, Miao J J, Linhardt R J, Schadler L S, Hillborg H, Zhao S 2012 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **19** 960
- [23] Wang Z P, Nelson J K, Hillborg H, Zhao S, Schadler L S 2013 *Compos. Sci. Technol.* **76** 29
- [24] Song Y, Shen Y, Liu H Y, Lin Y H, Li M, Nan C W 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 8063
- [25] Song Y, Shen Y, Hu P H, Lin Y H, Li M, Nan C W 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 152904
- [26] Hu P H, Song Y, Liu H Y, Shen Y, Lin Y H, Nan C W 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 1688
- [27] Tang H X, Lin Y R, Sodano H A 2012 *Adv. Energy Mater.* **2** 469
- [28] Xie B, Zhang H, Zhang Q, Zang J, Yang C, Wang Q, Li M Y, Jiang S 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 6070
- [29] Tanaka T, Kozako M, Fuse N, Ohki Y 2005 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **12** 669
- [30] Xie L Y, Huang X Y, Wu C, Jiang P K 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 5897
- [31] Wu C, Huang X Y, Wu X F, Xie L Y, Yang K, Jiang P K 2013 *Nanoscale* **5** 3847
- [32] Wu C, Huang X Y, Wang G L, Lv L B, Chen G, Li G Y, Jiang P K 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 506
- [33] Huang X Y, Zhi C Y, Jiang P K, Golberg D, Bando Y, Tanaka T 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 1824
- [34] Huang X Y, Zhi C Y, Jiang P K, Golberg D, Bando Y, Tanaka T 2012 *Nanotechnology* **23** 455705
- [35] Liu S, Shen B, Hao H, Zhai J 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 15118
- [36] Chen J, Wang Y, Yuan Q, Xu X, Niu Y, Wang Q, Wang H

- 2018 *Nano Energy* **54** 288
- [37] Yao Z, Song Z, Hao H, Yu Z, Cao M, Zhang S, Lanagan M T, Liu H 2017 *Adv. Mater.* **29** 1601727
- [38] Dang Z M, Wang H Y, Xu H P 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 112902
- [39] Xia W M, Xu Z, Wen F, Zhang Z C 2012 *Ceram. Int.* **38** 1071
- [40] Zhou T, Zha J W, Cui R Y, Fan B H, Yuan J K, Dang Z M 2011 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3** 2184
- [41] Dou X L, Liu X L, Zhang Y, Feng H, Chen J F, Du S 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 132904
- [42] Kim P, Jones S C, Hotchkiss P J, Haddock J N, Kippelen B, Marder S R, Perry J W 2007 *Adv. Mater.* **19** 1001
- [43] Yu K, Niu Y J, Zhou Y C, Bai Y Y, Wang H 2013 *J. Am. Ceram. Soc.* **96** 2519
- [44] Siddabattuni S, Schuman T P, Dogan F 2011 *Mater. Sci. Eng. B* **176** 1422
- [45] Wang S, Huang X, Wang G, Wang Y, He J, Jiang P 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 25307
- [46] Liu S H, Xue S X, Zhang W Q, Zhai J W, Chen G H 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 18040
- [47] Liu S H, Zhai J W, Wang J W, Xue S X, Zhang W Q 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 1533
- [48] Wang D R, Bao Y R, Zha J W, Zhao J, Dang Z M, Hu G H 2012 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4** 6273
- [49] Wang D R, Zhou T, Zha J W, Zhao J, Shi C Y, Dang Z M 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 6162
- [50] Xie L Y, Huang X Y, Yang K, Li S T, Jiang P K 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 5244
- [51] Zhu M, Huang X Y, Yang K, Zhai X, Zhang J, He J L, Jiang P K 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 19644
- [52] Yang K, Huang X Y, Huang Y H, Xie L Y, Jiang P K 2013 *Chem. Mater.* **25** 2327
- [53] Jung H M, Kang J H, Yang S Y, Won J C, Kim Y S 2010 *Chem. Mater.* **22** 450
- [54] Pan Z B, Yao L M, Zhai J W, Yao X, Chen H 2018 *Adv. Mater.* **30** 1705662
- [55] Dang Z M, Zhou T, Yao S H, Yuan J K, Zha J W, Song H T, Li J Y, Chen Q, Yang W T, Bai J 2009 *Adv. Mater.* **21** 2077
- [56] Luo B C, Wang X H, Wang Y P, Li L T 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 510
- [57] Luo H, Ma C, Zhou X, Chen S, Zhang D 2017 *Macromolecules* **50** 5132
- [58] Xu P, Zhang X Y 2011 *Eur. Polym. J.* **47** 1031
- [59] Sencadas V, Lanceros-Mendez S, Serra R S I, Balado A A, Ribelles J L G 2012 *Eur. Phys. J. E* **35** 1
- [60] Li Q, Yao F-Z, Liu Y, Zhang G, Wang H, Wang Q 2018 *Annu. Rev. Mater. Res.* **48** 219
- [61] Li Q, Han K, Gadinski M R, Zhang G, Wang Q 2014 *Adv. Mater.* **26** 6244
- [62] Li Q, Chen L, Gadinski M R, Zhang S, Zhang G, Li H, Haque A, Chen L Q, Jackson T, Wang Q 2015 *Nature* **523** 576
- [63] Liu S, Wang J, Wang J, Shen B, Zhai J, Guo C, Zhou J 2017 *Mater. Lett.* **189** 176
- [64] Liu S, Wang J, Shen B, Zhai J, Hao H, Zhao L 2017 *J. Alloys Compd.* **696** 136
- [65] Liu S, Xue S, Shen B, Zhai J 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 032907
- [66] Huang J J, Zhang Y, Ma T, Li H T, Zhang L W 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 042902
- [67] Zhang Y, Huang J J, Ma T, Wang X R, Deng C S, Dai X M 2011 *J. Am. Ceram. Soc.* **94** 1805
- [68] Luo S, Yu J, Yu S, Sun R, Cao L, Liao W H, Wong C P 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1803204
- [69] Bi K, Bi M, Hao Y, Luo W, Cai Z, Wang X, Huang Y 2018 *Nano Energy* **51** 513
- [70] Zhou Y, Li Q, Dang B, Yang Y, Shao T, Li H, Hu J, Zeng R, He J, Wang Q 2018 *Adv. Mater.* **30** 1805672
- [71] Zhang X, Shen Y, Xu B, Zhang Q, Gu L, Jiang J, Ma J, Lin Y, Nan C W 2016 *Adv. Mater.* **28** 2055

SPECIAL TOPIC—Centennial ferroelectricity: New materials and applications

Interface modification and energy storage properties of barium titanate-based/polyvinylidene fluoride composite*

Wang Jiao^{1)2)†} Liu Shao-Hui¹⁾ Chen Chang-Qing¹⁾Hao Hao-Shan¹⁾ Zhai Ji-Wei^{2)‡}¹⁾ (*School of Science, Henan Institute of Engineering, Zhengzhou 451191, China*)²⁾ (*School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China*)

(Received 30 June 2020; revised manuscript received 25 September 2020)

Abstract

With the development of power electronic device equipment towards miniaturization and high performance, the dielectric materials with high energy storage density, high charge and discharge efficiency, easy processing and molding, and stable performance are urgently needed. At present, Barium titanate-based dielectric ceramics have a high dielectric constant, but low breakdown field strength and poor flexibility. Polymer-based dielectric materials have ultra-high functional density, ultra-fast charge and discharge response time, good flexibility, high breakdown field strength, light weight and other advantages, but low dielectric constant and low polarization strength. Their energy storage density is low, which limits the power capacitor component size and application scope. In order to obtain material with high energy storage performance, it was proposed to add high dielectric constant inorganic ceramic fillers to the polymer through a composite method to improve the energy storage performance of the material. The interface plays a vital role in the performance of the composite material. In this article, we review the latest research advance in the interface design and control of barium titanate/polyvinylidene fluoride composite dielectric materials. The effects of interface modification methods such as organic surface modification, inorganic functionalization and organic-inorganic synergistic modification on the polarization and energy storage performance of composite materials are summarized. The existing interface models and theoretical research methods are discussed, and the existing challenges and practical limitations, and the future research directions are prospected.

Keywords: barium titanate, composite, surface modification, energy storage density**PACS:** 77.22.-d, 77.84.-s**DOI:** 10.7498/aps.69.20201031

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51902088) and the Programs for Tackling Key Problems in Science and Technology of Henan Province, China (Grant Nos. 202102210002, 202102210041).

† Corresponding author. E-mail: wangjiao_1203@163.com

‡ Corresponding author. E-mail: apzhai@tongji.edu.cn



压电效应——百岁铁电的守护者

李飞 张树君 徐卓

Piezoelectricity——An important property for ferroelectrics during last 100years

Li Fei Zhang Shu-Jun Xu Zhuo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 217703 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200980

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200980>

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

铁电材料中的电畴: 形成、结构、动性及相关性能

Domains in ferroelectrics: formation, structure, mobility and related properties

物理学报. 2020, 69(12): 127704 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200312>

Landau–Devonshire理论探究不同类型铁电材料的电卡效应

Investigation into electrocaloric effect of different types of ferroelectric materials by Landau–Devonshire theory

物理学报. 2020, 69(21): 217801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201195>

铁电材料中电场对唯象系数和电卡强度的影响

Influence of electric field on the phenomenological coefficient and electrocaloric strength in ferroelectrics

物理学报. 2020, 69(12): 127701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200296>

二维材料/铁电异质结构的研究进展

Research progress and device applications of multifunctional materials based on two–dimensional film/ferroelectrics heterostructures

物理学报. 2020, 69(1): 017301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191486>

高性能铌酸钾钠基无铅陶瓷的压电和电卡性能

Piezoelectric and electrocaloric properties of high performance potassium sodium niobate–based lead–free ceramics

物理学报. 2020, 69(21): 217705 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200540>

铁电体的光伏效应

Photovoltaic effect in ferroelectrics

物理学报. 2018, 67(15): 157801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180979>

百岁铁电: 新材料、新应用专题

压电效应——百岁铁电的守护者*

李飞^{1)†} 张树君²⁾ 徐卓¹⁾

1) (西安交通大学, 电子陶瓷与器件教育部重点实验室, 西安 710049)

2) (伍伦贡大学, 澳大利亚先进材料研究所, 伍伦贡, NSW 2500, 澳大利亚)

(2020年6月25日收到; 2020年7月30日收到修改稿)

作为电介质大家庭的重要成员, 铁电材料以其蕴含丰富的物理性质而闻名, 并因此吸引了大量科技工作者. 压电效应是铁电材料最为重要的物理性质之一, 同时也是目前铁电材料所有物理性质中应用最为广泛的. 例如: 水声声呐系统、医疗超声探头、压电驱动器等器件的核心压电元件均为铁电材料. 本文将以前时间为轴, 重点介绍钛酸铅基铁电材料压电效应的发展历史, 同时讨论铁电材料微观结构、极化状态与压电效应之间的构效关系. 本文涉及到影响铁电材料压电效应的一些重要因素, 如: “准同型相界”、“软性掺杂”、“极化旋转”、“局域结构无序”等, 希望能够在铁电功能材料的设计方面给予读者启发.

关键词: 铁电材料, 压电效应, 性能优化**PACS:** 77.80.Jk, 77.84.-s, 77.65.-j**DOI:** 10.7498/aps.69.20200980

1 引言

压电效应是指当材料受到外力 (比如: 压力) 作用时, 其表面会产生电荷; 或在受到电场作用下, 会发生形变的现象. 它的英文是 piezoelectricity, 源于古希腊语 piezein/piezo 和 electricity, 即: “压”而生“电”. 具有压电效应的材料统称为压电材料. 当然, 这里需要指出的是, 由于电致伸缩效应的存在, 所有电介质材料在电场作用下均可发生形变. 但是, 压电效应与电致伸缩效应的区别在于: 1) 电致伸缩效应所产生的应变与电场的二次方成正比, 而压电效应所产生的应变与电场一次方成正比; 2) 仅具有电致伸缩效应而不具有压电效应的电介质材料, 在应力的作用下不能产生极化强度和电荷.

压电材料是现代科学技术中不可或缺的关键材料, 它被广泛应用于医疗超声成像、水声声呐、

无损检测仪、各类传感器 (如加速度计) 等器件中. 这些器件的性能优劣与其所使用的压电材料息息相关. 因而, 获得具有更高性能的压电材料成为了科学家们研究的重要目标.

1880年, 居里兄弟首次在石英晶体中发现了压电效应. 然而, 在这之后的30多年中, 不论从科学层面还是技术层面来看, 压电效应并没有引起太多的关注. 直到1917年, 法国科学家朗之万利用石英晶体的压电效应发明了世界上第一台主动声呐 (也称朗之万声呐), 基于“回声定位”的方法成功实现了对舰船的定位. 朗之万声呐在第二次世界大战期间的大西洋战役中发挥了非常重要的作用, 也成为了压电材料发展史上最重要的一次应用展示. 正是在水声声呐系统中的成功应用, 拉开了人类探索高性能压电材料的帷幕.

相比于其他压电材料, 钙钛矿相铁电材料以压电电荷系数 d_{31} 和机电耦合系数 k_{31} 值高而闻名, 是用于医疗超声换能器、水声换能器以及压电驱动器

* 国家自然科学基金 (批准号: 51922083) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ful5@xjtu.edu.cn

等压电器件的核心材料. 本文将重点介绍钙钛矿相压电材料的发展历史, 同时讨论材料微观结构与压电效应的构效关系.

2 钛酸钡: 压电材料进入“铁电时代”

压电效应第一次质的飞跃源于 19 世纪 40 年代钛酸钡 (BaTiO_3) 的发现, 其压电系数约为 190 pC/N, 远高于石英的 2 pC/N. 同时, BaTiO_3 也是首个具有钙钛矿结构的铁电材料 (铁电材料是一种具有自发极化且极化矢量可以被电场反转的一类材料, 如图 1(a) 所示). 此后, 用于制作超声换能器的压电材料正式进入了“铁电”时代. 在目前所有的压电材料中, 铁电材料的压电系数通常远高于非铁电材料. 在外场 (应力或电场) 作用下, 铁电材料的自发极化方向和强度的变化以及相应的晶胞参数变化, 是造成铁电材料具有高压电效应的关键因素. 直观上来看, 为了获得高压电效应, 铁电材料需要满足这样两个特点: 1) 自发极化强度大; 2) 自发极化容易被外场扰动. 基于热力学理论, 可以得到一个更准确的表达, 即: 压电系数与自发极化强度和介电常数的乘积成正比: $d \sim 2QP_S\epsilon$, 其中, d 为压电系数, P_S 为自发极化强度, ϵ 为介电常数, Q 为电致伸缩系数. 在这个表达式中, 介电常数越大则表明自发极化越容易被电场扰动. 通常情况下, 铁电材料介电常数与自发极化强度是相互制约的, 因此压电效应的提升需要在这两个物理量之间进行权衡. 例如, 铁电材料居里温度越高, 它在室温条件下的极化强度越大 (图 1(b)); 但是, 与此同时, 极化矢量也越不容易被外场扰动, 导致介电常数下降 (如图 1(c)). 因此, 一味地降低居里温度,

并不能让铁电材料压电效应持续增大. 现有实验结果表明, 压电效应最大的铅基陶瓷居里温度在 100 °C 附近^[1], 而压电效应最大的铌酸钾钠 (KNN) 基陶瓷居里温度在 150 °C 附近^[2].

3 锆钛酸铅: 准同型相界与掺杂改性

作为换能器用压电材料, 钛酸钡并没有被使用太长时间, 便被大名鼎鼎的锆钛酸铅 ($\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$, PZT) 固熔体陶瓷所取代. 20 世纪 50 年代, Jaffe^[3] 在锆钛酸铅固熔体中发现了比钛酸钡更为优异的压电性能 ($d_{33} \sim 300$ pC/N) 以及更好的温度稳定性. 可谓是出道即巅峰, 没有经历太长时间的基础研究, PZT 陶瓷即被工业化生产, 成为了广泛应用于各行各业的压电材料. 时至今日, 世界上许多 PZT 陶瓷生产单位所应用的 PZT 组分仍是源于 20 世纪 60 或 70 年代.

在学术研究方面, PZT 的出现为铁电压电材料领域提供了两个直到今日仍然十分热门的研究方向. 一是准同型相界 (morphotropic phase boundary, MPB). 在 PZT 固熔体中, PbTiO_3 (PT) 为四方相铁电体, 其压电系数 d_{33} 小于 100 pC/N; PbZrO_3 (PZ) 为反铁电体, 不具有压电性. 但在 PT 中加入 PZ, 且 PZ 与 PT 的摩尔比例达到 53:47 时, 晶体结构从原先 PT 的四方相转变为了三方相, 即自发极化方向由 $\langle 100 \rangle$ 方向转变为 $\langle 111 \rangle$ 方向. 更令人惊讶的是, 在这个组分附近, PZT 的压电系数 d_{33} 可达约 300 pC/N. 虽然三方和四方铁电相在自发极化方向上有本质的区别, 但是二者晶胞参数均十分接近立方相晶胞参数, 因此称为准同型相. 在 PZT 相图中, 这两个相的分界被称为“准同

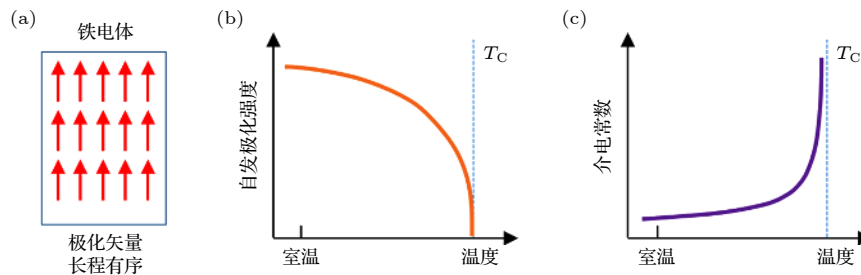


图 1 (a) 单畴铁电材料极化矢量长程有序示意图, 其中红色箭头代表偶极矩; (b) 自发极化与温度关系示意图 (以二级铁电相变为例); (c) 介电常数与温度关系

Fig. 1. (a) Schematic drawing of long-range ordered ferroelectrics with single-domain structure, where the red arrows indicate the electric dipoles; (b) the relationship between spontaneous polarization and temperature (taking the second-order ferroelectric phase transition as an example); (c) the relationship between dielectric permittivity and temperature.

型相界”^[3]. 在 PZT 出现 70 年后的今天, 寻找、构建准同型相界仍然是提升铁电材料压电性能的首选方法. 从热力学角度来看, 准同型相界处的高压电性能可以从本征晶格压电畸变的角度解释. 如图 2 所示, 随着组分靠近准同型相界, 在极化矢量处于稳态时的自由能曲线曲率减小, 这表明: 在外场扰动下 PZT 自发极化矢量更容易发生旋转, 从而对压电效应产生贡献. 虽然, 这样的理解在 PZT 时期就已存在, 正如文献 [4] 所述: “polarization rotation (without being called so) is an old concept that was proposed more than 30 years ago to explain qualitatively enhanced properties of PZT in the MPB region”. 然而, 直到 2000 年, Fu 和 Cohen^[5] 在 *Nature* 上发表论文, 并将这种机理称为 “Polarization Rotation Mechanism” 后, 才被广泛宣传. 另一方面, 在 MPB 附近, 畴壁运动对压电效应的贡献也被认为有显著提升, 这一点同样可基于图 2 进行定性的解释. 随着组分靠近 MPB, 三方相与四方相之间的势垒降低. 因此, 在外场作用下, 三方相 (或四方相) 电畴中部分晶胞的极化矢量很容易 “跳过势垒”, 从一个 (亚) 稳态转换到另一个 (亚) 稳态. 这种极化矢量的 “跳转” (英文常称 switch) 对材料宏观介电和压电效应都会产生贡献.

二是掺杂改性. 在 PZT 中进行微量元素的掺杂, 可使其出现截然不同的性能. 从应用角度来看, 掺杂主要分为 “软” 和 “硬” 两类. “软性” 掺杂可提高 PZT 陶瓷压电系数 (d_{33} 可达 500—800 pC/N), 主要掺杂元素包括 A 位掺 Ba^{2+} , Sr^{2+} , 镧系稀土等, B 位掺 Nb^{5+} , Ta^{5+} 等; 硬性掺杂可降低 PZT 陶瓷中的介电损耗和机械损耗 (可降低一个数量级, 例

如: 介电损耗可由 1% 降低到 1‰), 从而满足一些大功率发射型换能器的应用要求. 硬性掺杂通常是采用低价态元素来替换 B 位的 Ti^{4+} 或 Zr^{4+} , 主要元素为 $\text{Fe}^{2+/3+}$, $\text{Mn}^{2+/3+}$ 等.

为了设计出具有更优异性能的压电材料, 研究者们开展了大量的研究工作, 来探索 PZT 陶瓷的掺杂改性机理. 目前, 大多数关于掺杂机理的解释都是从畴壁运动角度出发. 简单来说, 硬性掺杂可使 PZT 陶瓷的电畴结构更加稳定, 在外场作用下不容易被改变, 导致压电效应以及与畴壁运动相关的损耗同时降低; 软性掺杂导致 PZT 陶瓷的电畴活动能力增强, 更容易被外场扰动, 因而展现出更高的压电性能. 为了辅助新材料的设计, 这种简单的认识显然是远远不够的, 我们需要知道不同的掺杂元素在 PZT 中扮演的角色是什么, 为什么有些掺杂能使 PZT 的自发极化更加稳定, 而有些却使其失稳. 遗憾的是, 经过了 50 余年的研究工作, 学者们虽然可以相对合理地解释 PZT 陶瓷的硬性掺杂机理 (即: B 位受主杂质与氧空位形成内建电场, 此电场与电畴自发极化方向相同, 对电畴起到 “钉扎” 的作用, 使电畴更加稳定, 不易被外场扰动, 从而降低了压电效应以及介电、弹性损耗. 详细内容可参考文献 [6, 7]), 但是对软性掺杂机理仍不清楚——引自文献 [6, 7] (“Interestingly, while the origins of hardening are reasonably well understood, the reasons why PZT becomes soft with respect to the pure composition are not well understood, even after more than 50 years of intensive studies of this material.”), 显然, 揭示软性掺杂机理、获得具有更高性能的压电材料, 是当

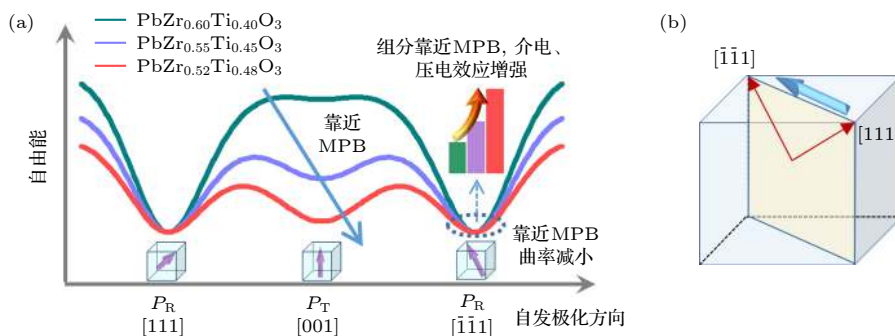


图 2 (a) 热力学计算得到的三种不同组分 PZT 自由能与自发极化方向的关系, 图中给出了自发极化在 $(1\bar{1}0)$ 面内由 $[111]$ 方向转向 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 方向过程中自由能的变化情况; (b) 自发极化在 $(1\bar{1}0)$ 面内, 由 $[111]$ 方向转至 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 方向的示意图

Fig. 2. (a) Relationship between the free energy and the direction of spontaneous polarization of three PZT solid-solutions, calculated by phenomenological theory; (b) the schematic of the rotation of the spontaneous polarization from $[111]$ to $[\bar{1}\bar{1}1]$ direction within the $(1\bar{1}0)$ plane.

前驱动器、传感器等压电器件小型化、高精度化发展的迫切需求. 本文最后将基于近些年的研究工作, 提出一些想法. 在这之前, 先介绍另一类重要的材料体系——弛豫铁电体.

4 以 PMN-PT 为代表的一系列弛豫铁电陶瓷

钙钛矿结构本身是一个非常有趣的晶体结构, 它对元素取代有十分高的容忍度, 这就使得人们不仅仅满足于微量掺杂. 本着没有最好只有更好的信念, 材料工作者们开展了大量的掺杂工作, 获得了许许多多的铅基钙钛矿铁电陶瓷, 这其中有一类材料自成一派, 被称为弛豫铁电体^[8-10]. 经典的弛豫铁电体主要有如下两种: 1) 将 PZT 中的 Zr 完全由不等价的两种元素按照一定比例完全替换 (如: $Mg^{2+}:Nb^{5+} = 1:2$, $In^{3+}:Nb^{5+} = 1:1$), 形成 PMN-PT 或 PIN-PT 固溶体; 2) 在 PZT 中掺入 7%—10% 的 La 元素来取代 A 位的铅, 从而获得的 PLZT. 弛豫铁电体的核心特点为: 1) 在纳米尺度上存在晶体结构的不均匀 (在 PLZT 中, 是由于 La 掺杂而引起的; 在 PMN 中, 是由于存在 B 位 Mg^{2+} 和 Nb^{5+} 离子的有序和无序区域, 这些区域尺寸约为几个纳米); 2) 由于纳米尺度上的结构不均匀, 极性纳米微区出现在弛豫铁电体中 (注: 传统意义的长程铁电畴尺寸通常在亚微米量级以上), 因而在这些材料中会观察到很强的介电弛豫现象. 由于与“纳米”结缘, 弛豫铁电相比于铁电又多了几分神秘色彩, 成为了从 20 世纪 60 年代至今铁电领域的研究热点. 弛豫铁电材料在电光调制器、电容器以及低滞后驱动器等方面均有重要应用. 例如, 作为变形镜驱动器, 20 世纪 90 年代被用于美国哈勃望远镜, 成功提高望远镜分辨率. 但经典的弛豫铁电陶瓷, 如 PMN-PT 陶瓷, 在压电性能方面并没有展示出明显的优势, 因而也没有引起足够的重视. 实际上, 弛豫铁电体在压电应用方面的重要性, 一直到 20 世纪 90 年代弛豫铁电单晶生长技术的逐渐成熟后才被广泛关注.

在介绍弛豫铁电单晶之前, 先总结一下压电陶瓷在 1960—1990 年间的研究工作. 在这段时间, 铁电领域的前辈们合成了大量不同组分的压电陶瓷, 优化了它们的工艺, 研究了其性能. 最后, 人们总结发现, 铅基陶瓷压电效应与居里温度之间存在

图 3 所示的制约关系^[1]. 这里需要说明一下, 压电陶瓷与半导体材料不同, 未被赋予科技革命的重任. 因此, 在使用过程中, 压电陶瓷通常不会配备专用的控温设备, 导致在使用过程中升温明显. 另一方面, 压电材料也还承担着诸如石油探测、深海通讯等高温高压条件下的工作任务. 因此, 居里温度也就成为了考核压电陶瓷的又一个重要指标. 居里温度越高, 材料极化状态的稳定性越高, 因而温度、电场以及压力条件下稳定性都有所提高. 这样一来, 获得同时具有高压电效应和高居里温度的压电陶瓷成为一项艰巨的任务. 时至今日, 压电性能与居里温度的制约关系仍然是压电材料领域的核心瓶颈问题之一.

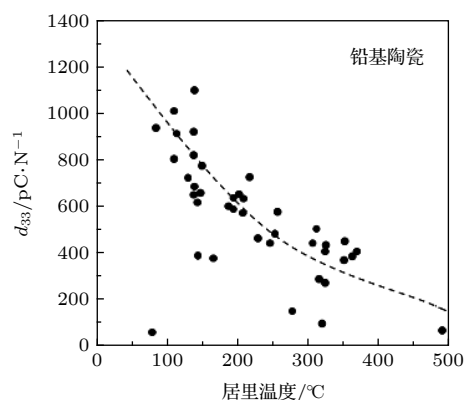


图 3 铅基陶瓷压电系数 d_{33} 与居里温度 T_C 的对应关系^[1]

Fig. 3. Relationship between d_{33} and T_C for lead-based ceramics^[1].

5 以 PMN-PT 和 PZN-PT 为代表的弛豫铁电单晶

20 世纪 90 年代中期, 弛豫铁电单晶^[11-13] 的问世让人们第一次看到突破上述瓶颈问题的希望, 如图 4 所示^[1,13]. 在美国、日本、中国、加拿大、韩国等国家的大力推动下, 弛豫铁电单晶的生长技术迅速提升, 晶棒直径在短短的 10 多年时间内发展到了 4 in (1 in = 2.54 cm), 并成功应用于众多医疗 B 超换能器中, 例如: Philips 的 Pure Wave 系列超声探头. 这里特别需要说明的是, 文献报道弛豫铁电单晶的第一次成功生长可追溯到 1973 年^[11]; 同时, 早在 1982 年, Kuwata 等^[12] 就报道了 PZN-0.09PT 单晶的压电性能. 但是, 由于当时生长水平的限制, PZN-0.09 PT 单晶的性能相比于软性压电陶瓷没有表现出明显优势, 同时由于晶体尺寸仅为几个毫米, 很多性能没有被完全表征, 导致当时

并没有引起足够的重视. 包括 Kuwata 与 Uchino 本人在内, 也没有继续深入开展弛豫铁电单晶的生长研究工作, 这也使得最后因弛豫铁电单晶而闻名的人是 Tom Shrout 和 Seung-Eek (Eagle) Park. 1995—1997 年间, Shrout 和 Park^[13] 获得了高质量的 PMN-PT 和 PZN-PT 弛豫铁电单晶, 单晶的最大压电系数达到 2500 pC/N, 应变达到 1.7%. 这项工作也使 Shrout 和 Park 成为了弛豫铁电单晶发展史上最为重要的两位科学家. 之后的短短数年, 在包括我国中国科学院上海硅酸盐研究所罗豪甍研究员在内的一大批晶体生长学家的共同努力下, 坩埚下降法被成功应用于弛豫单晶的生长, 为定向生长大尺寸弛豫铁电单晶奠定了基础.

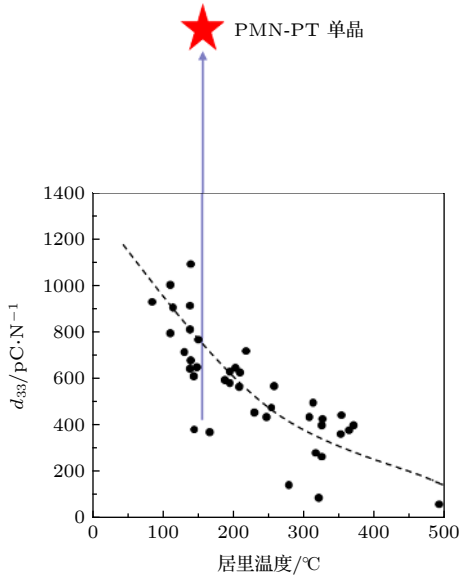


图 4 弛豫铁电单晶与铅基陶瓷压电性能对比, 陶瓷数据源于文献 [1], 晶体数据来源于文献 [13]

Fig. 4. Comparison of d_{33} between lead-based ceramics and relaxor-PT single crystals. The data of the ceramics is from Ref. [1]; the data of crystals is from Ref. [13].

除了为压电器件性能提升带来了一次机遇, 弛豫铁电单晶在基础研究方面也扮演着重要角色. 从 BaTiO_3 发现至今, 能制备成单晶的钙钛矿铁电材料并不多, 而尺寸能够超过 10 mm 的就更少. 目前, 除了 PMN-PT 等弛豫铁电单晶外, 只有 BaTiO_3 和铌酸钾钠 (KNN) 可以勉强达到这个尺寸. 另一方面, 许多基本测试又对晶体尺寸有一定要求, 如压电全矩阵表征、中子散射研究等. 因此, 以 PMN-PT 为代表的弛豫铁电单晶, 作为所有钙钛矿铁电体系中第一个能被“长大”的单晶, 为钙钛矿铁电材料结构-性能研究工作提供了材料基础.

5.1 弛豫铁电单晶的学术价值

1) 从实验角度验证了铁电材料的本征压电效应在 MPB 附近有显著提升

在弛豫铁电单晶出现之前, PZT 陶瓷的研究工作虽然已开展了数十年, 但是人们始终无法找到合适的实验方法将本征压电效应与非本征压电效应 (主要指畴壁运动) 区分开. 在这种情况下, 大多数文献将 PZT 陶瓷在 MPB 附近性能的提升以及软性掺杂后压电效应的提高习惯性地归结于畴壁运动的贡献. 但这种认识的前提是: 本征压电效应的变化很小, 可以忽略. 然而实际情况是这样么? 单晶材料显然是回答这一问题的“一把利器”. 利用合适的极化条件, 沿弛豫铁电单晶的自发极化方向极化晶体, 可以获得单畴单晶, 这样便可以完全将畴壁运动的贡献排除掉. 根据电场方向与自发极化方向的关系, 单畴铁电单晶的压电效应可以简单地分为两类. 1) 纵向压电效应 (电场方向与自发极化方向平行), 对应于自发极化在外场作用下的“伸缩”, 即强度变化; 2) 剪切压电效应 (外加电场方向与自发极化方向垂直), 对应于自发极化在外场下的“旋转”, 即方向变化, 如图 5 所示. 从热力学角

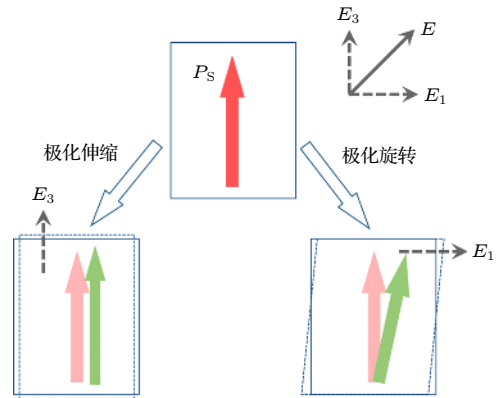


图 5 剪切与纵向压电效应示意图 (对于任意的铁电畴, 所受外加电场总可以按照电场与自发极化方向关系分为两类: 1) 电场方向与自发极化相同的分量, E_3 ; 2) 电场方向与自发极化垂直的分量, E_1 . 图中红色箭头代表自发极化方向, 绿色箭头代表加电场后的自发极化方向)

Fig. 5. Schematic of shear and longitudinal piezoelectric responses. For a ferroelectric single-domain, the applied electric field (E_3) parallel to the direction of the spontaneous polarization; 2) the electric field (E_1) perpendicular to the direction of the spontaneous polarization. The red arrows represent the direction for the spontaneous polarization, and the green arrows represent the direction for the spontaneous polarization after applying an electric field.

度可以很容易得到, 铁电晶体靠近顺电相时, 纵向压电效应提高; 靠近铁电-铁电相变点时 (如三方-四方、三方-正交), 相应的剪切压电效应会提高. 利用弛豫铁电单晶, 可完美地实验证明了这一点. 如图 6 所示, 随着组分靠近准同型相界, 单畴弛豫铁电单晶的剪切压电效应大幅提高, 且远高于单畴纵向压电效应^[15]. 因此, 这里需要特别指出的是, 弛豫铁电单晶高压电效应的根源是单畴剪切压电效应. 多畴结构晶体中的高纵向压电系数均可以通过对单畴晶体性能进行坐标变换来解释. 例如: 工程上最常用到的 [001] 极化的三方相弛豫铁电单晶 (多畴状态) 压电系数 d_{33} , d_{31} 等^[14,15].

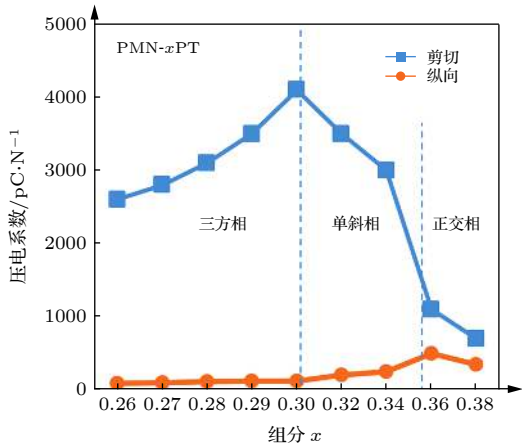


图 6 单畴 PMN-PT 弛豫铁电单晶剪切、纵向压电效应与准同型相界的关系^[15]

Fig. 6. Shear and longitudinal piezoelectric properties versus MPB for single-domain PMN-PT crystals^[15].

如上所述, 弛豫铁电单晶的出现告诉我们: PT 基铁电体的本征压电效应本身就可以很高 (~ 2000 pC/N), 远高于不少学者基于 PZT 陶瓷研究的推断, 即本征压电效应在 200 pC/N 量级.

2) 局域结构与压电效应存在重要联系

紧接着带来的第二问题是: 高剪切压电效应是否与“弛豫铁电体”有所联系? 换句话说弛豫铁电体的结构特点, 即“局域结构在纳米尺度上的分布不均”, 是否能使其极化矢量更容易在垂直电场作用下发生旋转? 这是一个非常难以回答的问题, 也因此吸引了大量的研究人员. 然而, 到目前为止仍然存在争议. 说这个问题困难, 主要是缺乏一个“公平”的对比实验, 即: 保证所有其他条件都不变 (比如: 居里温度、三方-四方相变温度), 只对晶体局域结构进行微调, 观察压电效应的变化. 对于 PMN-PT 单晶来说, PZT 单晶是一个比较好的参照物. 因为, 同是 PT 基钙钛矿晶体, 相比于 PMN-PT, PZT 单晶在纳米尺度上的局域结构更为均匀 (有中子散射实验为证, 图 7^[16]). 但是, 非常可惜, 组分在准同型相界附近的 PZT 单晶十分难于生长, 在很长一段时间内都缺乏满足测试条件的 PZT 单晶. 直到 2010 年前后, 龙西法教授与叶作光教授才成功生长出了勉强满足测试条件的 PZT 单晶, 压电系数约为 1000 pC/N, 大约是 PMN-PT 单晶的一半^[16]. 此结果在一定程度上说明了 PMN-PT 单晶中的局域结构不均匀很可能对压电效应有显著贡献. 但是, 这样的推断仍然不够严谨. 相比

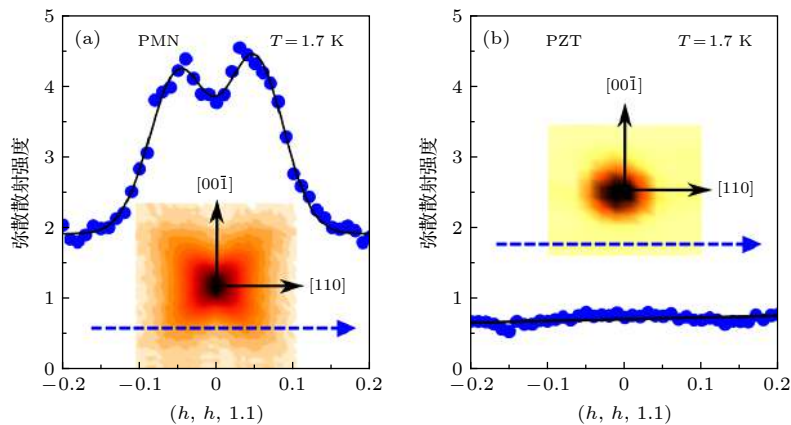


图 7 PMN 与 PZT 单晶的中子弹性弥散散射实验结果 (图中纵轴为弥散散射强度, 其强度越大, 则表示局域结构无序性越强; 插图给出了在 (001) 散射面附近测得的弹性散射强度等值线的形状)^[16]

Fig. 7. Neutron elastic diffuse scattering results for PMN and PZT single crystals. The y -axis represents the diffuse scattering intensity. The higher the intensity indicates the higher degree of the local structural heterogeneity. The inset figures give the contour maps of elastic scattering intensity measured near the (001) plane^[16].

于 PMN-PT 而言, PZT 居里温度更高, 同时在三方-四方相变温度上也有所不同, 这些都可能是造成压电效应差异的因素. 缺少关键实验证据, 那么不依赖于实验的理论计算, 如密度泛函理论计算等, 是否可以解决这个问题呢? 答案是消极的. 原因在于, 构建一个足够大的超晶胞, 涵盖 PMN-PT 单晶中 B 位离子的准确分布, 是一项在目前十分棘手的工作.

5.2 弛豫铁电单晶高压电效应起源的介观物理机制

2006—2016 年, 笔者课题组一直从事弛豫铁电单晶压电效应起源方面的研究工作. 2010 年, 我们发现了一个十分重要的实验现象: 单畴弛豫铁电单晶中与极化旋转对应的介电常数 ($\epsilon_{11}/\epsilon_{22}$) 在低温段出现了异常的变化, 如图 8 所示 [17,18]. 说它异常, 主要是因为这个现象无法用传统的热力学理论进行解释, 在出现异常的温度段并没有任何铁电相变发生. 在实验层面, 这项工作主要有以下两点贡

献: 1) 利用高质量单畴晶体做测试, 确定畴壁运动与介电、压电效应的低温异常衰减没有关系; 2) 首次在单畴 PMN-PT 晶体中发现了介电弛豫现象. 这两个实验的发现使我们必须承认单畴 PMN-PT 单晶与理想的铁电单畴有所不同. 如图 8(d) 所示, 低温段, 介电、压电效应经历了一个类似于“热激活”的过程, 这是弛豫铁电单晶在室温条件下具有高压电效应的关键因素.

那么如何来解释这个实验现象呢? 单畴 PMN-PT 与传统意义上的单畴铁电体的主要区别在哪呢? 通过对单晶结构表征工作的调研, 我们梳理出弛豫铁电单晶在结构方面的两个重要特点: 1) 弛豫铁电单晶的长程铁电畴中, 存在着一些纳米尺度的区域, 这些区域的局域结构以及极化方向与长程铁电畴有所不同; 2) 在远低于居里温度的条件下, 随着温度的升高, 局域结构与长程铁电畴的区别逐渐减小, 在衍射实验中, 表现为弥散散射强度 (diffuse scattering intensity) 随温度升高而下降, 如图 9 所示 [19]. 根据弛豫铁电单晶结构特点, 在相

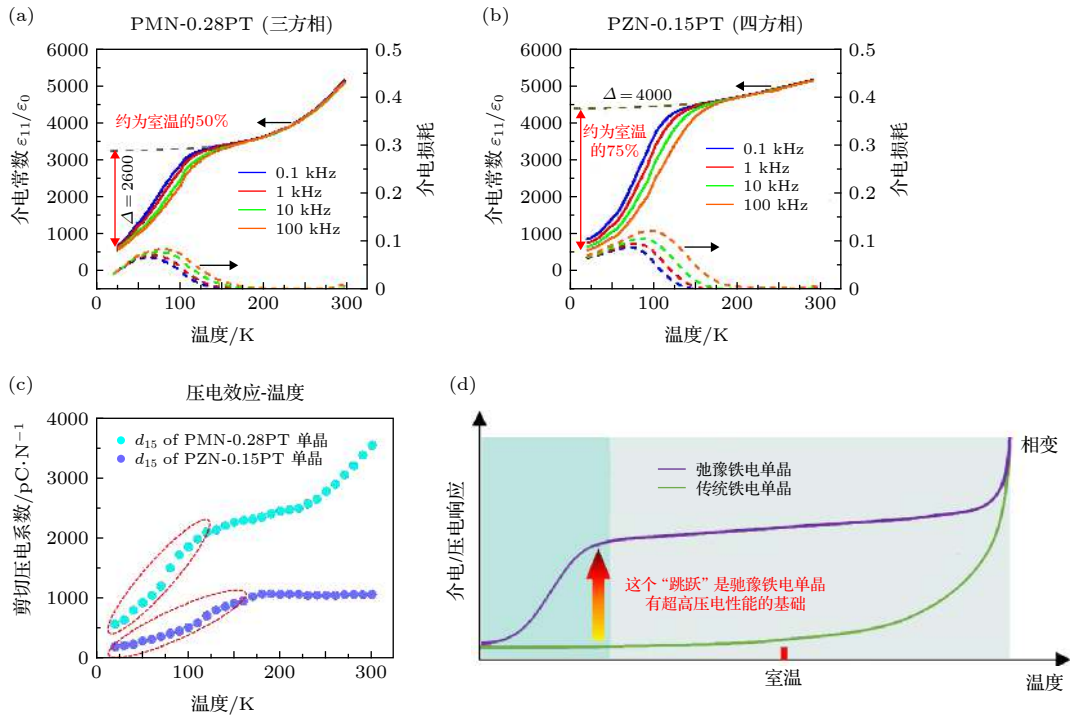


图 8 单畴弛豫铁电单晶低温介电、压电性能 [17,18] (a) 单畴三方相 PMN-0.28PT 单晶横向介电常数 (ϵ_{11}); (b) 单畴四方相 PZN-0.15PT 单晶横向介电常数 (ϵ_{11}); (c) 两种晶体的低温剪切压电系数; (d) 相比于传统铁电单晶, 弛豫铁电单晶室温高性能起因的示意图

Fig. 8. Low-temperature dielectric and piezoelectric properties of single-domain relaxor ferroelectric single crystals [17,18]: (a) Transverse dielectric (ϵ_{11}) permittivity for rhombohedral PMN-0.28PT crystal; (b) transverse dielectric (ϵ_{11}) permittivity for tetragonal PZN-0.15PT crystals; (c) shear piezoelectric properties for relaxor-PT crystals; (d) the origin of the ultrahigh dielectric/piezoelectric properties in relaxor-PT ferroelectric crystals when compared to the conventional ferroelectric crystals.

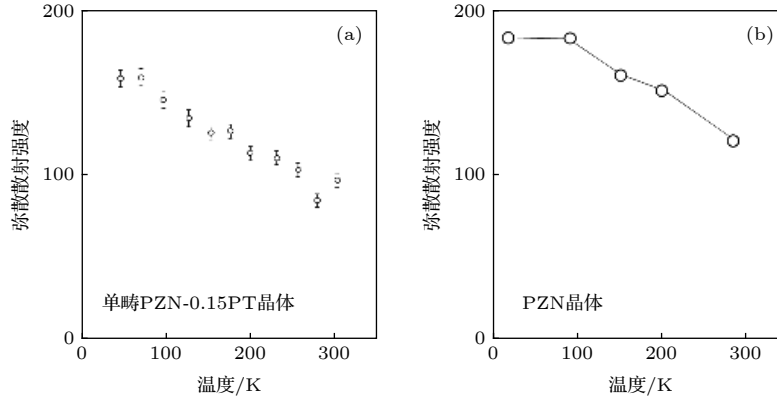


图9 (a) PZN-0.15PT 单晶与 (b) PZN 单晶的 X 射线弥散散射实验结果^[19]
 Fig. 9. X-ray diffuse scattering results of (a) PZN-0.15PT and (b) PZN crystals^[19].

场模拟中, 我们在一个长程铁电畴中引入了与其组分相异的极性纳米微区 (如图 10(a) 所示), 这些区域的尺寸为 3—6 nm (通过激活能推算)^[17]. 简便起见, 我们以四方相 PZN-0.15PT 为模拟对象. 根据实验结果, 假设铁电畴的化学组分对应的相结构为四方相, 极性纳米微区组分对应的为正交相. 当这些极性纳米微区被引入长程铁电畴后, 它们的极化方向受到两个因素影响: 一是由它们本身化学组成而决定的自由能 (在相场模拟中, 用 Landau-Devonshire 函数表示, 简称 Landau 能), 它使极性纳米微区处于正交相 (相的稳定性由势垒深度决定, 如图 10(b) 所示^[17]), 极化方向沿立方体的面对角线方向; 二是因长程铁电畴与极性纳米微区界面处极化不连续而产生的静电能和梯度能 (简称为“界面能”), 这些能量驱使着极化矢量向长程铁电畴极化方向转动, 从而降低界面处极化的不连续. 一般来说, 极性纳米微区尺寸越大, 则其比表面积越小, 界面能的影响越小; 温度越高, 稳态相的势垒深度下降, 导致界面能的作用增强. 当界面能与 Landau 能呈现出“势均力敌”的状况时, 极性纳米微区的极化矢量处于“横向失稳”的状态, 即: 自由能曲线被“扁平化” (在稳态时, 自由能曲线曲率减小), 如图 10(b) 所示. “横向失稳”是指极化矢量容易发生转动, 与其对应的是“纵向失稳”, 指极化矢量容易出现“伸缩”, 即: 强度发生变化. 极化矢量的“纵向失稳”通常发生在铁电-顺电相变点.

图 11 为 PZN-0.15 PT 单晶的模拟结果. 温度较低时 (< 50 K), 极性纳米微区 Landau 能的势垒深度较深, 极化状态稳定, 对宏观性能影响不大^[17]. 随着温度的升高, Landau 能势垒变浅, 界面能的作用开始增大, 极性纳米微区的极化方向逐渐开始

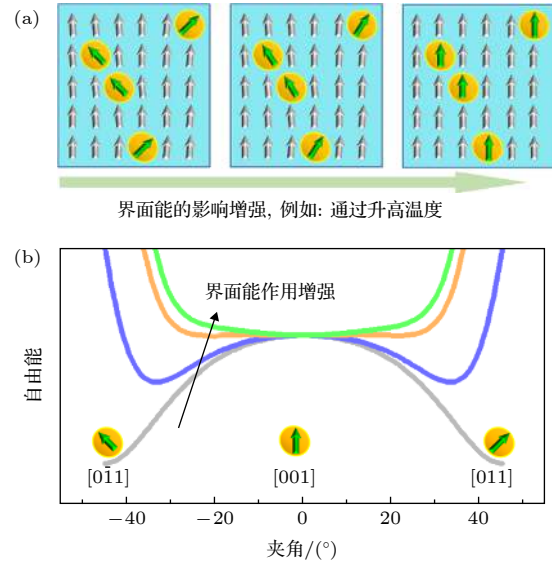


图 10 (a) 四方相长程铁电畴中嵌入正交相极性微区的结构示意图; (b) 正交相极性微区自由能随界面能作用增强的变化 (热力学计算结果), 其中横轴表示极化矢量与 [001] 方向的夹角^[17]

Fig. 10. (a) Phase-field simulated microstructural variation of a tetragonal ferroelectric with embedded orthorhombic polar nanoregions (PNRs); (b) the change of free energy profiles of the PNRs with increasing the impact of interfacial energy. The x -axis represents the angle between the polar vector and the [001] direction^[17].

变得与长程铁电畴方向一致 (图 11(a)). 在这种情况下, 由于自由能曲线的“扁平化”, 极性纳米微区极化矢量非常容易受外场扰动的影响, 从而对介电、压电效应产生显著贡献 (图 11(b)). 图 12 给出了单畴 PZN-0.15PT 晶体在外加电场条件下极化矢量的变化情况^[17]. 可以明显地看出, 在没有外加电场时, 极性纳米微区的极化方向与长程铁电畴方向基本一致, 但是, 当电场作用时, 由于极性纳米微区的极化矢量处于“横向失稳”状态, 这些区域极

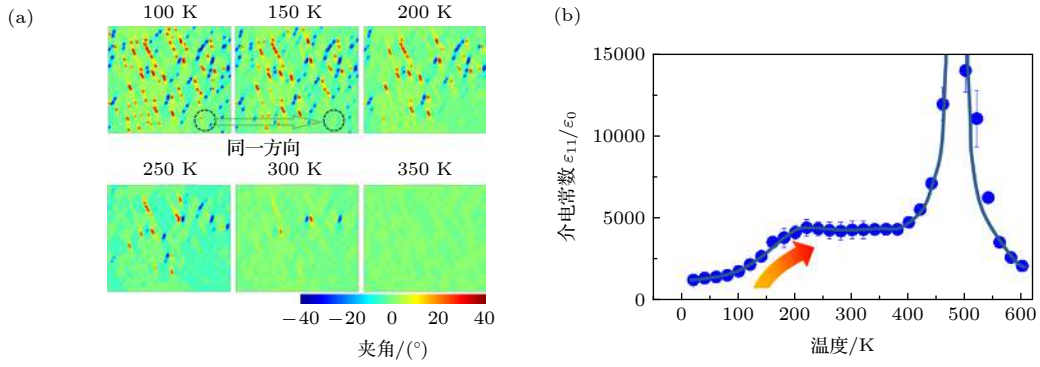


图 11 单畴 PZN-0.15PT 的相场模拟结果 (a) 极化矢量方向随温度的变化, 图中颜色代表极化矢量与水平方向的夹角; (b) 横向介电常数与温度关系的模拟结果^[17]

Fig. 11. Phase-field simulation results of single-domain PZN-0.15PT crystal: (a) Temperature-dependent microstructural variations (the color bar denotes the angle between the polar vector and the horizontal direction); (b) the transverse dielectric permittivity versus temperature^[17].

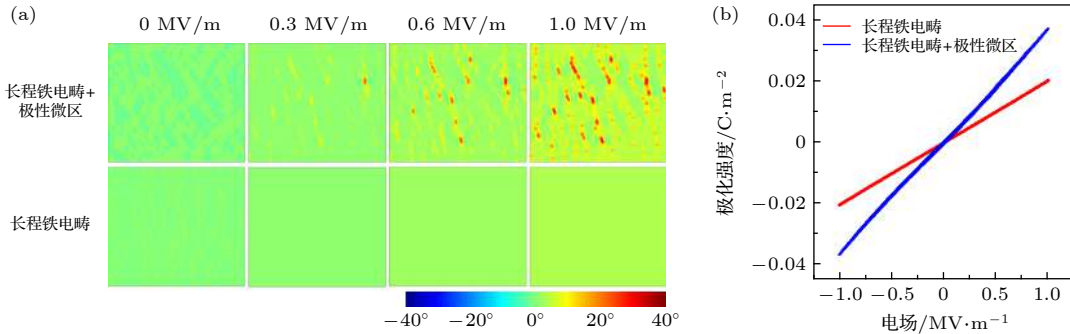


图 12 温度为 350 K 时, 单畴 PZN-0.15PT 晶体在横向电场作用下介观结构变化 (a) 和相应的极化强度-电场 (P - E) 曲线 (b), 图 (a) 中, 颜色代表极化矢量与水平方向的夹角 (为了与经典铁电畴性能进行对比, 图 (a) 和 (b) 中给出了没有极性微区的长程铁电的模拟结果)^[17]

Fig. 12. Microstructural variation under a transverse electric field for the single-domain PZN-0.15PT crystal at 350 K and the corresponding P - E curve. In panel (a), the color represents the angle between polar vectors and the horizontal direction. Panels (a) and (b) also gave the simulated results for a classical ferroelectric single-domain (tetragonal matrix)^[17].

化矢量的旋转角度要远大于其他区域, 从而对介电、压电效应产生贡献。

简单总结单畴弛豫铁电单晶相场模拟的要点:

1) 在结构和性能两个方面, 模拟结果与实验结果均一致; 2) 纳米尺度上的局域结构无序所造成的极化“横向失稳”, 是弛豫铁电单晶具有高性能的重要因素; 3) 局域结构无序在介电温谱上有一个明显的特征: 低温介电损耗增强, 源于电场作用下纳米微区极化矢量在不同 (亚) 稳态之间跳转所致的能量损耗。

5.3 Sm 掺杂 PMN-PT

至此, 我们给出了一个可解释弛豫铁电单晶高压电效应起源的介观机理。然而, 机理研究的最终目标是提升材料压电性能。因此, 我们以 PMN-PT

体系为例, 尝试对其局域结构进行“改进”。对于陶瓷和单晶材料而言, 掺杂是相对简单且可能改变局域结构的方法。然而, 面对元素周期表中众多元素, 到底应该如何来选择呢? 对于每一种掺杂陶瓷而言, 化学组分筛选 (确定准同型相界), 合成、烧结工艺优化 (避免杂相出现并保证结晶性), 是获得高性能的必要工作。因此, 对掺杂元素采取地毯式的搜索显然不是明智之举, 不但耗时巨大, 而且疲劳作战可能导致关键实验数据上的遗漏。经过文献调研, 我们发现在 20 世纪 90 年代已有工作表明: La 系稀土元素掺入 PMN 中, 可使 B 位 Nb:Mg 有序排列区域的体积明显增大, 起到对局域结构的调控作用^[20]。因此, 本课题组^[21]首先对镧系稀土掺杂的 PMN-0.28PT 进行了研究, 发现在所有 La 系稀土元素中, Sm 对局域结构的影响最大, 表现在低

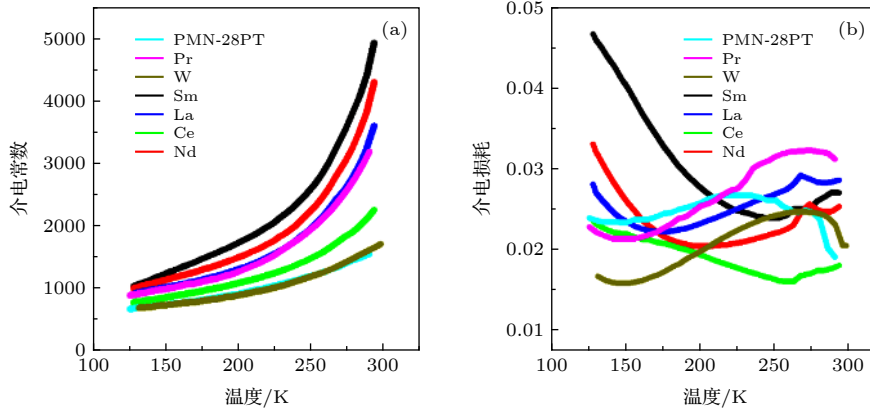

 图 13 掺杂 PMN-0.28PT 陶瓷低温介电常数 (a) 和介电损耗 (b)^[21]

 Fig. 13. Low-temperature dielectric permittivities (a) and dielectric losses (b) for PMN-0.28PT ceramics^[21].

温介电温谱上, 它的低温介电损耗峰最强 (图 13). 接下来, 课题组对 Sm-PMN-PT 陶瓷和单晶的制备工艺和组分进行了优化, 获得了压电系数分别为 1500 pC/N 和 4000 pC/N 的陶瓷和单晶材料^[21,22], 远高于未掺杂 PMN-PT. 同时, 通过原位透射电子显微镜实验确认了 Sm 掺杂对 PMN-PT 局域结构不均匀性有增强作用. 近期, 课题组又详细对比了不同稀土元素掺杂 PMN-PT 陶瓷的结构与性能, 发现: 所有镧系稀土离子中, 可以完全进入 PMN-PT 固溶体 A 位、并取代 Pb 离子的最小离子, 就是 Sm^{3+} ^[23]. 这很可能是 Sm 掺杂对 PMN-PT 局域结构造成显著影响的重要因素.

这里需要指出的是, Sm 掺杂还存在另一个效果: 降低了 PMN-PT 的居里温度. 显然, 居里温度降低也可能是造成 Sm 掺杂 PMN-PT 性能提高的一个因素. 然而, 我们通过以下两个比较, 说明在本例中居里温度下降并不是 Sm-PMN-PT 压电性提高的关键因素. 1) Sm-PMN-PT 与 PMN-36PT 的介电温谱对比. 如图 14 所示^[21], 只有当材料温度非常靠近居里温度时, 其介电性能才会有明显提高. 换句话说, 如果有一种方法可以只改变铁电材料的居里温度, 而不改变其他任何因素, 那么只有当居里温度降到离室温只有 10—20 °C 附近时, 介电常数才会明显升高. 将 PMN-36PT 的居里温度向下平移 70 °C 与 Sm-PMN-PT 相同后, 虽然 PMN-36PT 的室温介电常数有所提高, 但是仍远低于 Sm-PMN-PT. 2) Sm-PMN-PT 与 Sr-PMN-PT 的比较. 与 Sm 掺杂类似, Sr 掺入 PMN-PT 也有降低居里温度的效果, 但是其室温介电常数远小于 Sm-PMN-PT. 原因在于 Sr 掺入没有使 PMN-PT 局域结构无序性无明显增强, 这一点可由低温

介电损耗无明显增大来佐证 (图 15)^[21].

简单总结一下 Sm 掺杂 PMN-PT 的研究工作. 在获得室温高压电效应的同时, 这个例子更重要的意义在于: 进一步说明了调控铁电材料局域结构无序性是提升压电性能的有效方法. 当然, 由于居里温度的下降, 本例并不是最理想的例子. 若要毫无瑕疵地说明这一问题, 仍需继续努力, 在不改变居里温度的条件下实现局域结构的有效调控, 提升铁电材料压电性能.

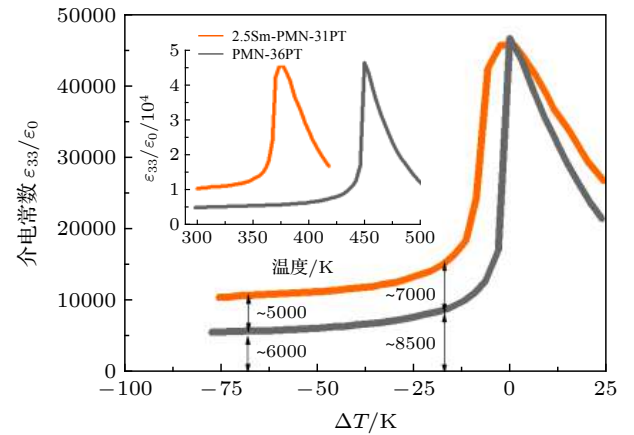

 图 14 Sm 掺杂 PMN-0.31PT 陶瓷与 PMN-36PT 陶瓷介电性能的对比 (图中横轴 $\Delta T = T - T_C$, 插图的横轴为陶瓷实际温度)^[21]

 Fig. 14. Comparison of dielectric properties between Sm-doped PMN-0.31PT and PMN-36PT ceramics. The x -axis of the figure $\Delta T = T - T_C$, while the x -axis of the inset figure represents the actual temperature of the ceramics^[21].

5.4 “软性”掺杂机理的启发

PZT 中的软性掺杂作为压电陶瓷领域最重要的发现之一, 虽然已有 60 多年, 但是其中奥义仍然没有被揭开, 对于新型压电陶瓷材料的发展无疑是一个严重地阻碍.

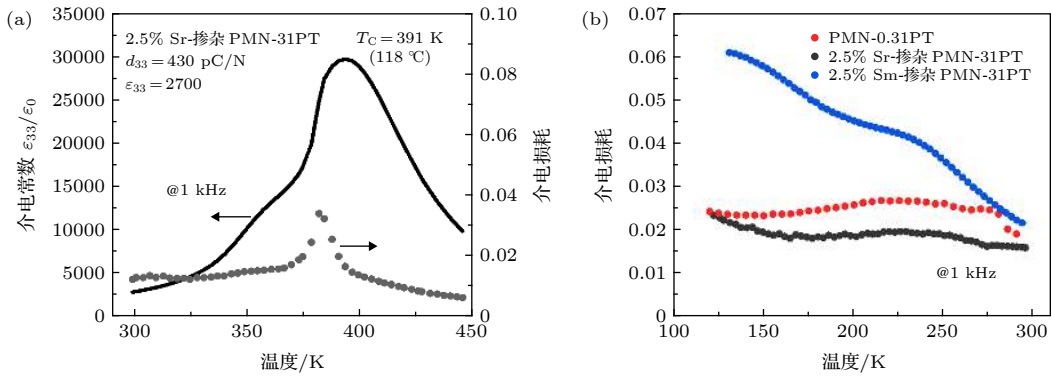


图 15 (a) Sr 掺杂与 (b) Sm 掺杂 PMN-0.31PT 陶瓷介电性能对比 (图 (a) 中给出了 Sr 掺杂 PMN-0.31PT 的室温介电和压电系数)^[21]

Fig. 15. Comparison of dielectric properties between (a) Sr-doped and (b) Sm-doped PMN-0.31PT ceramics. The room temperature dielectric and piezoelectric properties of Sr-doped PMN-0.31PT are given in (a)^[21].

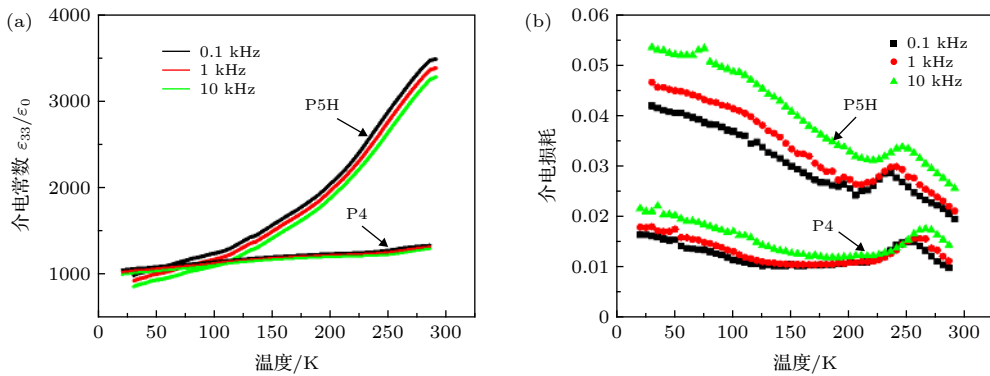


图 16 软性 (P5H) 和硬性 PZT 陶瓷 (P4) 陶瓷低温 (a) 介电常数与 (b) 介电损耗

Fig. 16. Low-temperature (a) dielectric permittivities and (b) dielectric losses for soft (P5H) and hard PZT (P4) ceramics.

虽然软性 PZT 种类繁多, 掺杂元素也不尽相同, 但是 Nb, Mg, La 是三种最经典的掺杂元素, 因而与 PMN-PT 以及稀土掺杂 PMN-PT 存在一定程度的相似度. 这就使我们得到如下推断: 除了与畴壁运动有关外, 软性 PZT 陶瓷高压电效应与铁电畴本身的“变软”有关, 而这是由于掺杂而引入的局域结构无序所致. 如图 16 所示, 软性 PZT 陶瓷也表现出了与 Sm 掺杂 PMN-PT 陶瓷和 PMN-PT 单晶类似的特征——介电损耗在低温出现明显的增强. 同时, 与硬性 PZT 陶瓷比较可见, 软性陶瓷的室温高性能同样是源于介电常数在室温下的一个类似于热激活的过程.

那么怎样的掺杂才能使铁电畴“变软”呢? 我们又该如何寻找最佳掺杂元素呢? 在总结前辈经验的基础上, 我们认为有如下几点可供参考:

1) 掺杂离子要与所取代离子在半径、价态、外层电子结构等方面有明显差距

原子价态、半径以及外层电子情况比较相似时, 局域结构没有呈现显著的不均匀现象. 例如: BZT-BCT 单晶, A 位 Ba^{2+} 与 Ca^{2+} 离子、B 位 Zr^{4+} 与 Ti^{4+} 离子, 价态一样、半径相似、外层电子结构相似, 因此在介电温谱中没有表现出局域结构不均匀的特征 (图 17(a)). 再比如: Ta 掺杂的 KNN 单晶, A 位 K^{+} 与 Na^{+} 离子、B 位 Nb^{5+} 与 Ta^{5+} 离子, 也在价态、离子半径和外层电子结构方面相似, 因此介电温谱并未出现异常 (图 17(b)).

2) 掺杂离子不宜导致氧空位出现

在钙钛矿铁电材料中, 氧空位通常可以在自发极化所产生的电场作用下发生迁移, 而迁移最终的结果通常是形成一个与自发极化方向相同的缺陷电场, 使电畴极化更加稳定, 也称“缺陷钉扎”作用, 会使陶瓷压电效应降低.

3) 掺杂离子不可对偶极子的长程有序排列产生过大的破坏作用

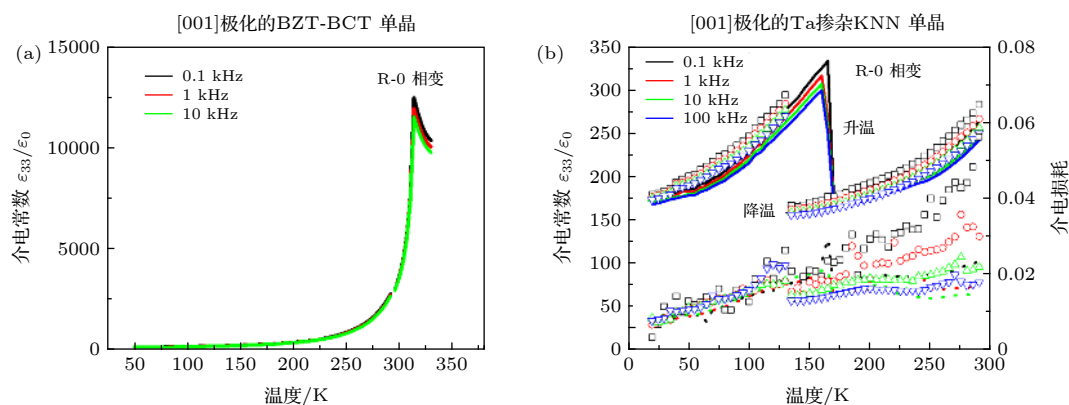


图 17 两种铁电单晶的低温介电性能 (a) [001] 极化的 BZT-BCT 单晶, 室温为三方相, 晶体为韩国 H Y Lee 教授提供; (b) [001] 极化的 Ta 掺杂 KNN 单晶, 室温为正交相

Fig. 17. Low-temperature dielectric properties for (a) [001]-poled rhombohedral BZT-BCT crystal. The crystals were from Professor H Y Lee in Korea; (b) [001]-poled orthorhombic Ta-doped KNN crystal.

为了获得高压电效应, 高自发极化强度是必须的. 因此, 我们并不希望掺杂元素过分地破坏偶极子的长程有序, 导致极化强度大幅降低.

最后我们需要指出的是, 畴壁密度/电畴尺寸与压电效应的关系也是铁电领域中非常重要且极具争议的科学问题. 比如: Wada 等^[24]在钛酸钡晶体中发现, 电畴尺寸减小可导致晶体压电效应升高; 然而, Qiu 等^[25]在三方相 PMN-PT 中发现, 晶体压电效应随电畴尺寸的增大而增大. 由于篇幅原因, 本文并未涉及这些问题, 有兴趣的读者可参考文献^[24, 25].

今年, 恰逢铁电材料满一百周年, 在这一百年中, 压电应用一直是支撑着铁电材料发展的核心驱动力. 本文由于篇幅所限, 仅介绍了钛酸铅基铁电材料的压电效应, 并没有介绍 LiNbO₃、铌酸钾钠、铋层状结构、钨青铜结构等铁电材料. 然而, 这些铁电材料在许多压电器件中 (如滤波器、高温压电传感器等) 也扮演着重要角色. 长期以来, 铁电材料虽然在存储、红外成像、固态制冷等应用领域遇到很大的挑战, 但是在压电应用中, 铁电材料一直是无法取代的. 可以说, 在这一百年间, 压电效应一直为铁电材料的发展保驾护航. 于此同时, 每当在压电效应接近瓶颈时, 铁电材料总会给我们带来新的惊喜, 比如: 从 BaTiO₃ 到 PZT 陶瓷, 再从 PZT 陶瓷发展到弛豫铁电单晶, 以及近期无铅压电材料^[26–28]和分子铁电晶体^[29,30]所取得的一系列突破等. 相信下一个惊喜离我们并不遥远.

本文是在南京大学刘俊明教授和清华大学沈洋教授的鼓励下完成的, 在此特别表示感谢. 感谢西安交通大学刘金凤博士对文字和图片的校对工作.

参考文献

- [1] Shrout T R, Zhang S J 2007 *J. Electroceram.* **19** 111
- [2] Wu J G, Xiao D Q, Zhu J G 2015 *Chem. Rev.* **115** 2559
- [3] Jaffe H 1958 *J. Am. Ceram. Soc.* **41** 494
- [4] Damjanovic D 2009 *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **56** 1574
- [5] Fu H X, Cohen R E 2000 *Nature* **403** 281
- [6] Damjanovic D 2006 *The Science of Hysteresis* (Vol. III) (New York: Academic Press) pp337–465
- [7] Cross L E 1993 *Ferroelectric Ceramics* (Basel: Birkhäuser) pp1–86
- [8] Cross L E 1987 *Ferroelectr.* **76** 241
- [9] Bokov A A, Ye Z G 2006 *J. Mater. Sci.* **41** 31
- [10] Li F, Zhang S J, Damjanovic D, Chen L Q, Shrout T R 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1801504
- [11] Nomura S, Arima H, Kojima F 1973 *Jpn. J. Appl. Phys.* **12** 531
- [12] Kuwata J, Uchino K, Nomura S 1982 *Jpn. J. Appl. Phys.* **21** 1298
- [13] Park S E, Shrout T R 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 1804
- [14] Zhang R, Jiang B, Cao W W 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3737
- [15] Zhang S J, Li F 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 031301
- [16] Phelan D, Stock C, Rodriguez-Rivera J A, Chi S X, Leão J, Long X F, Xie Y J, Bokov A A, Ye Z G, Ganesh P, Gehring P M 2014 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **111** 1754
- [17] Li F, Zhang S J, Yang T N, Xu Z, Zhang N, Liu G, Wang J J, Wang J L, Cheng Z X, Ye Z G, Luo J, Shrout T R, Chen L Q 2016 *Nat. Commun.* **7** 13807
- [18] Li F, Zhang S J, Xu Z, Chen L Q 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1700310
- [19] Xu G Y, Zhong Z, Hiraka H, Shirane G 2004 *Phys. Rev. B* **70** 174109
- [20] Chen J, Chan H M, Harmer M P 1989 *J. Am. Ceram. Soc.* **72** 593
- [21] Li F, Lin D B, Chen Z B, Cheng Z X, Wang J L, Li C C, Xu Z, Huang Q W, Liao X Z, Cheng L Q, Shrout T R, Zhang S J 2018 *Nat. Mater.* **17** 349
- [22] Li F, Cabral M J, Xu B, Cheng Z X, Dickey E C, LeBeau J M, Wang J L, Luo J, Taylor S, Hackenberger W, Bellaiche L, Xu Z, Chen L Q, Shrout T R, Zhang S J 2019 *Science* **364** 264
- [23] Li C C, Xu B, Lin D B, Zhang S J, Bellaiche L, Shrout T R,

- Li F 2020 *Phys. Rev. B* **101** 140102
- [24] Wada S, Yako K, Kakemoto H, Tsurumi T, Kiguchi T 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 014109
- [25] Qiu C R, Wang B, Zhang N, Zhang S J, Liu J F, Walker D, Wang Y, Tian H, Shrout T R, Xu Z, Chen L Q, Li F 2020 *Nature* **577** 350
- [26] Tao H, Wu H J, Liu Y, Zhang Y, Wu J G, Li F, Lyu X, Zhao C L, Xiao D Q, Zhu J G, Pennycook S J 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 13987
- [27] Wang K, Li J F 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 1924
- [28] Liu W F, Ren X B 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 257602
- [29] You Y M, Liao W Q, Zhao D W, Ye H Y, Zhang Y, Zhou Q H, Niu X H, Wang J L, Li P F, Fu D W, Wang Z M, Gao S, Yang K L, Liu J M, Li J Y, Yan Y F, Xiong R G 2017 *Science* **357** 306
- [30] Ye H Y, Tang Y Y, Li P F, Liao W Q, Gao J X, Hua X N, Cai H, Shi P P, You Y M, Xiong R G 2018 *Science* **361** 151

SPECIAL TOPIC—Centennial ferroelectricity: New materials and applications

Piezoelectricity——An important property for ferroelectrics during last 100 years*

Li Fei^{1)†} Zhang Shu-Jun²⁾ Xu Zhuo¹⁾

1) (*Electronic Materials Research Laboratory, Key Laboratory of the Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)

2) (*Australian Institute of Advanced Materials, Wollongong University, Wollongong, NSW 2500, Australia*)

(Received 25 June 2020; revised manuscript received 30 July 2020)

Abstract

As an important member of the dielectric family, ferroelectric materials are known for their various physical properties and have been attracted considerable attention from both scientific respect and technology respect. Piezoelectricity is one of the most important properties of ferroelectrics, which has been widely used in many devices for the conversion between electric energy and mechanical energy. For example, the main piezoelectric elements of underwater acoustic transducers, medical imaging systems, piezoelectric actuators, etc., are all ferroelectrics. In this paper, the history of the piezoelectric effect in lead-based perovskite ferroelectrics is introduced, and the relationship among the microstructure, the state of polarization and the piezoelectricity is discussed. In addition, we introduce some important factors for optimizing the piezoelectricity of ferroelectrics, such as morphotropic phase boundary, soft doping, polarization rotation, local structural heterogeneity, etc. It is expected that this paper could shed light on the future design of ferroelectric materials with various functionalities.

Keywords: ferroelectrics, piezoelectricity, property optimization

PACS: 77.80.Jk, 77.84.-s, 77.65.-j

DOI: 10.7498/aps.69.20200980

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51922083).

† Corresponding author. E-mail: ful5@xjtu.edu.cn

晶粒尺寸对钙钛矿型压电陶瓷压电性能的影响

刘亦轩 李昭 汤浩正 逯景桐 李敬锋 龚文 王轲

Grain size effect on piezoelectric performance in perovskite-based piezoceramics

Liu Yi-Xuan Li Zhao Thong Hao-Cheng Lu Jing-Tong Li Jing-Feng Gong Wen Wang Ke

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 217704 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20201079

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201079>

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

高居里温度铋层状结构钛钽酸铋($\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$)的压电、介电和铁电特性

Piezoelectric, dielectric, and ferroelectric properties of high Curie temperature bismuth layer-structured bismuth titanate-tantalate ($\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$)

物理学报. 2019, 68(14): 147701 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190222>

Mn掺杂对 KNbO_3 和 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ 无铅钙钛矿陶瓷铁电电压电性能的影响

Effect of manganese doping on ferroelectric and piezoelectric properties of KNbO_3 and $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ lead-free ceramics

物理学报. 2020, 69(12): 127705 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200277>

钙钛矿薄膜气相制备的晶粒尺寸优化及高效光伏转换

Optimization of grain size to achieve high-performance perovskite solar cells in vapor deposition

物理学报. 2019, 68(7): 078801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182221>

高性能铌酸钾钠基无铅陶瓷的压电和电卡性能

Piezoelectric and electrocaloric properties of high performance potassium sodium niobate-based lead-free ceramics

物理学报. 2020, 69(21): 217705 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200540>

铌酸钾钠基无铅压电陶瓷的高压电活性研究进展

Research progress of high piezoelectric activity of potassium sodium niobate based lead-free ceramics

物理学报. 2020, 69(12): 127707 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200288>

多孔钛酸钡陶瓷制备及其增强的压电灵敏性

Preparation of porous barium titanate ceramics and enhancement of piezoelectric sensitivity

物理学报. 2019, 68(5): 057701 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181790>

百岁铁电: 新材料、新应用专题

晶粒尺寸对钙钛矿型压电陶瓷压电性能的影响*

刘亦轩¹⁾ 李昭¹⁾ 汤浩正¹⁾ 逯景桐¹⁾ 李敬锋¹⁾ 龚文^{2)†} 王轲^{1)‡}

1) (清华大学材料学院, 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

2) (浙江清华长三角研究院, 先进陶瓷材料与器件研究中心, 嘉兴 314006)

(2020年7月7日收到; 2020年7月29日收到修改稿)

压电陶瓷能够通过正/逆压电效应实现电能与机械能之间的相互转化, 在电子信息、通信、传感等领域中具有广阔的应用前景. 压电陶瓷的压电性能对晶粒尺寸极为敏感, 其晶粒尺寸效应的研究受到了广泛关注. 本文对目前应用较多的几类钙钛矿型压电陶瓷, 包括钛酸钡、锆钛酸铅、铌酸钾钠、钛酸铋钠陶瓷的压电性能晶粒尺寸效应的研究与进展进行了综述; 总结了这些体系中晶粒尺寸的调控方法, 晶粒尺寸效应的表现规律, 同时回顾了相关物理模型与理论机制. 本文为系统理解压电性能的晶粒尺寸效应提供了指导, 并对压电陶瓷晶粒尺寸效应的未来研究方向做出了展望.

关键词: 压电陶瓷, 压电性能, 晶粒尺寸调控, 晶粒尺寸效应

PACS: 77.84.-s, 77.84.Cg, 77.80.Dj

DOI: 10.7498/aps.69.20201079

1 引言

压电陶瓷是一类通过压电效应实现电能与机械能相互转化的重要功能陶瓷^[1,2], 广泛应用于信息传感、医疗健康、军工国防、航空航天等领域^[3,4]. 至今, 研究最多的压电材料是具有钙钛矿结构的压电陶瓷, 其通式为 ABO_3 . 1946年, 人们在钛酸钡 ($BaTiO_3$, BT) 陶瓷上施加直流高压电场使其自发极化择优取向, 显示出了压电性, 标志着压电陶瓷走进历史舞台^[5,6]. 随后, 美国、日本等国家将 BT 陶瓷应用于超声换能器、压力传感器、滤波器与谐振器等各种压电器件, 压电材料及其应用取得了划时代的进展^[7]. 1955年, 美国 Jaffe 等^[1] 发现了性能优越的锆钛酸铅 ($Pb(Zr, Ti)O_3$, PZT) 陶瓷, 其在换能器、驱动器中迅速实现了商用化应用^[8,9]. 时至今日, PZT 压电陶瓷依然占据着压电应用的主要市场, 其科学研究仍然被高度关注.

然而, 由于 PZT 陶瓷中铅的易挥发性和高毒性、人们环保意识的增强及社会可持续发展的要求, 各国纷纷制定法令法规限制 PZT 陶瓷在电子材料中的使用. 欧盟 RoHS 2.0 版指令规定 2021 年欧盟市场将不再豁免部分铅基压电产品^[10]. 近年来, 随着对无铅压电陶瓷研究的投入, 以铌酸钾钠 ($(K, Na)NbO_3$, KNN), 钛酸铋钠 ($Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$, BNT), 铁酸铋 ($BiFeO_3$, BFO) 为代表的新型无铅压电陶瓷在性能上有了巨大突破, 成为了有望替代 PZT 的理想材料^[11-13]. Liu 等^[14,15] 利用晶格软化得到了兼具高压电系数 ($d_{33} > 500$ pC/N) 和优异温度稳定性的 KNN 基无铅压电陶瓷. Liu 和 Tan^[16] 利用化学改性的方法, 成功将 BNT 基无铅压电陶瓷的逆压电系数 d_{33}^* 提升至 1400 pm/V, 获得了超高的场致应变. 时至今日, 高性能无铅压电陶瓷应用在诸如大功率器件、多层致动器等方面所表现出的性能甚至优于 PZT 陶瓷^[17,18].

压电陶瓷的介电、压电及铁电性能均会随着其

* 国家自然科学基金优秀青年科学基金 (批准号: 51822206)、国家自然科学基金 (批准号: 51972005) 和科学挑战专题 (批准号: TZ2018003) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: gongwen@tsinghua-zj.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: wang-ke@tsinghua.edu.cn

晶粒尺寸的改变而改变, 这种物理现象被称作压电陶瓷的晶粒尺寸效应. 随着电子工业的需要和陶瓷制备技术的发展, 压电器件呈现微型化、薄层化和高集成的发展趋势. 压电陶瓷的晶粒尺寸效应也受到了越来越多的关注^[19]. 在过去 60 年中, 压电陶瓷的晶粒尺寸对介电性能的影响已经被广泛报道, 其中不乏系统全面的综述研究^[20–25]. 而对压电陶瓷晶粒尺寸对压电性能影响的研究起步较晚. 一些报道显示, 晶粒尺寸对压电性能的影响与对介电性能的影响类似^[26,27]. 然而, 压电陶瓷需要极化才能显示出宏观压电性能. 因此, 相比于介电性能的晶粒尺寸效应, 压电性能的晶粒尺寸效应会更加复杂.

事实上, 一些研究表明压电性能的晶粒尺寸效应与陶瓷制备过程, 如制备方法、烧结工艺等因素都有密切联系^[28–31]. 充分理解压电陶瓷中压电性能晶粒尺寸效应对发展下一代微型器件意义重大, 但目前尚无综述对上述问题进行系统地总结和讨论. 为此, 本文对 BT 和 PZT, 以及以 KNN 和 BNT 为代表的高性能无铅压电陶瓷的晶粒尺寸对压电性能影响的研究工作进行总结. 同时, 本文还归纳了这些体系中晶粒尺寸的调控方法, 以期其他压电陶瓷体系的晶粒尺寸调控提供借鉴. 最后, 本文指出了无铅压电陶瓷中压电晶粒尺寸效应研究的一些难点与挑战, 并对未来压电性能晶粒尺寸效应的研究方向做出展望 (图 1).

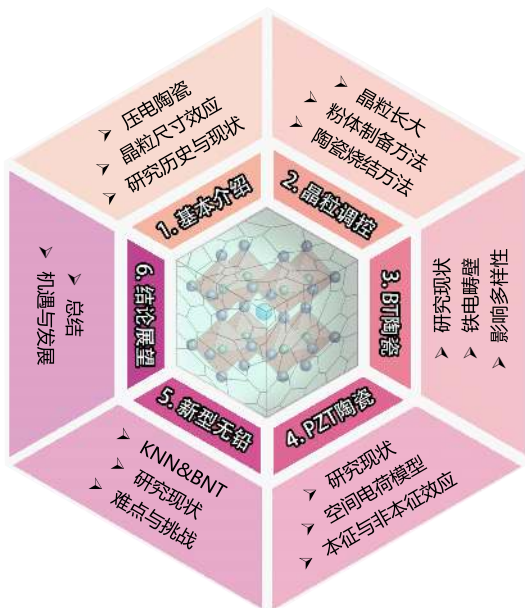


图 1 本综述行文结构与主要内容

Fig. 1. Outline of this review.

2 压电陶瓷晶粒尺寸调控进展

实现晶粒尺寸的有效调控是研究压电性能晶粒尺寸效应的基础. 为此, 研究人员开发了多种技术来制备从纳米晶到微米晶的压电陶瓷. 本小节将简要介绍烧结过程中晶粒长大的相关基础背景, 总结压电陶瓷晶粒尺寸的调控方法.

2.1 晶粒的长大

陶瓷烧结的驱动力是粉体颗粒的表面能趋向降低, 而烧结过程可以描述为紧实的粉体在能量的驱动下转变为致密多晶陶瓷的不可逆热力学过程. 一般来讲, 陶瓷烧结过程可以划分为 3 个阶段: 烧结初期、烧结中期和烧结末期. 如图 2 所示, 在烧结初期, 粉体颗粒之间相互接触形成颈部; 在烧结中期, 致密化速率增加, 陶瓷快速收缩; 在烧结后期, 致密化速率急速下降, 晶界迁移并导致陶瓷晶粒长大, 改变该时期的能量可显著影响陶瓷的晶粒尺寸^[32]. 研究压电陶瓷晶粒尺寸效应的前提是制备

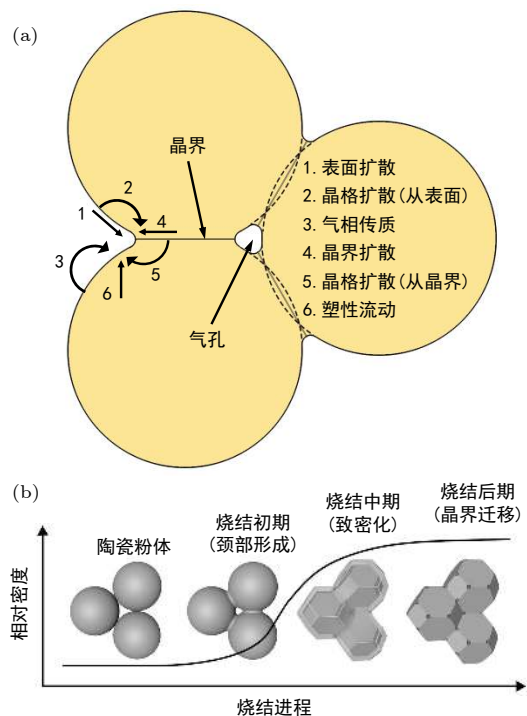


图 2 (a) 六种烧结机制的扩散路径; (b) 烧结过程中致密化与晶粒长大示意图, 黑色曲线表示相对密度的变化

Fig. 2. (a) Six possible sintering mechanisms; (b) schematic view of the powder evolution at different stages during sintering; the black curve corresponds to the variation of relative density.

致密的压电陶瓷样品^[33]. 因此, 陶瓷的致密化过程和晶粒长大过程成为了晶粒尺寸调控中关注的重点.

2.2 晶粒尺寸调控方法

如前所述, 陶瓷粉体的粒径、烧结过程的外场、烧结条件都会显著影响陶瓷的晶粒尺寸. 因此, 可以从调节陶瓷粉体粒径、使用不同陶瓷烧结方法及改变烧结条件 (烧结温度、保温时间等) 来调控压电陶瓷的晶粒尺寸.

2.2.1 粉体制备方法与最细粉体粒径

陶瓷粉体的粒径主要受粉体制备方法影响, 采用不同粉体制备方法得到的压电陶瓷粉体粒径差别很大. 表 1 总结了不同制备方法得到的压电陶瓷

的粉体粒径^[34–50].

总的来说, 通过固相反应合成可以制备微米级的压电陶瓷粉体, 而通过液相法可以制备粒径在 100 nm 以下的压电陶瓷粉体^[38–40,43,45,46]. 其中水热法可以合成几十纳米的高纯度陶瓷粉体^[39,40], 醇盐法可以制备粒径在几纳米到几十纳米范围内连续可调的陶瓷粉体^[43], 而微乳液法甚至可以制备粒径在 10 nm 以下的陶瓷粉体^[45,46]. 随着粉体制备技术的不断发展, 制备更细粉体的方法相继被报道, 例如, Bansal 等^[49] 和 Nuraje 等^[50] 分别利用生物法和模板法制备出了 4 nm 和 6 nm 粒径的 BT 陶瓷粉体.

2.2.2 烧结方法与晶粒尺寸

压电陶瓷粉体需要经过烧结才能获得致密的陶瓷样品. 不同的烧结方法可以影响晶粒长大过程, 从而显著改变压电陶瓷的晶粒尺寸. 常用的烧结方法有普通烧结法 (conventional sintering, CS)、两步法烧结 (two-step sintering, TSS); 基于特定外场辅助的热压烧结 (hot pressing, HP)、热等静压烧结 (hot isostatic pressing, HIP)、微波烧结 (microwave sintering, MS)、等离子放电烧结 (spark plasma sintering, SPS) 及近些年新兴的闪速烧结 (flash sintering, FS) 等. 表 2 展示了不同烧结方法在 BT, PZT 和 KNN 体系压电陶瓷制备中的应用及其晶粒尺寸^[23,25,27,51–75].

从表 2 可以看出, 普通烧结很难实现晶粒尺寸在 0.5 μm 以下压电陶瓷的制备. 通过特殊的烧结方法, 例如两步法烧结可以显著减小晶粒尺寸. 这是因为, 在大部分两步法烧结的后期, 较低的烧结温度抑制了晶界的快速迁移, 陶瓷依靠晶界扩散的

表 1 不同粉体制备方法与最细粉体粒径
Table 1. Ceramic powders prepared by using different approaches.

分类	制备方法	最细粉体粒径/nm	文献
气相法	气相合成法	~100	[34]
	固相反应合成法	100	[35]
固相法	研磨-离心法	300	[36]
	高能球磨法	16	[37]
液相法	溶胶-凝胶法	38	[38]
	水热法	<100	[39,40]
	微波水热法	30	[41]
	溶剂热合成法	20	[42]
	醇盐法	5	[43]
	水解法	100	[44]
	微乳液法	<10	[45,46]
	低温直接合成法	<10	[47,48]
其他方法	生物法	4	[49]
	微模板法	6	[50]

表 2 不同烧结方法与晶粒尺寸
Table 2. Grain size variation among BT, PZT, and KNN ceramics prepared by using different sintering techniques.

烧结方法	晶粒尺寸/μm		
	BT	PZT	KNN
普通烧结	0.5–100 ^[51,52]	1–10 ^[25]	0.5–4 ^[53]
两步法烧结	0.005–8.6 ^[27,54]	1.6–6.4 ^[55]	1.6–3.8 ^[56,57]
热压烧结	0.3–1.2 ^[23]	2–5 ^[58]	~0.31 ^[57]
热等静压烧结	0.32–47.3 ^[59,60]	2–4 ^[61]	~0.34 ^[62]
微波烧结	~3.4 ^[63]	~2 ^[64]	<1 ^[65]
等离子放电烧结	0.02–1.2 ^[52,66,67]	0.3–0.5 ^[68]	0.2–1 ^[69-71]
闪速烧结	0.3–0.4 ^[72]	#0.168–1.4 (AC) ^[73] 0.269–4 (DC) ^[74]	* < 0.5&4 ^[75]

注: #AC指在交流电场下的闪速烧结, DC指在直流电场下的闪速烧结; *晶粒尺寸呈现双峰分布.

传质过程实现致密化. 近二十年来, 应用外场 (压力场、电场、微波等) 的 HP, HIP, SPS 及 FS 新型烧结方法在小晶粒压电陶瓷制备方面显示出独特的优势. 这些特殊烧结方法在 BT, PZT 和 KNN 等其他无铅压电陶瓷中均有报道 [23,56–75], 充分说明了其在压电陶瓷制备工艺中的有效性和普适性. 通过结合超细纳米粉体制备技术与特殊烧结方法, 已经可以制备出晶粒小至几十甚至几纳米的压电陶瓷 [54], 为研究压电陶瓷中的晶粒尺寸效应提供了保障.

2.2.3 烧结条件与晶粒尺寸

随着烧结温度的升高, 压电陶瓷的晶粒尺寸会逐渐增大. 因此, 改变烧结过程中的烧结温度可显著影响压电陶瓷的晶粒形貌与尺寸. Tan 等 [28] 通过改变常压烧结的烧结温度, 在 1230—1350 °C 烧结 2 h, 制备出晶粒尺寸在 1.3—32 μm 之间的 BT 压电陶瓷. Lucuta 等 [76] 利用常压烧结, 在 900—1250 °C 的烧结温度区间内烧结 2 h, 得到了晶粒尺寸为 2—20 μm 的 PZT 陶瓷. 类似的结果也在 BNT [77], KNN [78] 等其他无铅压电体系中被广泛报道. 值得注意的是, KNN 体系压电陶瓷的烧结温度范围非常窄, 相比于其他体系 200 °C 以上的烧结温度窗口, KNN 体系的烧结窗口只有 50 °C. 所以, 对于普通常压烧结法, 很难通过改变烧结温度来大范围调控 KNN 体系压电陶瓷的晶粒尺寸 [79].

通常在某一烧结温度下, 陶瓷的晶粒尺寸存在最大值. 当晶粒没有长到该最大尺寸时, 增加保温时间有助于晶粒的进一步生长. Zheng 等 [51] 通过保持 1450 °C 的烧结温度, 将保温时间从 2 h 延长至 20 h, 最终得到的 BT 陶瓷的晶粒尺寸从 74 μm 增至 115 μm . 与其他体系不同, KNN 体系压电陶瓷的晶粒尺寸的增大较难通过改变保温时间来实现. Marcos 等 [80] 使用传统常压烧结方法, 在 1125 °C 下保温 1—16 h, 陶瓷的晶粒尺寸从 1.36 μm 增至 1.70 μm , 调控范围不足 0.4 μm . 另外, 在烧结温度下长时间的保温会导致 KNN 体系中 K 和 Na 元素的严重挥发, 显著降低其压电性能 [81].

3 钛酸钡陶瓷中压电性能的晶粒尺寸效应

由于 BT 陶瓷早期应用在电容器中, 人们最先

关注的是其介电性能的晶粒尺寸效应 [20,22,23,82,83]. 针对介电性能晶粒尺寸效应, 人们先后提出了不同的物理模型, 包括内应力模型 [83]、90°电畴模型 [23] 和晶界层模型 [84]. 除此之外, 对 BT 陶瓷铁电电压电性消失的临界晶粒尺寸的认识也随着纳米陶瓷制备技术的发展而不断深入 [54,66,85]. 随着 BT 压电性能的标志性突破 [86] 和传感与存储应用的需要 [87], 人们开始关注晶粒尺寸对压电性能的影响. 通过晶粒尺寸调控, BT 陶瓷的压电常数 d_{33} 可以从 190 pC/N 提升至 400 pC/N 以上 [1,27,51,88–93]. 因此, 晶粒尺寸调控被认为是提升 BT 陶瓷压电性能的有效方法, 掌握其晶粒尺寸对压电性能的影响关系至关重要. 本小节将总结对比有关 BT 陶瓷压电性能晶粒尺寸效应的研究工作, 并讨论几种主流的观点和解释.

3.1 晶粒尺寸对压电性能的影响

图 3 (a) 展示了 BT 陶瓷典型的晶粒尺寸及形貌 [27,30,52,54,63,93–95]. 利用不同的粉体制备方法结合多种烧结手段可以制备小至几纳米, 大至几十微米晶粒尺寸的致密 BT 陶瓷. 可以在较大尺寸的晶粒 (腐蚀后) 中观察到条带状、鱼骨状和水印状的铁电畴. 对于室温下相结构为四方相的 BT 陶瓷来说, 通常认为条形畴是由 90°畴组成, 而水印状畴是由 180°畴组成, 畴壁两侧的自发极化方向分别成 90°和 180°夹角 [96,97]. Hoshina [98] 通过总结其课题组十年来的研究发现, BT 陶瓷 d_{33} 随晶粒尺寸的变化与 ϵ 随晶粒尺寸的变化存在相似的趋势. 二者在晶粒尺寸为几百纳米到几十微米的范围内都呈现先升高后降低的趋势, 并在 $\sim 1 \mu\text{m}$ 处获得最大值, 如图 3 (b) 所示. Hoshina [98] 很好地验证了 Arlt 等 [23] 提出的介电性能晶粒尺寸效应的畴壁贡献模型, 并认为该现象是由畴壁宽度和畴壁密度的变化共同导致的.

具有较大场致应变的 BT 陶瓷在微型驱动功能器件中有着广泛的应用. 大信号 d_{33}^* 和应变变量 S 是驱动器中的关键参数. 图 3 (c)—(e) 分别是晶粒尺寸范围为 0.6—10 μm 的 BT 陶瓷电滞回线 (P - E)、双轴应变曲线 (S - E) 及单轴应变曲线 [99]. 随着晶粒尺寸的增大, BT 陶瓷的剩余极化强度 P_r 逐渐增加, 而矫顽场 E_c 逐渐降低. 通常认为, 较小的 P_r 或较大的 E_c 反映畴翻转过程中具有较大的阻力, 该阻力可能来源于小尺寸晶粒样品中晶界

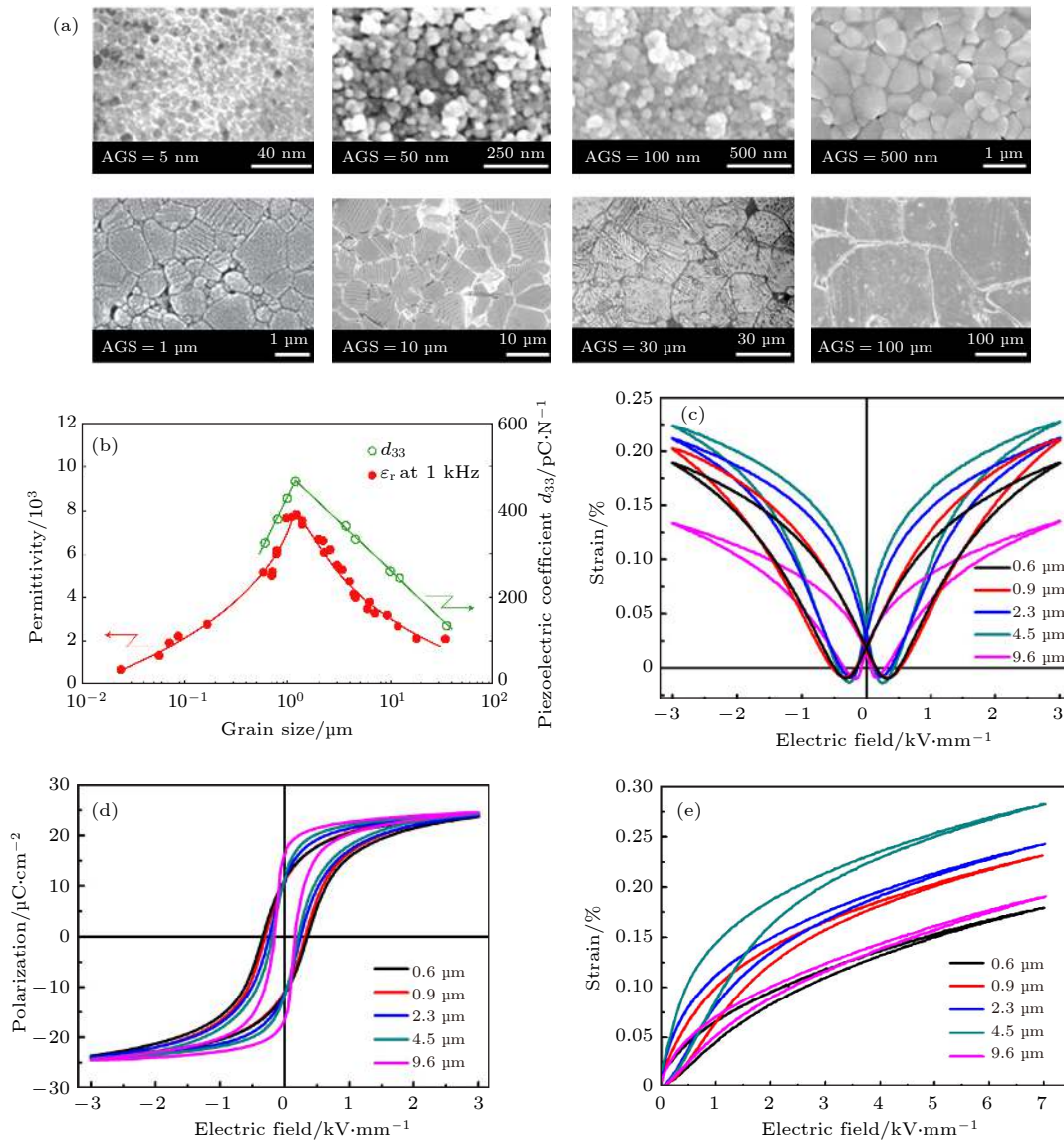


图 3 BT 压电陶瓷的晶粒形貌及晶粒尺寸对压电性能的影响 (a) BT 陶瓷中不同尺寸 (5 nm—100 μm) 晶粒的扫描电子显微镜照片 [27,30,52,54,63,93-95]; (b) 典型 BT 陶瓷中 ϵ 与 d_{33} [98]; (c) 双向极化应变曲线; (d) 电滞回线; (e) 单向极化应变曲线随晶粒尺寸的变化 [99]
 Fig. 3. The grain size effect on BT ceramics: (a) A wide range of grain size varying from 5 nm to 100 μm can be obtained in BT ceramics [27,30,52,54,63,93-95]; (b) ϵ and d_{33} [98]; (c) bipolar strain curve; (d) hysteresis loop; (e) unipolar strain loop measured as a function of grain size [99].

对畴翻转的限制 [100]。S-E 曲线和单轴应变曲线随晶粒尺寸的变化表现出相同的趋势: 随着晶粒尺寸的增大, 最大应变和由此计算出的逆压电常数 d_{33}^* 都表现出先升高后降低的趋势。一般来说, 电场诱导的应变主要包含逆压电效应和非 180°畴翻转两方面的贡献 [100]。Tan 等 [99] 认为该现象出现的原因: 小尺寸晶粒中存在更多的可逆非 180°畴, 但会受到晶界更强的限制作用; 在大尺寸晶粒的样品中, 晶界对电畴翻转的限制作用减弱, 但其可逆非 180°畴的数量会减少。因而在尺寸晶粒适中

(4.5 μm) 的样品中可获得场致应变和 d_{33}^* 的峰值。

3.2 铁电畴与压电性能晶粒尺寸效应

图 4 (a)—(c) 总结了 40 年中代表性工作中的压电陶瓷的介电常数 ϵ 、电畴尺寸 w 、压电系数 d_{33} 随晶粒尺寸的变化 [22,23,28,51,63,67,86,93,95-97,101-117]。不难看出, 电畴尺寸会随着晶粒尺寸的增大而增大。1985 年 Arlt 等 [23] 就从弹性能和畴壁能的角度对其进行了深入地讨论, 认为电畴对 BT 陶瓷介电性能晶粒尺寸效应起关键作用 [23]。对比图 4 (b)

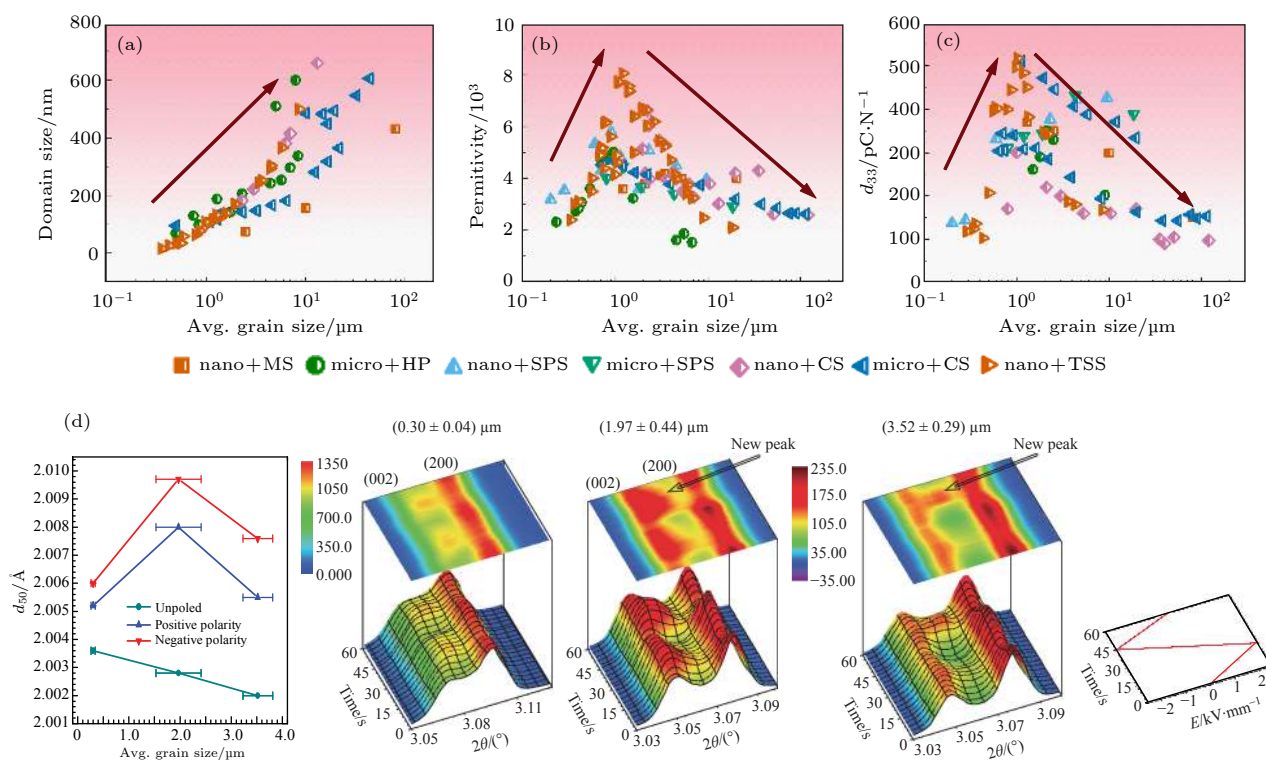


图4 BT陶瓷中(a)畴尺寸、(b)介电常数 ϵ 及(c)压电常数 d_{33} 随晶粒尺寸的变化趋势;(d)高能X射线衍射图谱显示不同晶粒尺寸的BT陶瓷中平均晶面间距及(002)和(200)衍射峰强度在电场激励下的变化^[95]。“nano”,“micro”分别表示纳米级和微米级粒径的BT陶瓷粉体;“MS”,“HP”,“SPS”,“CS”和“TSS”分别表示微波烧结、热压烧结、等离子放电烧结、普通烧结及两步法烧结方法

Fig. 4. (a) Ferroelectric domain size, (b) ϵ , and (c) d_{33} of BT ceramics summarized as a function of grain size; (d) extrinsic contribution was found maximized when the grain size of BT ceramic is around 2 μm in a high-energy XRD measurement^[95]. Note: “nano” and “micro” implies that the raw materials are nano-sized and micro-sized BaTiO₃ powders. “MS”, “HP”, “SPS”, “CS”, and “TSS” represents the microwave sintering, hot-pressing, spark plasma sintering, conventional sintering and two-step sintering, respectively.

和图4(c)可以发现, d_{33} 随晶粒尺寸的变化与 ϵ 随晶粒尺寸的变化趋势大致相同, 随晶粒尺寸减小也呈现先升高后降低的趋势. 多数研究者认为, 随着晶粒尺寸减小至几微米, 晶粒内的电畴尺寸随之减小. 小尺寸的畴更容易在外场下响应, d_{33} 会随之升高. 当晶粒尺寸进一步减小到某一临界值以下时, 虽然电畴尺寸依然会继续减小, 但单位晶粒内电畴密度会显著下降, d_{33} 会随之降低^[27,86,93,111,112]. 除此之外, Ghosh等^[95]进一步利用原位电场高能X射线衍射(XRD)的方法, 研究了大电场和小电场激励下不同晶粒尺寸的BT陶瓷相结构和畴翻转, 如图4(d)所示. 他们发现: 电场作用下的畴壁运动对晶粒尺寸有很强的依赖关系. 在晶粒尺寸适中的样品中(1—2 μm)畴壁的运动最为强烈, 宏观压电响应也达到最大. 由此说明电场下的畴壁运动是影响BT陶瓷介电与压电性能的关键因素. 该结果不仅为先前提出的90°电畴模型提供了直接的实验证据, 还指出畴壁运动是BT陶瓷压电晶粒尺寸

效应的物理基础.

3.3 压电性能晶粒尺寸效应的差异

尽管通过不同方法制备的BT陶瓷介电常数的最大值有所差异(4000—8000), 但介电常数随晶粒尺寸的变化却呈现相同的趋势^[22,23,63,96,101–106]. 但BT陶瓷的压电性能随晶粒尺寸的变化却在不同研究中表现得更为复杂^[28,30,51,92,93,106,112,118–120]. 这些差异有可能来源于陶瓷粉体制备方法、陶瓷烧结方式及相结构的不同^[51,93,106,112,119,120]. 除此之外, 原始粉料的粒度及形貌也会显著影响BT陶瓷的压电晶粒尺寸效应^[29].

3.3.1 ϵ 与 d_{33} 峰值晶粒尺寸

如前所述, 大多数的BT陶瓷 d_{33} 会随晶粒尺寸的增大出现极大值, 该晶粒尺寸与介电常数出现极大值时的晶粒尺寸相近. 然而, 在以水热法制备的纳米BT粉体并通过SPS烧结得到的BT陶瓷

中, d_{33} 和 ϵ 随晶粒尺寸变化趋势之间存在较大差异: 在晶粒尺寸为 $1\ \mu\text{m}$ 附近处其 ϵ 取得极大值, 但其 d_{33} 随晶粒尺寸增大呈现单调升高的趋势^[28]. Ding 等^[106] 使用超细 BT 陶瓷粉体, 结合常压烧结法和两步法烧结, 制备出 $0.56\text{--}120\ \mu\text{m}$ 的致密 BT 陶瓷. 其介电常数最大值出现的晶粒尺寸为 $1.1\ \mu\text{m}$, 而 d_{33} 最大值出现的晶粒尺寸为 $8.9\ \mu\text{m}$. Zhang 等^[30] 也在热压 BT 陶瓷中发现类似的现象. 在上述工作中, 压电与介电最优值的晶粒尺寸之间差异的来源被认为是极化后压电陶瓷不同的剩余极化强度^[30].

3.3.2 原始粉料、Ba/Ti 比与压电性能晶粒尺寸效应

在一些研究中发现, 原始粉料之间的差异包括纯度、粒度也会影响 BT 陶瓷的压电性能晶粒尺寸效应^[29]. Wang 等^[29] 使用不同粒径的 BaCO_3 粉体与 TiO_2 粉体, 采用普通常压烧结法制备了 $1\text{--}7\ \mu\text{m}$ 晶粒尺寸的 BT 陶瓷. 通过研究其晶粒尺寸与 d_{33} 之间的关系发现: TiO_2 原始粉料的粒径不会影响 d_{33} 随晶粒尺寸变化的趋势, 但会影响 d_{33} 的数值; 而 BaCO_3 原始粉料的粒径的差异会造成 d_{33} 随晶粒尺寸变化趋势的不同. 除此之外, Dai 等^[115] 研究了不同 Ba/Ti 比的 BT 陶瓷压电性能与晶粒尺寸的依赖关系. 对于不同 Ba/Ti 的样品, d_{33}^* 随晶粒尺寸变化趋势有较大差异. 对于富 Ba 的样品, d_{33}^* 随晶粒尺寸增大先升高后降低, 在晶粒尺寸为 $1\ \mu\text{m}$ 处取得峰值. 然而, 对于富 Ti 的样品, d_{33}^* 随晶粒尺寸的增大而单调升高. 通过电畴形貌表征及铁电性能测试, 该现象被认为是不同的畴结构和最大剩余极化强度所致^[115]. 在 Sapkota 等^[121] 的工作中也发现类似的现象, 并认为 Ti 过量导致氧空位的出现会引发畴的钉扎效应, 进而导致不同 Ba/Ti 比样品 d_{33}^* 随晶粒尺寸变化趋势的不同.

3.3.3 陶瓷粉体粒径/烧结方法与压电性能晶粒尺寸效应

一般来说, BT 陶瓷^[23,63,67,86,102,103] 的 ϵ 随晶粒尺寸的变化规律不随原料粒径和制备方式的不同而改变. 但其 d_{33} 随晶粒尺寸的变化规律却在不同粉体粒径和烧结方式得到的 BT 陶瓷之间存在较大差异^[51,93,106,112]. Shao 等^[93] 与 Zheng 等^[51] 分别使用粒径为 $0.5\ \mu\text{m}$ 和 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下的陶瓷粉体, 通过相同过程的普通烧结法制备了 BT 陶瓷. 其 d_{33}

最大值对应的晶粒尺寸分别为 $0.94\ \mu\text{m}$ 和 $3.5\ \mu\text{m}$. 通过分析极化后 BT 陶瓷的 90° 畴尺寸与平均晶粒尺寸的关系发现, 二者之间压电性能随晶粒尺寸变化的差异主要是由于极化后陶瓷中 90° 电畴宽度不同引起的^[51]. Ding 等^[106] 和 Huan 等^[112] 也发现类似的现象, 并进一步认为: 极化后的 BT 陶瓷中, 畴壁密度在压电性能晶粒尺寸效应中起着重要作用.

除此之外, 采用相同粒径粉体而通过不同烧结方式得到的 BT 陶瓷中, 压电性能晶粒尺寸效应也呈现出显著差异. 在 Tan 等^[28] 的工作中, 虽然介电尺寸效应在不同烧结方式之间保持了很好的一致性, 但压电晶粒尺寸效应存在明显的差别, 如图 5 (a) 所示. 对于普通烧结的 BT 样品, d_{33} 在晶粒尺寸为 $1.3\ \mu\text{m}$ 时达到最大值, 并随着晶粒尺寸的增加而单调降低; 但对于 SPS 的 BT 样品, d_{33} 随晶粒尺寸的增大呈现先升高后降低的趋势, 并在 $4.3\ \mu\text{m}$ 处达到最大值. 他们通过进一步表征电畴尺寸、介温特性、铁电性能等信息, 认为剩余极化强度和缺陷影响了不同烧结方法制备的 BT 陶瓷中的压电性能晶粒尺寸效应^[28].

3.3.4 相结构与压电性能晶粒尺寸效应

相界调控被认为是提升 BT 陶瓷压电性能的有效手段^[122–128]. 相比室温下为四方相的纯 BT 陶瓷, 相界调控后的 BT 基陶瓷在室温下往往呈现不同的相结构^[120,129,130], 其晶粒尺寸对压电性能的影响也会不同. 图 5 (b) 显示的是 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.96}\text{Sn}_{0.04})\text{O}_3$ (BTS) 和 $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ (BCZT) 陶瓷中, d_{33} 和 d_{33}^* 随晶粒尺寸的变化^[119,120]. 其中 BTS 为室温下正交-四方相共存的相结构, BCZT 在室温下为菱方-四方相共存的相结构. 随着晶粒尺寸的增大, 二者的 d_{33} 都单调升高, 但 d_{33}^* 的变化趋势差异很大. BTS 陶瓷的 d_{33}^* 随晶粒尺寸增大先升高后降低, 而 BCZT 陶瓷的 d_{33}^* 随晶粒尺寸增大单调升高. 对于 BTS 陶瓷来讲, 大尺寸晶粒中获得的高 d_{33} 归因于极化后电畴沿电场方向较高的取向度, 而适中尺寸的晶粒 ($2.2\ \mu\text{m}$) 中获得 d_{33}^* 最大值则是晶界约束和可逆非 180° 畴翻转之间相互作用的结果^[120]. 而对于 BCZT 来说, d_{33} 和 d_{33}^* 单调增加是因为增强的畴翻转活性和减小的剩余应力^[119]. 不可否认的是, 尽管 BT 基陶瓷中的压电性能晶粒尺寸效应表现不同, 物理机制也存在差异, 调控其晶粒尺寸仍是提升其压电性能的有效手段.

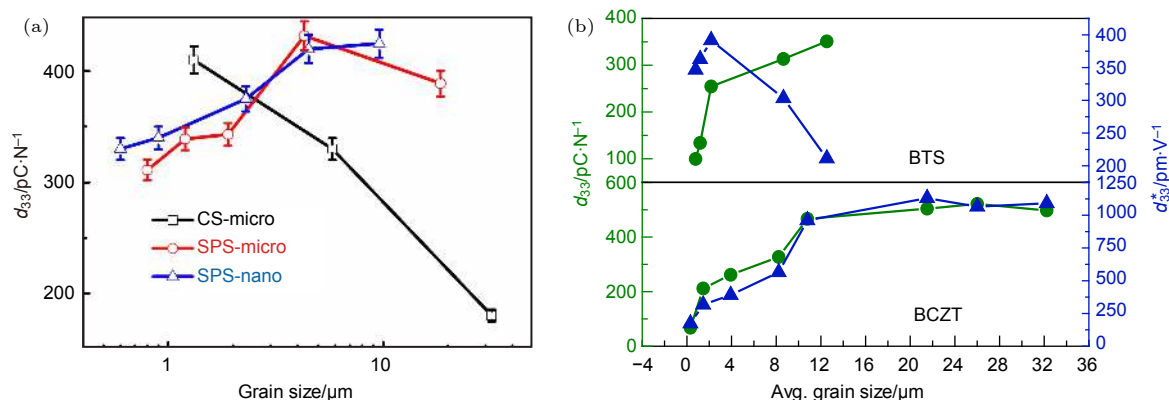


图 5 采用不同方法制得的 BT 陶瓷和带有不同相结构的 BT 陶瓷中, 晶粒尺寸效应呈现显著的不同 (a) 不同陶瓷粉体粒径和烧结方法制备 BT 陶瓷中 d_{33} 随晶粒尺寸的变化趋势^[28]; (b) $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.96}\text{Sn}_{0.04})\text{O}_3$ (BTS) 和 $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ (BCZT) 陶瓷中 d_{33} 与 d_{33}^* 随晶粒尺寸的变化趋势^[119,120]

Fig. 5. Grain size effect can be different among BT ceramics with virous phase structure and by different preparation method: (a) Grain size dependence of d_{33} of BT ceramics prepared by using different sintering method^[28]; (b) d_{33} and d_{33}^* of $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.96}\text{Sn}_{0.04})\text{O}_3$, $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ ceramics with different average grain sizes^[119,120].

4 锆钛酸铅陶瓷中压电性能的晶粒尺寸效应

PZT 是具有钙钛矿结构的二元固溶体, 通过调控组分中的 Zr/Ti 比, 可以在室温下构建出四方相和菱方相共存的准同型相界 (MPB), 从而有效地提高压电性能. 作为市场上主流的压电陶瓷材料, 数十年来研究者对 PZT 中的晶粒尺寸效应开展了大量的研究. 与 BaTiO_3 不同的是, 有关 PZT 的研究大多集中在 MPB 相界处. 因此在 BaTiO_3 中提出的一些理论和模型很难直接应用于 PZT 的晶粒尺寸效应研究中. 本小节将回顾 PZT 中有关晶粒尺寸效应的重点工作.

4.1 晶粒尺寸对压电性能的影响

在早期的研究中, PZT 陶瓷的压电响应被认为会随着晶粒尺寸的增长而提高, 即在粗晶粒陶瓷样品中更容易获得高压电响应^[21,131,132]. 例如, Weston 等^[131] 通过在 PZT 陶瓷中掺入 Fe 显著减小了晶粒尺寸, 但观察到材料的机电耦合系数 (k_p) 随晶粒尺寸的减小而逐渐降低. 在 La 掺杂的 PZT 中, Okazaki 和 Nagata^[132] 通过控制热压烧结的温度和时间制备出晶粒尺寸介于 1—4 μm 的陶瓷样品, 且发现样品的剩余极化强度 (P_r)、压电常数 (d_{31}) 和 k_p 随晶粒尺寸的增大而升高. Martirena 和 Burfoot^[21] 通过控制热压烧结的温度, 在 Nb 掺杂的 PZT 中也得到了类似的结论, 即随着晶粒尺

寸 (1.8—4.6 μm) 的增大, 压电响应逐渐增强.

然而, 越来越多的研究显示, 压电响应的最优值并非只能在大晶粒样品中获得^[133–136]. 例如, Kawamura 等^[133] 和 Ichinose 等^[134] 发现在晶粒尺寸适中 (3 μm) 的 PZT 陶瓷中, 其 d_{31} 和 k_p 达到峰值; Kim 等^[135] 发现晶粒尺寸为 1—2 μm 与晶粒尺寸为 5—10 μm 的 PZT 陶瓷具有相当的压电响应; Zhang 和 Raj^[136] 甚至在尺寸介于 0.5—1.5 μm 的亚微米晶粒 PZT 陶瓷中发现了远高于大晶粒 (3—15 μm) 样品的压电响应; 在一些研究中还发现当晶粒尺寸超过 10 μm 甚至更大时, 压电性能会显著降低^[136,137]. 除此之外, 由前一节的讨论中我们得出, 铁电陶瓷电畴尺寸与晶粒尺寸紧密相关, 因此压电性能的变化与电畴尺寸有着密不可分的联系. 有趣的是, 与小尺寸电畴通常导致高压电活性的传统认知不同, 文献^[51, 106, 138] 在 PMN-PT 晶体中发现增大的电畴尺寸可以导致更高的压电活性. 多年来, 学者们提出过很多理论和模型来解释晶粒尺寸对 PZT 陶瓷压电性能的影响, 以下内容将对这些机制进行介绍.

4.2 空间电荷模型与压电性能晶粒尺寸效应

“空间电荷模型” (space-charge layer model) 最早在研究 BaTiO_3 陶瓷的老化行为中被提出^[139]. Okazaki 和 Nagata^[132] 将该模型引入了 PZT 陶瓷晶粒尺寸效应的研究中, 如图 6 (c) 所示. Okazaki

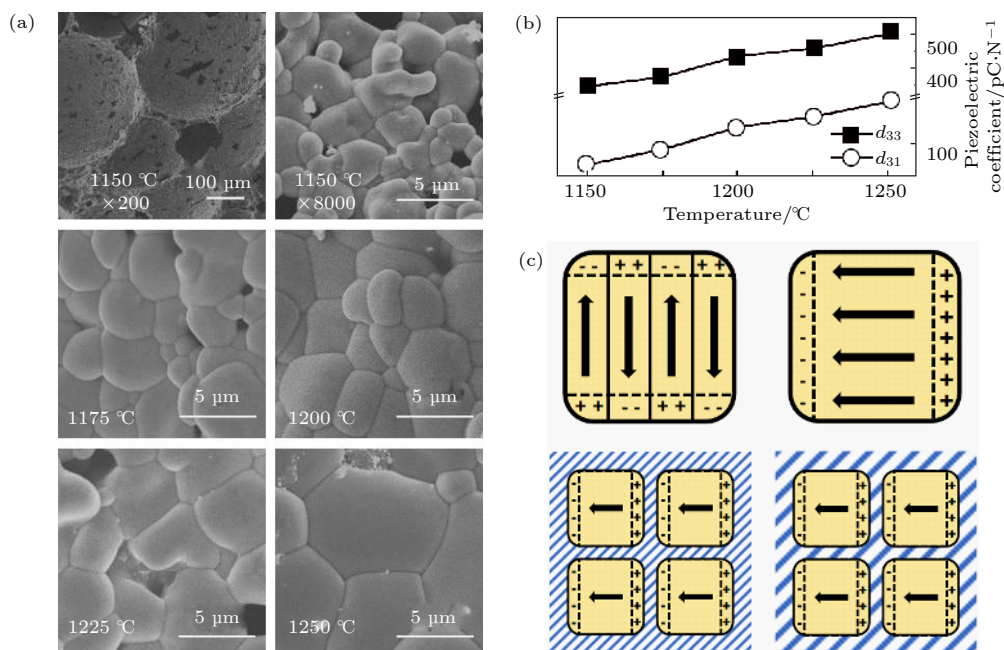


图 6 (a) 通过控制烧结温度获得晶粒尺寸不同的 PZT 陶瓷^[141]; (b) d_{33} 和 d_{31} 随烧结温度的变化^[141]; (c) 晶粒尺寸效应的“空间电荷模型”^[132]

Fig. 6. (a) Grain size evolution in PZT ceramics as a function of sintering temperature^[141]; (b) piezoelectric coefficients of PZT ceramics measured as a function of sintering temperature^[141]; (c) illustration of the “space-charge model”^[132].

和 Nagata 认为: 陶瓷在老化过程中由杂质离子或空位形成的空间电荷层一般存在于晶界和畴壁处, 在极化过程中会形成与外场方向相反的内电场来阻碍畴壁的运动. 随着晶粒尺寸减小, 晶界数量增加, 该内电场的强度也会变大. 因此在小晶粒中畴的翻转会受到更多的阻碍, 导致剩余极化强度和压电常数等的降低. 随后, Yang 等^[140] 和 Liu 等^[141] 的实验现象也印证了该结论. Liu 等^[141] 通过控制烧结温度得到了晶粒尺寸介于 1.25—5.93 μm 的 PZT 陶瓷, 其晶粒尺寸随着烧结温度的增长而逐渐变大, 如图 6 (a) 所示. 图 6 (b) 显示了 d_{33} 和 d_{31} 随着烧结温度的变化趋势, 可以看出压电常数随着晶粒尺寸 (烧结温度) 的增长而逐渐提高. 值得一提的是, 由于受主掺杂作用而产生用于补偿电性的电荷会富集在晶界, 对电畴产生夹持作用. 在 Genenko 等^[142] 的综述工作中对该现象和机理进行了详细的描述和分析, 这种富集电荷的晶界层模型通常被认为是 PZT 陶瓷压电硬化效应的机理之一.

从“空间电荷模型”出发, 可以得到压电陶瓷的晶粒尺寸与压电性能之间的关系: 即晶粒尺寸越大, 压电响应 (d_{33} , d_{31} 和 k_p 等) 越高. 然而, 如 4.1 节中所提到的, PZT 陶瓷的压电响应并非随着晶粒尺寸的增长而不断增长. 为此, 很多学者尝试从其

他角度, 如本征和非本征贡献来理解压电陶瓷中晶粒尺寸对压电性能的影响.

4.3 晶粒尺寸的本征与非本征效应

压电陶瓷的压电响应主要来自两方面的贡献: 1) 晶格畸变, 即本征贡献; 2) 畴壁的不可逆移动, 即非本征贡献^[25,143]. Randall 等^[25] 在 Nb 掺杂 PZT 陶瓷的研究中发现晶粒尺寸的改变会对压电陶瓷的本征和非本征贡献都产生影响. 对于本征贡献而言, 当晶粒尺寸小于 0.8 μm 时, 陶瓷的 P_r 急速下降, 如图 7 (a) 所示. 同时, 晶体的四方性 (四方性用 c/a 来描述, c/a 越大则表示四方性越大^[144]) 会显著降低. 但在粒径大小相近的粉末样品中并未观察到此现象, 如图 7 (b) 所示. Randell 等^[25] 认为当晶粒尺寸小于 0.8 μm 时, 陶瓷中显著存在的应力, 降低了晶胞极化, 并由此认为该尺寸是本征压电贡献开始受到抑制的标志. 该效应被称为“晶粒尺寸的本征效应”^[25].

而对于非本征贡献而言, Randell 等^[25] 在该工作中发现: 当晶粒尺寸小于 2 μm 时, 陶瓷的静水压电常数 d_h ($d_h = d_{33} - 2d_{31}$) 逐渐减小, 如图 7 (a) 所示. 此外, 当晶粒尺寸小于 2 μm 时, 极易出现单畴晶粒. 这种情况下的晶界会对畴壁施加很强的夹

持力,使得畴重新取向更加困难并严重地限制了畴壁的运动.该尺寸被认为是非本征贡献开始受到抑制的临界晶粒尺寸.总的来说,此时晶粒尺寸以下两种方式影响了压电响应的非本征贡献:1)降低畴的取向程度,从而剩余极化减小;2)降低畴壁的迁移率,从而介电常数和压电常数减小^[25].该效应被称为“晶粒尺寸的非本征效应”^[25].

不同相结构的PZT陶瓷中本征和非本征贡献的比例不同^[142,145].对于具有单一相结构(四方相或菱方相)的陶瓷来说,非本征贡献的比例随着菱方相含量的增加而增加^[145];而对于处于MPB相界的PZT基压电陶瓷来说,非本征贡献可高达50%—80%^[142].晶粒尺寸与畴尺寸之间有如下关系^[25,146,147]:

$$(\text{晶粒尺寸}) \propto (\text{畴尺寸})^m \quad (1)$$

Cao和Randall^[147]通过实验得出:对于晶粒

尺寸介于1—10 μm的PZT陶瓷来说, m 可以近似取值1/2;当晶粒尺寸大于10 μm和小于1 μm时, m 的值分别小于1/2和大于1/2.这意味着在晶粒尺寸小于1 μm的细晶粒陶瓷中,晶粒尺寸对畴尺寸的约束作用更强.这种偏差被认为是由于界面处微观应力的变化而导致的^[148,149].近期Schultheiß等^[150]通过控制烧结的温度和时间,得到了晶粒尺寸介于3.9—10.4 μm的PZT陶瓷.并且发现了陶瓷的 d_{33}^* 会随着晶粒尺寸的减小而下降:晶粒尺寸从10.4 μm降到3.9 μm,负向应变 S_{neg} 降低了40%,双轴应变 S_{bip} 降低了25%,如图7(e)所示.值得注意的是,该工作通过一系列表征方法确认了陶瓷样品的相结构、相变过程及空位浓度的一致性,避免了晶粒尺寸效应与其他效应的混淆.进一步通过Williamson-Hall分析得出:当晶粒尺寸从10.4 μm降低到3.9 μm时,微观应力增加了

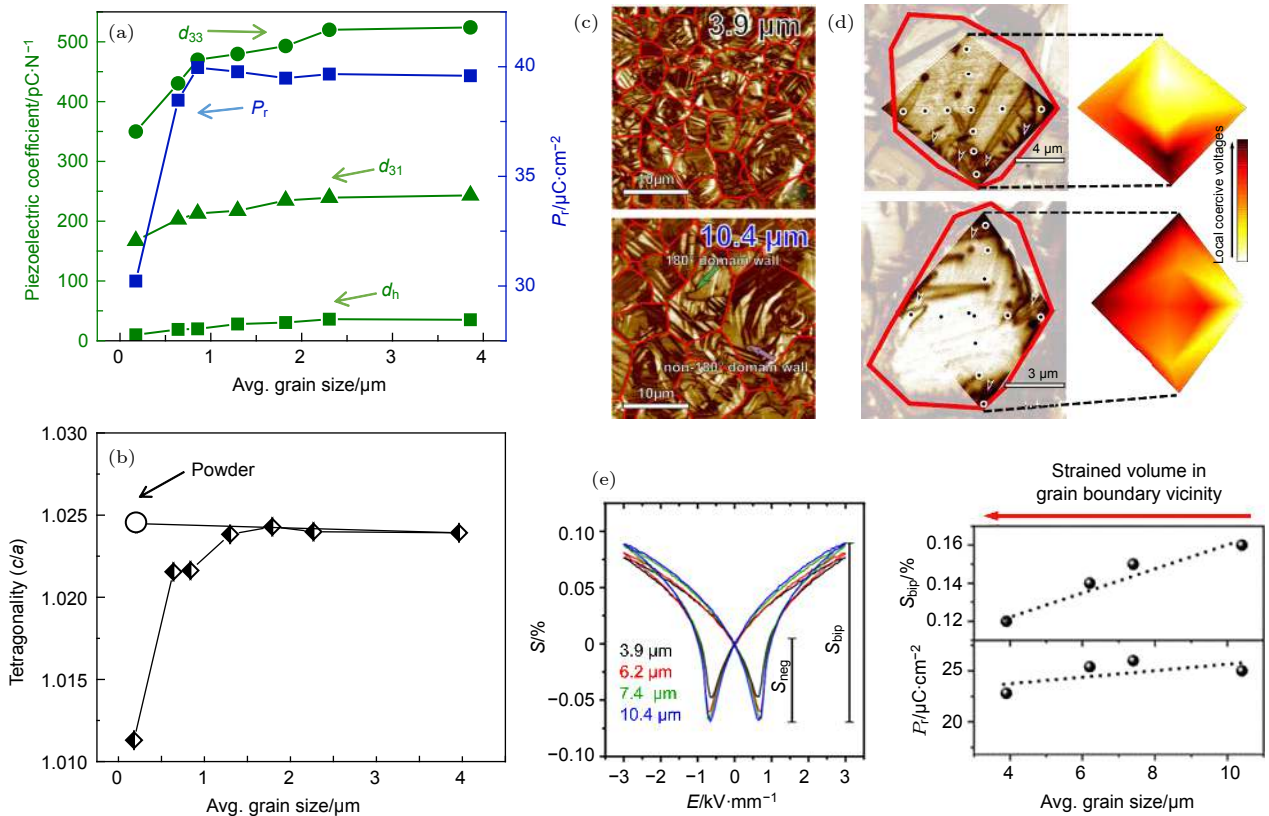


图7 (a) PZT陶瓷的 d_{33} , d_{31} , d_h 和 P_r 与晶粒尺寸的关系^[25]; (b) PZT陶瓷的晶体四方性 c/a 与晶粒尺寸的关系^[25]; (c) 晶粒尺寸为3.9 μm和10.4 μm的PZT陶瓷的压电力显微镜(PFM)图^[150]; (d) 在细晶粒陶瓷的晶界上观察到比较强烈的局部矫顽场^[150]; (e) 不同晶粒尺寸PZT陶瓷样品经过2000次电循环去老化后测量的电致应变曲线(左),双极化应变 S_{bip} 和 P_r 与晶粒尺寸的关系(右)^[150]

Fig. 7. (a) d_{33} , d_{31} , d_h , and P_r of PZT ceramics measured as a function of grain size^[25]; (b) c/a ratio measured as a function of grain size^[25]; (c) PFM amplitude images of PZT samples with average grain sizes of 3.9 μm and 10.4 μm^[150]; (d) stronger local coercive voltages can be obtained at the grain boundary in the fine grain^[150]; (e) bipolar strain and P_r of PZT ceramics measured as a function of grain size after de-aging^[150].

10%. 同时, 从图 7 (c) 还观察到, 平均晶粒尺寸为 3.9 μm 的陶瓷中的畴壁密度 (1.94 畴壁/ μm^2) 远高于平均晶粒尺寸为 10.4 μm 的陶瓷中的畴壁密度 (1.09 畴壁/ μm^2), 且在平均晶粒尺寸为 10.4 μm 的陶瓷晶界处观察到了较高的局部矫顽场, 如图 7 (d) 所示. 该工作证实了晶界与畴壁之间存在的微观应力可以影响畴壁的运动; 而随着晶粒尺寸减小而逐渐增加的微观应力是小晶粒 PZT 陶瓷中大信号压电性能降低的主要原因 [150].

Schultheiß 等 [150] 在该工作中还指出, PZT 陶瓷中晶粒尺寸对压电性能的作用机理十分复杂. 晶粒尺寸的减小会同时伴随着许多其他参数变化, 例如晶粒间的耦合作用 [144]、内应力 [151]、局部电场分布不均匀 [152] 及畴壁-晶粒边界相互作用 [153]. 除此之外, 不同晶粒尺寸的 PZT 陶瓷往往通过不同的制备条件来获得, 而不同的制备条件通常会导致陶瓷的缺陷和化学成分均匀性产生较大差异 [154–157]. 因此, 在分析晶粒尺寸对 PZT 陶瓷材料压电性能的影响时必须仔细考量这些影响因素.

5 其他无铅压电陶瓷中压电性能的晶粒尺寸效应

为了取代含铅的 PZT 压电陶瓷, 无铅压电材料的研发是近 20 年来压电领域中的热门研究课题, 其中几种主要的无铅压电材料包括 KNN, BNT, BFO 等体系. 这些材料的研究重点主要集中在各方面电学性能提升的调控方式及其物理机制的解释. 相对于传统的 BT 与 PZT 压电陶瓷, 这些材料中有关晶粒尺寸效应的系统性研究数量较少. 本小节将会回顾过去 20 年中, KNN 基与 BNT 基压电材料中有关晶粒尺寸调控及其对压电性能影响的重点工作.

5.1 KNN 基压电陶瓷中压电性能晶粒尺寸效应

5.1.1 KNN 基压电陶瓷晶粒尺寸调控

第 2 节提到, 压电陶瓷晶粒尺寸的调控可以通过调节陶瓷粉体粒径、改变烧结方式及烧结温度来实现. 在 KNN 体系中, 除了上述方式之外, 化学改性也会影响陶瓷的晶粒生长方式与最终烧结后陶瓷的晶粒尺寸. 大量研究表明, 化学改性是提升 KNN 基压电陶瓷电学性能的重要手段 [12,15,158]. 然

而, 由于不同元素之间的扩散系数的差异, 化学改性也会显著影响陶瓷的烧结过程, 引起晶粒生长速率变快或变慢, 最终导致晶粒尺寸的变化.

Hreščak 等尝试在 KNN 陶瓷中添加了 Sr^{2+} 元素进行施主掺杂 [159]. Sr^{2+} 离子会占据 KNN 钙钛矿结构中的 A 位, 使得微观晶格应变增高, KNN 从原来的单斜相结构转变为立方相结构. 当掺杂量大于特定阈值 (2%) 之后, Sr^{2+} 会在晶界处发生偏析并形成第二相来释放内应力. 该现象导致低角度晶界的形成, 从而限制晶粒生长并使陶瓷的平均晶粒尺寸大幅减小. 近期有许多类似的工作表明, 基于 Sr 的化合物, 如 SrTiO_3 [160,161] 与 $\text{Sr}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ [162], 也可以促进 KNN 基陶瓷的致密化, 并实现了亚微米级晶粒尺寸的调控. 高密度、细化的晶粒与接近立方相的结构使得这类陶瓷在能量储存、电卡效应、电光效应等方面具有巨大的应用潜力. 除此之外, 改变 KNN 陶瓷组分的 K/Na 比 [163] 与化学计量比 [164] 也能显著影响晶粒的生长过程, 改变晶粒的尺寸.

利用化学改性进行晶粒尺寸调控会给晶粒尺寸效应的研究工作带来混淆. 研究人员无法准确判断出材料性能变化究竟来源于晶粒尺寸效应还是化学掺杂效应. 相对而言, 从制备工艺的角度进行控制更有利于晶粒尺寸效应的研究. Eriksson 等 [165] 利用 SPS 的方式, 通过调节烧结温度, 制备出了一系列不同晶粒尺寸 (0.20–0.98 μm) 的 KNN 陶瓷. 研究发现, 晶粒尺寸约为 1 μm 时, KNN 陶瓷的 d_{33} 只有 123 pC/N; 随着晶粒尺寸的减小, d_{33} 呈现先升高后降低的趋势, 当晶粒尺寸约为 0.35 μm 时, 压电系数 d_{33} 达到极大值 (160 pC/N). 同时, 他们发现畴尺寸与晶粒呈明显的正相关性. 当晶粒尺寸小于 0.2 μm 时, 晶粒中出现了类似单畴的结构, 导致性能大幅降低. 另一方面, Kakimoto 等 [166] 利用离心法的方式从预烧粉末中分离出尺寸在 0.3–5 μm 的陶瓷粉末再分别于相同条件下进行 SPS, 制备出了晶粒尺寸为 0.5–4.8 μm 的陶瓷. 与 Ericsson 等 [165] 的工作相比, 该制备方式有效地避开了无关因素对晶粒尺寸效应研究的干扰, 包括低温烧结时陶瓷致密度较低及高温烧结时碱金属元素的挥发等. 与传统 BT 陶瓷中晶粒尺寸效应的研究类似, 也有一些研究者尝试使用热压法 [167] 与两步烧结法 [168] 对 KNN 基陶瓷进行晶粒尺寸调控.

5.1.2 非本征贡献与压电性能晶粒尺寸效应

如前所述, 畴壁密度在 BT 和 PZT 压电陶瓷中扮演了非常重要的角色, 在 KNN 压电陶瓷中也是如此. Qin 等 [169] 对 KNN 陶瓷进行了电畴表征与 Rayleigh 分析, 发现由畴壁引起的非本征贡献可高达 70%. 较高的畴壁密度有利于降低畴反转的自由能势垒, 从而提高材料的压电活性. 正如前面提到 Ericsson 等 [165] 在 KNN 体系中发现了畴尺寸与晶粒尺寸之间的正相关性, Esin 等 [170] 也在 Sr 掺杂的 KNN 陶瓷中观察到了类似的现象. 不仅如此, 通过 PFM 还在材料中观察到了导电畴壁, 如图 8 (a) 所示. 且该单位体积内导电畴壁的含量随晶粒尺寸的减小而增加. 空间电荷会偏向聚集在这些特殊的畴壁位置上形成空间电荷极化机制, 所以导致了陶瓷中出现较高的介电常数, 这或许是 KNN 基压电陶瓷中非本征贡献的另一机制.

KNN 基陶瓷高性能的获得绝大部分得益于室温下多种相界的构建 [171]. Yang 等 [57] 综合利用多种烧结方式制备了不同晶粒尺寸的 KNN 基陶瓷 (0.31—3.83 μm), 他们发现当晶粒尺寸小于 1 μm 时, KNN 陶瓷呈现菱方相结构; 随着晶粒尺寸增加, 陶瓷结构则转变为菱方相与正交相两相共存的

相界. 相界的出现使得陶瓷内部出现大量的条状纳米畴, 进而促进了陶瓷的铁电与压电性能, 如图 8 (b) 所示. Cen 等 [172] 也发现晶粒尺寸的变化会使得相结构发生显著的改变, 导致材料的各项性能发生变化. 除此之外, Li 等 [173] 与 Hagh 等 [174] 分别报道了 Cu 掺杂的硬性 KNN 陶瓷的晶粒尺寸随着掺杂量增加而增大的现象. 一般来说, 强烈的内偏场被认为是导致硬性陶瓷中较高机械品质因素 (Q_m) 的根本原因 [175]. Li 等 [173] 针对该机制提出了一个有趣的物理模型: 内偏场是由于空间电荷在晶粒的两侧聚集所形成的电场; 在缺陷浓度相同的情况下, 晶粒增大会导致该内偏场的降低, 从而造成 Q_m 的下降.

5.1.3 晶粒尺寸研究的难点

与 BT 和 PZT 体系相比, KNN 体系中晶粒尺寸效应相关的研究数量比较少, 除了其投入的科研时间较短之外, 另一个关键原因极有可能是其非常高的制备难度. 换句话说, 制备一系列晶粒尺寸均匀可调的致密 KNN 压电陶瓷较为困难. Zhen 和 Li [176] 早在 2007 年时就在 KNN 陶瓷中发现了异常晶粒长大与核壳结构的现象, 如图 9 (a) 所示. 该工作指出异常晶粒长大的现象来源于高温烧结

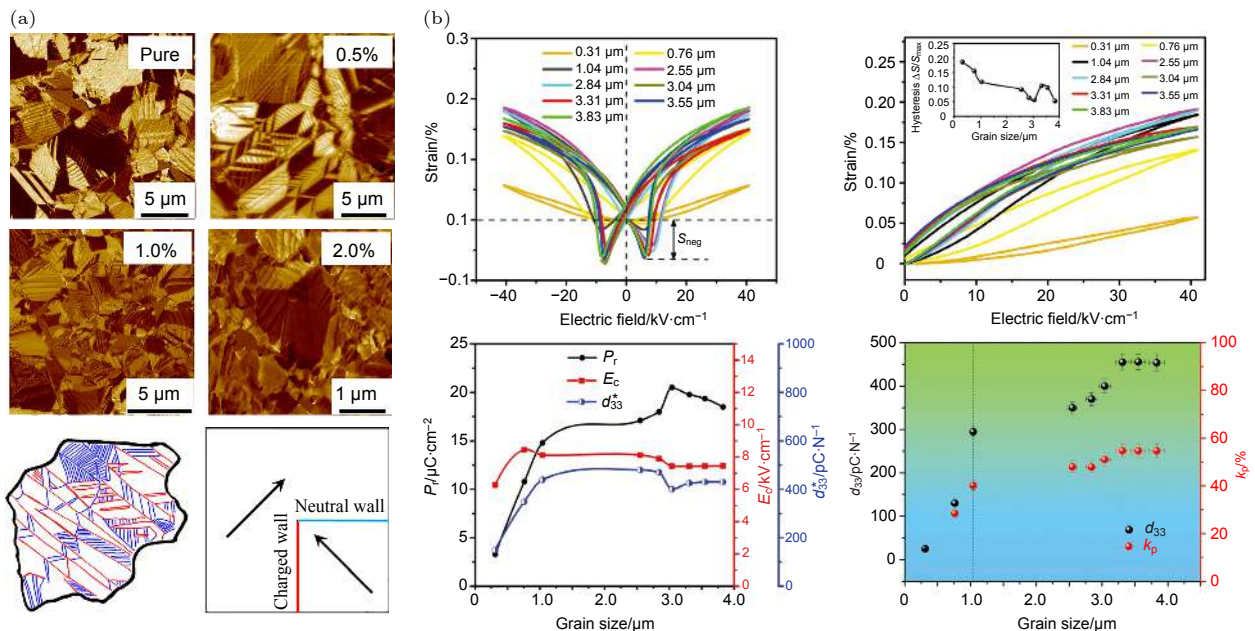


图 8 (a) KNN- x Sr 陶瓷中铁电畴尺寸随着晶粒尺寸的变化; 在总体畴壁密度提升的同时, 导电畴壁的数量也大幅增加 [170]; (b) KNN 基陶瓷的铁电与压电性能随着晶粒尺寸的变化 [171]

Fig. 8. (a) Variation of domain size as a function of grain size in KNN- x Sr ceramics; an increased amount of conductive domain wall is observed as the grain size decreases [170]; (b) evolution of ferroelectric and piezoelectric properties as a function of grain size in KNN-based ceramics [171].

时液相的形成. Fisher 和 Kang^[177] 尝试使用不同的气氛烧结方式对异常晶粒长大的现象进行调控, 如图 9 (b) 所示. 他们发现还原气氛下烧结能够有效改善异常晶粒长大的现象, 并认为该效果是由缺陷数量的增加从而导致刃自由能 (edge free energy) 与二维成核晶粒成长机制的驱动力大幅降低所致. 不同于陶瓷烧结过程中晶粒的异常长大, Thong 等^[178] 近期在 KNN 预烧粉末中观察到了预烧粉末的异常长大, 如图 9 (c) 所示. 并认为其原因是单斜相的五氧化二铌 ($M\text{-Nb}_2\text{O}_5$) 作为原材料, 导致了成分不均匀与两相分离 (类铌酸钾与类铌酸钠) 的出现所致^[178]. 他们进一步发现将这些粉末烧结后, 陶瓷中会继续保留着这种成分不均匀性, 使得材料出现多种不同的铁电相, 并推测该现象与元素的扩散动力学有着密切关系^[179]. 目前, 仍有一些团队在积极地尝试解决 KNN 晶粒异常长大的问题^[180]. 根据 Cho 与 Grishin^[181] 的计算, 由于各晶面自由能存在显著的区别, KNN 晶粒总是会沿着 {001} 晶面生长, 导致晶粒为特殊的立方形. 按照烧结的理论, 方形晶粒的特征有可能导致烧结前粉末无法在坯体空间紧密排列, 从而导致最终较低的烧结密度. 我们认为这也有可能是 KNN 基陶瓷烧结温度区间非常窄的原因之一. 然而这些假设仍需

要系统性的实验进一步验证. 毋庸置疑的是, 制备工艺的逐渐进步与稳定将有利于未来对 KNN 压电陶瓷中晶粒尺寸效应的系统性研究.

5.2 BNT 基压电陶瓷中压电性能晶粒尺寸效应

5.2.1 BNT 基压电陶瓷晶粒尺寸调控

BNT 是一种弛豫铁电材料, 室温极化会促使弛豫相到铁电相相变过程的发生且过程不可逆, 称之为非遍历 (non-ergodic) 弛豫铁电体^[182]. 发生相变的过程中产生的巨大场致应变有利于其在压电驱动器方面的应用, 然而由于非遍历相变的过程是不可逆的, 限制了 BNT 的使用. 于是, 科学家们对纯的 BNT 进行掺杂改性, 使其相变过程可逆, 称之为遍历 (ergodic) 弛豫铁电体, 以便能够反复利用其巨大场致应变的特性. 另外, 由于纯的 BNT 的退极化温度只有为 200 °C, 压电常数只有 70 pC/N; 大量的科学工作专注于掺杂改性, 目标在于获得较高的压电常数与退极化温度. 与 KNN 体系相似, 化学掺杂也会对 BNT 的晶粒生长方式带来显著影响, 典型的掺杂组分包括 BaTiO_3 与 $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ ^[183].

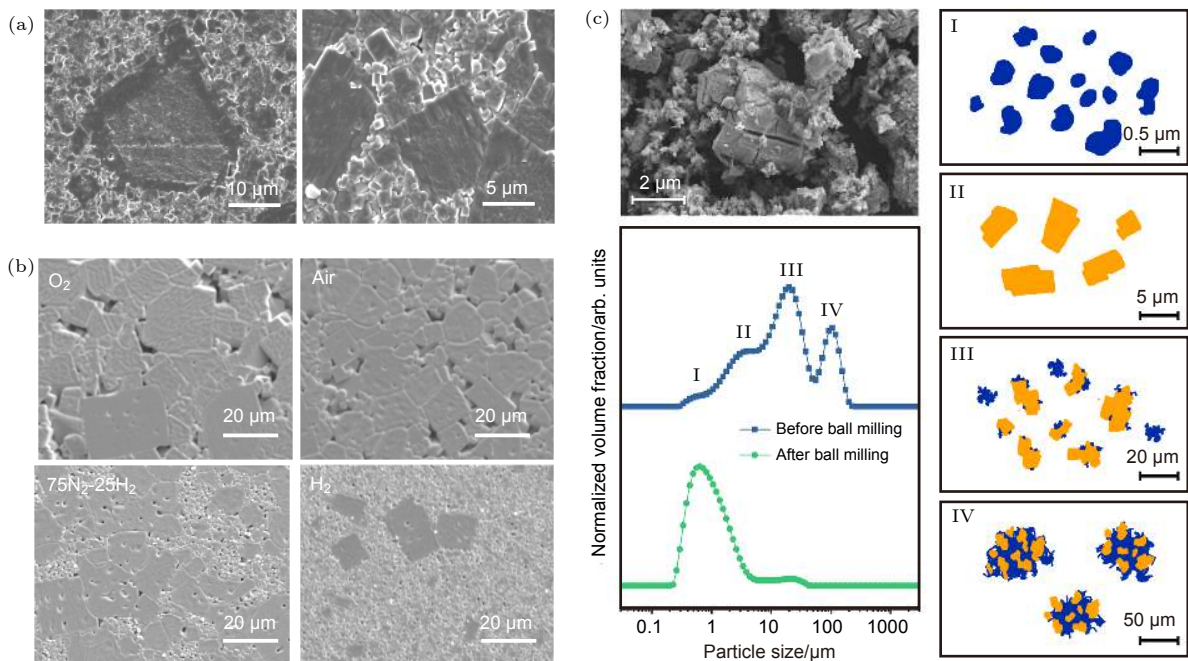


图 9 (a) KNN 陶瓷在高温烧结过程中产生液相导致的异常晶粒长大^[176]; (b) 通过改变烧结气氛可以抑制陶瓷中的异常晶粒长大^[177]; (c) 在 KNN 基陶瓷预烧粉末中观察到的异常晶粒长大^[178]

Fig. 9. (a) Abnormal grain growth in sintered KNN ceramics caused by the formation of the liquid phase at high temperature^[176]; (b) abnormal grain growth in sintered ceramics can be suppressed by controlling sintering atmosphere^[177]; (c) irregular grain growth observed in calcined KNN-based ceramic powder^[178].

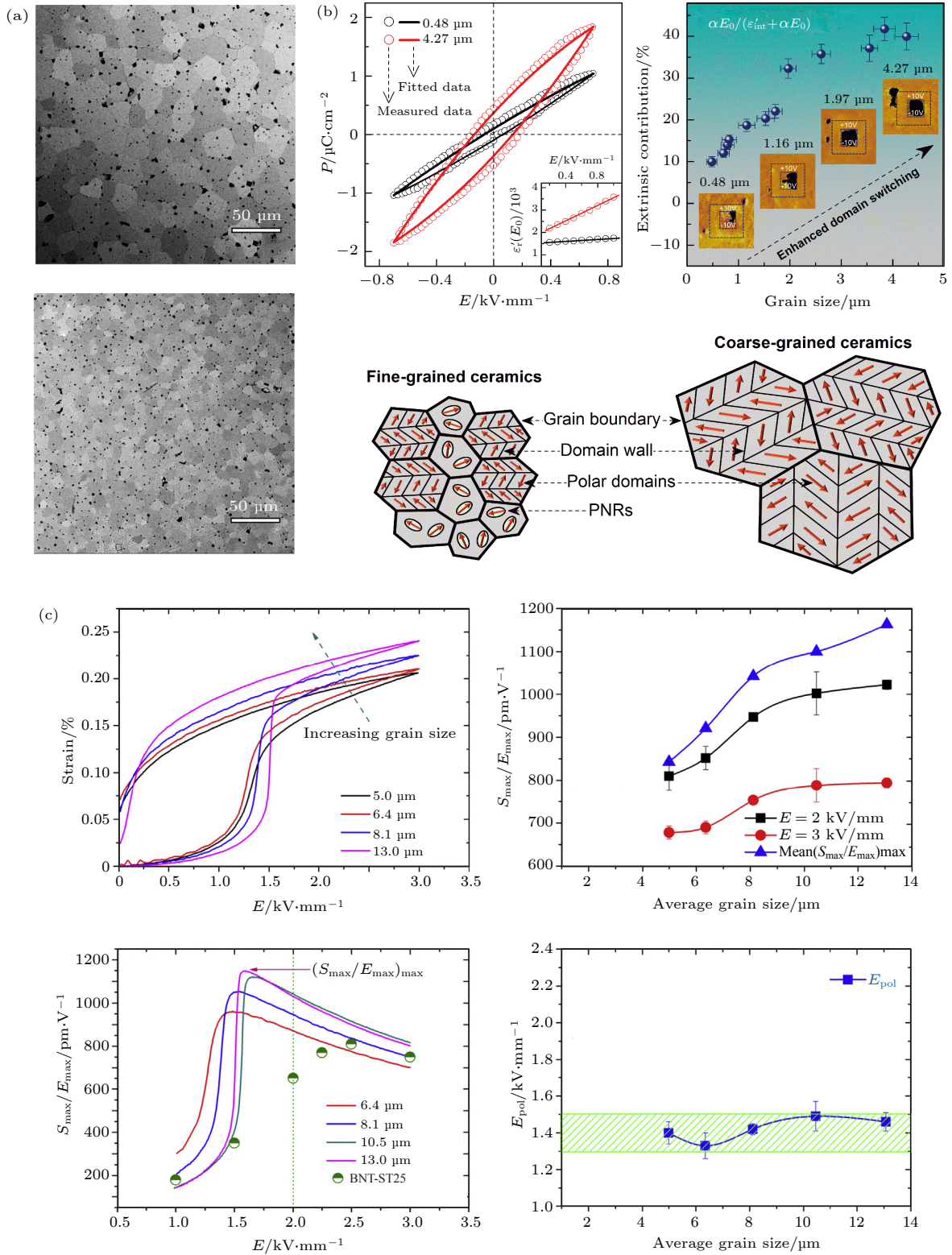


图 10 (a) 利用闪速烧结方式制备细晶粒 BNT 基陶瓷^[191]; (b) BNT 基陶瓷中晶粒尺寸效应的物理模型^[196]; (c) BNT 基陶瓷的压电性能随晶粒尺寸的变化^[197]

Fig. 10. (a) Fine-grained BNT-based ceramics prepared by flash sintering^[191]; (b) a qualitative model of the grain size effect in BNT-based ceramics^[196]; (c) variation of piezoelectric properties of BNT-based ceramics as a function of grain size^[197].

2001 年 Nagata 和 Takenaka^[184] 就对 $MnCO_3$ 掺杂的 BNT 陶瓷进行了研究. 他们发现 Mn 元素会进入钙钛矿中的 A 位导致 Bi 的析出, 形成第二

相并影响晶粒的生长. 2002 年, Yi 等^[185] 发表了 La 掺杂 BNT 陶瓷的研究. 他们发现 La 元素也进入到 A 位形成施主掺杂, 导致 B 位空穴的形成.

La 与 B 位空穴形成缺陷对并集中在晶界上, 大幅降低了晶界迁移速率, 降低晶粒长大速率并提高致密度. Naderer 等^[186]、Qiao 等^[187]与 Seo 等^[188]则分别对不同 BNT 基陶瓷的化学计量比进行了调控, 发现化学计量比的调控对晶粒的生长行为也有显著的影响. 值得注意的是, Naderer 等^[186]发现无论缺量或是过量的 Ti 元素对 BNT 陶瓷的性能仅有些微的影响. 因此, 该方法被认为是调控 BNT 晶粒尺寸的有效方式.

除了通过改变烧结温度来调控 BNT 陶瓷的晶粒尺寸之外^[77,189,190], 新型烧结方式也在晶粒尺寸调控方面显示出巨大潜力. Taghaddos 等^[191]利用闪烧的方式制备了细晶粒的 Mn 掺杂 BNT 基陶瓷并大幅降低陶瓷中的孔洞尺寸, 同时有效降低了元素的挥发, 如图 10(a) 所示. 近年来, 随着工艺发展成熟, 织构陶瓷的研究也逐渐增多^[192,193]. 为了放大沿特定取向的性能, 织构陶瓷的晶粒都会定向排列. 因此, 晶面能的各向异性往往也会跟着放大, 导致陶瓷中条状或片状晶粒的形成. 我们认为, 织构陶瓷中晶粒尺寸的调控与其晶粒尺寸效应对陶瓷性能的影响会是一个非常有趣的研究方向.

5.2.2 晶粒尺寸变化对 BNT 陶瓷压电性能的影响

BNT 的相结构一直是个复杂却备受人们关注的课题, Paterson 等^[182]对其进行了详细地综述. 最初阶段, 人们认为它拥有立方相结构, 随着后来在利用 XRD 对 BNT 单晶表征的过程中发现其相结构更接近于菱方相. 然而, 在进一步利用高分辨率 XRD 进行分析时却发现了短程有序的单斜相晶格畸变. 后续仍有非常多关于 BNT 相结构表征的工作. Veera Gajendra Babu 等^[194]研究了晶粒尺寸对 BNT-BKT 陶瓷的相结构变化, 发现当晶粒尺寸从 0.58 μm 增加至 1.83 μm 时, 相结构由原来的菱方相转变为单斜相, 且大幅提升了材料的铁电电压电性. 类似的晶粒尺寸导致相变的现象也曾其他的无铅体系 (如 NaNbO_3 ^[195]) 被报道.

近 5 年来也有不少关于晶粒尺寸对 BNT 基陶瓷性能影响的工作^[196–199]. 这些工作似乎都得到一个比较一致的结论, 即较大晶粒尺寸有利于提升 BNT 陶瓷的铁电与压电特性, 如图 10 (b) 和图 10 (c) 所示. 以 Li 等^[197]的工作为例, 当晶粒尺寸从 5 μm 增加至 13 μm 时, 陶瓷的场致应变获得

了接近 40% 的提升. Liu 等^[196]则提出材料的畴结构对晶粒尺寸有较强的依赖性, 即大晶粒尺寸有助于稳定陶瓷中的铁电畴结构, 从而提高材料的压电响应.

通过对以 KNN 和 BNT 为代表的无铅压电陶瓷晶粒尺寸压电性能影响研究成果的总结, 不难从中发现, 这些无铅压电陶瓷与铅基压电陶瓷中的压电性能晶粒尺寸效应不尽相同. 导致这些差异的因素有很多, 比如组分、相结构、缺陷及成分均匀性的差异等. 这些因素的变化都会直接改变压电陶瓷材料的非本征贡献, 进而显著影响其压电晶粒尺寸效应. 所以必须强调的是, 看待这些工作的结论时必须同时考量其他实验变量, 这些都会对材料的性能造成影响, 为晶粒效应的研究带来挑战.

6 结 论

本文全面综述了 BT, PZT, KNN 和 BNT 钙钛矿压电陶瓷中的压电性能晶粒尺寸效应的研究进展, 系统地总结了不同体系中的晶粒尺寸调控方法, 详细介绍了晶粒尺寸对压电性能的影响, 并对几种理论机制进行了阐述. 总体看来, 铁电畴在不同体系的压电性能晶粒尺寸效应中起着关键作用. 同时, 掺杂改性或制备工艺不同会引起材料本身的相结构、畴结构、缺陷及化学成分的改变, 这些因素也会影响材料中畴的响应, 从而间接对压电性能的晶粒尺寸效应产生影响. 虽然在不同体系中压电晶粒尺寸效应表现各异, 但不可否认的是, 调节晶粒尺寸是调控其压电性能的有效手段. 深入研究相关理论机制从而推动晶粒尺寸调控工程的进步将是未来研究的热点方向. 我们希望此综述能够帮助相关科研工作者加深对压电陶瓷材料中压电性能晶粒尺寸效应的认识与理解, 为进一步开发高性能压电材料提供借鉴.

感谢西安交通大学材料科学与工程学院的姚方周博士的帮助, 四川大学材料科学与工程学院赵纯林博士和浙江清华长三角研究院吴超峰博士的大力支持和讨论.

参考文献

- [1] Jaffe B, Cook Jr W R, Jaffe H 1971 *Piezoelectric Ceramics* (Elsevier)
- [2] Röedel J, Li J F 2018 *MRS Bull.* **43** 576

- [3] Thong H C, Zhao C, Zhou Z, Wu C F, Liu Y X, Du Z Z, Li J F, Gong W, Wang K 2019 *Mater. Today* **29** 37
- [4] Koruza J, Bell A J, Frömling T, Webber K G, Wang K, Rödel J 2018 *J. Materiomics* **4** 13
- [5] Wul B 1946 *Nature* **157** 808
- [6] Roberts S 1947 *Phys. Rev.* **71** 890
- [7] Haertling G H 1999 *J. Am. Ceram. Soc.* **82** 797
- [8] Jaffe B, Roth R, Marzullo S 1955 *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **55** 239
- [9] Rödel J, Webber K G, Dittmer R, Jo W, Kimura M, Damjanovic D 2015 *J. Eur. Ceram. Soc.* **35** 1659
- [10] EU-Directive 2002/95/EC, European Commission, (2003), <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32002L0095>
- [11] Wu J, Xiao D, Zhu J 2015 *Chem. Rev.* **115** 2559
- [12] Zheng T, Wu J, Xiao D, Zhu J 2018 *Prog. Mater. Sci.* **98** 552
- [13] Zhang Y, Li J F 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 4284
- [14] Liu Q, Zhang Y, Gao J, Zhou Z, Wang H, Wang K, Zhang X, Li L, Li J F 2018 *Energy. Environ. Sci.* **11** 3531
- [15] Liu Q, Zhang Y, Gao J, Zhou Z, Yang D, Lee K Y, Studer A, Hinterstein M, Wang K, Zhang X 2020 *Natl. Sci. Rev.* **7** 355
- [16] Liu X, Tan X 2016 *Adv. Mater.* **28** 574
- [17] Lee H J, Ural S O, Chen L, Uchino K, Zhang S J 2012 *J. Am. Ceram. Soc.* **95** 3383
- [18] Hao J, Li W, Zhai J, Chen H 2019 *Mater. Sci. Eng. R. Rep.* **135** 1
- [19] Jillek W, Yung W 2005 *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **25** 350
- [20] Kniekamp H, Heywang W 1954 *Z. Angew. Phys.* **6** 385
- [21] Martirena H, Burfoot J 1974 *J. Phys. C: Solid. State. Phys* **7** 3182
- [22] Kinoshita K, Yamaji A 1976 *J. Appl. Phys.* **47** 371
- [23] Arlt G, Hennings D, De With G 1985 *J. Appl. Phys.* **58** 1619
- [24] Ghayour H, Abdellahi M 2016 *Powder Technol.* **292** 84
- [25] Randall C A, Kim N, Kucera J P, Cao W, Shrout T R 1998 *J. Am. Ceram. Soc.* **81** 677
- [26] Pramanik R, Sahukar M K, Mohan Y, Praveenkumar B, Sangawar S R, Arockiarajan A 2019 *Ceram. Int.* **45** 5731
- [27] Huan Y, Wang X, Fang J, Li L 2014 *J. Eur. Ceram. Soc.* **34** 1445
- [28] Tan Y, Zhang J, Wu Y, Wang C, Koval V, Shi B, Ye H, McKinnon R, Viola G, Yan H 2015 *Sci. Rep.* **5** 9953
- [29] Wang J, Zheng P, Yin R, Zheng L, Du J, Zheng L, Deng J, Song K, Qin H 2015 *Ceram. Int.* **41** 14165
- [30] Zhang J L, Ji P F, Wu Y Q, Zhao X, Tan Y Q, Wang C L 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 222909
- [31] Men T L, Yao F Z, Zhu Z X, Wang K, Li J F 2016 *J. Adv. Dielectr.* **6** 1650013
- [32] Rahaman M N 2003 *Ceramic Processing and Sintering* (CRC Press)
- [33] Malič B, Koruza J, Hreščak J, Bernard J, Wang K, Fisher J G, Benčan A 2015 *Materials* **8** 8117
- [34] Watanabe A, Fukui T, Nogi K, Kizaki Y, Noguchi Y, Miyayama M 2006 *J. Ceram. Soc. Jpn.* **114** 97
- [35] Hsiang H I, Yen F S 1996 *J. Am. Ceram. Soc.* **79** 1053
- [36] Kakimoto K i, Shinkai Y 2011 *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** 09NC13
- [37] Nath A, Jiten C, Singh K C 2010 *Physica. B Condens. Matter.* **405** 430
- [38] Guo H F, Zhang X T, Liu B, Li Y C, Huang Y B, Du Z L 2004 *Acta Physico-chimica Sinica* **20** 113 (in Chinese) [郭惠芬, 张兴堂, 刘兵, 李蕴才, 黄亚彬, 杜祖亮 2004 物理化学学报 **20** 113]
- [39] Lu S W, Lee B I, Wang Z L, Samuels W D 2000 *J. Cryst. Growth* **219** 269
- [40] Tokita K, Sato S 2006 *Key Eng. Mater* **301** 219
- [41] Guo L, Luo H, Gao J, Guo L, Yang J 2006 *Mater. Lett.* **60** 3011
- [42] Chen D, Jiao X 2000 *J. Am. Ceram. Soc.* **83** 2637
- [43] Mazdiyasi K S, Dolloff R, Smith J 1969 *J. Am. Ceram. Soc.* **52** 523
- [44] Shiratori Y, Magrez A, Pithan C 2004 *Chem. Phys. Lett.* **391** 288
- [45] Pithan C, Shiratori Y, Waser R, Dornseiffer J, Haegel F H 2006 *J. Am. Ceram. Soc.* **89** 2908
- [46] Wei X, Xu G, Ren Z, Wang Y, Shen G, Han G 2008 *J. Am. Ceram. Soc.* **91** 315
- [47] Viviani M, Lemaitre J, Buscaglia M, Nanni P 2000 *J. Eur. Ceram. Soc.* **20** 315
- [48] Wada S, Chikamori H, Noma T, Suzuki T 2000 *J. Mater. Sci.* **35** 4857
- [49] Bansal V, Poddar P, Ahmad A, Sastry M 2006 *J. Am. Ceram. Soc.* **128** 11958
- [50] Nuraje N, Su K, Haboosheh A, Samson J, Manning E P, Yang N I, Matsui H 2006 *Adv. Mater.* **18** 807
- [51] Zheng P, Zhang J L, Tan Y Q, Wang C L 2012 *Acta Mater.* **60** 5022
- [52] Buscaglia V, Buscaglia M T, Viviani M, Mitoseriu L, Nanni P, Trefletti V, Piaggio P, Gregora I, Ostapchuk T, Pokorný J, Petzelt J 2006 *J. Eur. Ceram. Soc.* **26** 2889
- [53] Liu Y X, Thong H C, Zhao C, Liu Q, Xu X, Wang K, Li J F 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 6914
- [54] Wang X, Deng X, Wen H, Li L 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 162902
- [55] Moetakef P, Nemati Z A 2008 *Sens. Actuators. A: Phys.* **141** 463
- [56] Wu J, Wang Y 2014 *Dalton. Trans.* **43** 12836
- [57] Yang W, Li P, Wu S, Li F, Shen B, Zhai J 2019 *Adv. Electron. Mater.* **5** 1900570
- [58] Martirena H, Burfoot J 1974 *Ferroelectrics* **7** 151
- [59] Maiwa H 2013 *J. Ceram. Soc. Jpn.* **121** 655
- [60] Maiwa H 2014 *Ferroelectrics* **463** 15
- [61] Li J F, Wang S, Wakabayashi K, Esashi M, Watanabe R 2000 *J. Am. Ceram. Soc.* **83** 955
- [62] Maiwa H 2016 *Ferroelectrics* **491** 71
- [63] Takahashi H, Numamoto Y, Tani J, Matsuta K, Qiu J, Tsurekawa S 2005 *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** L30
- [64] Sharma P K, Ounaies Z, Varadan V V, Varadan V K 2001 *Smart Mater. Struct.* **10** 878
- [65] Bafandeh M R, Gharahkhani R, Abbasi M H, Saidi A, Lee J S, Han H S 2014 *J. Electroceram.* **33** 128
- [66] Deng X, Wang X, Wen H, Kang A, Gui Z, Li L 2006 *J. Am. Ceram. Soc.* **89** 1059
- [67] Luan W, Gao L, Kawaoka H, Sekino T, Niihara K 2004 *Ceram. Int.* **30** 405
- [68] Wu Y J, Li J, Kimura R, Uekawa N, Kakegawa K 2005 *J. Am. Ceram. Soc.* **88** 3327
- [69] Shen Z Y, Li J F, Wang K, Xu S, Jiang W, Deng Q 2010 *J. Am. Ceram. Soc.* **93** 1378
- [70] Zhen Y, Li J F, Wang K, Yan Y, Yu L 2011 *Mater. Sci. Eng. B* **176** 1110
- [71] Li J F, Wang K, Zhang B P, Zhang L M 2006 *J. Am. Ceram. Soc.* **89** 706
- [72] M'Peko J C, Francis J S, Raj R 2014 *J. Eur. Ceram. Soc.* **34** 3655
- [73] Su X, Jia Y, Han C, Hu Y, Fu Z, Liu K, Yu Y, Yan X,

- Wang Y 2019 *Ceram. Int.* **45** 5168
- [74] Su X, Bai G, Jia Y, Wang Z, Wu W, Yan X, Ai T, Zhao P, Zhou L 2018 *J. Eur. Ceram. Soc.* **38** 3489
- [75] Serrazina R, Dean J S, Reaney I M, Pereira L, Vilarinho P M, Senos A M O R 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 14334
- [76] Lucuta P G, Constantinescu F, Barb D 1985 *J. Am. Ceram. Soc.* **68** 533
- [77] Pookmanee P, Rujijanagul G, Ananta S, Heimann R B, Phanichphant S 2004 *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** 517
- [78] Du H, Tang F, Luo F, Zhu D, Qu S, Pei Z, Zhou W 2007 *Mater. Res. Bull.* **42** 1594
- [79] Stojanovic B 2018 *Magnetic, Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides* (Elsevier)
- [80] Rubio Marcos F, Marchet P, Merle Méjean T, Fernandez J 2010 *Mater. Chem. Phys.* **123** 91
- [81] Popovič A, Bencze L, Koruza J, Malič B 2015 *RSC Advances* **5** 76249
- [82] Lin S, Lv T, Jin C, Wang X 2006 *Phys. Rev. B* **74** 134115
- [83] Buessem W R, Cross L E, Goswami A K 1966 *J. Am. Ceram. Soc.* **49** 33
- [84] Curecheriu L, Buscaglia M T, Buscaglia V, Zhao Z, Mitoseriu L 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 242909
- [85] Deng X, Wang X, Chen L, Wen H, Li L 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 152901
- [86] Hoshina T, Takizawa K, Li J, Kasama T, Kakemoto H, Tsurumi T 2008 *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** 7607
- [87] Wada S, Takeda K, Muraishi T, Kakemoto H, Tsurumi T, Kimura T 2007 *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** 7039
- [88] Shen Z Y, Li J F 2010 *J. Ceram. Soc. Jpn.* **118** 940
- [89] Aizawa T, Fujii I, Ueno S, Wada S 2018 *J. Ceram. Soc. Jpn.* **126** 311
- [90] Karaki T, Yan K, Adachi M 2007 *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** 7035
- [91] Karaki T, Yan K, Adachi M 2008 *Appl. Phys. Express* **1** 111402
- [92] Ma N, Zhang B P, Yang W G, Guo D 2012 *J. Eur. Ceram. Soc.* **32** 1059
- [93] Shao S, Zhang J, Zhang Z, Zheng P, Zhao M, Li J, Wang C 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 125408
- [94] Zhao Z, Buscaglia V, Viviani M, Buscaglia M T, Mitoseriu L, Testino A, Nygren M, Johnsson M, Nanni P 2004 *Phys. Rev. B* **70** 024107
- [95] Ghosh D, Sakata A, Carter J, Thomas P A, Han H, Nino J C, Jones J L 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 884
- [96] Arlt G, Sasko P 1980 *J. Appl. Phys.* **51** 4956
- [97] Arlt G 1990 *J. Mater. Sci.* **25** 2655
- [98] Hoshina T 2013 *J. Ceram. Soc. Jpn.* **121** 156
- [99] Tan Y, Zhang J, Wang C, Viola G, Yan H 2014 *Physica Status Solidi A* **212** 433
- [100] Jo W, Dittmer R, Acosta M, Zang J, Groh C, Sapper E, Wang K, Rödel J 2012 *J. Electroceram.* **29** 71
- [101] Frey M H, Xu Z, Han P, Payne D A 1998 *Ferroelectrics* **206** 337
- [102] Polotai A V, Ragulya A V, Randall C A 2003 *Ferroelectrics* **288** 93
- [103] Deng X, Wang X, Wen H, Chen L, Chen L, Li L 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 252905
- [104] Karaki T, Yan K, Miyamoto T, Adachi M 2007 *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** L97
- [105] Hoshina T, Kigoshi Y, Hatta S, Takeda H, Tsurumi T 2009 *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** 09KC01
- [106] Ding S H, Song T X, Yang X J, Luo G H 2010 *Ferroelectrics* **402** 55
- [107] Curecheriu L, Balmus S B, Buscaglia M T, Buscaglia V, Ianculescu A, Mitoseriu L 2012 *J. Am. Ceram. Soc.* **95** 3912
- [108] Guo F Q, Zhang B H, Fan Z X, Peng X, Yang Q, Dong Y X, Chen R R 2016 *J. Mater. Sci: Mater. Elec* **27** 5967
- [109] Shi Y, Pu Y, Cui Y, Luo Y 2017 *J. Mater. Sci: Mater. Elec* **28** 13229
- [110] Takahashi H, Numamoto Y, Tani J, Tsurekawa S 2006 *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** 7405
- [111] Takahashi H, Numamoto Y, Tani J, Tsurekawa S 2007 *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** 7044
- [112] Huan Y, Wang X, Fang J, Li L 2013 *J. Am. Ceram. Soc.* **96** 3369
- [113] Mudinepalli V R, Feng L, Lin W C, Murty B S 2015 *J. Adv. Ceram.* **4** 46
- [114] Dai B, Hu X, Yin R, Bai W, Wen F, Deng J, Zheng L, Du J, Zheng P, Qin H 2017 *J. Mater. Sci: Mater. Elec* **28** 7928
- [115] Dai B, Zheng P, Bai W, Wen F, Li L, Wu W, Ying Z, Zheng L 2018 *J. Eur. Ceram. Soc.* **38** 4212
- [116] Li X, Wang J 2016 *Smart Mater. Struct.* **26** 015013
- [117] Khanal G P, Kim S, Kim M, Fujii I, Ueno S, Wada S 2018 *J. Ceram. Soc. Jpn.* **126** 536
- [118] McNeal M P, Jang S J, Newnham R E 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 3288
- [119] Hao J, Bai W, Li W, Zhai J 2012 *J. Am. Ceram. Soc.* **95** 1998
- [120] Tan Y, Viola G, Koval V, Yu C, Mahajan A, Zhang J, Zhang H, Zhou X, Tarakina N V, Yan H 2019 *J. Eur. Ceram. Soc.* **39** 2064
- [121] Sapkota P, Ueno S, Fujii I, Khanal G P, Kim S, Wada S 2019 *Jpn. J. Appl. Phys.* **58** SLLC05
- [122] Liu W, Ren X 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 257602
- [123] Zhao C, Wu H, Li F, Cai Y, Zhang Y, Song D, Wu J, Lyu X, Yin J, Xiao D, Zhu J, Pennycook S J 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 15252
- [124] Yao Y, Zhou C, Lv D, Wang D, Wu H, Yang Y, Ren X 2012 *EPL (Europhysics Letters)* **98** 27008
- [125] Zhou P F, Zhang B P, Zhao L, Zhao X K, Zhu L F, Cheng L Q, Li J F 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 172904
- [126] Zhu L F, Zhang B P, Zhao X K, Zhao L, Zhou P F, Li J F 2012 *J. Am. Ceram. Soc.* **96** 241
- [127] Zhao L, Zhang B P, Zhou P F, Zhu L F, Wang N 2016 *Ceram. Int.* **42** 1086
- [128] Zhu L F, Zhang B P, Zhao L, Li S, Zhou Y, Shi X C, Wang N 2016 *J. Eur. Ceram. Soc.* **36** 1017
- [129] Zhang L, Zhang M, Wang L, Zhou C, Zhang Z, Yao Y, Zhang L, Xue D, Lou X, Ren X 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 162908
- [130] Brajesh K, Tanwar K, Abebe M, Ranjan R 2015 *Phys. Rev. B* **92** 224112
- [131] Weston T, Webster A, McNamara V 1969 *J. Am. Ceram. Soc.* **52** 253
- [132] Okazaki K, Nagata K 1973 *J. Am. Ceram. Soc.* **56** 82
- [133] Kawamura Y, Matsumoto N, Kamataki H, Mukae K 1989 *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** 77
- [134] Ichinose N, Kimura M 1991 *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** 2220
- [135] Kim S, Lee G, Shrout T R, Venkataramani S 1991 *J. Mater. Sci.* **26** 4411
- [136] Zhang Z, Raj R 1995 *J. Am. Ceram. Soc.* **78** 3363
- [137] Roy Chowdhury P, Deshpande S B 1987 *J. Mater. Sci.* **22** 2209
- [138] Qiu C, Wang B, Zhang N, Zhang S, Liu J, Walker D, Wang Y, Tian H, Shrout T R, Xu Z 2020 *Nature* **577** 350
- [139] Okazaki K, Sakata K 1962 *Electrotechn. J. Jpn.* **7** 13

- [140] Yang A, Wang C A, Guo R, Huang Y, Nan C W 2010 *Ceram. Int.* **36** 549
- [141] Liu W, Xu J, Lv R, Wang Y, Xu H, Yang J 2014 *Ceram. Int.* **40** 2005
- [142] Genenko Y A, Glaum J, Hoffmann M J, Albe K 2015 *Mater. Sci. Eng., B* **192** 52
- [143] Eitel R, ShROUT T R, Randall C A 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 124110
- [144] Hoffmann M, Hammer M, Endriss A, Lupascu D 2001 *Acta Mater.* **49** 1301
- [145] Damjanovic D, Demartin M 1997 *J. Phys.: Condens. Matter* **9** 4943
- [146] Kittel C 1946 *Phys. Rev* **70** 965
- [147] Cao W, Randall C A 1996 *J. Phys. Chem. Solids* **57** 1499
- [148] Marincel D M, Zhang H, Kumar A, Jesse S, Kalinin S V, Rainforth W, Reaney I M, Randall C A, Trolier-McKinstry S 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 1409
- [149] Wicks S, Anbusathiah V, Nagarajan V 2007 *Nanotechnology* **18** 465502
- [150] Schultheiß J, Checchia S, Uršič H, Frömling T, Daniels J, Malič B, Rojac T, Koruza J 2020 *J. Eur. Ceram. Soc.* **40** 3965
- [151] Bell A, Moulson A, Cross L 1984 *Ferroelectrics* **54** 147
- [152] Zhukov S, Kungl H, Genenko Y A, von Seggern H 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 014103
- [153] Huey B D, Nath Premnath R, Lee S, Polomoff N A 2012 *J. Am. Ceram. Soc.* **95** 1147
- [154] Damjanovic D, Demartin M, Shulman H, Testorf M, Setter N 1996 *Sens. Actuators. A: Phys.* **53** 353
- [155] Härdtl K, Rau H 1969 *Solid State Commun.* **7** 41
- [156] Babushkin O, Lindbäck T, Luc J C, Leblais J Y 1996 *J. Eur. Ceram. Soc.* **16** 1293
- [157] Lal R, Gokhale N, Krishnan R, Ramakrishnan P 1989 *J. Mater. Sci.* **24** 2911
- [158] Zhang M H, Liu Y X, Wang K, Koruza J, Schultheiß J 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 064407
- [159] Hreščak J, Dražič G, Deluca M, Arčon I, Kodre A, Dapiaggi M, Rojac T, Malič B, Bencan A 2017 *J. Eur. Ceram. Soc.* **37** 2073
- [160] Yang Z, Du H, Qu S, Hou Y, Ma H, Wang J, Wang J, Wei X, Xu Z 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 13778
- [161] Koruza J, Rožič B, Cordoyiannis G, Malič B, Kutnjak Z 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 202905
- [162] Kosec M, Bobnar V, Hrovat M, Bernard J, Malic B, Holc J 2004 *J. Mater. Res.* **19** 1849
- [163] Wang R, Xie R, Sekiya T, Shimojo Y 2004 *Mater. Res. Bull.* **39** 1709
- [164] Acker J, Kungl H, Hoffmann M J 2010 *J. Am. Ceram. Soc.* **93** 1270
- [165] Eriksson M, Yan H, Viola G, Ning H, Gruner D, Nygren M, Reece M J, Shen Z 2011 *J. Am. Ceram. Soc.* **94** 3391
- [166] Kakimoto K i, Kaneko R, Kagomiya I 2012 *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** 09LD06
- [167] Haertling G 1967 *J. Am. Ceram. Soc.* **50** 329
- [168] Fang J, Wang X, Tian Z, Zhong C, Li L, Zuo R 2010 *J. Am. Ceram. Soc.* **93** 3552
- [169] Qin Y, Zhang J, Yao W, Wang C, Zhang S 2015 *J. Am. Ceram. Soc.* **98** 1027
- [170] Esin A, Alikin D, Turygin A, Abramov A, Hreščak J, Walker J, Rojac T, Bencan A, Malic B, Kholkin A 2017 *J. Appl. Phys.* **121** 074101
- [171] Wang K, Malič B, Wu J 2018 *MRS Bull.* **43** 607
- [172] Cen Z, Yu Y, Zhao P, Chen L, Zhu C, Li L, Wang X 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 1379
- [173] Li E, Kakemoto H, Hoshina T, Tsurumi T 2008 *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** 7702
- [174] Hagh N M, Kerman K, Jadidian B, Safari A 2009 *J. Eur. Ceram. Soc.* **29** 2325
- [175] Han H S, Koruza J, Patterson E A, Schultheiß J, Erdem E, Jo W, Lee J S, Rödel J 2017 *J. Eur. Ceram. Soc.* **37** 2083
- [176] Zhen Y, Li J F 2007 *J. Am. Ceram. Soc.* **90** 3496
- [177] Fisher J G, Kang S J L 2009 *J. Eur. Ceram. Soc.* **29** 2581
- [178] Thong H C, Xu Z, Zhao C, Lou L Y, Chen S, Zuo S Q, Li J F, Wang K 2019 *J. Am. Ceram. Soc.* **102** 836
- [179] Thong H C, Zhao C, Zhu Z X, Chen X, Li J F, Wang K 2019 *Acta Mater.* **166** 551
- [180] Pop-Ghe P, Stock N, Quandt E 2019 *Sci. Rep.* **9** 1
- [181] Cho C R, Grishin A 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 4439
- [182] Paterson A R, Nagata H, Tan X, Daniels J E, Hinterstein M, Ranjan R, Groszewicz P B, Jo W, Jones J L 2018 *MRS Bull.* **43** 600
- [183] Takenaka T, Nagata H, Hiruma Y 2008 *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** 3787
- [184] Nagata H, Takenaka T 2001 *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** 1299
- [185] Yi J Y, Lee J K, Hong K S 2002 *J. Am. Ceram. Soc.* **85** 3004
- [186] Naderer M, Kainz T, Schütz D, Reichmann K 2014 *J. Eur. Ceram. Soc.* **34** 663
- [187] Qiao X S, Chen X M, Lian H L, Zhou J P, Liu P 2016 *J. Eur. Ceram. Soc.* **36** 3995
- [188] Seo I T, Steiner S, Frömling T 2017 *J. Eur. Ceram. Soc.* **37** 1429
- [189] Zhang Y R, Li J F, Zhang B P 2008 *J. Am. Ceram. Soc.* **91** 2716
- [190] Cernea M, Galassi C, Vasile B S, Capiiani C, Berbecaru C, Pintilie I, Pintilie L 2012 *J. Eur. Ceram. Soc.* **32** 2389
- [191] Taghaddos E, Charalambous H, Tsakalakos T, Safari A 2019 *J. Eur. Ceram. Soc.* **39** 2882
- [192] Bai W, Chen D, Zheng P, Xi J, Zhou Y, Shen B, Zhai J, Ji Z 2017 *J. Eur. Ceram. Soc.* **37** 2591
- [193] Si Y, Li Y, Li L, Li H, Zhao Z, Dai Y 2020 *J. Am. Ceram. Soc.* **103** 1765
- [194] Veera Gajendra Babu M, Bagyalakshmi B, Pathinettam Padiyan D, Ren Y, Sundarakannan B 2017 *Scripta Mater.* **141** 67
- [195] Koruza J, Groszewicz P, Breitzke H, Buntkowsky G, Rojac T, Malič B 2017 *Acta Mater.* **126** 77
- [196] Liu X, Xue S, Wang F, Zhai J, Shen B 2019 *Acta Mater.* **164** 12
- [197] Li H L, Liu Q, Zhou J J, Wang K, Li J F, Liu H, Fang J Z 2016 *J. Eur. Ceram. Soc.* **36** 2849
- [198] Khatua D K, Mehrotra T, Mishra A, Majumdar B, Senyshyn A, Ranjan R 2017 *Acta Mater.* **134** 177
- [199] Muthuramalingam M, Ruth D J, Babu M V G, Ponpandian N, Mangalaraj D, Sundarakannan B 2016 *Scripta Mater.* **112** 58

SPECIAL TOPIC—Centennial ferroelectricity: New materials and applications

Grain size effect on piezoelectric performance in perovskite-based piezoceramics*

Liu Yi-Xuan¹⁾ Li Zhao¹⁾ Thong Hao-Cheng¹⁾ Lu Jing-Tong¹⁾

Li Jing-Feng¹⁾ Gong Wen^{2)†} Wang Ke^{1)‡}

1) (*State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

2) (*Advanced Ceramic Materials & Devices Research Center, Yangtze Delta Region Institute of Tsinghua University, Jiaxing 314006, China*)

(Received 7 July 2020; revised manuscript received 29 July 2020)

Abstract

Piezoelectric ceramics is a versatile functional material that can realize interconversion between electrical energy and mechanical energy. As the electrical properties of piezoelectric ceramics are extremely sensitive to the grain size variation, the investigation of grain size effect has attracted much attention. In this paper, the recent research progress of the grain size effect on perovskite piezoelectric ceramics, including barium titanate (BT), lead zirconate titanate (PZT), potassium sodium niobate (KNN), and sodium bismuth titanate (BNT), is comprehensively reviewed. We especially focus on topics including feasible ways of fabricating piezoelectric ceramics with the desired grain sizes, the influence of the grain size effect on piezoelectric properties, and the corresponding physical mechanisms. This review would be beneficial to understanding the influence of the grain size effect on piezoelectric properties. The review concludes with the prediction of the further investigation on the grain size effect.

Keywords: piezoelectric ceramics, piezoelectric properties, grain size controlling, grain size effect

PACS: 77.84.-s, 77.84.Cg, 77.80.Dj

DOI: 10.7498/aps.69.20201079

* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51822206), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51972005), and the Science Challenge Project, China (Grant No. TZ2018003).

† Corresponding author. E-mail: gongwen@tsinghua-zj.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: wang-ke@tsinghua.edu.cn

高储能密度铁电聚合物纳米复合材料研究进展

沈忠慧 江彦达 李宝文 张鑫

Research progress of ferroelectric polymer nanocomposites with high energy storage density

Shen Zhong-Hui Jiang Yan-Da Li Bao-Wen Zhang Xin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 217706 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20201209

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201209>

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

面向高温介电储能应用的聚合物基电介质材料研究进展

Research progress of polymer based dielectrics for high-temperature capacitor energy storage

物理学报. 2020, 69(21): 217701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201006>

钛酸钡基/聚偏氟乙烯复合介电材料的界面改性及储能性能

Interface modification and energy storage properties of barium titanate-based/ polyvinylidene fluoride composite

物理学报. 2020, 69(21): 217702 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201031>

钛酸锶纳米纤维表面羟基化处理对聚偏氟乙烯复合材料介电性能和储能性能的影响

Effects of surface hydroxylated strontium titanate nanofibers on dielectric and energy storage properties of polyvinylidene fluoride composites

物理学报. 2020, 69(21): 218101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200592>

$(1-x)\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3-x\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ 无铅弛豫铁电陶瓷的介电、铁电和高储能行为

Dielectric, ferroelectric and high energy storage behavior of $(1-x)\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3-x\text{Bi}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ lead free relaxor ferroelectric ceramics

物理学报. 2020, 69(12): 127703 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200213>

低维铁电材料研究进展

Research progress of low-dimensional ferroelectric materials

物理学报. 2018, 67(15): 157701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180483>

铁电材料光催化活性的研究进展

Research progress on photocatalytic activity of ferroelectric materials

物理学报. 2017, 66(16): 167702 <https://doi.org/10.7498/aps.66.167702>

百岁铁电: 新材料、新应用专题

高储能密度铁电聚合物纳米复合材料研究进展*

沈忠慧¹⁾ 江彦达¹⁾ 李宝文¹⁾ 张鑫^{1)2)†}

1) (武汉理工大学, 材料复合新技术国家重点实验室, 智能材料与器件研究中心, 武汉 430070)

2) (武汉理工大学材料科学与工程国际化示范学院, 武汉 430070)

(2020年7月28日收到; 2020年9月12日收到修改稿)

介电电容器具有超高功率密度、低损耗以及高工作电压等优点, 是广泛应用于电子电力系统的核心储能器件. 铁电聚合物是发展高储能密度电介质薄膜材料的理想选择, 而基于铁电聚合物的纳米复合材料则兼具了聚合物的高击穿场强、柔性、易加工等特点以及陶瓷的高介电性能, 是近年来电介质储能材料研究的前沿与热点. 本文首先介绍了铁电聚合物材料的制备、铁电性能以及极化特性的调控方法, 随后总结了铁电聚合物纳米复合材料中纳米填料、复合结构以及界面三个关键调控策略对复合材料介电与储能性能的影响, 并探讨了基于相场方法的纳米复合材料中介电与储能特性的微观机制研究, 最后对高储能密度铁电聚合物纳米复合材料现存问题以及未来发展方向进行了总结与展望.

关键词: 铁电聚合物, 纳米复合材料, 储能密度, 介电材料**PACS:** 77.84.-s, 77.84.Lf, 77.55.F-**DOI:** 10.7498/aps.69.20201209

1 引言

化石能源快速消耗引发的能源危机及环境污染为人类社会带来巨大压力, 亟需发展先进的能源储存技术来促进风能、太阳能等清洁能源的充分、高效利用. 在各种储能器件中, 基于电介质材料的介电电容器具有超高功率密度、低损耗、全固态结构以及高工作电压等优点, 是一类重要的基础电子元件, 同时也是广泛应用于电力系统、脉冲功率系统、混合动力汽车以及尖端武器系统等方面的重要储能器件^[1-4]. 然而, 同超级电容器、锂电池等电化学储能器件相比, 介电电容器虽然具有更高的功率密度, 但其能量密度较低, 这也导致介电电容器在集成系统中占据过于庞大的体积^[5]. 因此, 需要开发具有更加优异介电性能(高介电常数、高击穿场强)与更高储能密度的电介质材料来满足电力

系统、电子信息、先进国防武器等高新技术领域的快速发展对高功率大容量电容器提出的迫切需求. 电介质材料的能量密度(U_e)可以通过对材料的电位移(D)-电场强度(E)曲线进行积分计算:

$$U_e = \int_{D_{\max}}^0 E dD. \quad (1)$$

图1中 D - E 曲线的橙色阴影部分即为其可释放的能量密度($U_{\text{discharge}}$), 绿色阴影部分为损耗(无法释放)的能量密度(U_{loss}). 电位移和电极化强度(P)之间存在 $D = P + \epsilon_0 E$ 的关系(其中 ϵ_0 为真空介电常数), 所以电极化强度越高电位移也越高. 对于介电常数不随电场强度变化的线性电介质而言, 其能量密度可以表示为 $U_e = 1/2 \epsilon_r \epsilon_0 E_b^2$ (其中 ϵ_r 为材料的相对介电常数, E_b 为其击穿场强), 由此可见, 提升电介质材料储能密度的关键是同时提升其介电常数与击穿场强.

* 国家自然科学基金(批准号: 51802237, 52072280, 41180991)、中国科学技术协会青年人才托举工程(批准号: 2018QNRC001)和中央高校基本科研业务费(批准号: 193201002, 183101005, 182401004)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhang-xin@whut.edu.cn

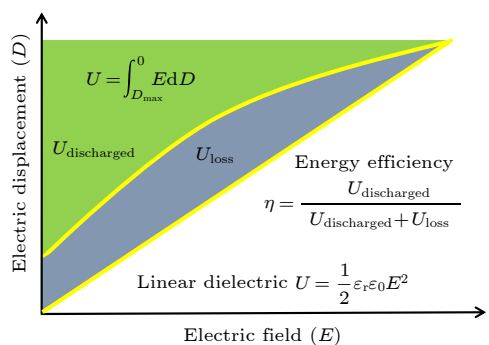


图 1 D - E 曲线示意图

Fig. 1. Schematic illustration of electric displacement (D)-electric field (E) loop.

相较于陶瓷电介质材料, 聚合物电介质的本征击穿场强更高 (> 500 MV/m), 具有易于加工、柔性好、重量轻、与有机基材和印刷电路板相容性好等优点. 但是聚合物较低的介电常数限制了其储能密度的提升, 使得电容器的体积无法进一步缩小. 如目前商业应用最为广泛的纯有机薄膜电容器材料双向拉伸聚丙烯 (BOPP), 具有高达 700 MV/m 的击穿场强, 但由于较低的介电常数 (2.2), 其储能密度仅有 2 J/cm^3 [6,7]. 铁电聚合物具有聚合物材料中最为优异的介电性能, 是发展大容量薄膜电容器的理想介质. 在维持铁电聚合物优良的机械性能与高击穿场强的基础上, 通过引入高介电纳米填料进一步提升其介电常数, 可获得兼备高介电常数与高击穿场强的铁电聚合物纳米复合材料, 有望获得更高的储能密度.

本文介绍了高储能密度铁电聚合物纳米复合材料的研究进展, 主要内容包括: 铁电聚合物材料的制备、铁电特性以及储能性能; 铁电聚合物纳米复合材料中纳米填料、复合结构以及界面三个关键调控策略对复合材料介电与储能性能的影响; 基于相场方法的纳米复合材料介电与储能的微观机制研究; 对高储能密度铁电聚合物纳米复合材料现存问题以及未来发展方向的总结与展望.

2 铁电聚合物材料

铁电聚合物具有优异的介电常数与介电强度, 是发展高储能密度薄膜电介质材料的理想选择. 铁电聚合物中偶极子同向有序排列形成具有自发极化的铁电畴结构, 目前已被报道具有铁电性的聚合物包括聚偏氟乙烯 (PVDF)、二氟乙烯-三氟乙

共聚物 (P(VDF-TrFE))、奇数尼龙 (odd-numbered nylon) 以及聚脲 (polyurea) 等, 其中 PVDF 及其共聚物 P(VDF-TrFE) 是目前应用最为广泛的铁电聚合物材料. 近年来, 研究人员又在 PVDF 基二元及三元系列聚合物材料中发现了弛豫铁电性以及类反铁电性, 进一步拓展了铁电聚合物的应用范围. PVDF 最早于 1969 年被发现具有优异的压电效应 [8], 20 世纪 70 年代其铁电性被进一步证明. PVDF 分子结构式为 $(\text{CF}_2-\text{CH}_2)_n$, 其中 F 原子具有非常高的电负性以及非常小的原子半径, 使得分子链中 C—F 键同时具有大偶极矩以及高堆积密度, 最终赋予 PVDF 高极化强度与高介电常数 [9]. PVDF 是一类半结晶聚合物, 不同的分子链构象会引发多种晶相结构, 一般可分为 α 相、 β 相、 γ 相以及 δ 相. 如图 2(a) 和图 2(b) 所示, 四种晶相结构中, β 相结构的分子链呈全反式构象 TTTT, 偶极矩取向一致且垂直于聚合物主链, 这些晶体中一致取向的偶极矩可以形成铁电畴, 从而使具有 β 相的 PVDF 表现出最高的极化强度以及最强的铁电性 [10,11]. α 相中分子链为 TG+TG 构象, 相邻链呈反向平行排列导致偶极矩相互抵消,

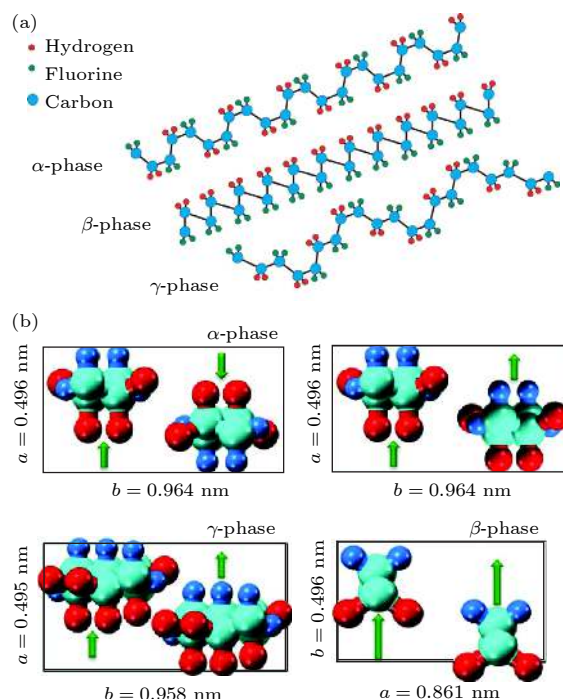


图 2 (a) PVDF 晶体链构象示意图 [10]; (b) 沿 c 轴观察的 PVDF 晶体四个不同相的单元 [11]

Fig. 2. (a) Schematic chain conformations [10]; (b) unit cells of PVDF crystals with four different phases viewed along c -axis [11].

因此具有 α 晶相的 PVDF 一般表现为非极性. δ 相可以理解为 α 晶相的极性相, 其分子链构象与 α 晶相一致, 但相邻链同向排列. γ 相中分子链为螺旋排列的 TTTG+TTTG 构象, 也具有一定极性但比 β 相极性小. 通过向 PVDF 分子链中引入三氟乙烯 (trifluoroethylene, TrFE), 可以增加聚合物中 β 相的结晶度与稳定性, 从而获得铁电性更强的二氟乙烯-三氟乙烯 P(VDF-TrFE) 共聚物. 值得注意的是, 具有强铁电性的聚合物 D - E 曲线表现出典型的电滞现象 (如图 3 所示), 虽然其具有非常高的电位移极化, 但同时也伴随着高剩余极化, 偶极子取向过程中的电滞损耗以及过高的剩余极化在储能过程中会带来高能量损失以及低储能效率, 而具有更低剩余极化的弛豫铁电及反铁电则更有利于获得较高的储能密度.

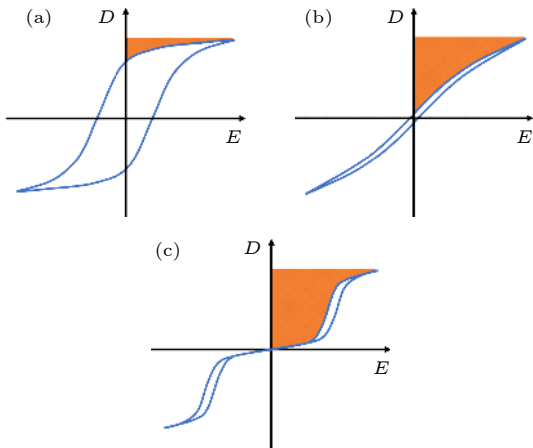


图 3 D - E 曲线示意图 (阴影区域代表释放的能量密度) (a) 铁电; (b) 弛豫铁电; (c) 反铁电

Fig. 3. Schematic D - E hysteresis loops for (a) normal ferroelectric; (b) relaxor ferroelectric; (c) antiferroelectric behaviors. The shaded areas represent the released energy density.

为了抑制铁电聚合物的剩余极化与电滞损耗, 获得更加优异的储能性能, 常用的方法是对聚合物进行分子尺度的结构改性. 高能电子辐照是改性铁电聚合物分子结构与性能的有效途径^[12-15], 例如 P(VDF-TrFE) 经过高能电子辐照改性后, 其铁电特性可以转变为弛豫铁电特性, 这是因为电子辐照后产生的缺陷可以将连续的铁电畴纳米化. 研究表明, 随着电子辐照强度的增加, P(VDF-TrFE) 中的铁电畴可以从 15 nm 减小为 5 nm^[13]. 此外, 向 P(VDF-TrFE) 聚合物分子链中引入具有更大尺寸的二氟氯乙烯 (chlorotrifluoroethylene, CTFE) 及氯氟乙烯 (chlorofluoroethylene, CFE) 也可以充

当缺陷来获得纳米化的铁电畴, 因此在 poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorotrifluoroethylene) (P(VDF-TrFE-CTFE)), poly(vinylidene difluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene) (P(VDF-TrFE-CFE)) 三元共聚物中也可获得弛豫铁电性^[16-18]. 这些弛豫铁电聚合物具有非常低的剩余极化以及显著提升的介电常数, 但较高的介电常数会导致过低电场下电位移的过早饱和, 限制其储能密度的进一步提升. 比如 P(VDF-TrFE-CFE) 的介电常数可以高达 50, 但其储能密度在 400 MV/m 电场下只有 9 J/cm³^[18]. 与弛豫铁电聚合物相比, 采用具有较大尺寸的 CTFE 改性 PVDF 得到的 P(VDF-CTFE) 共聚物, CTFE 可增大分子链间距并降低晶区的有序度, 从而更有利于形成稳定的 α 晶相. 与 PVDF 相比, P(VDF-CTFE) 的铁电性更弱且剩余极化更小, 其较低的介电常数也可以规避电位移极化的过早饱和, 在 575 MV/m 电场强度下储能密度达 17 J/cm³^[18], 通过适当的工艺提升薄膜质量后其储能密度可高于 25 J/cm³^[19]. 与 P(VDF-CTFE) 性能类似的 P(VDF-HFP) 共聚物也可以有效抑制电位移极化的过早饱和, 在 700 MV/m 的电场强度下其储能也可以达到 25 J/cm³^[20]. 除引入缺陷, 在铁电聚合物基础上制备接枝或者嵌段共聚物^[21-24], 也可以有效抑制其剩余极化. 如美国宾州州立大学的王庆课题组^[21]制备了 P(VDF-CTFE)-g-PS 接枝共聚物, 共聚物薄膜中的微相分离会导致 PS 侧链聚集在铁电聚合物晶体外围并形成界面限制层, 具有较低极化率的 PS 层可通过降低补偿极化来调节铁电晶体内部的极化电场与退极化电场, 进而调控偶极子的翻转 (图 4(a)), 最终共聚物具有类反铁电特性的 D - E 曲线 (图 4(b)). 与 P(VDF-CTFE) 相比, P(VDF-CTFE)-g-PS 共聚物虽然储能密度有所降低, 但其介电与铁电损耗可得到明显的抑制.

上述通过改性聚合物本征分子结构的方法一般都较为复杂, 而聚合物共混则是一种更为简单的调控铁电聚合物铁电与极化特性的途径^[25-28]. 在聚合物共混复合材料中, 不仅可综合叠加单相聚合物各自的优点, 多相之间的交互作用及相界面处存在的界面增强效应还可以进一步增强聚合物的结晶性、机械性等性能特点. 本课题组^[29]曾将非极性相的 PVDF 与弛豫铁电体的 P(VDF-TrFE-CFE) 进行共混, 制备出了 P(VDF-TrFE-CFE)/PVDF

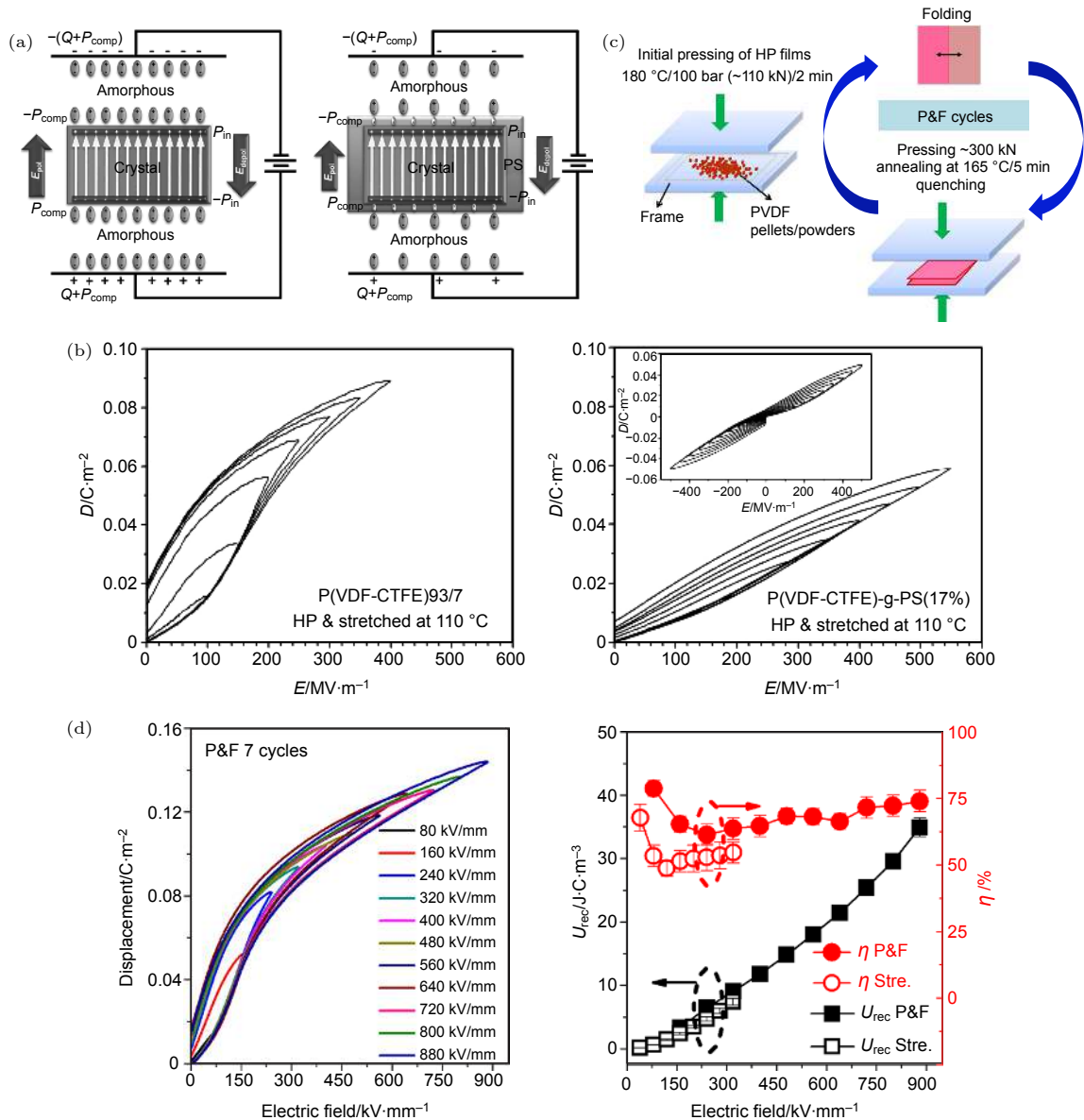


图 4 (a) PVDF 和 P(VDF-CTFE)-g-PS 接枝共聚物的极化机制示意图; (b) P(VDF-CTFE) 和 P(VDF-CTFE)-g-PS 接枝共聚物的 $D-E$ 曲线^[21]; (c) PVDF 的压折工艺图解; (d) 压折和拉伸 PVDF 薄膜储能性能的比较^[30]

Fig. 4. (a) Schematic models of polarization mechanisms for PVDF and P(VDF-CTFE)-g-PS; (b) $D-E$ loops for the hot-pressed and stretched films of P(VDF-CTFE) and P(VDF-CTFE)-g-PS graft copolymers^[21]; (c) schematic demonstration of pressed-and-folding technique for PVDF; (d) a comparison of electric energy storage properties of pressed-and-folded and stretched films^[30].

复合电介质薄膜, 在复合效应以及界面增强的作用下, 在共混薄膜中获得了高于纯聚合物基体的低场介电常数以及高场电位移值, P(VDF-TrFE-CFE) 的过早饱和及极化得到了抑制, 从而在相同的电场强度下共混薄膜具有更高的能量密度, 最终在 P(VDF-TrFE-CFE)/PVDF 组分比例为 60/40 vol% 的共混薄膜中获得高达 19.6 J/cm³ 的能量密度. 近期, 英国伦敦玛丽女王大学的 Bilotti 课题组^[30] 研究发现, 通过一种特殊的压-折简单制备工艺可以获得具有超高 β 相含量以及高分子量的 PVDF 薄膜

(图 4(c)), 其中 PVDF 铁电晶体尺寸经过多次热压后可以减小至 4 nm 并形成不稳定的极性微区. 在电场作用下, 这些极性微区的可逆翻转诱导了聚合物的弛豫铁电行为, 并最终在 880 MV/m 的电场强度下获得了 35 J/cm³ 的储能密度 (图 4(d)), 为目前聚合物电介质材料中报道的最高值.

3 铁电聚合物纳米复合材料

虽然铁电聚合物材料具有极高的耐压强度、柔

性和易加工等诸多特点,但其介电常数(10—50)远比陶瓷介电材料(100—10000)的低,制约了其储能密度的进一步提高.因此基于复合原理,研究者希望将铁电聚合物的高击穿场强和无机陶瓷材料的高介电常数结合,制备铁电聚合物纳米复合材料,进一步提升储能密度.目前,研究者对于铁电聚合物纳米复合材料已经展开了广泛的研究与探索,本部分将分别从纳米填料调控、复合结构调控和界面调控三个角度对其进行归纳总结.

3.1 纳米填料调控

在铁电聚合物纳米复合材料中,对纳米填料的调控是提高其储能密度的一种手段,按维度可分为零维、一维和二维填料.不同的纳米填料,由于存在本征介电特性、颗粒形貌、空间分布与取向等方面的差异,在改善介电性能方面也呈现出不同效果.

由于纳米颗粒制备工艺简单且成本低,纳米颗粒成为纳米复合材料中填料的首选,包括钛酸钡、钛酸锶和锆钛酸铅等纳米颗粒,主要用于提升纳米复合材料的介电常数.例如西安交通大学的汪宏

课题组^[31]将 100 nm 的 BaTiO₃ 颗粒与 PVDF 基体进行复合,介电常数最高可达 77,且当体积分数为 10 vol% 和击穿场强为 336 MV/m 时,得到 6.8 J/cm³ 的储能密度.清华大学王晓慧课题组^[32]将 6.9 nm 超小 BaTiO₃ 纳米颗粒与 P(VDF-HFP) 进行复合,实现 10 vol%—40 vol% 的高体积分数的复合量,且在 330 MV/m 下实现高达 9.7 J/cm³ 的储能密度.虽然高介电常数填料的大量引入可以在一定程度上提升有效介电常数,但有机无机材料介电常数的巨大差异,会导致局域电场聚集严重,致使纳米复合材料的击穿场强降低.最近,宾州州立大学的张启明课题组^[33,34]发现一个普适性的新奇现象:低介电常数的纳米填料(5—20 nm),在超低填料含量下(通常 < 1%),既可以保持高击穿场强,又可大幅提高介电常数.如图 5(a) 中所示,在线性电介质 PEI 基体中添加 5 nm 的氧化铝 Al₂O₃,在 0.32% 的体积分数下,实现介电常数从 3.2 提升到 5,在保证储能效率的同时,实现储能密度的成倍增长.该发现为纳米复合材料的设计提供了全新的思路,是将来值得深入研究的一个方向.

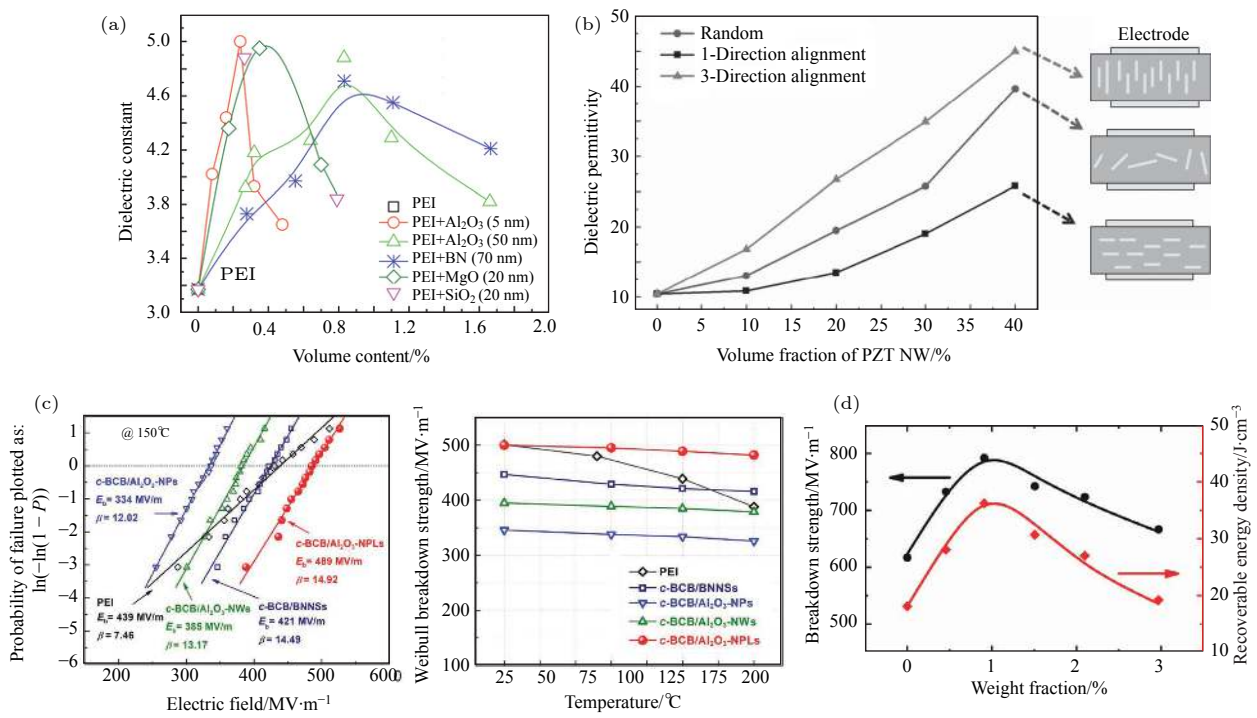


图 5 (a) PEI 中超细纳米颗粒的体积分数与介电常数的关系^[33]; (b) 不同取向的纳米纤维填料对介电常数的影响^[37]; (c) 不同尺寸的 Al₂O₃ 与 c-BCB 复合后的击穿场强与温度稳定性^[40]; (d) PVDF/Ca₂Nb₃O₁₀ 复合材料的击穿场强和储能密度^[41]

Fig. 5. (a) Relationship between volume fraction of ultrafine nanoparticles and dielectric constant in PEI^[33]; (b) influence of nanofiber fillers with different orientations on dielectric constant^[37]; (c) breakdown field strength and temperature stability of Al₂O₃ with different dimensions and c-BCB composites^[40]; (d) breakdown field strength and energy storage density of PVDF/Ca₂Nb₃O₁₀ composites^[41].

相比于零维材料,一维材料具有高的长径比,在调控介电性能方面展现出更多的维度空间^[35,36].例如,佛罗里达大学的 Sodano 课题组^[37]将大长径比的 PZT 纤维进行取向,大幅提升了复合薄膜的介电常数.如图 5(b)所示,在基体介电常数约为 10 的情况下,当垂直取向的纤维体积分数为 40% 时,其有效介电常数可以达到约 45,而随机分布的纤维在同等体积分数下,只能将介电常数提高至大约 25.但是高体积分数和垂直取向的纤维会降低复合材料的耐压性能,导致其储能密度仍然较低.而面内随机分布的纳米纤维能够在适当提高介电常数的同时也维持较高的耐压强度,因此可以通过一维填料的取向来调控介电性能的需求.上海交通大学的黄兴溢课题组^[38]分别研究了掺有四种纳米纤维 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, TiO_2 , BaTiO_3 和 SrTiO_3 的纳米复合材料,结果发现纳米纤维在一定体积分数范围内(1%—2.5%)均能提高击穿场强,揭示了一维填料的取向对于提高击穿场强的一般规律.近期,本课题组利用改进的静电纺丝和热压工艺,实现了纤维的三维空间分布取向调控^[39].该工作中分别制备了六种具有不同复合结构的薄膜,其填料结构分别为随机分布的颗粒填料、正梯度分布和反梯度分布的颗粒填料、面内平行取向分布的纳米纤维、面内随机分布的纳米纤维和面内正交分布的纳米纤维.相比于其他几种复合电介质,具有面内正交分布的纳米纤维复合材料,杨氏模量高达 2.38 GPa,击穿场强为 691.9 MV/m,且具有较好的击穿稳定性和绝缘性.因此面内正交分布的结构,不仅可以改善力学性能、提高耐压强度,而且能够降低漏电流.本工作利用三维空间分布取向调控的手段, $\text{P}(\text{VDF-HFP})/\text{BaTiO}_3$ 复合薄膜的最大储能密度可达 25.5 J/cm³.该制备方法和设计思想也为后续的多维复合结构设计提供了重要的参考^[39].

二维材料作为近年来新兴的研究热点,在纳米复合材料中也得到了广泛的关注与研究.由于特殊的形貌及性能各向异性的特点,二维填料在提高击穿场强、降低损耗等介电性能调控或提高热稳定性方面展现出巨大的潜力.近期,宾州州立大学的王庆课题组^[40]利用溶液法制备了不同形态的 Al_2O_3 填料,将其与交联的二乙烯基硅氧烷-双苯并环丁烯(c-BCB)基体复合用于研究高温储能特性.如图 5(c)中所示,相比于 Al_2O_3 纳米颗粒和纳米纤维,纳米片能够更大程度地提高击穿场强和热稳定性,最终在 150 °C 和外加电场为 450 MV/m 时,储

能密度可达 3.31 J/cm³且充放电效率保持在 90% 以上.同样地,宾州州立大学的王庆课题组^[4]利用六方氮化硼纳米片(BNNS)作为填料,制备了 c-BCB/BNNS 复合电介质.其中高热导和高度绝缘的 BNNS 二维填料大幅提高了其散热能力和耐压特性,在 250 °C 时仍能保持较高的击穿场强(403 MV/m).该研究是高温储能领域取得的突破性进展,进一步推动了铁电聚合物纳米复合材料在高温下的应用.此外,二维钙钛矿材料除具备良好的绝缘性外,仍保持高介电常数,这类二维材料有可能对提升储能密度有很大的帮助.最近,本课题组与中国科学技术大学的李晓光课题组^[41]合作,选取 $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 二维钙钛矿材料作为填料,与 PVDF 铁电聚合物基体(图 5(d))和 PS 线性基体复合,均实现了超高的击穿场强(792 MV/m)和储能密度(36.2 J/cm³),揭示了二维钙钛矿材料在改善储能密度方面的巨大潜力,为该领域的进一步发展提供了全新的体系和思路.

3.2 复合结构调控

在简单两相复合的基础上,对多级结构或多组分复合结构的设计有可能叠加或耦合效应,进一步提升储能密度.随着制备工艺的不断发展与成熟,对复合结构的调控也逐步成为铁电聚合物纳米复合材料中的手段之一.例如,在单相多级空间结构调控方面,本课题组^[42]提出了一种将纳米颗粒在基体中梯度分布的思想(图 6(a)),利用静电纺丝技术在 $\text{P}(\text{VDF-HFP})$ 基体中实现了 BaTiO_3 纳米颗粒的梯度分布.这种梯度结构的存在能够改善力学性能和提升击穿场强,在击穿场强为 676.3 MV/m 时其最高储能密度可达 18.0 J/cm³.在多相复合的实验进展中,为结合纳米片和纳米纤维填料二者的优势,本课题组^[43]利用 BZT 纤维和 BN 纳米片实现了互穿的梯度分布,如图 6(b)所示.其两端的纳米片能够抑制电荷注入并降低漏导,进而提升击穿场强,而在中间分布的纤维能够提供高的极化,最终经过工艺优化后,可实现 23.4 J/cm³ 的最高储能密度和 83% 的充放电效率.此外,深圳先进技术研究院的于淑会课题组^[44]将 BaTiO_3 颗粒与 BN 纳米片作为混合填料,与 PVDF 基体制备了新型多相的复合电介质,如图 6(c)所示.混合填料的引入,保证了在提高电位移的同时,实现较高的耐击穿特性,最终在 580 MV/m 的外加电场下,实现了 17.6 J/cm³ 的储能密度.

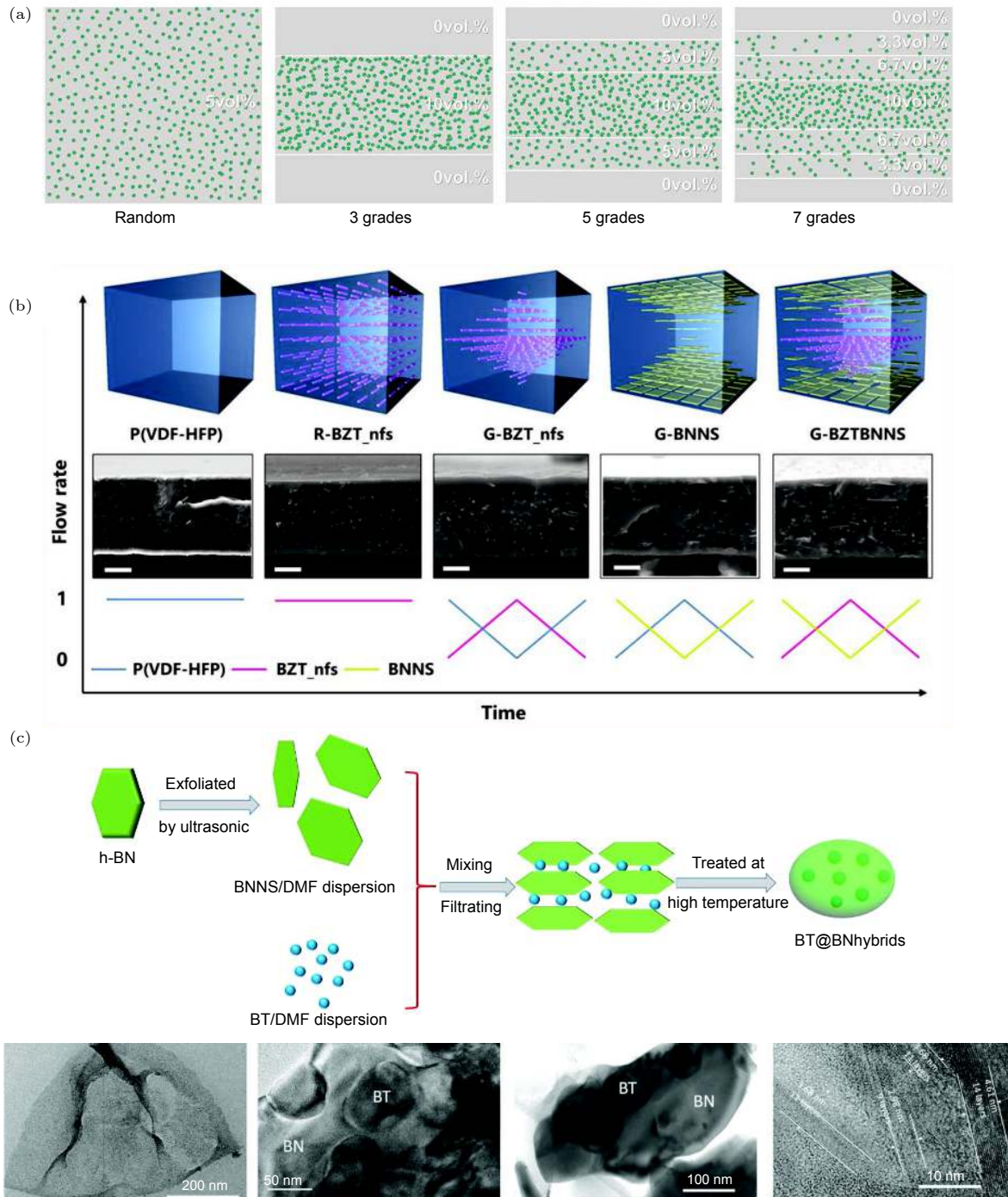


图 6 (a) P(VDF-HFP)/BaTiO₃ 复合材料中不同梯度分布的示意图^[42]; (b) BNNS 和 BZT 填料互穿结构的示意图^[43]; (c) BN 和 BT 共混填料的制备过程和电镜图^[44]

Fig. 6. (a) Schematic diagram of different gradient distributions in P(VDF-HFP)/BaTiO₃ composites^[42]; (b) schematic diagram of interpenetrating structure of BNNS and BZT fillers^[43]; (c) preparation process and electron micrograph of BN and BT blend filler^[44].

除了微纳尺度上的复合结构调控,介观乃至宏观尺度的结构调控对储能性能的提升同样至关重要,其中层状结构的薄膜复合材料已被广泛研究^[45].例如,西安交通大学的汪宏课题组^[46]制备了类似于三明治结构的夹层复合电介质(图 7(a)),

其中外侧两层是含有 20% 体积分数的 BTO 颗粒,中间层为纯 PVDF.这种三明治结构的设计,能够形成层间的界面区域,从而阻挡电树枝的生长,提升击穿场强,实现了 18.8 J/cm³ 的最大储能密度.同样,利用层状结构和多相复合的思想,宾州州立

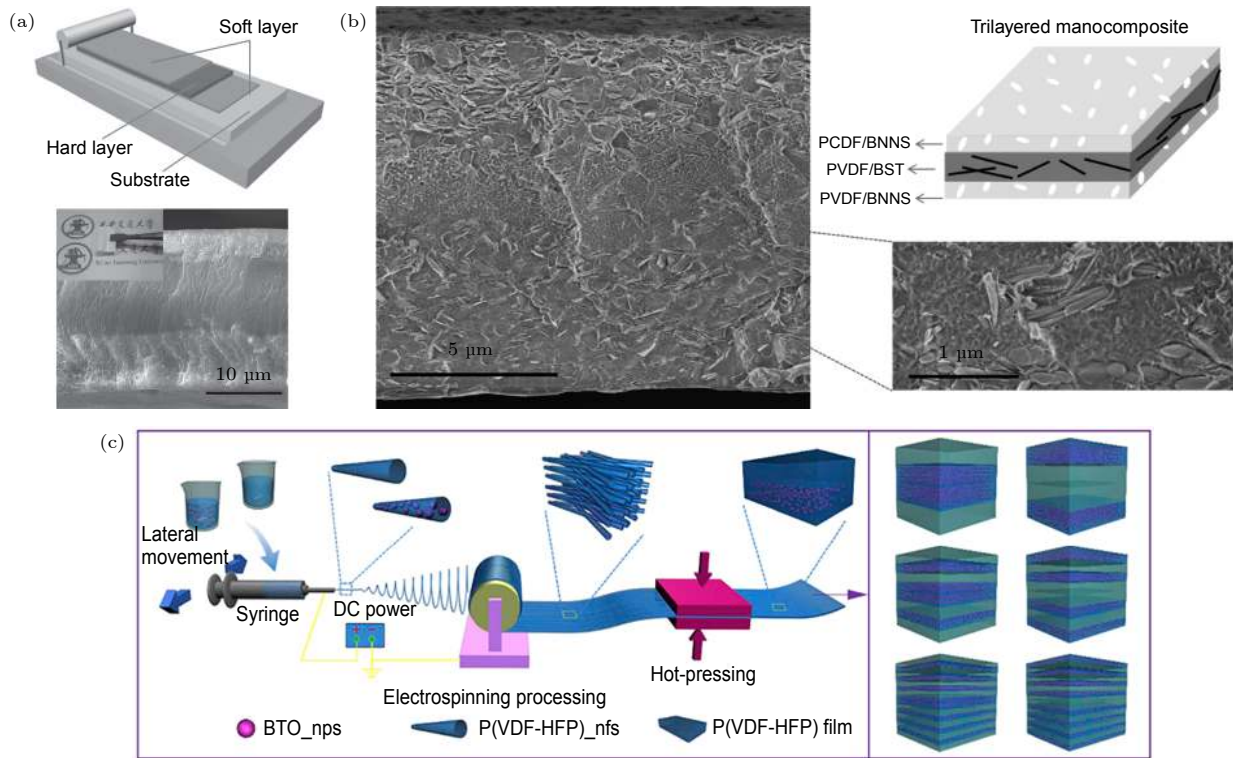


图 7 (a) 三明治结构复合薄膜的示意图和断面电镜图^[46]; (b) 分别掺有 BNNS 和 BST 的叠层结构示意图和电镜图^[47]; (c) 多层复合材料的制备流程图和示意图^[48]

Fig. 7. (a) Schematic diagram and sectional electron microscope of sandwich composite film^[46]; (b) schematic diagram and electron micrograph of laminated structure doped with BNNS and BST respectively^[47]; (c) preparation flow chart and schematic diagram of multilayer composite materials^[48].

大学的王庆课题组^[47]设计了一种以 PVDF 为基体的三明治结构, 如图 7(b) 所示, 其外侧两层为 BN 纳米片填料, 中间层为 BST 纤维填料, 最终在 588 MV/m 的电场下实现了 20.5 J/cm³ 的储能密度. 得益于制备工艺的改进, 除了三层的夹层结构, 研究者可高质量制备出多层结构的复合电介质, 这对于介电性能的改善更加显著. 近期, 本课题组利用静电纺丝和热压工艺结合的方法, 制备了具有不同层数的多层复合材料, 其叠层结构为含有 BTO 纳米颗粒的复合层和 P(VDF-HFP) 纯聚合物层交替分布, 如图 7(c) 所示. 这种结构在保证引入 BTO 颗粒提升介电常数的同时, 通过引入更多的层间界面, 来改善耐压强度和抑制漏电流等介电性能^[48]. 结合相场模拟与实验的结果发现, 层间的界面处存在着大量的陷阱, 可阻碍载流子的输运. 随着复合材料中层数的增加, 界面阻碍作用逐步叠加, 当层数为 16 层时, 该薄膜在较高的储能效率下实现了高达 35.4 J/cm³ 的储能密度, 比商业 BOPP 薄膜电介质的储能密度提升了约 10 倍. 综上所述, 纳米复合材料中复合结构的调控, 对改善介电储能特性举足轻重.

3.3 界面调控

在纳米复合材料中, 由于填料的尺寸一般都是纳米或者微米尺度, 填料与基体之间相互作用的过渡区域即界面区域, 占据着大量的面积, 因此界面往往成为影响复合材料宏观性能的关键因素之一, 将直接影响纳米复合材料的宏观介电行为. 因此, 对于界面的认识是探索纳米复合材料中复合效应的研究基础, 逐渐形成了一些经典的物理模型能够帮助人们认识和理解界面的作用, 其中以 Lewis 的双电层模型^[49]和 Tanaka 的多核模型^[50]最为经典, 对于人们理解空间电荷效应、老化或局域放电和渗流效应具有重要的指导意义. 但是目前的界面理论均只局限于定性的认识, 对于部分物理现象仍无法合理解释, 因此对于界面效应的研究任重道远. 近年来, 随着高精度微纳表征技术的发展, 例如开尔文探针力显微镜^[51]和静电力显微镜^[52]等, 研究者可逐步对界面区域进行原位探测与表征, 为研究界面效应提供直接的参考依据^[53,54].

在实验上, 由于有机材料与无机材料在电学与力学等性能方面存在差异, 导致二者界面的结合情

况有待改善,而这将直接影响宏观介电性能.因此,对于界面的改善与设计也是提高储能密度的重要手段之一.最初,为了能够达到均匀分散纳米颗粒、提高介电常数或降低损耗等目的,研究者一般基于核壳结构的思路,对界面层进行设计和改性^[55].主要包括表面接枝、引发剂或包覆等方法.如图 8(a)所示,上海交通大学的黄兴溢课题组^[56]利用甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)功能化 P(VDF-HFP),进而改善基体与 BTO 颗粒之间的界面,实现了 BTO 纳米颗粒的均匀分布,提升了介电常数并降

低损耗.此外,清华大学的沈洋课题组^[57]利用原位聚合的方法,如图 8(b)所示,合成了三种不同核壳结构的 BTO 颗粒形态:PTFEMA, PHFBMA 和 PDFHMA.得益于改性后 BTO 颗粒在 P(VDF-HFP)基体中的均匀分布和紧密结合的界面,其填料体积分数在 15 wt% 时,仍能达到 609 MV/m 的击穿场强,最高储能密度可达 16.8 J/cm³.

随着研究者对于界面极化认识的不断深入,人为设计界面来改善储能特性成为了一种行之有效的新方法.不同于界面改性多是基于有机溶剂或有

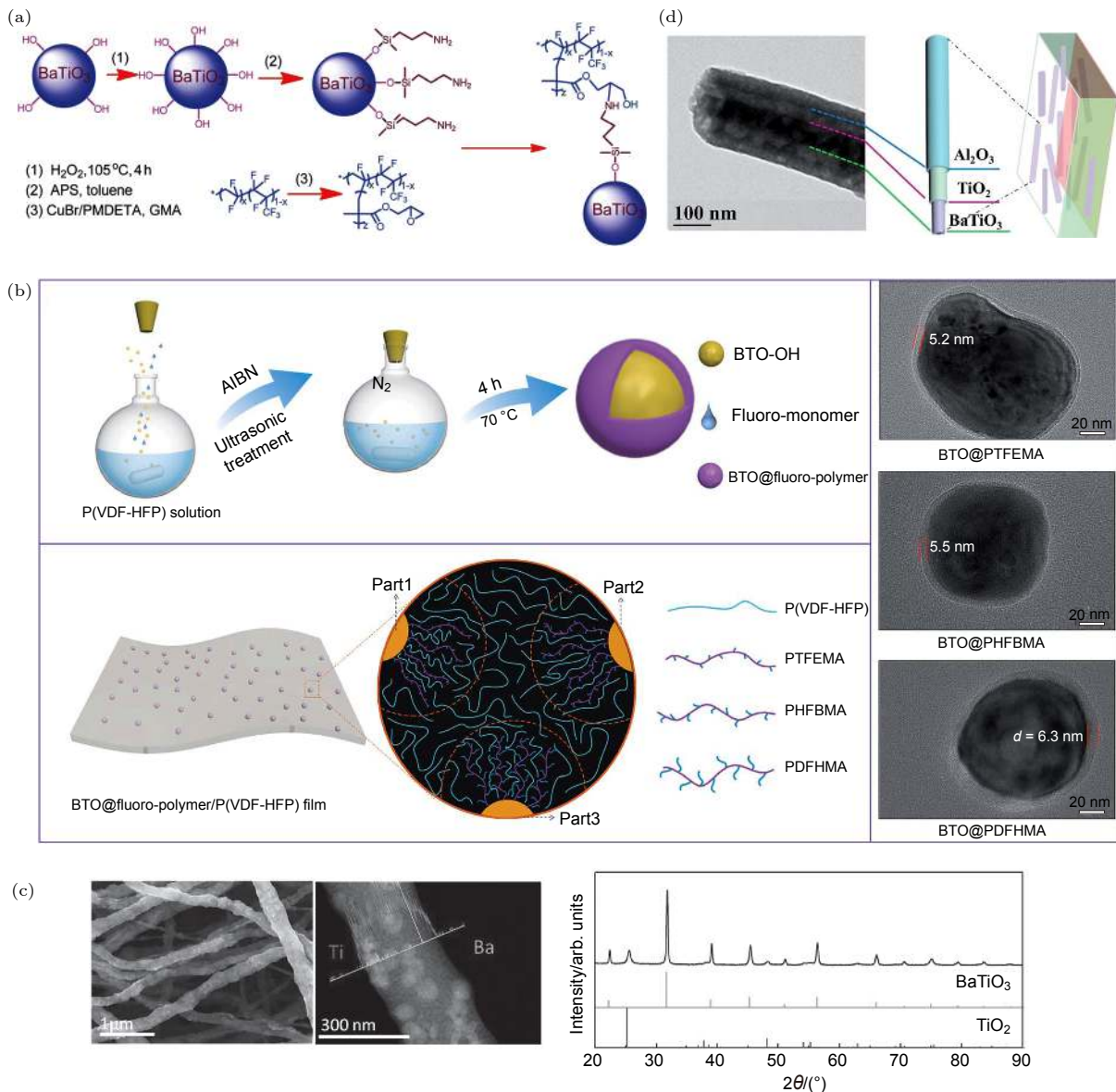


图 8 (a) GMA 功能化 PVDF-HFP 的流程^[56]; (b) PTFEMA, PHFBMA 和 PDFHMA 原位聚合的示意图和电镜图^[57]; (c) BaTiO₃@TiO₂ 多级结构的电镜图^[58]; (d) BaTiO₃@TiO₂@Al₂O₃ 同轴纤维的电镜图和示意图^[59]

Fig. 8. (a) Flow chart of GMA functionalized PVDF-HFP^[56]; (b) schematic diagram and electron micrograph of *in-situ* polymerization of PTFEMA, PHFBMA and PDFHMA^[57]; (c) electron micrograph of BaTiO₃@TiO₂ multilevel structure^[58]; (d) electron micrograph and schematic diagram of BaTiO₃@TiO₂@Al₂O₃ coaxial fiber^[59].

机物等手段来改善有机无机界面, 目前人为设计的界面工程较多集中在无机与无机材料之间的界面构筑. 例如, 本课题组在 TiO_2 纤维中引入 BTO 颗粒, 构筑了大量的无机界面 (图 8(c)). 与 P(VDF-HFP) 基体复合后, 在保证高击穿的同时, 介电常数可提升近一倍, 在 797.7 MV/m 的外加电场下, 实现了 31.2 J/cm^3 的储能密度, 且充放电效率为 78%^[58]. 同济大学的翟继卫课题组^[59] 构筑了多层的同轴纤维 $\text{BaTiO}_3@ \text{TiO}_2@ \text{Al}_2\text{O}_3$ (图 8(d)), 其多层纤维不仅提供了大量的界面, 还能够缓解局域电场聚集降低漏导. 最终, 与 PVDF 复合后, 在 3.6% 体积分数时, 击穿场强能够达到 450 MV/m, 最大储能密度为 14.84 J/cm^3 . 因此, 在纳米复合材料中, 界面往往成为决定宏观性能的关键区域, 也是该领域一直以来研究的重点和难点.

4 纳米复合材料介电性能的相场模拟

如前文中所总结, 经过十几年的努力, 铁电聚合物纳米复合材料在介电存储方面取得了诸多进展. 与此同时, 人们也在借助各类实验表征手段来加深对复合效应的认识与理解, 然而仍然有较多的微观复合效应及机理得不到较好地理解, 制约该领域的发展. 尤其是高能瞬态的介电击穿过程, 目前的实验表征手段难以对其进行原位观测与解析. 在材料基因组计划的推动下, 计算模拟正逐步发展为一种与实验表征互补的研究手段, 协助研究者加深对微观物理机理的认识与理解, 并对实验设计提供指导和帮助. 其中相场法作为一种在介观尺度上模拟微观结构演化及其外场响应的研究方法, 已经广泛应用于铁电/铁磁畴结构的演化与翻转、合金相分离和锂枝晶生长等诸多领域^[60,61]. 近年来, 相场法逐渐被用于研究纳米复合材料体系中的构效关系, 对实验上复合效应的理解和复合材料的设计提供了重要的参考. 本小节将对近年来该领域的相场模拟进展进行简单总结与展望.

由于有机、无机材料之间介电常数的巨大差异, 纳米复合材料中局域电场会发生畸变, 影响局域电极化和击穿过程, 是影响储能特性的重要因素之一. 在局域电场分布和极化等方面的研究中, 密歇根科技大学的 Wang 等^[62,63] 通过构建相场模型来研究填料尺寸、大小和分布取向等诸多因素对局域电场的影响, 进而研究其对有效介电性能的影响.

如图 9(a) 所示, 当颗粒能够相互连通时, 可以缓解退极化效应, 从而实现较高的有效介电常数. 对于介电击穿的研究, 本课题组借鉴裂纹拓展的思想, 构建了动态模拟击穿过程的相场模型, 并结合机器学习, 在能量层面对多物理场下的介电击穿机理展开了研究 (图 9(b)), 并对不同填料的纳米复合材料其击穿场强的差异给出了理论解释^[64,65]. 研究发现, 垂直取向的纳米纤维电场聚集严重, 且击穿路径可沿界面拓展, 从而降低击穿场强, 但平行纳米片由于电场分布缓和且与击穿路径垂直, 从而起到了阻碍作用. 如图 9(c) 中所示, 实验和模拟结果均表明平行纳米片在提升击穿场强方面呈现出巨大优势. 近期, 本课题组^[66] 在该模型的基础上利用高通量计算的方法, 对实验上核壳结构的设计提出了优化方案, 并为界面效应的认识提供了理论参考. 除此之外, 我们还对纳米复合材料中空间电荷的响应展开了研究 (图 9(d)), 研究发现, 当界面处存在空间电荷时, 能够在低频区域贡献非常大的介电常数, 但同样不可避免地带来损耗的升高, 该模型的构建为认识空间电荷提供了理论参考^[67]. 综上所述, 相场法在认识纳米复合材料和指导实验设计方面发挥着越来越重要的作用, 其与实验制备与表征手段的紧密结合, 将有助于攻克该领域的难点. 但相场法受限于模拟尺度的局限性, 难以考虑到电子、原子和分子等特性, 因此将相场法与第一性原理计算和分子动力学等方法结合, 构建多尺度的综合模型, 将更有助于全面理解纳米复合材料中的微观机制, 这也是该领域计算模拟致力于发展的一个重要方向.

5 结论与展望

铁电聚合物具有聚合物材料中最为优异的介电性能, 而向铁电聚合物中添加高介电无机纳米填料, 并采用适当的调控策略可以进一步提升其介电常数与击穿场强, 有利于获得更高的储能密度. 经过研究人员多年对纳米填料、复合材料空间结构以及界面等关键调控因素的研究与优化, 目前铁电聚合物纳米复合材料的储能密度相较于商用薄膜电介质材料已经获得了超出一个数量级的提升, 在高功率大容量薄膜电容器储能应用方面表现出极大的潜力.

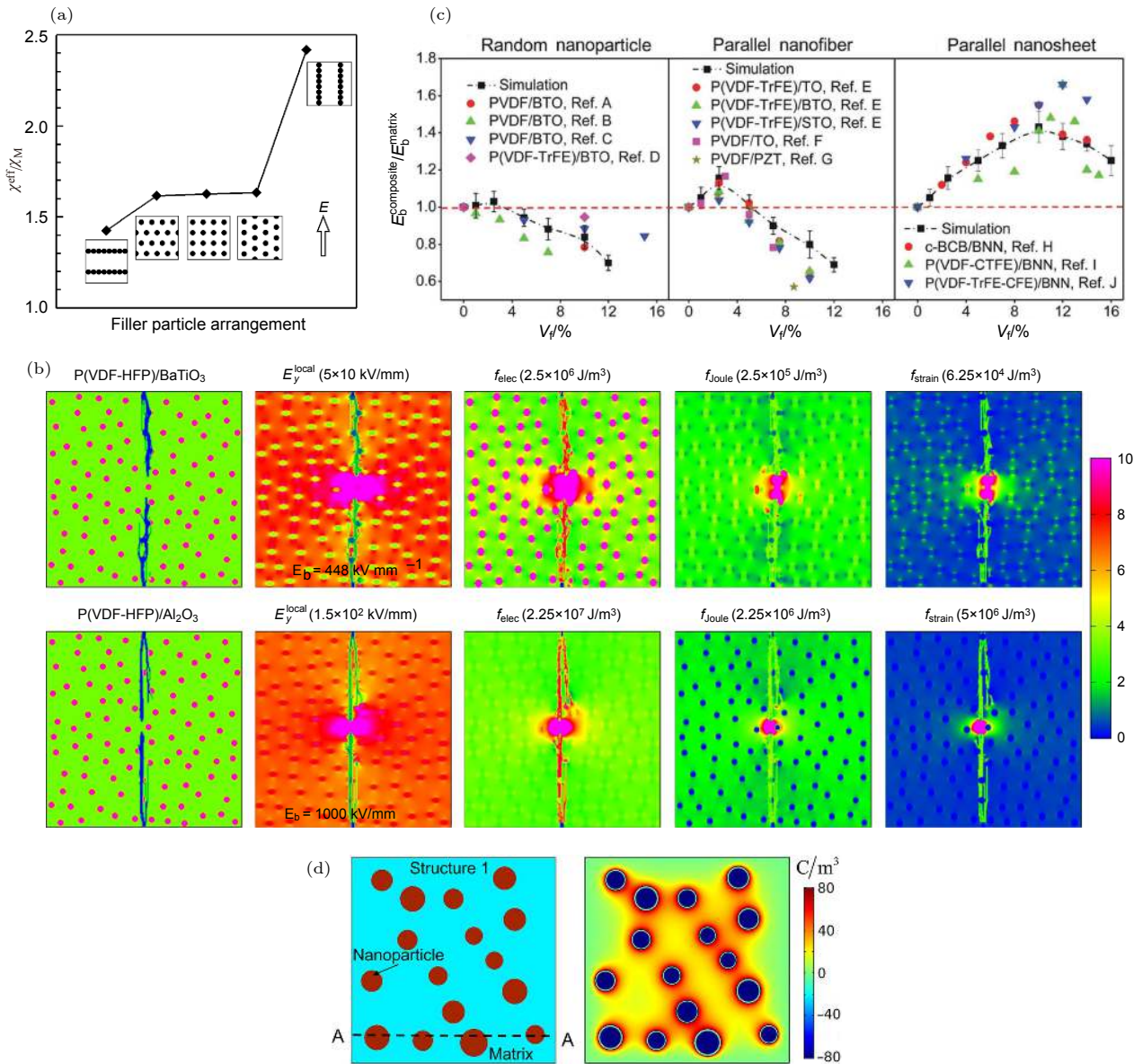


图 9 (a) 颗粒填料取向分布与介电常数的关系^[62]; (b) 多物理场协同击穿的路径演化及能量分布^[65]; (c) 不同填料种类的体积分数与击穿场强的关系^[64]; (d) 空间电荷分布的示意图^[67]

Fig. 9. (a) Relationship between orientation distribution of particulate filler and dielectric constant^[62]; (b) path evolution and energy distribution of multi-physical field cooperative breakdown^[65]; (c) the relationship between the volume fraction of different fillers and the breakdown field strength^[64]; (d) schematic diagram of space charge distribution^[67].

尽管如此,铁电聚合物纳米复合材料在薄膜电容器中的实际应用仍然存在一些问题与挑战:1)铁电聚合物本征过高的介电损耗以及高电场下的高剩余极化会带来过高的能量损耗,损耗的能量主要以热的形式累积,难以满足电容器长期稳定运行;2)与陶瓷电介质材料相比,铁电聚合物及纳米复合材料的高储能密度依然很大程度依赖于高击穿场强,这需要制备薄膜电容器时尽可能提升使用电压或者减小聚合物薄膜厚度;3)铁电聚合物一般热稳定性较差,无法满足薄膜电容器高温场景下

的应用.此外,铁电聚合物纳米复合材料中还存在一些需要进一步探索的关键理论机制,尤其对界面微区结构与特性以及界面极化机制缺少清晰的认知,这需要发展更为直观、实时、原位的先进界面表征测试方法,来揭示复合材料中界面介电物理模型与机理.

针对上述问题,为了获得综合性能更加优异的高储能密度铁电聚合物纳米复合材料并促进其工程应用,总结了几点亟需解决的研究领域供研究人员参考:1)在提升纳米复合材料介电常数与击穿

场强的同时还需要进一步降低其损耗,一方面可以通过分子结构改性降低铁电聚合物本征损耗,另一方面可以利用高绝缘性纳米填料等策略降低复合材料的漏电流与损耗;2)通过发展新型纳米填料以及优化复合材料界面、空间结构等关键构效因素,实现纳米复合材料介电常数与击穿场强的大幅协同增强,继续提升铁电聚合物纳米复合材料的储能密度;3)提升铁电聚合物纳米复合材料的热导率以及热稳定性,使其具有更优异的高温储能性能;4)利用第一性原理、相场模拟等跨尺度的理论计算方法对铁电聚合物纳米复合材料进行分子尺度到介观尺度的结构设计并对其性能进行预测,更高效地制备高性能铁电聚合物纳米复合材料。

参考文献

- [1] Li Q, Chen L, Gadinski M R, Zhang S H, Zhang G Z, Li H U, Iagodkine E, Haque A, Chen L Q, Jackson T N, Wang Q 2015 *Nature* **523** 576
- [2] Prateek, Thakur V K, Gupta R K 2016 *Chem. Rev.* **116** 4260
- [3] Chen S, Li Y S, Liang J J, Li Q 2020 *Acta Polym. Sin.* **51** 469 (in Chinese) [成桑, 李雨抒, 梁家杰, 李琦 2020 *高分子学报* **51** 469]
- [4] Barshaw E J, White J, Chait M J, Cornette J B, Rabuffi M 2007 *IEEE Trans. Magn.* **43** 223
- [5] Chen Q, Shen Y, Zhang S, Zhang Q M 2015 *Annu. Rev. Mater. Res.* **45** 433
- [6] Laihonen S J, Gafvert U, Schutte T, Gedde U 2007 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **14** 275
- [7] Rabuffi M, Picci G 2002 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **30** 1939
- [8] Kawa H 1969 *Jpn. J. Appl. Phys.* **8** 975
- [9] Lovinger A J 1983 *Science* **220** 1115
- [10] Martins P, Lopes A C, Lanceros-Mendez S 2014 *Prog. Polym. Sci.* **39** 683
- [11] Zhu L, Wang Q 2012 *Macromolecules* **45** 2937
- [12] Cheng Z Y, Zhang Q M, Bateman F B 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 6749
- [13] Bharti V, Zhang Q M 2001 *Phys. Rev. B* **63** 184103
- [14] Li Z, Arbatti M D, Cheng Z Y 2004 *Macromolecules* **37** 79
- [15] Forsythe J S, Hill D 2000 *Prog. Polym. Sci.* **25** 101
- [16] Chu B, Zhou X, Neese B, Zhang Q M, Bauer F 2006 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **13** 1162
- [17] Xu H, Cheng Z Y, Olson D, Mai T, Zhang Q M, Kavarnos G 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 2360
- [18] Chu B, Zhou X, Ren K, Neese B, Lin M, Wang Q, Bauer F, Zhang Q M 2006 *Science* **313** 334
- [19] Zhou X, Chu B, Neese B, Lin M, Zhang Q 2007 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **14** 1133
- [20] Zhou X, Zhao X, Suo Z, Zou C, Runt J, Liu S, Zhang S H, Zhang Q M 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 162901
- [21] Guan F, Yang L, Wang J, Guan B, Han K, Wang Q, Zhu L 2011 *Adv. Funct. Mater.* **21** 3176
- [22] Guan F X, Wang J, Yang L Y, Tseng J K, Han K, Wang Q, Zhu L 2011 *Macromolecules* **44** 2190
- [23] Terzic I, Meereboer N L, Accautla M, Portale G, Loos K 2019 *Nat. Commun.* **10** 601
- [24] Li J, Tan S, Ding S, Li H, Yang L, Zhang Z 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 23468
- [25] Bornand V, Vacher C, Collet A, Papet P 2009 *Mater. Chem. Phys.* **117** 169
- [26] Kim E J, Kim K A, Yoon S M 2016 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** 075105
- [27] Okabe Y, Murakami H, Osaka N, Saito H, Inoue T 2010 *Polymer* **51** 1494
- [28] Aid S, Eddhahak A, Khelladi S, Ortega Z, Chaabani S, Teharkhtchi A 2019 *Polym. Test.* **73** 222
- [29] Zhang X, Shen Y, Shen Z H, Jiang J Y, Chen L Q, Nan C W 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 27236
- [30] Meng N, Ren X, Santagiuliana G, Ventura L, Bilotti E 2019 *Nat. Commun.* **10** 4535
- [31] Yu K, Niu Y, Zhou Y, Bai Y, Wang H 2013 *J. Am. Ceram. Soc.* **96** 2519
- [32] Hao Y, Wang X, Bi K, Zhang J, Li L 2017 *Nano Energy* **31** 49
- [33] Thakur Y, Zhang T, Iacob C, Yang T, Bernholc J, Chen L Q, Runt J, Zhang Q M 2017 *Nanoscale* **9** 10992
- [34] Zhang T, Chen X, Thakur Y, Lu B, Zhang Q Y, Runt J, Zhang Q M 2020 *Sci. Adv.* **6** eaax6622
- [35] Huang X, Sun B, Zhu Y, Li S, Jiang P 2019 *Prog. Mater. Sci.* **100** 187
- [36] Zhang H, Marwat M A, Xie B, Ashtar M, Ye Z G 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 1
- [37] Tang H X, Lin Y R, Sodano H A 2012 *Adv. Energy Mater.* **2** 469
- [38] Wang G, Huang X, Jiang P 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 18017
- [39] Zhang X, Jiang J Y, Shen Z H, Dan Z K, Shen Y 2018 *Adv. Mater.* **30** 1707269
- [40] Li H, Ai D, Ren L L, Yao B, Han Z B, Shen Z H, Wang J J, Chen L Q, Wang Q 2019 *Adv. Mater.* **31** 1900875
- [41] Bao Z W, Hou C M, Shen Z H, Sun H Y, Zhang G Q, Luo Z, Dai Z Z, Wang C M, Chen X W, Li L B, Yin Y W, Shen Y, Li X G 2020 *Adv. Mater.* **32** 1907227
- [42] Jiang Y D, Zhang X, Shen Z H, Li X H, Yan J J, Li B W, Nan C W 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1906112
- [43] Jiang J Y, Shen Z H, Cai X K, Qian Z K, Dan Z K, Lin Y H, Liu B L, Nan C W, C, Chen L Q, Shen Y 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1803411
- [44] Luo S B, Yu J Y, Yu S H, Sun R, Cao L Q, Liao W H, Wong C P 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1803204
- [45] Wang Y F, Chen J, Li Y, Niu Y J, Wang Q, Wang H 2019 *J. Mater. Chem.* **7** 2965
- [46] Wang Y F, Cui J, Yuan Q B, Niu Y J, Bai Y Y, Wang H 2015 *Adv. Mater.* **27** 6658
- [47] Liu F H, Li Q, Cui J, Li Z Y, Yang G, Liu Y, Dong L J, Xiong C X, Wang H, Wang Q 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1606292
- [48] Jiang J Y, Shen Z H, Qian J F, Dan Z K, Guo M F, He Y, Lin Y H, Nan C W, Chen L Q, Shen Y 2019 *Nano Energy* **62** 220
- [49] Lewis T J 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 202
- [50] Tanaka T, Kozako M, Fuse N, Ohki Y 2005 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **12** 669
- [51] Peng S M, Yang X, Yang Y, Wang S J, Zhou Y, Hu J, Li Q, He J L 2019 *Adv. Mater.* **31** e1807722
- [52] Borgani R, Pallon L K H, Hedenqvist M S, Gedde U W, Haviland D B 2016 *Nano Lett.* **16** 5934
- [53] Zhang X, Li B-W, Dong L J, Liu H X, Chen W, Shen Y, Nan C W 2018 *Adv. Mater. Interfaces* **5** 1800096

- [54] Pourrahimi A M, Olsson R T, Hedenqvist M S 2018 *Adv. Mater.* **30** 1703624
- [55] Huang X Y, Jiang P K 2015 *Adv. Mater.* **27** 546
- [56] Xie L, Huang X, Yang K, Li S T, Jiang P K 2014 *J. Mater. Chem.* **2** 5244
- [57] Zhang T, Guo M F, Jiang J Y, Zhang X Y, Lin Y H, Nan C W, Shen Y 2019 *RSC Adv.* **9** 35990
- [58] Zhang X, Shen Y, Xu B, Zhang Q H, Gu L, Jiang J Y, Ma J, Lin Y H, Nan C W 2016 *Adv. Mater.* **28** 2055
- [59] Pan Z B, Zhai J W, Shen B 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 15217
- [60] Chen L Q 2008 *J. Am. Ceram. Soc.* **91** 1835
- [61] Wang J J, Wang B, Chen L Q 2019 *Annu. Rev. Mater. Res.* **49** 127
- [62] Wang Y U, Tan D Q 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 104102
- [63] Wang Y U, Tan D Q, Krahn J 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 034115
- [64] Shen Z H, Wang J J, Lin Y H, Nan C W, Chen L Q, Shen Y 2018 *Adv. Mater.* **30** 1704380
- [65] Shen Z H, Wang J J, Jiang J Y, Huang S X, Lin Y H, Nan C W, Chen L Q, Shen Y 2019 *Nat. Commun.* **10** 1843
- [66] Shen Z H, Shen Y, Cheng X X, Lin H X, Chen L Q, Nan C W 2020 *J. Materiomics* **6** 573
- [67] Shen Z H, Wang J J, Zhang X, Lin Y H, Nan C W, Chen L Q, Shen Y 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 092901

SPECIAL TOPIC—Centennial ferroelectricity: New materials and applications

Research progress of ferroelectric polymer nanocomposites with high energy storage density*

Shen Zhong-Hui¹⁾ Jiang Yan-Da¹⁾ Li Bao-Wen¹⁾ Zhang Xin^{1)2)†}

1) (*Center of Smart Materials and Devices, State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China*)

2) (*International School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China*)

(Received 28 July 2020; revised manuscript received 12 September 2020)

Abstract

Electrostatic capacitors based on dielectrics delivering an ultrahigh power density, low loss and high operating voltage, are widely used in energy storage devices for modern electronic and electrical systems. Dielectric polymers, especially ferroelectric polymers, are preferable for an energy storage medium in film capacitors due to their superiority in ultrahigh breakdown strength, low mass density, flexibility, and easy fabrication process. Ferroelectric polymer nanocomposites combining the advantageous properties of ferroelectric polymer matrix and high dielectric constant of ceramic fillers, show great potential applications in achieving superior energy storage performances and have aroused substantial academic interest. This review focuses on the recent research progress of high-energy-density ferroelectric polymer nanocomposites. First, the synthesis and properties of PVDF-based ferroelectric polymers are introduced. Second, the effects of nanofillers, composite structures and interfaces on the dielectric and energy storage properties of ferroelectric polymer nanocomposites are summarized. Third, the underline mechanism of dielectric and energy storage behaviors in ferroelectric nanocomposites are discussed in the aspect of phase-field simulation. Last, the existing challenges and future directions of ferroelectric polymer nanocomposites with high energy storage density are summarized and prospected.

Keywords: ferroelectric polymer, nanocomposite, energy storage density, dielectric material

PACS: 77.84.-s, 77.84.Lf, 77.55.F-

DOI: 10.7498/aps.69.20201209

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51802237, 52072280, 41180991), the Young Elite Scientists Sponsorship Program by CAST, China (Grant No. 2018QNRC001), and the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant Nos. 193201002, 183101005, 182401004).

† Corresponding author. E-mail: zhang-xin@whut.edu.cn



二维层间滑移铁电研究进展

钟婷婷 吴梦昊

Research progress of two-dimensional interlayer-sliding ferroelectricity

Zhong Ting-Ting Wu Meng-Hao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 217707 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20201432

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201432>

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

基于滑动势能面的二维材料原子尺度摩擦行为的量化计算

Quantitative calculation of atomic-scale frictional behavior of two-dimensional material based on sliding potential energy surface

物理学报. 2017, 66(19): 196802 <https://doi.org/10.7498/aps.66.196802>

二维本征铁电体及其多铁耦合的研究进展

Recent research progress of two-dimensional intrinsic ferroelectrics and their multiferroic coupling

物理学报. 2020, 69(21): 217710 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201433>

二维材料/铁电异质结构的研究进展

Research progress and device applications of multifunctional materials based on two-dimensional film/ferroelectrics heterostructures

物理学报. 2020, 69(1): 017301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191486>

准二维范德瓦耳斯磁性半导体 CrSiTe_3 的THz光谱

Quasi-two-dimensional van der Waals semiconducting magnet CrSiTe_3 studied by using THz spectroscopy

物理学报. 2020, 69(20): 207302 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200682>

低维铁电材料研究进展

Research progress of low-dimensional ferroelectric materials

物理学报. 2018, 67(15): 157701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180483>

自驱动柔性生物医学传感器的研究进展

Research progress of self-powered flexible biomedical sensors

物理学报. 2020, 69(17): 178704 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201012>

百岁铁电: 新材料、新应用专题

二维层间滑移铁电研究进展

钟婷婷^{1)†} 吴梦昊^{2)‡}

1) (浙江理工大学物理学系, 杭州 310018)

2) (华中科技大学物理学院, 武汉 430074)

(2020年8月29日收到; 2020年9月15日收到修改稿)

近年来有一系列二维范德瓦耳斯材料铁电性被实验证实, 层间滑移铁电体是其中重要的一类, 该机制是传统铁电所没有, 而很多二维材料普遍具有的. 本文回顾了相关研究, 介绍了这种铁电的起源: 不少二维材料双层中上下两层并不对等, 造成净层间垂直电荷转移, 而层间滑移使该垂直铁电极化得以翻转. 这种独特的滑移铁电可广泛存在于范德瓦耳斯双层、多层乃至体相结构中, 层间滑移势垒较传统铁电低几个数量级, 有望极大节约铁电翻转所需的能量. 目前这种滑移铁电机制已在 WTe_2 和 $\beta\text{-InSe}$ 双层/多层体系得到实验证实, 不少预期极化更高的滑移铁电体系 (如 BN) 也有望在近期实现.

关键词: 二维范德瓦耳斯铁电体, 层间滑移, 纳米发电机, 铁电莫列超晶格

PACS: 77.84.-s, 81.07.-b, 73.22.-f, 77.55.fp

DOI: 10.7498/aps.69.20201432

1 引言

近年来在二维范德瓦耳斯铁电体^[1]方面的进展可能会使铁电材料在纳米电子学中的应用发生变革: 它们原子级的厚度可以促进高密度的集成, 尤其是垂直铁电体; 干净的范德瓦耳斯界面允许晶体外延生长时晶格失配, 可在包含硅在内的多种衬底上进行外延生长, 也使得铁电随机存取存储器元件可集成到半导体电路上; 而且很多二维材料也同时是高迁移率和窄带隙的半导体, 可实现铁电性质与半导体的结合. 自2013年以来, 对二维铁电体的设计可分为两类: 1) 已有不少预测可通过化学修饰赋予大多非极性的二维材料铁电性^[2-4], 但尚未被实验证实; 2) 在二维材料中预测出的本征铁电性已在几类体系中得到实验证实, 极化位于面内的二维体系有 IV-VI 族材料^[5-8] 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 纳米片^[9,10], 位于面外的有 CuInP_2S_6 ^[11,12], $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ ^[13,14]

和范德瓦耳斯双层/多层材料^[15-17]等.

本文将介绍最后一类二维体系中独有的铁电机制和近年来的相关研究: 不少二维材料双层中上下两层并不对等, 造成电荷重新分布和净层间垂直电荷转移, 铁电翻转时没有发生垂直离子位移而是依靠层间滑移使该垂直铁电极化得以翻转. 这种二维铁电独有的层间滑移铁电性可出现在一系列范德瓦耳斯双层/多层系统中, 对很多二维材料是普适的. 下面将通过介绍以 BN, WTe_2 和 $\beta\text{-InSe}$ 双层/多层体系为例的相关研究, 详细阐明这一机制.

2 二维层间滑移铁电

2.1 二元双层和多层结构的垂直极化: 二维铁电体, 多铁体及纳米发电机

我们在2017年首次预测了这种层间滑移铁电^[15]. 以六角氮化硼 (h-BN) 双层为例, 已有研究表明 AB1 堆叠为体系的基态^[18,19], 结构如图 1(a)

† 通信作者. E-mail: zhongtt@zstu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: wmh1987@hust.edu.cn

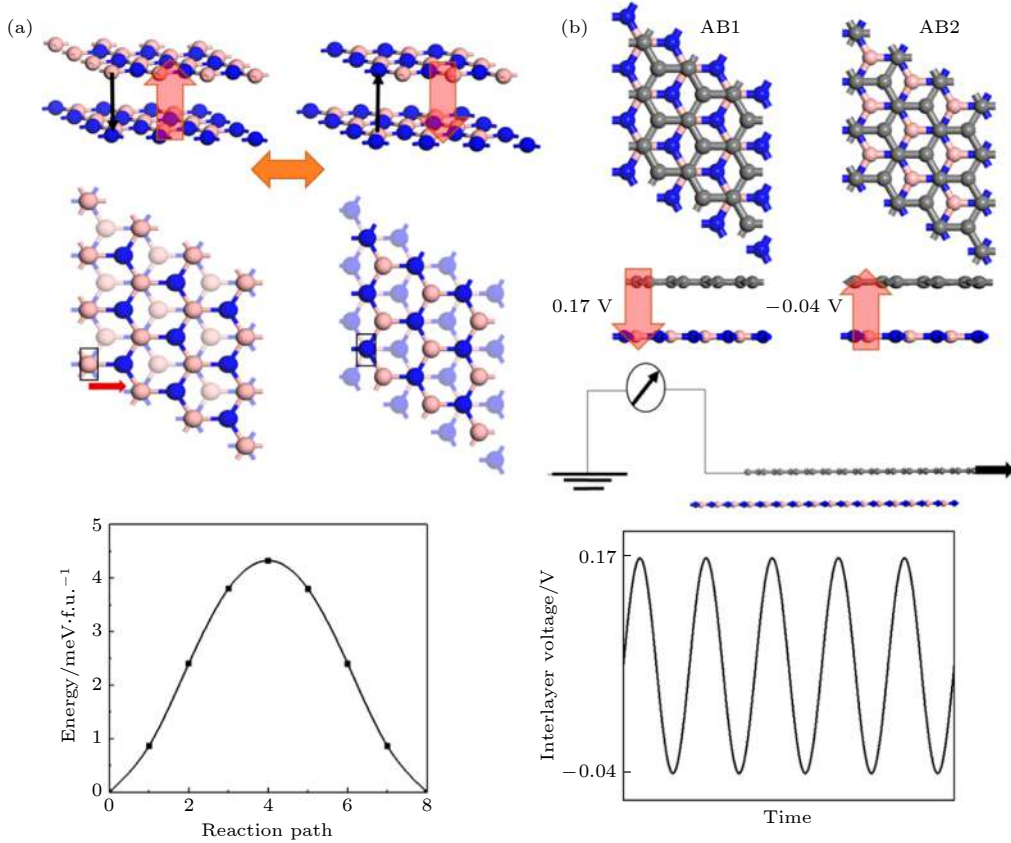


图 1 (a) BN 双层的铁电翻转路径; (b) 石墨烯/BN (C/BN) 异质双层不同堆叠方式会产生不同的层间电势, 可被用作纳米发电; 灰色、粉色和蓝色小球分别代表 C、B 和 N 原子, 黑色和红色箭头分别表示电荷转移和电极化的方向^[15]

Fig. 1. (a) Ferroelectric switching pathway of BN bilayer; (b) different stacking configurations of graphene/BN heterobilayer with distinct interlayer potentials, which can be utilized as nanogenerators. Gray, pink, and blue spheres denote C, B and N atoms, and black and red arrows denote the direction of charge transfer and polarizations, respectively^[15].

所示, 在这个结构中上层中的 N 原子正对着下层的六环中心, 而上层中的 B 原子正对着下层中的 N 原子, 造成了两层之间的不对等. 层间距离也减小为 3.10 Å, 这就导致了电荷重新分布, 使得部分净电荷从上层转移到下层, 如图 1(a) 中黑色箭头所示, 因此体系产生了方向朝上的垂直电极化, 如图中红色箭头所示. 体系的电极化能通过层间滑移一个 B—N 键长的方式实现翻转, 如移动上层使得上层中的 N 原子正对着下层中的 B 原子, 如图 1(a) 所示. 用过渡态搜寻^[20]方法追踪铁电翻转的路径, 并得到翻转的势垒, 约为每个原胞 9 meV, 这表明铁电极化在室温下进行翻转是可行的. 用贝利相位方法, 计算可得二维中的垂直电极化为 2.08 pC/m, 换算成三维的电极化为 0.68 μC/cm², 是 1T 相 MoS₂ 垂直极化 (约 0.22 μC/cm²)^[21] 的 3 倍多.

石墨烯和 h-BN 的晶体结构很相似, 都是平面蜂窝状结构, 晶格常数方面只有 2% 的差异. 如将

上层 BN 换成石墨烯 (图 1(b)), AB1 堆叠方式也是新体系的基态, 也即 BN 层中的 B 原子正对上层石墨烯中的 C 原子, 而 N 原子则正对石墨烯六环的中心. 新的体系将产生一个大小为 1.5 pC/m, 方向朝下的垂直电极化, 此时石墨烯相当于被 n 型掺杂. 利用公式 $U = \frac{qd}{\epsilon S}$ (q 为电荷, d 为层间距离, ϵ 为相对介电常数, S 为面积) 粗略估算, BN 双层和 C/BN 异质双层的层间电压分别为 0.23 V 和 0.17 V. 对于 C/BN 异质双层, AB2 堆叠 (N 原子与上层石墨烯中的 C 原子正对) 比 AB1 堆叠能量稍高些, 此时体系电极化大小为 0.33 pC/m, 方向朝上, 这时石墨烯将变成 p 型掺杂, 层间电势差为 -0.04 V. 因此如果能沿着扶手椅形方向拖动 BN 层上的石墨烯, 层间电压将在 0.17 V (AB1) 和 -0.04 V (AB2) 之间振荡, 产生一个交替变化的电流输出信号, 这个机制可潜在用于纳米发电机^[22–26]. 类似于之前设计的摩擦电纳米发电机, 利用系统电

势和电容的变化来驱动电子的流动和进行能量捕获. 该体系在压电电子学上也有潜在应用^[27-29]: 因为层间距离能通过垂直压力减小, 所以电极化和层间电压能进一步增加; 当层间距被压缩 10% 时, BN 双层和 C/BN 异质双层的电极化大约变为两倍; 而且压力也使得石墨烯和单层 BN 构成的异质双层打开一个 0.31 eV 的带隙, 这对于改进无能隙石墨烯在纳米电子学中的应用很有帮助, 可以用作加压场效应晶体管. 类似器件实验上已经在少数层 MoS₂^[30] 和卤化物钙钛矿^[31] 中实现, 其中当加压到 56 GPa 时, 卤化物钙钛矿的带隙将关闭. 不同的是, 当压缩 C/BN 双层时, 将使体系从半金属的“开”态转换为半导体的“关”态.

范德瓦耳斯双层结构中层间一个小的扭曲角会产生莫列超晶格^[32,33], 在 BN 双层中还会产生铁电畴, 如图 2(a) 所示. AA 堆叠的区域没有垂直极化 (红色圈所示); AB 堆叠的区域中, 上层中的 B 原子在下层中的 N 原子正上面, 记为 AB-up 畴, 为图中黄色圈中区域, 此时极化的方向朝上, 绿色区域中上层中的 N 原子正对着下层中的 B 原子, 记为 AB-down 畴, 此时极化的方向朝下. 对上层和下层施加略有不同的应力还将生成另一种铁电莫列超晶格, 这样的莫列超晶格将包含 AB-up 型、AA 型和 AB-down 型畴周期条纹区域, 以及周期

性变化的层间电压, 如图 2(b) 所示. 类似的莫列超晶格也能在 C/BN 异质双层中出现, 会产生周期性 n 或者 p 型掺杂的石墨烯区域, 也使石墨烯的电子性质可调.

类似的层间滑移铁电可存在于一系列六角晶格二元化合物的 AB 堆叠双层/多层结构中, 比如层状的 AlN, ZnO, SiC 等薄层^[34,35], 天然二维半导体如 MoS₂, InSe 和 GaSe 薄层甚至体态, 如图 3 所示. 其中前者极化远大于后者, 见表 1, 但后者是具有合适带隙和高迁移率的半导体, 使得非易失性存储和优良半导体得以成功结合. 对于有些已被合成的二维铁磁单层, 如 MXenes^[36], VS₂^[37], MoN₂^[38] 和室温铁磁材料 LaCl/LaBr^[39], 它们的双层还可能具有多铁性. 即便它们的双层是反铁磁耦合, 但由于层间电荷转移和电压差的存在, 它们的净磁矩不为 0. 而且这个净磁矩能随着电极化和层间电压的翻转而发生翻转, 这使得以电场调控其磁性成为可能, 可用作“电写+磁读”型非易失性存储器.

表 1 BN, ZnO, AlN 等双层的电极化值^[15]

Table 1. Polarization of bilayer binary compounds such as BN, ZnO, AlN, etc.^[15].

Polarization/ 10 ⁻¹² C·m ⁻¹	Compounds							
	BN	ZnO	AlN	GaN	SiC	MoS ₂	InSe	GaSe
	2.08	8.22	10.29	9.72	6.17	0.97	0.24	0.46

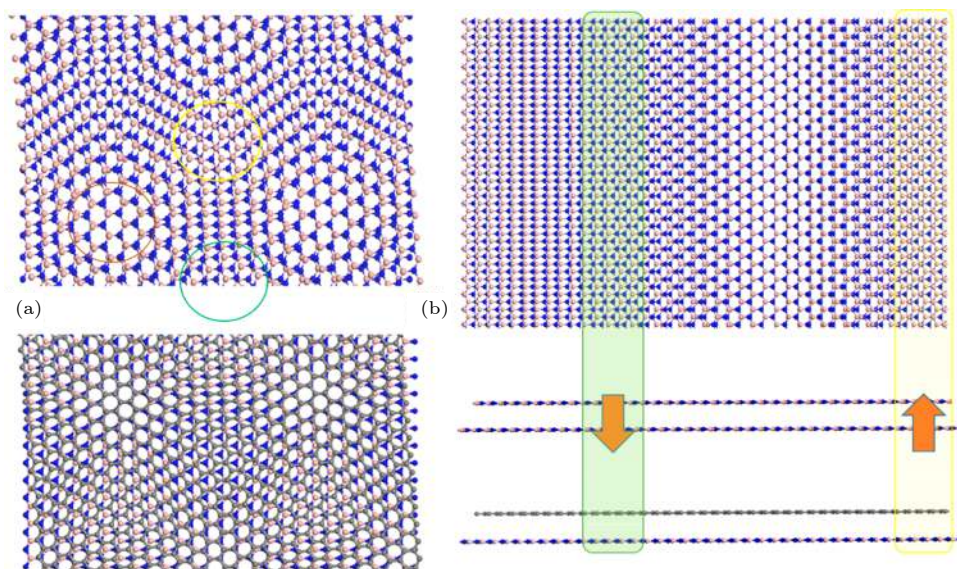


图 2 (a) 层间小的扭转角和 (b) 上层和下层之间轻微的应力差别形成的铁电莫列超晶格 (黄色、绿色和红色圈住的区域分别代表 AB-up, AB-down 和 AA 畴)^[15]

Fig. 2. Ferroelectric Moire superlattice upon (a) a small twist angle or (b) a slight difference in strain between upper and down layer. AB-up, AB-down and AA regions are marked in yellow, green and red circles, respectively^[15].

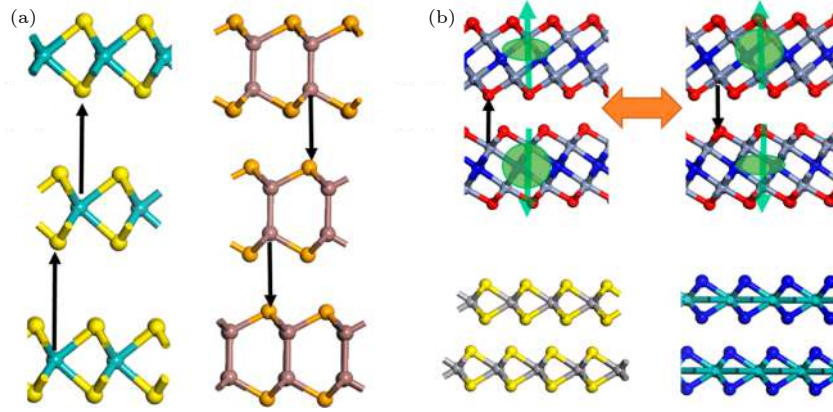


图 3 (a) 体态 MoS₂ 和 InSe 铁电性; (b) MXene Cr₂NO₂, VS₂, MoN₂ 双层净磁矩随铁电同步翻转^[15]

Fig. 3. (a) FE in bulk MoS₂ and InSe; (b) switchable magnetization for MXene Cr₂NO₂, VS₂ and MoN₂ upon ferroelectric switching^[15].

2.2 二维拓扑半金属 WTe₂ 中垂直铁电性的实验观测

有关层间滑移铁电的首篇实验报告是 2018 年 Cobden 课题组^[16]对少层 WTe₂ 进行的实验研究. 三维 WTe₂ 的结构空间群 $Pnm2_1$ 是极性的. 它是一个极化金属, 在厚度下降到三层时仍然是金属性的. 实验观测发现两或者三层 WTe₂ 中存在自发面外电极化, 而且这个垂直电极化是能用门电极进行翻转的, 即使面内是金属性仍能表现出较好的铁电性质. 文中设计的器件中, WTe₂ 被夹在 h-BN 之间, 上下是石墨烯门电极. 这个器件在垂直方向被施加了电场. 当施加的垂直电场 (E_{\perp}) 方向朝上和朝下时, 可观察到三层和两层各自做成的器件的电导在 $E_{\perp} = 0$ 附近温度从 4 K 到室温以上都出现了双稳态, 表现出的是铁电翻转特性. 然而单层中没有出现这样的双稳态, 与单层结构中心对称且表现非极性是一致的.

Cobden 课题组^[16]也用石墨烯作为电场传感器^[40]直接探测和量化电极化大小, 测量出的双层的极化密度比传统铁电体如 BaTiO₃^[41]低 3 个量级, 也远低于表 1 中其他二维双层滑移铁电的极化值. 但这样微弱的电极化居里温度竟然达到 350 K, 350 K 以上将转变为顺电态. 研究者们甚至通过将双层 WTe₂ 直接夹在两个石墨烯层之间构造一个简单的器件, 测量发现石墨烯的电导表现出高度可逆的滞回线, 在室温下保持翻转特性, 这一结果表明 WTe₂ 的铁电翻转特性具有足够的鲁棒性, 在室温下能与其他二维材料相结合, 具有潜在的应用价值^[42,43]. 他们还调查了门电极诱导的电荷掺杂效

应, 结果表明其铁电性和金属性是共存的, 打破了在某些金属晶体中即使出现极化, 极性也不能被翻转的认识, 并发现可以通过改变载流子浓度来调制其性质.

2.3 WTe₂ 双层和多层结构中垂直铁电性分析

单层的 WTe₂ 是无极性的, 但是却能观测到双层 WTe₂ 的自发极化现象, 为之前对范德瓦尔斯双层/多层材料中存在的滑移铁电性的预测^[15]提供了实验支持. 下面将从第一性原理计算的角度来解释 WTe₂ 薄层铁电翻转的机理. WTe₂ 双层的两稳态 (态 I 和态 II) 结构如图 4(a) 所示, 两者是镜像对称的, 要使态 I 翻转到态 II 只需要层间滑移. 在态 I 中, 沿着 $-x$ 方向, Te0 和 Te2 的水平距离为 $x(\text{Te0}) - x(\text{Te2}) = -a = -0.32 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$), Te1 和 Te3 的距离为 $x(\text{Te1}) - x(\text{Te3}) = -b = -0.40 \text{ \AA}$, 通过将态 I 的上层沿着 $-x$ 方向移动 $a + b = 0.72 \text{ \AA}$ 的距离就可以得到极化方向相反的态 II, 此时 $x(\text{Te0}) - x(\text{Te2})$ 和 $x(\text{Te1}) - x(\text{Te3})$ 的水平距离分别变为 $b = 0.40 \text{ \AA}$ 和 $a = 0.32 \text{ \AA}$. 图 4(b) 为采用这种滑移方法得到的翻转势垒, 仅约为每个原胞 0.6 meV.

图 4(a) 还列出了非极性的中间态, 其上下两层是等价的, 如 Te0 和 Te3 的位置是完全等价的, 都带有电荷 $0.075 e$, $x(\text{Te0}) - x(\text{Te2})$ 和 $x(\text{Te1}) - x(\text{Te3})$ 分别为 $(b-a)/2$ 和 $(a-b)/2 \text{ \AA}$. 然而对于态 I, 由于对称性破缺, 上下两层是不等价的: Te0 和 Te3 的电荷分别为 $0.077 e$ 和 $0.073 e$; Te0-W2 和

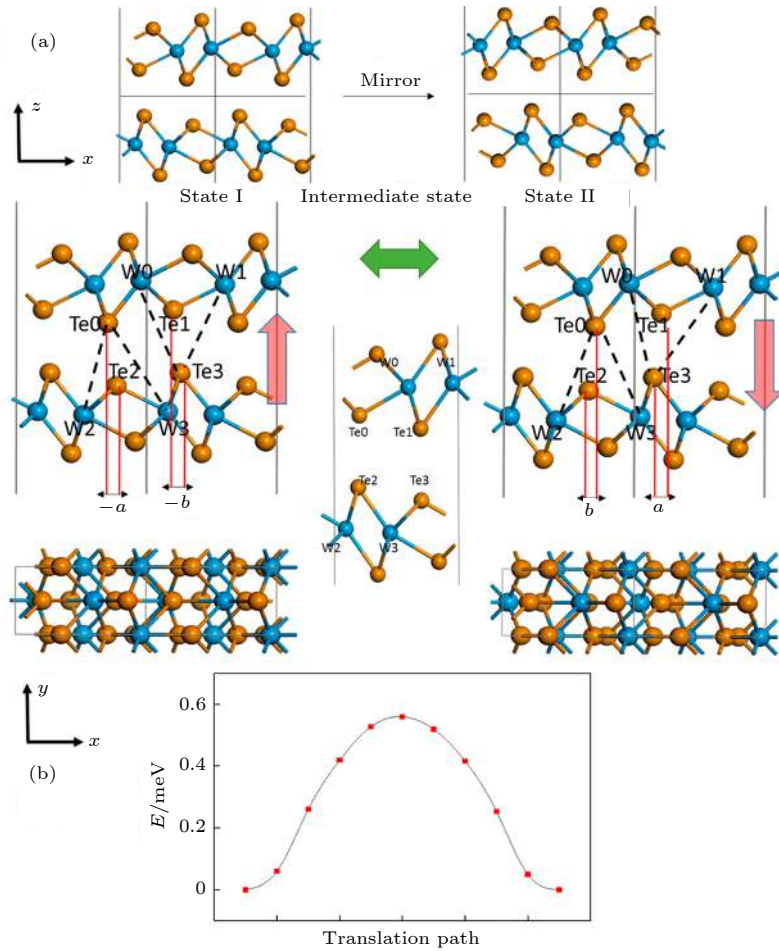


图 4 (a) 最上边的两个结构为双层 WTe_2 的态 I 和相对态 I 的中心水平面进行镜像操作得到极化方向相反的态 II, 下边的图表示滑移的过程; (b) 采用层间滑移的方式使态 I 翻转为态 II 的翻转势垒; 图中天蓝色和橙色的小球分别表示 W 和 Te 原子, 红色箭头代表电极化的方向^[17]

Fig. 4. (a) Geometric structure of state I of WTe_2 bilayer and state II obtained by reflecting state I across the central horizontal plane, which can be also obtained by interlayer translation; (b) ferroelectricity switching pathway of WTe_2 bilayer from state I to state II. Blue and orange spheres denote W and Te atoms respectively, and red arrows denote the polarization direction^[17].

Te0-W3 的层间距离分别为 5.02 \AA 和 5.71 \AA , 然而 Te3-W0 和 Te3-W1 的层间距离分别为 5.23 \AA 以及 5.42 \AA . 对于态 II, Te0-W2/W3 的距离将与 Te3-W0/W1 的距离发生交换, Te0 与 Te3 上的电荷也将发生交换. 因此上下两层的不等价造成了净层间垂直电荷转移, 产生了垂直电极化, 而层间滑移实现了垂直电极化由向上翻转为向下. 计算的 WTe_2 双层的垂直电极化值约为 $3.2 \times 10^{11} \text{ e/cm}^2$, 与在 20 K 下的实验测量值 ($2 \times 10^{11} \text{ e/cm}^2$) 较符合.

如果沿着 $-x$ 方向进行层间平移并画出能量曲线, 会出现一个铁电型的双势阱, 表示基态的能量最低点在 $x = \pm (a + b)/2 = \pm 0.36 \text{ \AA}$ 处, 对应态 I 和态 II; 如果沿着 $-x$ 方向继续进行层间平移, 铁电极化会进一步增大, 在 $x = \pm 0.90 \text{ \AA}$ 时极化

达到最大值, 如图 5(a) 所示. 在 $-y$ 方向, 能量最低点在 $y = 0$ 处, 同时这个点也是极化最大值点, 如图 5(b) 所示. 如果沿着 $-x$ 或者 $-y$ 方向拖动双层 WTe_2 的上层, 类似之前双层 BN , MoS_2 , ZnO ^[15], 层间电压会发生振荡, 产生一个交替变化的电流输出信号, 也可以驱动电子的流动和捕获能量用作纳米发电机. 其层间距离被压缩将导致层间电荷转移增加, 使得垂直电极化进一步增加, 比如层间距压缩 7% 时, 垂直极化将增加 50%, 如图 5(c) 所示.

多层 WTe_2 的铁电翻转机理与双层是相似的, 在此就不再详细介绍. 虽然这些 WTe_2 薄层是金属性的, 但是电子在垂直方向是被限制的, 所以垂直电极化能通过层间滑移被翻转. 这个翻转机制最初还是有争议的, 比如 2019 年《*Science Advances*》上的一篇文章^[44] 认为多层 WTe_2 是靠层内的等价

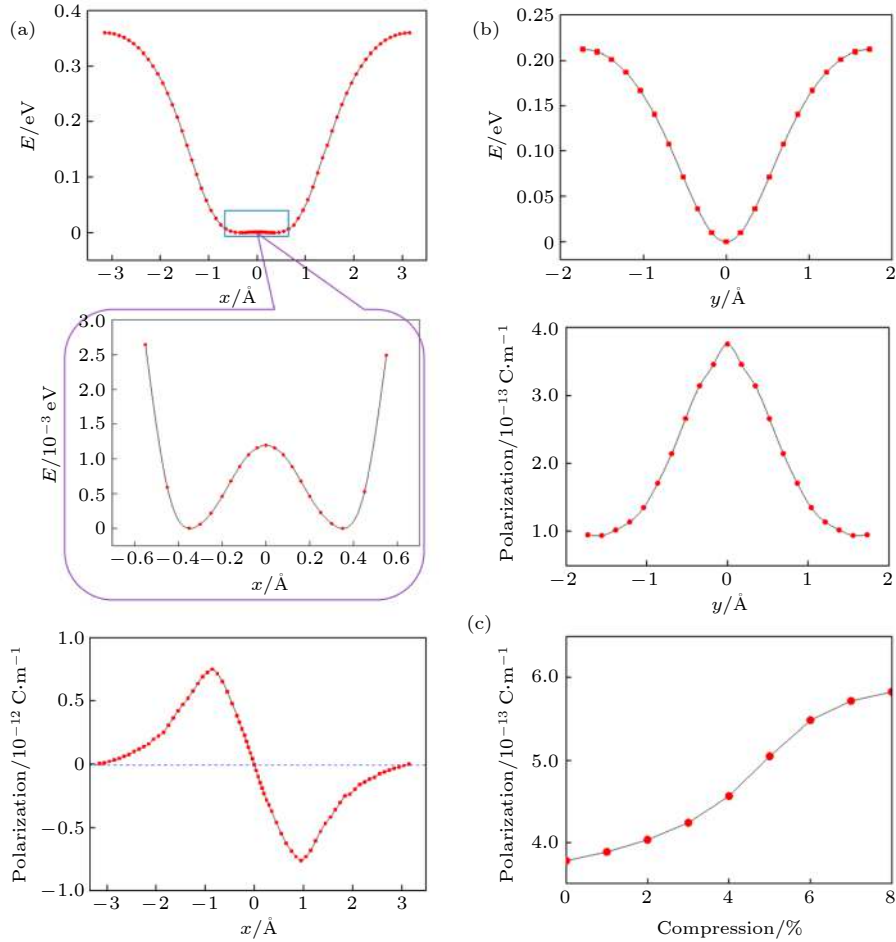


图 5 (a) 当 $y = 0$ 时, 沿着 $-x$ 方向进行层间平移, 能量和电极化与滑移距离 x 的关系; (b) 在 $x = -(a + b)/2$ 时, 沿着 $-y$ 方向进行层间平移, 能量和电极化与滑移距离 y 的关系; (c) 双层 WTe_2 被压缩时, 电极化与层间距被压缩比例的关系^[17]

Fig. 5. (a) Dependence of energy and polarization on x along the $-x$ direction at $y = 0$; (b) dependence of energy and polarization on y along the $-y$ direction at $x = -(a + b)/2$; (c) dependence of polarization on the compression of interlayer distance of the WTe_2 bilayer^[17].

形变来翻转铁电极化, 但其势垒较层间滑移高出几个数量级. 而层间滑移的理论解释在 2020 年进一步得到了 Xiao 等^[45] 研究者的证实: 他们用二次谐波和拉曼光谱测量, 表明在少数层 WTe_2 中电场驱动相的改变, 是源于层间滑移改变了层间堆叠的方式, 同时他们也表明结构堆叠的改变发生在铁电翻转的过程中, 非极性的单斜相为翻转的中间态.

2.4 β -InSe 薄层中的滑移铁电性

另一个实验证实有层间滑移铁电的体系^[46] 是 β -InSe 薄层, 也是一个典型的二维范德瓦耳斯材料, 可从它的体相中剥离. 它的结构中 In-In 层被夹在两个 Se 层之间, 呈现出无对称中心的典型石墨烯状三角晶格, 如图 6(a) 所示. X 射线衍射的测量结果表明 β -InSe 能在室温到 530°C 的温度范围内保持稳定, 比黑磷和 MoS_2 更适合半导体加工.

压电力显微镜 (PFM) 扫描观测到剥离的 β -InSe 纳米片 ($\sim 10 \text{ nm}$) 在室温下具有明显的面内和面外铁电性质, 如图 6(b) 和图 6(c) 所示. 从图 6(c) 相图中能看见相的翻转大约为 120° , 这一与其他铁电材料不同的地方可能源于本征结构限制了原子位移. 实验还发现在室温下暴露放置 1 个月, 纳米片的蝶形振幅曲线和相翻转 120° 滞回线仍然没有改变, 这表明铁电性非常稳定. 同时对它铁电的翻转特性研究发现, 面外铁电相变总是与面内铁电相变一起出现, 面外与面内极化表现出协同效应. 对此解释为层间滑移导致的电荷重新分布能改变层间电势, 造成电子的流动具有方向性, 因此产生了面内与面外电极化. 从图 6(a) 可以看出电荷转移是从下层的 Se 原子转移到上层的 In 原子, 由于层间是范德瓦耳斯力, 因此层间滑移是可行的, 可使层间电荷转移反向, 即实现铁电的翻转.

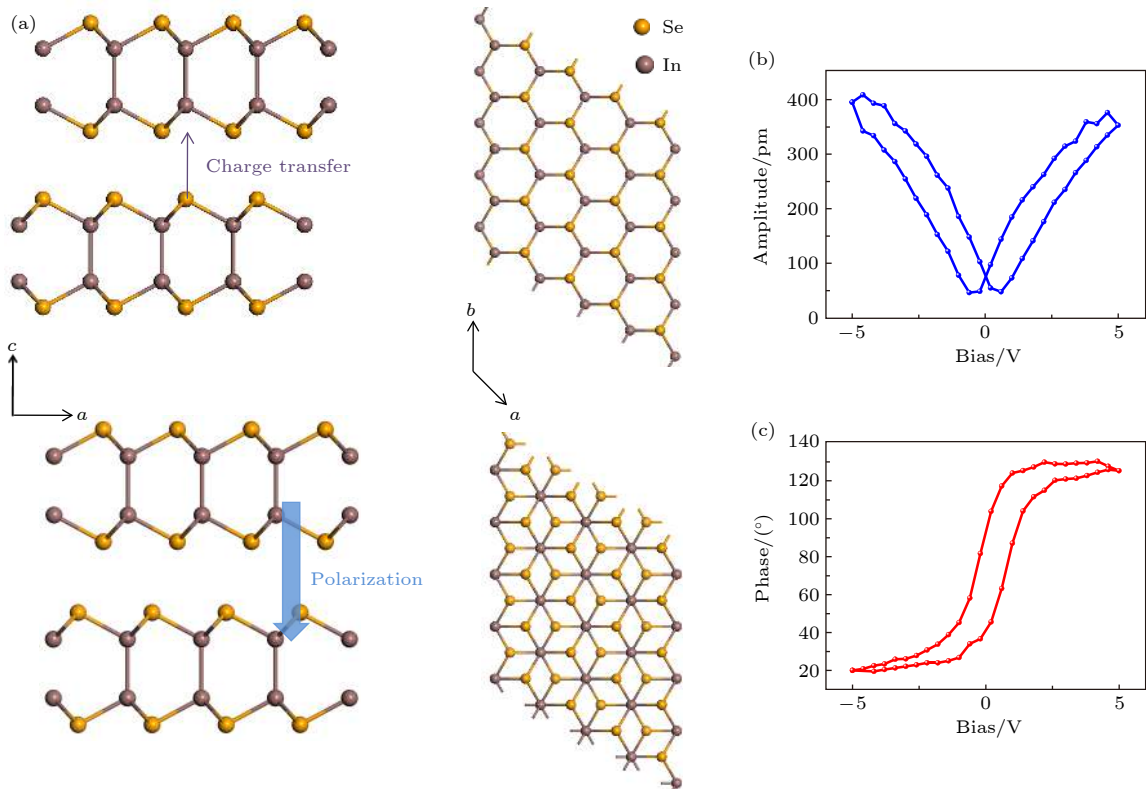


图6 (a) β -InSe 纳米片的晶体结构, 紫色和蓝色的箭头分别表示电荷转移和电极化的方向; 7 nm 厚纳米片的 (b) PFM 振幅曲线和 (c) PFM 相滞回线^[46]

Fig. 6. (a) Crystal structure of β -InSe. Purple and blue arrows denote the direction of charge transfer and polarizations, respectively; (b) PFM amplitude and (c) PFM phase hysteresis loops on a 7-nm-thick flake^[46].

3 总结

本文回顾了层间滑移铁电的相关研究, 由于不少双层二维材料的上下两层不对等, 产生了净层间电荷转移和垂直铁电, 并可通过层间滑移翻转. 这种独特的铁电机理可广泛存在于范德瓦耳斯双层、多层乃至体相结构中. 层间平移和电势之间的机电耦合可潜在用于纳米发电机, 而双层系统中层间微小扭角或者应变差能形成具有随空间变化的电势和铁电莫列超晶格. 目前这种滑移铁电机理已经在 WTe_2 和 β -InSe 双层/多层体系得到实验证实, 我们也期待不少预期极化更高的滑移铁电体系在近期实现.

参考文献

- [1] Wu M, Jena P 2018 *WIREs Comput. Mol. Sci.* **8** e1365
- [2] Wu M, Burton J D, Tsybmal E Y, Zeng X C, Jena P 2013 *Phys. Rev. B* **87** 081406
- [3] Kou L, Ma Y, Liao T, Du A, Chen C 2018 *Phys. Rev. Appl.* **10** 024043
- [4] Wu M, Dong S, Yao K, Liu J, Zeng X C 2016 *Nano Lett.* **16** 7309
- [5] Wu M, Zeng X C 2016 *Nano Lett.* **16** 3236
- [6] Fei R X, Kang W, Yang L 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 097601
- [7] Chang K, Liu J W, Lin H C, Wang N, Zhao K, Zhang A M, Jin F, Zhong Y, Hu X P, Duan W H 2016 *Science* **353** 274
- [8] Bao Y, Song P, Liu Y, Chen Z, Zhu M, Abdelwahab I, Su J, Fu W, Chi X, Yu W, Liu W, Zhao X, Xu Q H, Yang M, Loh K P 2019 *Nano Lett.* **19** 5109
- [9] Wu M, Zeng X C 2017 *Nano Lett.* **17** 6309
- [10] Ghosh T, Samanta M, Vasdev A, Dolui K, Ghatak J, Das T, Sheet G, Biswas K 2019 *Nano Lett.* **19** 5703
- [11] Belianinov A, He Q, Dziazgys A, Maksymovych P, Eliseev E, Borisevich A, Morozovska A, Banys J, Vysochanskii Y, Kalinin S V 2015 *Nano Lett.* **15** 3808
- [12] Liu F, You L, Seyler K L, Li X, Yu P, Lin J, Wang X, Zhou J, Wang H, He H, Pantelides S T, Zhou W, Sharma P, Xu X, Ajayan P M, Wang J, Liu Z 2016 *Nat. Commun.* **7** 12357
- [13] Ding W, Zhu J, Wang Z, Gao Y, Xiao D, Gu Y, Zhang Z, Zhu W 2017 *Nat. Commun.* **8** 14956
- [14] Zheng C, Yu L, Zhu L, Collins J L, Kim D, Lou Y D, Xu C, Li M, Wei Z, Zhang Y P 2018 *Sci. Adv.* **4** 7720
- [15] Li L, Wu M 2017 *ACS Nano* **11** 6382
- [16] Fei Z, Zhao W, Palomaki T A, Sun B, Miller M K, Zhao Z, Yan J, Xu X, Cobden D H 2018 *Nature* **560** 336
- [17] Yang Q, Wu M, Li J 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 7160
- [18] Ribeiro R M, Peres N M R 2011 *Phys. Rev. B* **83** 235312
- [19] Constantinescu G, Kuc A, Heine T 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 036104

- [20] Henkelman G, Uberuaga B P, Jónsson H 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9901
- [21] Shirodkar S N, Waghmare U V 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 157601
- [22] Fan F R, Tian Z Q, Lin Wang Z 2012 *Nano Energy* **1** 328
- [23] Zhang B, Chen J, Jin L, Deng W, Zhang L, Zhang H, Zhu M, Yang W, Wang Z L 2016 *ACS Nano* **10** 6241
- [24] Zhang L, Zhang B, Chen J, Jin L, Deng W, Tang J, Zhang H, Pan H, Zhu M, Yang W, Wang Z L 2016 *Adv. Mater.* **28** 1650
- [25] Zhang L, Jin L, Zhang B, Deng W, Pan H, Tang J, Zhu M, Yang W 2015 *Nano Energy* **16** 516
- [26] Jin L, Chen J, Zhang B, Deng W, Zhang L, Zhang H, Huang X, Zhu M, Yang W, Wang Z L 2016 *ACS Nano* **10** 7874
- [27] Wang Z L, Wang X D 2015 *Nano Energy* **14** 1
- [28] Duerloo K A N, Reed E J 2013 *Nano Lett.* **13** 1681
- [29] Qi J S, Qian X F, Qi L, Feng J, Shi D N, Li J 2012 *Nano Lett.* **12** 1224
- [30] Chen Y, Ke F, Ci P, Ko C, Park T, Saremi S, Liu H, Lee Y, Suh J, Martin L W, Ager J W, Chen B, Wu J 2017 *Nano Lett.* **17** 194
- [31] Jaffe A, Lin Y, Mao W L, Karunadasa H I 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 4330
- [32] Wu M, Qian X, Li J 2014 *Nano Lett.* **14** 5350
- [33] Poncharal P, Ayari A, Michel T, Sauvajol J L 2008 *Phys. Rev. B* **78** 113407
- [34] Freeman C L, Claeysens F, Allan N L, Harding J H 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 066102
- [35] Sorokin P B, Kvashnin A G, Zhu Z, Tomanek D 2014 *Nano Lett.* **14** 7126
- [36] Naguib M, Mochalin V N, Barsoum M W, Gogotsi Y 2014 *Adv. Mater.* **26** 992
- [37] Ma Y, Dai Y, Guo M, Niu C, Zhu Y, Huang B 2012 *ACS Nano* **6** 1695
- [38] Wu F, Huang C, Wu H, Lee C, Deng K, Kan E, Jena P 2015 *Nano Lett.* **15** 8277
- [39] Wu M 2017 *2D Materials* **4** 021014
- [40] Rajapitamahuni A, Hoffinan J, Ahn C H, Hong X 2013 *Nano Lett.* **13** 4374
- [41] Dawber M, Rabe K, M&Scott J F 2005 *Rev. Mod. Phys.* **77** 1083
- [42] Huang B, Clark G, Navarro-Moratalla E, Klein D R, Cheng R, Seyler K L, Zhong D, Schmidgall E, McGuire M A, Cobden D H, Yao W, Xiao D, Jarillo-Herrero P, Xu X D 2017 *Nature* **546** 270
- [43] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [44] Sharma P, Xiang F X, Shao D F, Zhang D, Tsymbal E Y, Hamilton A R, Seidel J 2019 *Sci. Adv.* **5** eaax5080
- [45] Xiao J, Wang Y, Wang H, Pemmaraju C D, Wang S, Muscher P, Sie E J, Nyby C M, Devereaux T P, Qian X, Zhang X, Lindenberg A M 2020 *Nat. Phys.* **1** 7
- [46] Hu H, Sun Y, Chai M, Xie D, Ma J, Zhu H 2019 *Appl. Phys. Lett.* **114** 252903

SPECIAL TOPIC—Centennial ferroelectricity: New materials and applications

Research progress of two-dimensional interlayer-sliding ferroelectricity

Zhong Ting-Ting^{1)†} Wu Meng-Hao^{2)‡}1) (*Department of Physics, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China*)2) (*School of Physics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China*)

(Received 29 August 2020; revised manuscript received 15 September 2020)

Abstract

In recent years, the existence of ferroelectricity in a series of two-dimensional van der Waals materials has been experimentally confirmed, in which the ferroelectricity induced by interlayer sliding is an important type. This mechanism is not available in traditional ferroelectrics but can be applied to many two-dimensional materials. In this paper we review the relevant researches and introduce the origin of this type of ferroelectricity: in many two-dimensional van der Waals bilayers, the upper layer is not equivalent to the lower layer, thus giving rise to a net interlayer charge transfer and the inducing vertical polarization to be switchable via interlayer sliding. This unique sliding ferroelectricity can widely exist in many van der Waals bilayers, multilayers and even bulk structures. The interlayer sliding barrier is several orders of magnitude lower than that of traditional ferroelectric, which may greatly save the energy required by ferroelectric switching. At present, this type of interlayer sliding ferroelectricity has been experimentally confirmed in WTe_2 and $\beta\text{-InSe}$ bilayer/multilayer systems, and more systems predicted to be with much stronger interlayer sliding ferroelectricity (like BN) may be realized in near future.

Keywords: two-dimensional van der Waals ferroelectrics, interlayer sliding, nanogenerator, ferroelectric Moire superlattice

PACS: 77.84.-s, 81.07.-b, 73.22.-f, 77.55.fp

DOI: [10.7498/aps.69.20201432](https://doi.org/10.7498/aps.69.20201432)

† Corresponding author. E-mail: zhongtt@zstu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: wmh1987@hust.edu.cn



柔性无机铁电薄膜的制备及其应用

蓝顺 潘豪 林元华

Fabrication and applications of flexible inorganic ferroelectric thin films

Lan Shun Pan Hao Lin Yuan-Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 217708 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20201365

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201365>

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

钙钛矿型氧化物非常规铁电研究进展

Recent progress of improper ferroelectricity in perovskite oxides

物理学报. 2018, 67(15): 157504 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180936>

多铁性钙钛矿薄膜的氧空位调控研究进展

Oxygen vacancies induced tuning effect on physical properties of multiferroic perovskite oxide thin films

物理学报. 2018, 67(15): 156101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181028>

铅基钙钛矿铁电晶体高临界转变温度的机器学习研究

High critical transition temperature of lead-based perovskite ferroelectric crystals: A machine learning study

物理学报. 2019, 68(21): 210502 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190942>

自驱动柔性生物医学传感器的研究进展

Research progress of self-powered flexible biomedical sensors

物理学报. 2020, 69(17): 178704 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201012>

溶液法制备全无机钙钛矿太阳能电池的研究进展

Research progress of solution processed all-inorganic perovskite solar cell

物理学报. 2019, 68(15): 158806 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190355>

发光铅卤钙钛矿纳米晶稳定性的研究进展

Research progress of stability of luminous lead halide perovskite nanocrystals

物理学报. 2020, 69(11): 118501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191767>

百岁铁电: 新材料、新应用专题

柔性无机铁电薄膜的制备及其应用*

蓝顺 潘豪 林元华†

(清华大学材料学院, 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

(2020年8月19日收到; 2020年9月9日收到修改稿)

无机铁电薄膜材料有着优异的电、光特性, 被广泛应用于介电、信息存储、压电、光电等领域. 然而, 基于单晶刚性基底和高温、含氧的合成环境的传统制备工艺, 大大限制了其在柔性电子器件中的应用. 实现无机铁电薄膜材料的柔性化可以将这些材料的性能优势进一步应用到可穿戴电子器件中, 是下一代可穿戴电子器件领域的重要发展方向. 本文综述了无机钙钛矿结构铁电薄膜的柔性化制备工艺, 包括直接在柔性基底上生长和将铁电薄膜从刚性基底上剥离、转印到柔性基底两类. 并介绍了柔性无机铁电薄膜的应用, 对其研究现状及未来发展进行了总结与展望.

关键词: 无机铁电薄膜, 柔性, 钙钛矿, 制备

PACS: 77.84.-s, 81.15.-z, 63.22.Dc, 77.55.-g

DOI: 10.7498/aps.69.20201365

1 引言

近年来, 随着物流网、人工智能等行业的快速发展, 对电子设备的便携性和灵活性也提出了更高的要求^[1-3]. 传统的刚性电子器件难以满足这些新型器件的需求, 于是研究者们越来越关注柔性电子器件这一领域. 柔性器件具有良好的可延展性和可弯曲性, 在信息、能源、健康等领域备受关注. 作为一类重要的功能材料, 铁电材料得到了广泛的研究且应用在存储器^[4,5]、介电储能^[6-8]、压电器件^[9,10]以及光电^[11,12]等领域中. 铁电聚合物如聚偏二氟乙烯 (polyvinylidene fluoride, PVDF)^[13-15]和聚乳酸^[16]等同时具有良好的可延展性和独特的铁电性质, 已经广泛应用在了柔性电子领域. 但是这些材料低的极化强度、大的矫顽场和慢的开关速度限制了它们在铁电存储器、压电能量收集或传感器件等场景中的应用. 此外, 聚合物天然较差的耐温性能也是一个限制因素^[17-19]. 相比之下, 氧化物铁电

材料具有优越的耐温特性和物理性质. 铁酸铋 (Bi-FeO₃, BFO) 与钛酸锶 (SrTiO₃, STO) 组成的复合介电薄膜^[20]室温可逆储能密度 (U_e) 约 70 J/cm³, 能在 -60—100 °C 之间稳定工作, 锆钛酸钡 (BaZr_{0.35}Ti_{0.65}O₃, BZT) 薄膜^[21]的室温 U_e 为 78.7 J/cm³, 能在 -150—200 °C 之间稳定工作, 200 °C 时 U_e 仍超过 40 J/cm³. 聚合物基介电材料往往不能在高温应用, 且储能密度较低 (< 40 J/cm³)^[22,23], 高温特殊设计虽然能够满足温度要求, 但介电性能需要更多的优化^[18,24,25]. 钛酸钡 (BaTiO₃, BTO) 的自发极化约 25 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 应力调制的 BTO 薄膜自发极化可以达到 70 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ^[26]. BFO^[27] 则具有超过 90 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的超高极化, 明显优于铁电聚合物. 准同型相界处的钛酸铅 (PbTiO₃, PT) 系固溶体有着超高的压电常数 (1200—2500 pC/N)^[28], 是铁电聚合物难以比拟的. 最近 Li 等^[29] 报道的 Sm 掺杂铌镁酸铅-钛酸铅 (Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃, PMN-PT) 实现了 3400—4100 pC/N 的压电常数. 因此将无机铁电材料的优异性能应用到柔性电子领域

* 国家自然科学基金 (批准号: 51729201, 51532003) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: linyh@tsinghua.edu.cn

是有巨大实用价值的。

随着制备技术的迅速发展,目前已经有不少方法可以实现无机铁电薄膜的柔性化.根据制备流程的不同可以分为直接生长法和剥离-转印法.本文在第 2, 3 节详细介绍这两类制备方法.在第 4 节根据物理机制分类介绍目前柔性无机铁电薄膜的应用,包括介电、铁电、压电三类.最后总结了这些进展并对柔性无机铁电薄膜的未来发展进行展望.

2 直接生长法制备柔性无机铁电薄膜

直接利用柔性基底生长薄膜从而实现整体器件的柔性化是一种简单易行的策略,也是柔性铁电薄膜最初的实现方式.常见的柔性基底有金属箔^[30–32]、柔性聚合物^[33–35]、柔性玻璃等,这些基底和铁电体的晶格差异较大,不能实现外延生长,因而一般是多晶薄膜.近些年来,利用范德瓦耳斯外延(van der Waals epitaxy, vdWE)方法在二维柔性基底上制备单晶氧化物薄膜为直接生长柔性无机铁电薄膜开辟了新思路^[36,37].本节分别介绍了金属箔、聚合物等常规柔性基底和基于二维柔性基底(云母)的直接生长柔性铁电薄膜的相关内容.

2.1 常见柔性基底生长多晶薄膜

金属箔和聚合物是最常见的柔性基底,二者都具有良好的可延展性和可弯折性.但是二者的特性并不相同,因此分别介绍这两类基底的铁电薄膜生长研究现状.

金属具有较好的耐温特性,通过选择合适的金属体系,如镍基耐热合金(镍铬合金)等,金属箔可直接用于生长铁电薄膜的高温环境.但铁电材料多为氧化物,生长条件是有氧环境,如何抑制高温下基片的氧化以及界面扩散成为了金属箔柔性铁电薄膜研究的难点.此外金属箔表面粗糙度往往不低于几十纳米(nm),而传统的单晶基片往往在几百皮米(pm)的水平,这种差异会显著影响沉积薄膜的质量.目前常用的方法是在生长铁电薄膜之前添加缓冲层从而减少基底粗糙度的影响并提升耐氧化性,例如在 Ni 片表面先溅射镍酸镧(LaNiO₃, LNO)^[38,39]或者诱导形成氧化镍(NiO₂)层^[40],实现了锆钛酸铅(PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃, PZT)和 BTO 等体系的薄膜在金属箔上的生长,所制备的薄膜能够应用在不同领域. Ko 等^[32]通过溶胶凝胶法在 Ni-

Cr 合金箔表面生长 LNO 缓冲层,成功制备出了铁电性良好的 PZT 薄膜,如图 1(a) 和图 1(b) 所示.该体系的压电常数为 140 pC/N,热释电系数为 50 nC/(cm²·K),可用于实现混合型纳米发电机. Lee 等^[41]也通过类似方法在不锈钢箔上旋涂了 LNO 和掺镧的锆酸铅(La-doped PbZrO₃, PLZO)反铁电薄膜,在 100 MV/m 的电场下获得了效率(η)约 75%, $U_e = (15.2 \pm 0.2) \text{ J/cm}^3$ 的储能性能.值得一提的是薄膜在弯折 10³ 次后还能维持稳定的电滞回线,如图 1(c) 所示.由于多晶薄膜的面外铁电性不如强织构或者单晶薄膜,因此探寻金属箔上薄膜的织构化有利于提升该类器件的性能. Liang 等^[40]则通过双氧水对 Ni 箔进行预处理形成一定厚度的 NiO₂ 层,再旋涂 BTO 薄膜.在高温退火时,由于 BTO 和氧化镍自由能的差异,氧化镍层的氧会对 BTO 层进行补偿并被还原成 Ni,通过选择匹配的薄膜厚度和预处理层厚度工艺,可以得到界面良好的 BTO/Ni 薄膜.如图 1(d) 所示($1 \text{ Oe} = 10^3/(4\pi) \text{ A/m}$),经过 2 h 预处理的 BTO 薄膜磁电耦合系数约是未预处理的薄膜的 4.5 倍. Yeo 等^[42]则通过 LNO/HfO₂ 双缓冲层加 PZT 种子层的方法在 Ni 箔表面两侧射频溅射出了强 (001) 织构的 PZT 薄膜如图 1(e) 所示.该复合结构柔性器件可以实现低频抖动的压电收集,应用于腕式可穿戴设备等.

聚合物基底的特征是其比金属箔更优异的延展性,能够与人体完全贴合,部分聚合物基底还具有透光性好的优点,可以用于制备透明器件.这些特点使得聚合物基底成为柔性薄膜制备的重要材料之一.但是柔性聚合物的熔点普遍较低,耐温性较好的聚酰亚胺(polyimide, PI)也不超过 400 °C.且聚合物在高温有氧环境下容易损坏.因此在利用聚合物基底进行柔性铁电薄膜制备时,往往只能选择对温度要求不高的体系进行溶胶凝胶法制备或者选用磁控溅射方法制备.而无机铁电材料往往需要高温才能结晶^[43].如何拓展聚合物基底上可生长的铁电薄膜类别,促使铁电体在低温下能够良好的结晶是目前的研究难点. PZT 是应用最广泛的无机铁电材料之一.研究者们^[44–46]付出了大量的努力将其结晶温度降到 400 °C 以内. Bretos 等^[33]结合光敏溶胶和纳米晶种子设计(photoactive sol with nanocrystalline seeds, PhS),成功地实现了 PZT (Zr/Ti = 30:70) 在 PI 基底上 350 °C 的结

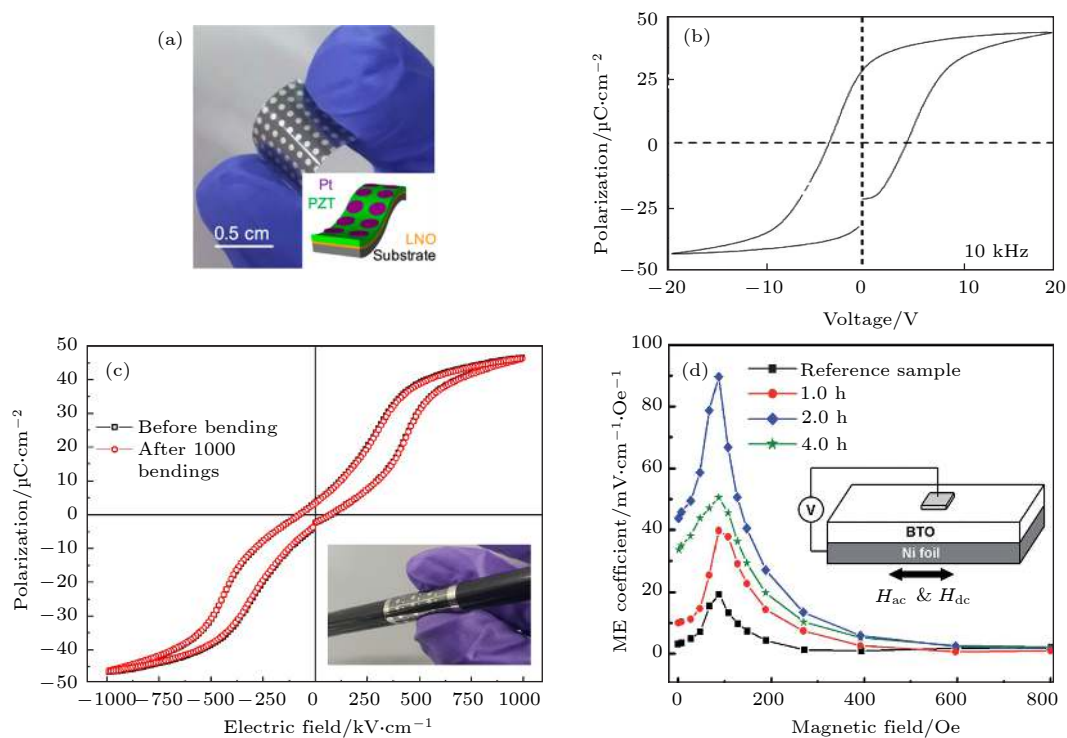


图 1 PZT/LNO/Ni-Cr 柔性薄膜的 (a) 照片 (插图为薄膜结构示意图) 和 (b) 室温 10 kHz 下的电滞回线^[32]; (c) PLZO 柔性薄膜在 1000 次弯折前后的电滞回线对比 (插图为柔性薄膜弯折照片)^[41]; (d) 不同双氧水预处理时长的柔性 BTO/Ni 膜磁电耦合系数随磁场的变化^[40]

Fig. 1. (a) Photograph of a flexible PZT film (inset: schematic structure illustration) and (b) P - E loop of the PZT film measured at 10 kHz^[32]; (c) P - E loops of a flexible PLZO film before and after 1000 bending cycles (inset: photograph of the bending state of the PLZO film)^[41]; (d) magneto-electric (ME) voltage coefficients of the flexible BTO/Ni assemblies as a function of dc magnetic field^[40]. Plane (a), (b) reprinted with permission from Ref. [32]. Copyright 2016 American Chemical Society. Plane (c) reprinted from Ref. [41], with the permission of AIP Publishing.

晶, 其过程如图 2(a) 所示. 结晶的 PZT 剩余极化约 $15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. 虽然极化值比常规高温结晶获得的 $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 低, 但高于有机铁电体 (PVDF 基) 的 $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 使用该方法制备的柔性无机铁电薄膜还是具有一定优势. 之后, 他们进一步研究了该方法^[34,47] 辅助其他无机钙钛矿铁电薄膜结晶的效果, 效果不尽如人意. 如图 2(b) 所示, 制备的 PZT 薄膜剩余极化不高, 仅为 $12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 而图 1(b) 展示的金属箔上制备的相同成分薄膜则超过 $25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. 如图 2(c) 所示, 利用该方法得到的 BFO 薄膜极化极低, 剩余极化仅有 $3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 与常规方法相比差距更大. 最近, 在这些研究的基础上, 他们又提出了三管齐下 (three in one) 的策略^[48] 来实现 BFO 的低温结晶, 选用与氧化物原料晶格接近的前驱体设计并且同时满足薄膜内可以发生光化学反应和燃烧反应这两个条件, 三种促进钙钛矿结晶的策略协同实现了 BFO 在低于 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件结晶. 选择了 Bi^{3+} 和 Fe^{3+} 的甲基乙二醇胺配体

(*N*-methyldiethanolamine, MDEA) 两种光敏物质作为前驱体, 此外硝酸根和 MEDA 的反应可以降低结晶化温度, 最后配体结构和晶体结构比较接近, 也有利于反应在能量较低的条件下进行. 最终实现了 BFO 在 PI 膜上的良好结晶, 结晶温度在 $325\text{--}350 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围, 得到的薄膜表现出强烈的铁电性, $100 \text{ MV}/\text{m}$ 的电场下剩余极化约 $60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. 该方法初步实现了将特定铁电体 (PZT 及 BFO) 结晶温度大幅降低的目的, 但是能否快速的推广到其他钙钛矿铁电体系还有待研究.

2.2 云母基底生长单晶薄膜

高质量的铁电薄膜往往需要制备成单晶薄膜, 以减少缺陷对性能的影响. 传统的外延生长是利用基底和薄膜之间的晶格匹配实现的, 通过界面处基底与薄膜的化学键合来束缚薄膜取向, 束缚作用非常强. 通过选择合适的单晶基底, 可以外延生长相应的单晶薄膜^[49,50]. 该方法已经被广泛应用在铁电

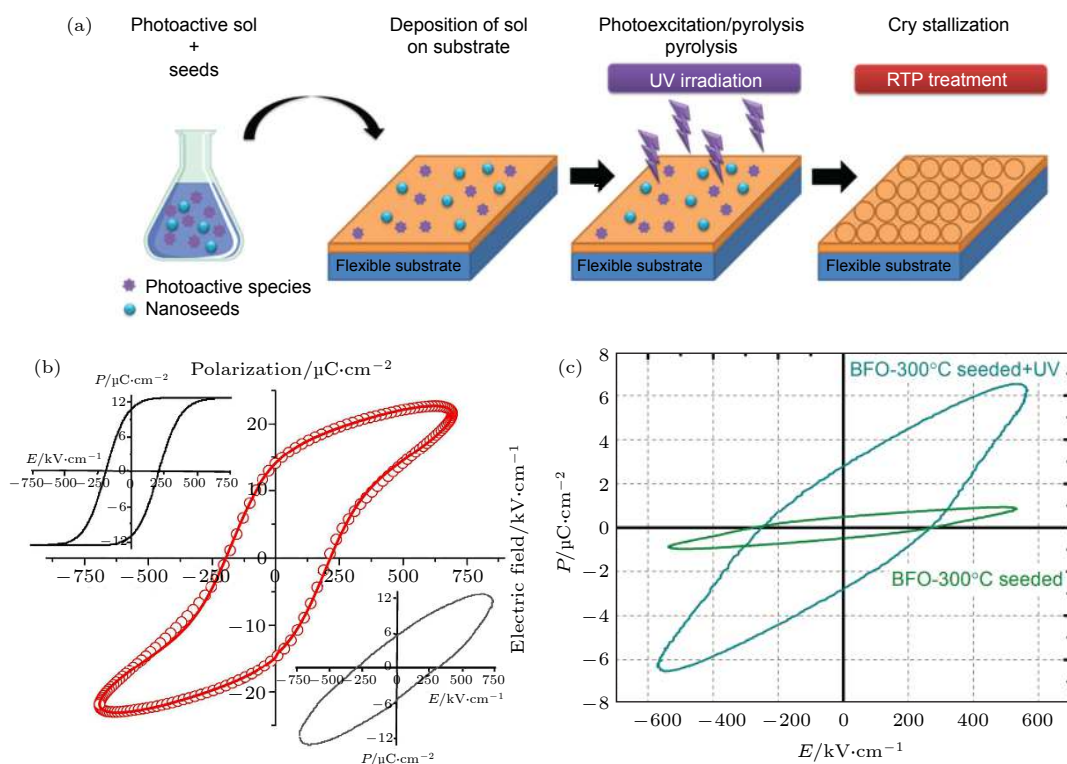


图 2 (a) PhS 方法的示意图^[34]; (b) 400 °C 退火的 PZT 薄膜的 $P-E$ 回线, 下方插图为非开关部分的贡献, 上方插图为开关部分^[47]; (c) 不同工艺制备的 BFO 薄膜在 140 K, 10 kHz 条件下的 $P-E$ 回线^[34]

Fig. 2. (a) Schematic illustration of the PhS method^[34]; (b) $P-E$ loop of the PZT film annealed at 400 °C, the lower inset of (b) correspond to the non-switching contribution to the polarization, the upper inset correspond to the compensated ferroelectric hysteresis loop^[47]; (c) $P-E$ loops for seeded and seeded + UV-irradiated BFO films measured at 140 K and 10 kHz^[34].

薄膜领域. 然而, 单晶基底一般是刚性基底, 难以实现柔性, 直接背面减薄基底成本高、时间长. 此外, 因为外延生长是基于晶格匹配来实现的, 所以当薄膜和基底晶格差异较大时, 无法得到单晶薄膜, 并且会产生很多缺陷, 如裂纹、位错等^[51]. 最早由 Koma 等^[52–54] 开发的 vdWE 方法则解除了这个限制, 由于表面束缚力是分子间作用力, 比化学键能级低 1—2 个数量级, 大幅削弱了基底对薄膜的束缚, 使得高度错配的材料组合也能实现高质量外延.

云母 (mica) 是层状硅酸盐材料最丰富的亚群, 其结构通式为 $X_2Y_nZ_8O_{20}(\text{OH}, \text{F})_4$ ^[55], 其中 X 代表层间阳离子 (K^+ , Na^+ , Ca^{2+}), Y 代表八面体坐标元 (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Li^+ 等), Z 代表四面体坐标元 (Si^{4+} , Al^{3+} 等). 通过 n 的不同可进行进一步划分, 例如双八面体 ($n = 4$, 代表物质有白云母) 和三八面体 ($n = 6$, 代表物质有金云母, 氟金云母 (fluorophlogopite, F-mica)) 等. 由于其层间作用力分子间作用力且表面没有悬挂键, 可以很轻易的进行剥离和 vdWE. 利用胶带进行剥离, 剥离出的

云母表面不仅干净而且能实现原子级平整度, 有利于生长高质量薄膜. 常用的云母基底有白云母和氟金云母两种, 它们的耐温均超过 700 °C, 其中氟金云母更能实现高达 1000 °C 的耐温, 且云母性质稳定, 高温下不与氧气反应, 满足了传统的单晶薄膜生长工艺的要求, 能够较快地将原有工艺转移到到云母基底上.

早期云母被用于金、银等薄膜的生长^[56–59], 可以实现大面积平面生长. 随着二维材料研究的火热, 研究者们开始使用云母作为基底来生长二维材料, 包括二硫化钼^[60]、硒化锗^[61]、二硫化锡^[62] 等. 之后, 2016 年, Bitla 等^[63] 报道了云母上外延生长反尖晶石结构的镍铁氧体 (NiFe_2O_4 , NFO) 薄膜并提出进一步集成铁电薄膜的构想. 2017 年, 他们又报道了利用云母和钴铁氧体 (CoFe_2O_4 , CFO) 缓冲层制备的铁电薄膜, 并可作为多铁材料 (BFO/CFO)^[64] 或者非易失性存储器 (PZT, $\text{Zr}/\text{Ti} = 20:80$)^[65]. 以 PZT 柔性存储器为例, 底电极选择钉酸锶 (SrRuO_3 , SRO), 如图 3(a) 所示, 原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) 扫描结果显示

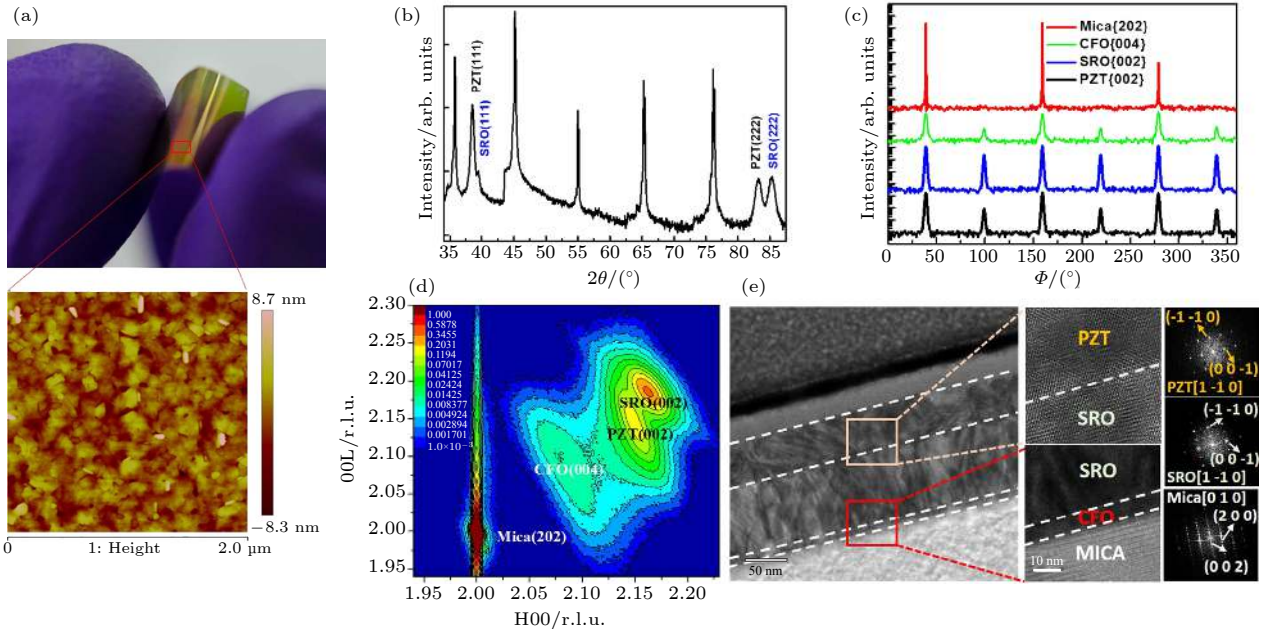


图3 PZT(Zr/Ti = 20:80)/SRO/CFO/mica 柔性铁电存储器^[65] (a) 实物图及局部 AFM 图; (b) 面外 θ - 2θ 扫描结果; (c) 面内 Φ 扫描; (d) RSM 图; (e) 断面 TEM 图像, PZT/SRO 和 SRO/CFO/mica 界面局部放大图以及 PZT, SRO 和云母的选定区域衍射模式
Fig. 3. PZT(Zr/Ti = 20:80)/SRO/CFO/mica flexible ferroelectric memory^[65]: (a) Photograph of the flexible ferroelectric device on mica with corresponding AFM image of PZT surface; (b) θ - 2θ scan of the heterostructure; (c) Φ scans at PZT {002}, SRO {002}, CFO {004}, and mica {202} diffraction peaks (a.u., arbitrary units); (d) reciprocal space mapping of the heterostructure around the PZT (002) peak (r.l.u., relative lattice units); (e) cross-sectional TEM images of PZT/SRO and SRO/CFO/mica interfaces, and the corresponding selected area electron diffraction patterns.

在 $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ 的测试区域中, 粗糙度小于 $1\ \text{nm}$, 这说明外延质量较高, 薄膜非常平整. 图 3(b)—(d) 分别是薄膜的面外 θ - 2θ 扫描, 面内 Φ 扫和倒易空间面扫 (reciprocal space mapping, RSM) 结果, 强有力地证实了钙钛矿体系薄膜可以在云母上高质量的外延. 图 3(e) 是截面透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM) 结果, 可以看到清楚的 PZT/SRO 和 SRO/CFO 界面.

除了存储器领域之外, 云母基柔性无机铁电材料也被应用于介电储能^[66,67]、阻变存储^[68]等领域, 也表现出了良好的性能. 虽然云母在获取高质量薄膜方面具有很大优势, 能实现柔性单晶铁电薄膜的制备. 但钙钛矿结构薄膜的取向往往是固定为 (111) 方向, 不能自由调节^[55].

3 剥离-转印法制备柔性无机铁电薄膜

除了第 2 节介绍的直接在柔性基底上生长薄膜的方法外, 通过将薄膜从基底剥离然后转印到柔性基底上的策略也得到了大量的研究与应用. 这类方法允许研究者按照刚性基底上成熟的工艺方法进行高质量薄膜制备, 并能实现后续的柔性化, 而

不用重新摸索柔性基底上的薄膜制备工艺. 目前主要的剥离手段有通过化学反应刻蚀或者直接物理效应剥离两类. 转印的手段则大同小异, 往往是使用具有黏性的胶带来实现, 对薄膜性能几乎无影响. 因此本节按剥离方法进行分类介绍.

3.1 化学刻蚀法

化学剥离法是最早用于柔性薄膜制备的方法. 早在 1978 年, Konagai 等^[69]便提出了利用刻蚀中间层的方法制备自支撑膜 (freestanding film) 的策略, 在砷化镓 (GaAs) 基底表面生长 $\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{As}$ 和 n -GaAs, 再用氢氟酸 (HF) 刻蚀掉 $\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{As}$ 从而获得自支撑 GaAs 膜. 经过 40 余年的发展, 化学刻蚀法已经是柔性电子领域重要的制备手段之一.

根据刻蚀掉的物质在结构定位中的不同, 可以将其分为两类: 1) 直接刻蚀基底; 2) 牺牲层刻蚀法. 刻蚀基底是指在基底上直接生长薄膜, 随后通过适当手段刻蚀掉与薄膜接触界面附近的基底, 使生长的薄膜能够完全脱落, 从而能被转印到柔性基底上. 如图 4(a) 所示^[70], 在 Pt/Ti/SiO₂/Si 基片上

生长 BTO 薄膜再镀上金 (Au) 顶电极然后处理成需要的金属-绝缘体-金属结构 (metal-insulator-metal, MIM) 结构, 之后再用 5% 的氢氧化四甲基铵溶液在 80 °C 条件下处理 18 min, 从而去除底部的硅, 获得自支撑的 MIM 膜. 最后再用聚二甲硅氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS) 胶带将 MIM 结构转印到塑料基板上. 除了硅基片之外, 能使用该策略的基底还有 STO^[71,72] 和 MgO^[73,74] 等. 直接刻蚀基底的一个问题是难以控制刻蚀位点, 界面层的刻蚀速率或许会快于其他位置, 但是也会对基底造成影响, 刻蚀速率缓慢, 且基底无法重新使用, 耗费较大. 牺牲层刻蚀法是指在生长薄膜之前先生长一层牺牲层 (或叫缓冲层) 然后完成制备后选择性刻蚀掉牺牲层从而实现膜与基底的分离. 如图 4(b) 所示^[75], 在 STO 基片上先旋涂 10—20 nm 厚的镧锰酸镧 ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, LSMO) 牺牲层, 再生长需要的铁电层, 之后再用碘化钾和氯化氢的混合液刻蚀掉 LSMO 层. 使生长的铁电薄膜与基底脱离, 最后再用有机胶带将其转印. 相比于直接刻蚀基底的方法, 该方法需要额外镀一层牺牲层, 但也因此可以进行选择性刻蚀, 节约刻蚀时间和药剂, 对基底影响很小.

牺牲层的选择必须满足以下 3 个要求: 1) 晶格参数要与基底和铁电薄膜相匹配, 因为该方法仍然是传统的外延生长法; 2) 能在铁电薄膜的生长

条件下稳定存在; 3) 能够被特定试剂高度选择性的去除. 此外, 牺牲层的刻蚀速率也是一个重要因素, 快速的刻蚀可以节约整体工艺时间, 对大规模制备影响明显. 这些要求限制了牺牲层方法在铁电薄膜转印中的应用, 能够选择的牺牲层较为有限. LSMO 是一种常用于钙钛矿结构薄膜刻蚀的牺牲层材料. Bakaul 等^[75] 利用 LSMO 牺牲层成功制备出了 PZT ($\text{Zr}/\text{Ti} = 20:80$), SRO/BFO/CoFeB 以及超晶格 $\text{CaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 等多重结构, 证实该方法可以制备出高性能的钙钛矿单晶薄膜.

除 LSMO 之外, 在铁电薄膜转印中常用的牺牲层还有水溶性的 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (SAO)^[76]. 其属于立方晶系, 空间群为 $Pa\bar{3}$, 晶格常数与代表性的钙钛矿材料 STO 非常匹配, $a(\text{SAO}) = 15.844 \text{ \AA} \approx 4 \times a(\text{STO}) = 15.620 \text{ \AA}$, 因而能够满足钙钛矿结构的薄膜外延生长的晶格匹配要求^[77]. 目前已经成功在 SAO 牺牲层上面外延了 BFO^[78], BTO^[79], PT^[80] 等铁电薄膜. SAO 的水溶特性使得刻蚀过程成本较 LSMO 牺牲层降低且操作简化. 生长 SAO 和铁电薄膜之后, 先用胶带 (PDMS 等) 粘住薄膜, 利用水溶解掉 SAO 即可进行转印. 最近 Takahashi 和 Lippmaa^[81] 选用 BaO 作为牺牲层, 再生长 STO 缓冲层和 BTO 铁电层, 也能制备出外延单晶薄膜, 是一种备选的牺牲层材料.

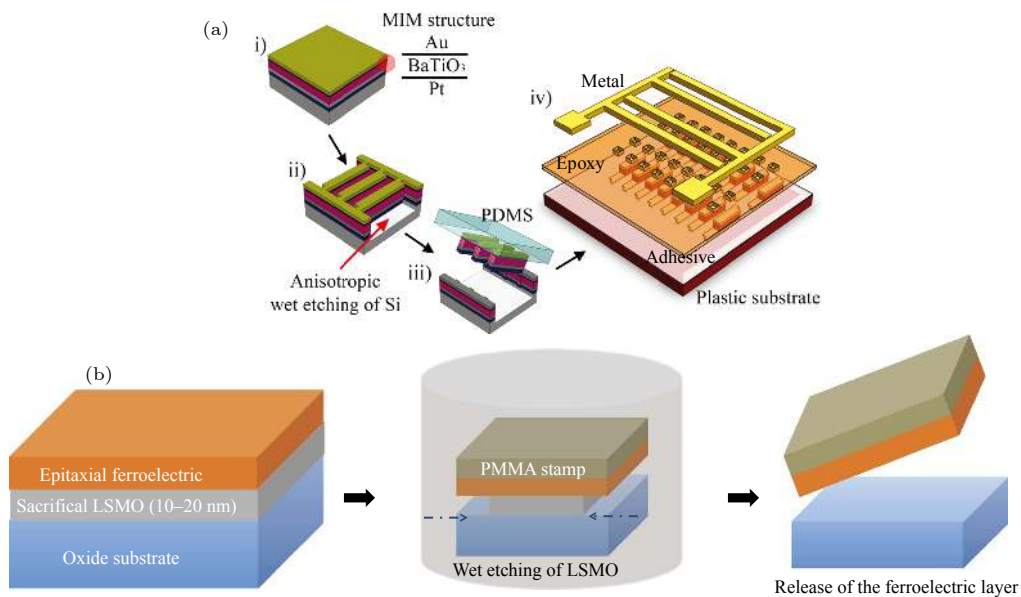


图 4 两种不同刻蚀方法示意图 (a) 刻蚀基底^[70]; (b) 刻蚀牺牲层^[75]

Fig. 4. Schematic illustration of two etching processes: (a) Etching the substrate^[70]; (b) etching the sacrificial layer^[75]. Plane (a) reprinted with permission from Ref. [70]. Copyright 2010 American Chemical Society.

3.2 物理剥离法

外延铁电薄膜的基底和薄膜的结合是以化学键的形式实现的, 物理方法较难剥离. 传统的离子刻蚀等手段选择性差, 剥离时对薄膜损伤很大, 因此不推荐用于铁电薄膜柔性化^[82]. 背部减薄单晶基底是可行的策略, 但时间、金钱成本极高, 故也不进行讨论.

激光剥离 (laser lift-off, LLO) 法^[83,84] 是目前可行的策略之一. 该方法是利用激光能量和基底与薄膜各自禁带宽度之间的关系, 进行选择性的蒸发, 如图 5(a) 所示. 因此, 该方法往往需要使用宽禁带的基底, 如蓝宝石基底. 韩国高等科学技术院的 Lee 等^[85–90] 在这方面开展了很多工作, 利用 LLO 方法剥离铁电薄膜并应用在电子皮肤、纳米发电机和压力传感器等多个领域. 以 PZT 纳米发电机^[87] 为例, 选择氯化氙激光器 (308 nm, 4.08 eV) 来剥离蓝宝石 (禁带宽度为 10 eV) 上的 PZT (禁带宽度约 3.2–3.6 eV). 由于激光作用区域是薄膜和基底的界面, 对薄膜损伤较小, 转印的 PZT 性能良好. 从 SEM 来看, 如图 5(b) 和图 5(c) 所示, 剥离后的 PZT 表面会有一些损伤, 与激光能量有关, 与之前 Tsakalakos 和 Sands^[91] 的报道一致. 这是由于激光照射引起的热效应使 PZT 底层有一定熔化现

象. 在稍后的阻变存储器的工作^[88] 中, 他们设计了底部的缓冲层来保护激光照射过程中的功能层, 减少了 LLO 热效应对薄膜性能的影响. 有限元模拟结果显示在有缓冲层时, 剥离时激光带来的热场几乎不会影响到器件层. 利用该策略成功将在刚性基板上使用传统的大面积微加工处理的交叉杆结构存储器转移到柔性基板上而没有出现任何机械故障, 制得的柔性存储器在 10^3 次弯折后性能不衰减.

除了使用 LLO 这种高能剥离手段之外, 选择合适的方法削弱基底与界面的作用力且不影响其外延质量也是一条可行的路. 如节 2.2 所述, vdWE 方法使得薄膜的外延不再需要严格的晶格匹配, 界面作用力也从化学键变为了分子间作用力, 从而大幅降低物理剥离的难度. Kim 等^[92] 提出了应力层辅助剥离的策略, 通过表面镀上的 Ni 层对石墨烯施加应力, 从而促进其从碳化硅 (SiC) 表面的剥离. 镀了 Ni 层后, 可以直接使用胶带将石墨烯剥离, 使得物理剥离过程变得简单, 不再需要其他条件辅助, 剥离后再利用 Au 层二次应力剥离最终可以得到完整的单层石墨烯. 自然地可以考虑利用几层石墨烯作为缓冲层, 再生长所需要的材料, 然后利用这种应力层剥离的方法实现剥离. Kim 等^[93,94] 对该现象的应用进行了拓展, 成功利用石墨烯插层和附加 Ni 应力层的方法实现了氮化镓、磷化铟等二维材料的简单机械剥离过程如图 6 所示. 但是该方法由于石墨烯的存在, 往往用来生长适用于 vdWE 的二维材料. 2018 年 Kong 等^[95] 发现存在二维材料衬底时, 基底对薄膜的束缚作用与键性有关, 具有离子键合的基底对薄膜的束缚作用可以穿透几层石墨烯从而实现对薄膜的远程束缚, 使得该方法可以被拓展到氧化物等非二维材料薄膜领域. 今年, Kum 等^[96] 成功利用该方法实现了 BTO, STO, CFO 等复杂氧化物薄膜的剥离. 通过选择合适层数的石墨烯, 实现了这些铁电材料在 STO 基底上的准外延生长, 并且由于石墨烯的阻碍, 界面作用力大幅弱化, 镀了 Ni 层后可以直接剥离. 此外, 通过高真空条件 (气压小于 5×10^{-6} Torr (1 Torr = 133.322 Pa)) 的脉冲激光沉积 (pulse laser deposition, PLD) 方法在石墨烯表面镀上 5–10 nm 的 STO, 可以实现对石墨烯的保护, 使得该方法可以在常规 PLD 沉积薄膜时 (氧压通常在 0.1–100 Pa) 使用, 从而可以推广到大

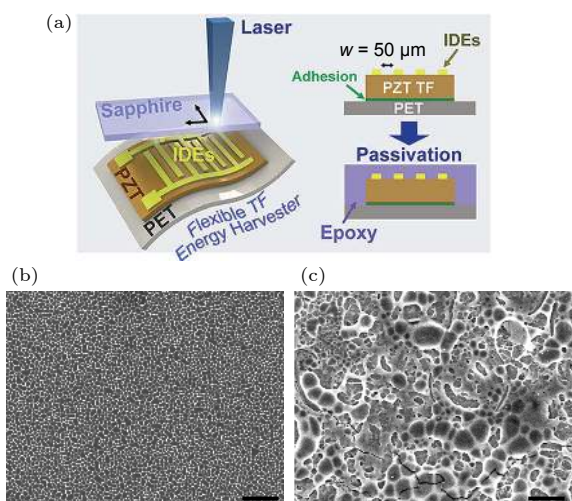
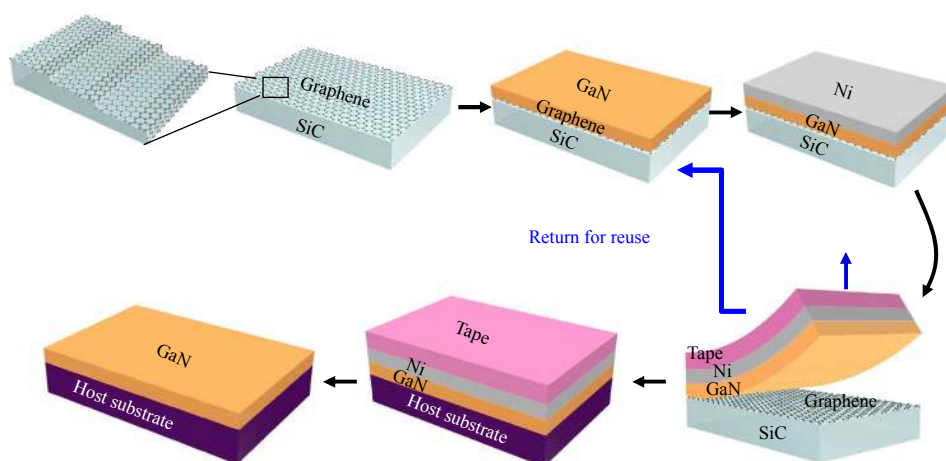


图 5 (a) LLO 剥离-转印示意图^[87]; (b), (c) 使用不同能量激光的 LLO 工艺转印到 PET 基底上的 PZT 薄膜表面的 SEM 照片, 图 (b) 和 (c) 对应的激光能量分别为 420 和 500 mJ/cm^2 , 标尺为 3 μm ^[87]

Fig. 5. (a) Schematic diagram of the LLO fabrication process^[87]; (b), (c) SEM images of surfaces of the PZT films transferred to a PET substrate by the LLO process using different energy laser: (b) 420 and (c) 500 mJ/cm^2 ^[87]. Scale bars, 3 μm .

图6 石墨烯缓冲层辅助剥离过程示意图^[93]Fig. 6. Schematic of the process of growing and transferring single-crystalline thin films based on epitaxial graphene buffer layer^[93].

量的钙钛矿铁电体系中. 与此同时, 他们也报道了在 SRO 作为缓冲层的 STO 基片上磁控溅射生长的 PMN-PT 薄膜也可以通过该方法进行剥离. 但是 Ni 施加的应力会对 PMN-PT 和 SRO 交界处附近缺陷增多, 对铁电性能会有一定影响. SRO 与 PMN-PT 之间结合力较弱的起源也有待研究.

4 柔性无机铁电薄膜应用简述

虽然无机铁电薄膜柔性化技术方面还有很多值得研究和发展的地方, 但是也可欣喜地看到, 柔性化的无机铁电薄膜在很多领域都已经展现出了良好的性能, 包括纳米压电发电机、人体可植入设备、可穿戴式传感器、柔性存储器等. 这些应用是基于铁电材料的各种特性, 主要包括介电性、铁电性和压电性等. 本节分别从这三种性能出发, 简要介绍四类柔性器件, 分别是柔性电容、柔性铁电存储器、柔性压电式能量收集装置和柔性传感器.

4.1 柔性电容

电容器是电路基本元件之一, 在电子电气领域扮演着重要的角色, 柔性电子也不例外. 随着对可穿戴设备和柔性设备的要求越来越高, 传统的电容器是无法满足器件的柔性化需求, 实现电容器的柔性化是下一代电子设备研发的关键点之一. 无机铁电材料是电容器的核心材料之一, 占据的市场份额超过几十亿美元^[97], 这些材料具有大的介电常数 (ϵ_r), 低的介电损耗 ($\tan\delta$) 和强的介电可调性.

Gao 等^[98] 制备了 Pt/PZT/SRO/mica 的柔性

电容器, 制备的电容器饱和极化为 $60 \mu\text{C}/\text{cm}$, 介电可调性约 90%, 在弯曲半径 (r) 为 1.4 mm 的情况下仍然能维持稳定的电滞回线. 此外, 在弯曲半径 $r = 2.2 \text{ mm}$ 的情况下进行了 10^4 次弯折, 其性能保持良好, 几乎可认为没有衰减. 随后 Gao 等^[99] 又研究了在云母上制备的钛酸锶钡 ($\text{Ba}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{TiO}_3$, BST) 薄膜电容器的介电行为, 底电极为 SRO, 顶电极为 Pt. 发现该电容器在弯折恢复后介电常数会有降低, 而弯折时和初始态差别不大, 18.6 GHz 的介电常数可以维持弯折 10^4 次 ($r = 5 \text{ mm}$) 时几乎不变, 在弯折次数达到 2×10^4 时, 性能降低至初始态的 85%, 损耗则基本不变, 如图 7 所示. 这种变化主要是弯折导致的薄膜内部微裂纹以及薄膜电极接触变差. 因此柔性电容的长期服役性能有待进一步研究和提升.

近年来, 随着能源领域的蓬勃发展, 对能量存储技术也提出了更高的要求. 电容器具有高工作电压、温度稳定性好、工作寿命长、高功率密度等优点从而成为储能技术研究重点之一. 其 U_e 可以用 P - E 回线来积分得到, 表达式为 $U_e = \int_{P_r}^{P_m} E dP$. 具有高极化的铁电材料, 是目前介电储能研究的核心, 尤其是无机弛豫铁电薄膜, 具有非常优异的储能性能^[8,20]. 对于该领域详细的描述可参考相应的综述^[100-103], 在此不再赘述, 仅介绍柔性化的进展.

早在 2009 年, Ma 等^[104] 便研究了 PLZT 薄膜在金属箔上的溶胶凝胶法沉积行为, 但并未提出柔性电容的概念. 之后的不少研究使用金属箔做基底制备柔性介电储能薄膜, 但性能并不出彩^[41, 105, 106],

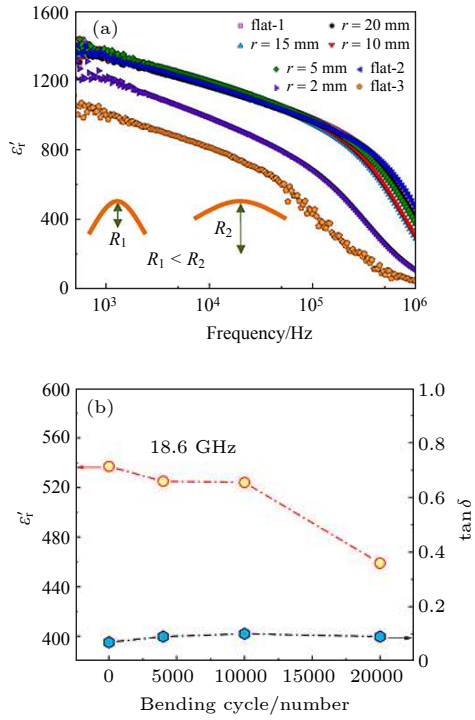


图 7 BST^[99] 柔性薄膜在 (a) 不同半径弯折时与弯折后的介电频谱 (flat-1 为初始态, flat-2 为 $r = 5\text{ mm}$ 弯折之后; flat-3 为 $r = 2\text{ mm}$ 弯折之后) 和 (b) $r = 5\text{ mm}$ 时 18.6 GHz 的介电常数和损耗随弯折次数的变化

Fig. 7. (a) Frequency domain spectroscopy of BST flexible film in the bending states and flat states after bending with different radii (flat 1–3: initial state and flat states after bending at $r = 5\text{ mm}$ and 2 mm , respectively); (b) ϵ_r and $\tan\delta$ of BST flexible film at 18.6 GHz as a function of bending cycle ($r = 5\text{ mm}$)^[99]. Reprinted with permission from Ref. [99]. Copyright 2019 American Chemical Society.

由于漏导较大, 击穿不超过 150 MV/m, 储能密度普遍不超过 20 J/cm³. 2015 年, Michael Sapia 等^[107] 报道了在聚合物基底上旋涂了由晶态 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 相和其他无定形相组成的的纳米聚合物薄膜体系, 率先提出了介电储能薄膜的柔性化. 该复合薄膜分子式为 $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.9}\text{Nb}_{1.35}\text{Ta}_{0.15}\text{O}_{6.9}(\text{BZNT})$, 室温 1 kHz

测试条件下储能密度约 40 J/cm³, 效率 80%, 且在 30000 次弯折后性能几乎不变. 但其变温特性很差, 升温至 50 °C 储能密度就衰减了一半. 随着云母在铁电薄膜领域的开发, 2018 年以来的很多研究选用云母作为基底进行薄膜制备, 获得了性能优异的储能薄膜, 研究的体系包括钛酸铋钠 ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$, BNT) 基、BZT 基和 PZT 基薄膜等. 将代表性的柔性化薄膜和成分接近的、性能优异的刚性基底薄膜性能总结如表 1 所列^[6, 21, 108–113]. 对比可以发现, 柔性薄膜的性能还有待进一步的提高. 可能的因素有两点: 1) 云母限制了薄膜取向, 很多钙钛矿结构的储能薄膜在 (001) 方向有最优性能, 但云母上只能得到 (111) 取向的钙钛矿薄膜; 2) 云母上的沉积技术和缓冲层选择还有待进一步调整和提高.

4.2 柔性铁电存储器

通常将铁电存储器分为如下两种: 铁电随机存取存储器 (ferroelectric random access memory, FeRAM) 和铁电场效应晶体管 (ferroelectric field-effect transistor, FeFET)^[114]. FeRAM 的存储机制是利用铁电材料的正负剩余极化 ($\pm P_r$) 来实现的. 两种剩余极化状态分别存储“0”和“1”的信息. 通过外电场切换对应的两种极化状态来实现信息的存储. 并且由于剩余极化代表的是撤去外电场后的极化态, 因此, 在断电时, 不会丢失存储的数据, 是一种非易失性的存储器. 但是其读取数据需要对铁电体极化态进行破坏, 有擦除-重写的过程, 因此对铁电体的疲劳性能要求很高, 如图 8(b) 所示^[115]. FeFET 则是用铁电材料替换 MOS-FET 中的栅介质层. 在栅极施加电压脉冲时, 根据铁电体极化取向的不同, 会在源极漏极之间形成不同阻态, 定义

表 1 最近报道的有代表性的柔性和刚性基底的介电薄膜的储能性能

Table 1. Energy storage properties of recently-reported representative dielectrics on rigid and flexible substrates.

材料	基底	$U_e/\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\eta/\%$	$E_b/\text{MV}\cdot\text{m}^{-1}$	$T_w/^\circ\text{C}$	疲劳次数	弯折次数
0.25BFO-0.3BTO-0.45STO ^[6]	Nb:STO	112	80	490	-100—150	10 ⁸	—
BCT/BZT multilayer ^[108]	Nb:STO	83.9	78.4	800	-100—200	10 ⁶	—
BZT ^[21]	Nb:STO	78.7	80.5	697	-150—200	10 ⁶	—
PLZT ^[109]	LNO/Ni	85	65	450	—	—	—
Mn:NBT-BT-BFO ^[110]	Pt/F-mica	81.9	64.4	229	25—200	10 ⁹	10 ³ ($r = 4\text{ mm}$)
NKBT/BSMT multilayer ^[111]	Pt/F-mica	91	68	303	-50—200	10 ⁸	10 ⁴ ($r = 4\text{ mm}$)
BZT ^[112]	LSMO/STO/F-mica	65.1	72.9	615	-100—200	10 ⁶	10 ³ ($r = 4\text{ mm}$)
PLZT ^[113]	LNO/F-mica	40.2	58	200	30—180	10 ⁷	2 × 10 ³ ($r = 4\text{ mm}$)

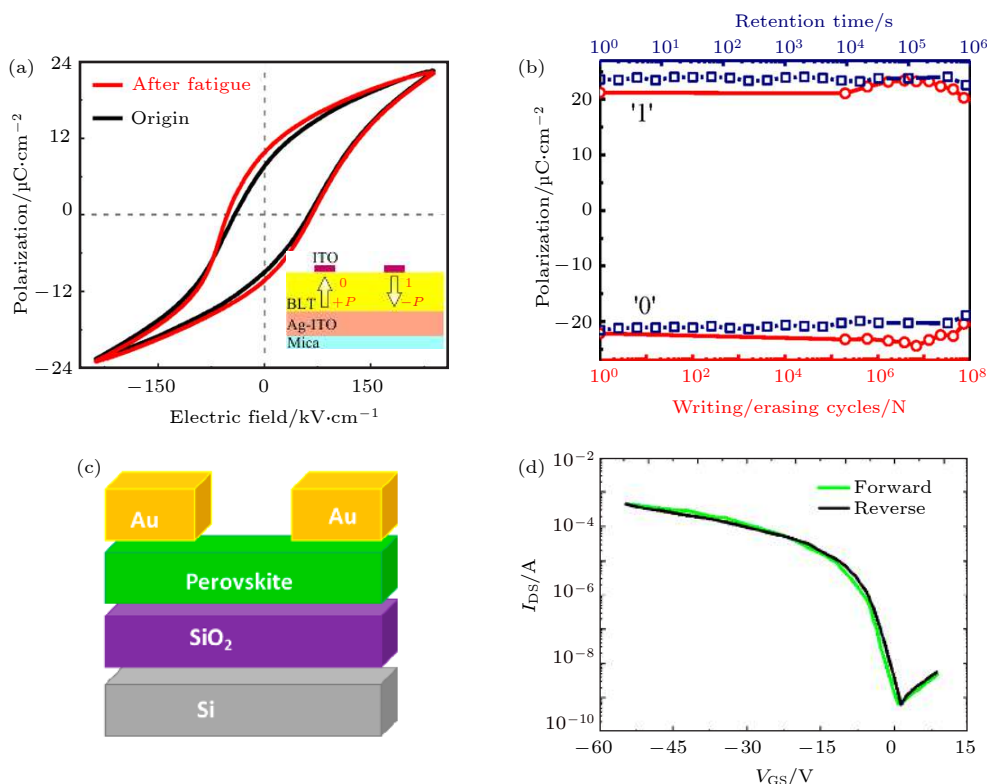


图 8 FeRAM^[115] 和 FeFET^[118] 的示意图 (a) P - E 回线, 插图为 FeRAM 结构示意图; (b) FeRAM1 疲劳特性; (c) FeFET 结构示意图; (d) FeFET 的转移特性

Fig. 8. Schematic of FeRAM^[115] and FeFET^[118]: (a) P - E loop and the insert is the schematic illustration of FeRAM; (b) fatigue characterization of FeRAM; (c) the schematic illustration of FeFET; (d) transfer characteristics of the FeFET. Plane (a), (b) reprinted with permission from Ref [115]. Copyright 2019 American Chemical Society. Plane (c), (d) reprinted with permission from Ref [118]. Copyright 2020 American Chemical Society.

电流大小状态为“1”和“0”. 读取时仅需要在源极漏极进行探测, 不需要破坏铁电体极化态, 因此具有非破坏式读取的优势^[116–118].

目前已经实现的柔性 FeRAM 制备方法有很多, 直接生长法和剥离-转印法都有应用. 目前已经报道的体系包括 PZT^[65,119]、镧掺杂钛酸铋 ($\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, BLT)^[115,120]、 BFO ^[121,122]、 HfO_2 ^[37] 等. 对比使用云母基片的几种存储器, 如图 9 所示, 可以看到它们均有着良好的开关性能并且在弯折条件及前后能维持性能稳定, 疲劳性能方面, 能维持到 10^9 次循环而不衰减. Bakaul 等^[119] 通过优化工艺, 在 STO 基片上生长了 SRO/PZT/SRO/LSMO 结构, 通过刻蚀 LSMO 将 SRO/PZT/SRO 结构转印到 Pt/PET 的柔性基底上, 制成了柔性 FeRAM. 该器件性能十分优异, PZT 取向为 (001), 剩余极化 P_r 达到了 $75 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 并且在 4 V 时实现了 57 ns 的惊人翻转速度, 为报道时柔性铁电存储器的最快翻转速度记录. 这些工作显示出无机铁电薄膜在柔性 FeRAM 方面的巨大潜力.

Lee 等^[123] 在 PI 膜上利用溶胶凝胶法旋涂了 PZT ($\text{Zr}/\text{Ti} = 35:65$) 薄膜, 开关电流比为 6.7, 在弯曲状态下性能不改变, 显示出 PZT 体系在柔性 FeFET 的潜力. 2019 年 Ren 等^[124] 利用 PLD 方法制备 ZnO/PZT ($\text{Zr}/\text{Ti} = 10:90$)/SRO/CFO/mica 结构的 FeFET, 显示出极为出色的性能. 其开关电压为 6 V, 初始开关电流比为 10^4 , 经过 10^4 s 后电流比仍超过 10^3 , 在 $r = 4 \text{ mm}$ 时性能基本不变化. 弯曲疲劳 500 次性能无明显变化, $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 高温测试时不发生性能衰减.

4.3 柔性压电器件

铁电材料的压电效应可以实现压力信号 (通常是振动) 和电信号的互相转换, 实现压力传感和电力输出. 随着可穿戴设备的蓬勃发展, 利用铁电材料的压电特性来收集人体行动过程的能量, 从而为可穿戴设备及一些生物设备提供能量或设计传感器帮助监视人体健康, 或者提供辅助功能是有吸引力的研究方向. 下面将分别介绍这两类器件.

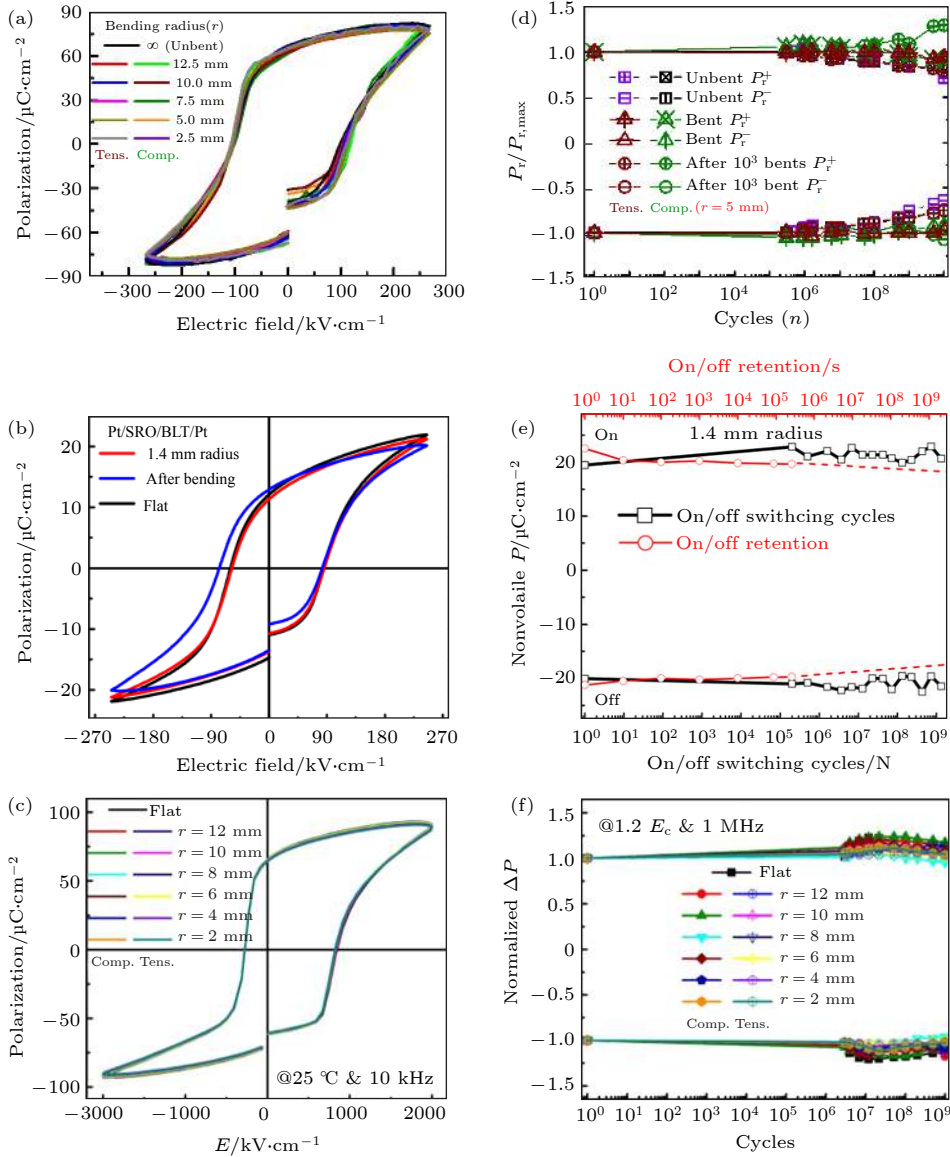


图 9 几种云母基柔性铁电存储器的性能数据对比 (a), (d) PZT (Zr/Ti = 20:80)^[65], (a) 不同弯折半径时的 P - E 回线和 (d) 1000 次弯折前后拉伸、压缩和平整状态的疲劳性能; (b), (e) BLT^[120], (b) 10000 次弯折前后及弯折时的 P - E 回线和 (e) 疲劳性能; (c), (f) BFO^[122], (c) 不同弯折半径时拉伸、压缩条件下的 P - E 回线和 (f) 1000 次弯折前后的疲劳性能

Fig. 9. Performance of mica-based flexible ferroelectric memories. (a) P - E loops of PZT (Zr/Ti = 20:80)-based memories with various tensile and compressive radii and (d) fatigue performance at unbent, compressively bent and tensilely bent before and after 1000 cycle conditions^[65]; (b) P - E loops of BLT-based memories at bending state and flat states before and after 10000 cycle conditions and (e) fatigue performance^[120]; (c) P - E loops of BFO-based memories with various compressive and tensile bending radii and (f) fatigue performance an unbent and compressively and tensilely bent for 1000 cycle conditions^[122]. Plane (b), (e) reprinted with permission from Ref. [120]. Copyright 2018 American Chemical Society. Plane (c), (f) reprinted with permission from Ref. [122]. Copyright 2019 American Chemical Society.

压电式能量收集器件, 也称纳米压电发电机。自从 Wang 和 Song^[125] 利用 ZnO 研制出纳米压电发电机之后, 包括 PZT, BTO 以及其他铁电材料都被用于制造纳米发电机, 相关工作层出不穷。相较于 ZnO (5.9 pC/N), 铁电材料的压电常数要高得多。典型的 PZT 的压电系数在 100 pC/N 以上, 而聚合物铁电材料, 如 PVDF 则在 30—

40 pC/N^[126,127]。将无机材料的性能优势应用到柔性器件中是研究者们要解决的关键问题。

Park 等^[70] 利用刻蚀 Si 基底的方法将 BTO 薄膜转印到了塑料基板上, 并用交叉电连接输出, 通过弯曲变形, 其输出电压为 1 V, 输出电流密度为 0.19 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。随后他们^[86] 还利用 LLO 法制备出了高效的 PZT 基纳米发电机 (制备详见 3.2 节),

最大的输出电压和电流密度约为 200 V 和 150 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. 依靠人体运动产生的短路电流高达 8 A, 可直接点亮 100 多个蓝色发光二极管 (light emitting diode, LED), 而无需任何外部电源. Won 等^[30]考察了直接在金属箔上旋涂的 PZT 薄膜. 通过选择热膨胀系数较大的 Ni-Cr 基奥氏体刚基片, 使制备得到的 PZT 受到大的压应力, 从而使其面外极化性能增强, 器件最大输出功率为 5.6 μW , 电压为 690 mV. 获得的纳米发电机比 PZT 膜处理成纳米条带再转移从而制备成纳米发电机的工作也有很多. Kwon 等^[128]用光刻将 PZT 薄膜制备成条带状, 再通过刻蚀 Si 基底将其转移到聚甲基丙烯酸甲酯与石墨烯的复合基底上, 通过石墨烯来改善界面性能. 电性能测量表明, 在施加 0.9 kgf (1 kgf = 9.8 N) 的力下, 输出电压为 2 V, 电流密度为 2.2 mA/cm^2 , 功率密度为 88 MW/cm^3 .

植入式能量收集器件 (implantable energy harvesters, IEHs) 是自供电设备的关键部件. 通过从诸如心跳、呼吸等生物体中获取能量, 以及从葡萄糖的氧化还原反应中获取化学能, IEHs 被用作可植入医疗设备的动力源. 基于压电效应的纳米发电机可作为 IEHs 来使用, 为心脏起搏器等设备供电. 传统的起搏器每隔 7—10 年就需要进行置换手术, 给病人带来了经济负担和可能的炎症风险. 自供电起搏器是非常理想的解决方案. Hwang 等^[129]将预先沉积了底电极的单晶 PMN-PT 粘在硅基片上, 通过研磨和机械抛光将其减薄至 8.4 μm , 之后使用镀 Ni 层辅助应力剥离的方法将该结构从硅片上剥离再转印到塑料基底上, 如图 12 所示. 得到的纳米发电机的最大输出电压和电流分别是 8.2 V 和 145 μA , 可以满足心脏起搏器 3 V 和 100 μA 的输入需求. 器件在 $r = 16.5 \text{ mm}$ 弯折条件下经历 30000 次循环, 输出电流未发生衰减. 生物实验中, 将该起搏器与小鼠心脏连接, 发现刺激起搏器可以明显增强小鼠心跳, 刺激强度达到了心脏起搏器应用要求. 他们也利用类似办法制备了自驱动的柔性 LED 灯器件^[87], 可以作为未来可穿戴功能设备的一部分 (指示灯等).

可穿戴式传感器一般是通过对压力信号的感知, 利用电路放大电流从而感知信息. Dagdeviren 等^[130]在薄 Si 基片 (20 μm) 上合成了一种 PZT 阵列, 形成金氧半场效应晶体管 (metal-oxide-semiconductor field-effect transistor, MOSFET) 结构,

通过栅极放大电流, 从而提高感知灵敏度 (见图 10(a)). 最后将该结构转移到 PDMS 上以满足柔性器件需求, 如图 10(b) 所示. 该装置可以适应 30% 的单轴应变, 而不产生性能衰减. 实验研究表明, 该传感器对皮肤压力的测量具有高灵敏度 (约 0.005 Pa) 和快速响应时间 (约 0.1 ms) 的优点.

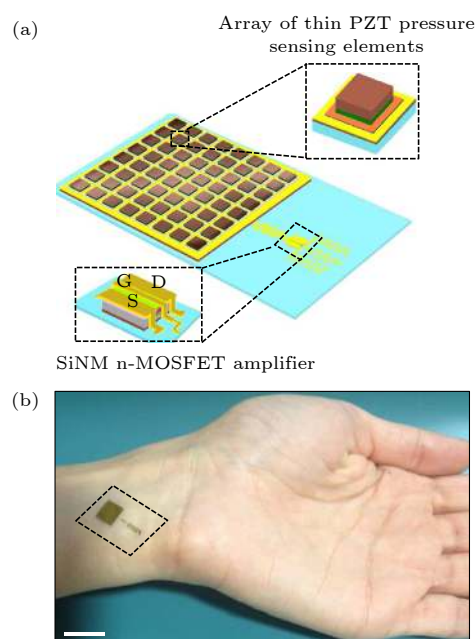


图 10 PZT 阵列 (a) 组成的 MOSFET 示意图和 (b) 实际器件照片^[130]

Fig. 10. (a) Schematic illustration of the device that includes a square array of piezoelectric thin-film transducers and (b) photograph of the device laminated on a wrist. Scale bar, 2 cm^[130].

感音神经性听力损失 (sensorineural hearing loss, SNHL) 是一种典型的由频率辨别功能障碍引起的听力损害, 主要由耳蜗 Corti 器官的听毛细胞丢失引起. 沿基底膜分布的听毛细胞, 将基底膜声诱导振动转化为电刺激听觉神经. 大多数 SNHL 病例是不可逆的, 因为这些细胞不能再生. Inaoka 等^[131]首次报道了利用有机压电膜模拟哺乳动物听毛细胞功能的人工耳蜗上皮. 但由于这些材料压电常数较低, 电输出功率不足以直接刺激听觉神经. Lee 等^[85]报道了一种高效、灵活的无机压电声学纳米传感器, 用 PZT 薄膜作为仿生人工毛细胞. 利用该传感器可以感知 7—17 nm 的振动位移, 对应压电信号为 45—60 μV . 采用有限元方法对柔性 PZT 薄膜对耳底膜运动时的电响应进行了模拟, 得到的模拟压电势约为 3 V, 满足在不需要额

外电源的情况下模拟听觉神经. 实际测试时选用硅基薄膜作为载体.

5 总结与展望

性能优异的无机铁电薄膜通常是单晶薄膜, 其制备工艺与金属箔、聚合物等传统柔性基底兼容性相对较差. 近期报道表明, 云母基底可用于制备单晶铁电薄膜, 可以减少基底对薄膜的夹持效应, 也无需复杂的操作工艺, 目前来看是一种比较理想的实现柔性化的方法. 但基于云母基底生长的薄膜取向固定, 无法自由调控. 兼容刚性基底成熟工艺的剥离-转印法是另一种非常适合制备柔性铁电薄膜的方法. 钙钛矿结构的牺牲层可以选择 LSMO 和 SAO 等, 而且 LSMO 本身可作为缓冲层或电极层而被应用在铁电薄膜研究中^[132-134], 制备工艺比较成熟. 因此在无机铁电薄膜柔性化过程中, 牺牲层刻蚀法是非常合适的. 从生长工艺上仅需增加一次牺牲层的制备. 传统的干法刻蚀因为选择性差, 对薄膜损伤大而不适用于在柔性无机铁电薄膜领域. LLO 方法可以实现快速、大面积的剥离, 但是激光的成本较高, 且会带来界面热损伤. 热损伤可以通过添加缓冲层来解决. 相对而言, 使用石墨烯辅助应力层剥离的方式可能是经济成本更低的方式, 但是该方法需要石墨烯的制备与转移, 工艺较为复杂, 耗时也长. 柔性玻璃虽暂未应用在铁电薄膜的制备中, 但在太阳能电池和柔性显示材料领域已有广泛应用. 玻璃的熔点往往在 800 °C 以上, 远高于聚合物; 其表面粗糙度也低于常见的金属箔. 这表明柔性玻璃也是一种潜在可行的基底.

虽然这些年在无机铁电薄膜柔性化方面取得了大量进展, 开发出了多种柔性化策略, 能够实现高质量柔性薄膜的制备. 但是薄膜质量、成本和工艺复杂度之间还未达到最优解, 有待技术的进一步发展. 制备技术的升级有助于缩小柔性基底和传统刚性基底上材料的性能差距; 在刚性基底上使用的调控手段也可以用于柔性薄膜, 例如叠层提升电介质薄膜击穿等. 柔性化去除了刚性基底的限制, 这不仅是柔性电子应用的必要条件, 同时也为铁电薄膜研究提供了新的方向. 不少自支撑膜显示出了出人意料的性能^[78,79]. 柔性化使得薄膜可以受到连续可调的外加弯曲应力从而展现出和平整状态不一样的性质, Wang 等^[135]的计算表明面内拉伸应变

可以有效降低剩余极化从而提升储能密度和效率, U_c 提升至少 30%, 显示出柔性化的独特优势.

目前柔性化铁电薄膜已经应用在了多个领域, 不仅为传统应用领域 (介电、铁电存储器等) 注入了新的活力, 在新开发的可穿戴领域也大放异彩. 利用压电特性制成的能量收集器件可以通过人体活动产生的能量为功能器件提供能量从而实现器件的自供能, 不仅节约了能源也为 IEHs 提供了一条不用反复植入电池的思路, 减少了病人感染的风险. 传感器则可以在人体监测和听力、声控灯方面提供帮助. 值得注意的是可穿戴设备并不仅仅是单纯将材料柔性化从而实现可穿戴性, 其核心还包括器件的微型化和集成化. 目前已经能够获得性能极为出色的柔性铁电薄膜或者单一器件. 但在与其他功能器件集成方面还有很多值得研究的, 实现能源产生-存储-利用的集成器件还需要进一步研究与设计. 铁电材料在能源收集-存储-信息处理电路-应用这些环节均有广泛应用, 是可穿戴性电子器件的核心材料之一, 有着广阔的研究和开发前景.

参考文献

- [1] Xu S, Zhang Y, Jia L, Mathewson K E, Jang K I, Kim J, Fu H, Huang X, Chava P, Wang R, Bhole S, Wang L, Na Y J, Guan Y, Flavin M, Han Z, Huang Y, Rogers J A 2014 *Science* **344** 70
- [2] Lacour S P 2015 *Nat. Mater.* **14** 659
- [3] Jung Y H, Hong S K, Wang H S, Han J H, Pham T X, Park H, Kim J, Kang S, Yoo C D, Lee K J 2020 *Adv. Mater.* **32** 1904020
- [4] Park B H, Kang B S, Bu S D, Noh T W, Lee J, Jo W 1999 *Nature* **401** 682
- [5] Lee H N, Hesse D, Zakharov N, Gösele U 2002 *Science* **296** 2006
- [6] Pan H, Li F, Liu Y, Zhang Q, Wang M, Lan S, Zheng Y, Ma J, Gu L, Shen Y, Yu P, Zhang S, Chen L Q, Lin Y H, Nan C W 2019 *Science* **365** 578
- [7] Zhao P, Wang H, Wu L, Chen L, Cai Z, Li L, Wang X 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1803048
- [8] Kim J, Saremi S, Acharya M, Velarde G, Parsonnet E, Donahue P, Qualls A, Garcia D, Martin L W 2020 *Science* **369** 81
- [9] Cao H C, Evans A G 1993 *J. Am. Ceram. Soc.* **76** 890
- [10] Li P, Zhai J, Shen B, Zhang S, Li X, Zhu F, Zhang X 2018 *Adv. Mater.* **30** 1705171
- [11] Kakekhani A, Ismail Beigi S, Altman E I 2016 *Surf. Sci.* **650** 302
- [12] Khan M A, Nadeem M A, Idriss H 2016 *Surf. Sci. Rep.* **71** 1
- [13] Han X, Chen X, Tang X, Chen Y L, Liu J H, Shen Q D 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 3640
- [14] Liu Y, Aziguli H, Zhang B, Xu W, Lu W, Bernholc J, Wang Q 2018 *Nature* **562** 96
- [15] Zhang X, Jiang J, Shen Z, Dan Z, Li M, Lin Y, Nan C W,

- Chen L, Shen Y 2018 *Adv. Mater.* **30** 1707269
- [16] Lim S, Son D, Kim J, Lee Y B, Song J K, Choi S, Lee D J, Kim J H, Lee M, Hyeon T, Kim D H 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 375
- [17] Hwang S K, Bae I, Kim R H, Park C 2012 *Adv. Mater.* **24** 5910
- [18] Li Q, Chen L, Gadinski M R, Zhang S, Zhang G, Li H, Haque A, Chen L, Jackson T N, Wang Q 2015 *Nature* **523** 576
- [19] Kim K L, Lee W, Hwang S K, Joo S H, Cho S M, Song G, Cho S H, Jeong B, Hwang I, Ahn J H, Yu Y J, Shin T J, Kwak S K, Kang S J, Park C 2016 *Nano Lett.* **16** 334
- [20] Pan H, Ma J, Ma J, Zhang Q, Liu X, Guan B, Gu L, Zhang X, Zhang Y J, Li L, Shen Y, Lin Y H, Nan C W 2018 *Nat. Commun.* **9** 1813
- [21] Liang Z, Liu M, Ma C, Shen L, Lu L, Jia C L 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 12291
- [22] Jiang J, Shen Z, Qian J, Dan Z, Guo M, He Y, Lin Y, Nan C, Chen L, Shen Y 2019 *Nano Energy* **62** 220
- [23] Bao Z, Hou C, Shen Z, Sun H, Zhang G, Luo Z, Dai Z, Wang C, Chen X, Li L, Yin Y, Shen Y, Li X 2020 *Adv. Mater.* **32** 1907227
- [24] Li Q, Liu F, Yang T, Gadinski M R, Zhang G, Chen L, Wang Q 2016 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **113** 9995
- [25] Zhang T, Chen X, Thakur Y, Lu B, Zhang Q, Runt J, Zhang Q M 2020 *Sci. Adv.* **6** 6622
- [26] Choi K J, Biegalski M, Li Y L, Sharan A, Schubert J, Uecker R, Reiche P, Chen Y B, Pan X Q, Gopalan V, Chen L Q, Schlom D G, Eom C B 2004 *Science* **306** 1005
- [27] Rojac T, Bencan A, Malic B, Tutuncu G, Jones J L, Daniels J E, Damjanovic D 2014 *J. Am. Ceram. Soc.* **97** 1993
- [28] Park S E, Shrout T R 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 1804
- [29] Li F, Cabral M J, Xu B, Cheng Z, Dickey E C, LeBeau J M, Wang J, Luo J, Taylor S, Hackenberger W, Bellaiche L, Xu Z, Chen L Q, Shrout T R, Zhang S 2019 *Science* **364** 264
- [30] Won S S, Seo H, Kawahara M, Glinsek S, Lee J, Kim Y, Jeong C K, Kingon A I, Kim S 2019 *Nano Energy* **55** 182
- [31] Palneedi H, Yeo H G, Hwang G T, Annapureddy V, Kim J W, Choi J J, Trolier McKinstry S, Ryu J 2017 *APL Mater.* **5** 096111
- [32] Ko Y J, Kim D Y, Won S S, Ahn C W, Kim I W, Kingon A I, Kim S, Ko J, Jung J H 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 6504
- [33] Bretos I, Jimenez R, Wu A, Kingon A I, Vilarinho P M, Calzada M L 2014 *Adv. Mater.* **26** 1405
- [34] Tomczyk M, Bretos I, Jiménez R, Mahajan A, Ramana E V, Calzada M L, Vilarinho P M 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 12529
- [35] Yu H, Chung C C, Shewmon N, Ho S, Carpenter J H, Larrabee R, Sun T, Jones J L, Ade H, O'Connor B T, So F 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1700461
- [36] Ke S, Chen C, Fu N, Zhou H, Ye M, Lin P, Yuan W, Zeng X, Chen L, Huang H 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 28406
- [37] Liu W Y, Liao J J, Jiang J, Zhou Y C, Chen Q, Mo S T, Yang Q, Peng Q X, Jiang L M 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 3878
- [38] Ma B, Tong S, Narayanan M, Liu S, Chao S, Balachandran U 2011 *Mater. Res. Bull.* **46** 1124
- [39] Yeo H G, Ma X, Rahn C D, Trolier McKinstry S 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 5940
- [40] Liang W, Li Z, Bi Z, Nan T, Du H, Nan C, Chen C, Jia Q, Lin Y 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 708
- [41] Lee H J, Won S S, Cho K H, Han C K, Mostovych N, Kingon A I, Kim S, Lee H Y 2018 *Appl. Phys. Lett.* **112** 092901
- [42] Yeo H G, Xue T, Roundy S, Ma X, Rahn C, Trolier McKinstry S 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1801327
- [43] Kingon A I, Srinivasan S 2005 *Nat. Mater.* **4** 233
- [44] Wu A, Vilarinho P M, Reaney I, Miranda Salvado I M 2003 *Chem. Mater.* **15** 1147
- [45] Bharadwaja S S N, Dechakupt T, Trolier McKinstry S, Beratan H 2008 *J. Am. Ceram. Soc.* **91** 1580
- [46] Wang Z J, Cao Z P, Otsuka Y, Yoshikawa N, Kokawa H, Taniguchi S 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 222905
- [47] Bretos I, Jiménez R, Tomczyk M, Rodríguez Castellón E, Vilarinho P M, Calzada M L 2016 *Sci. Rep.* **6** 20143
- [48] Bretos I, Jiménez R, Ricote J, Sirera R, Calzada M L 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2001897
- [49] Arthur J R 2002 *Surf. Sci.* **500** 189
- [50] Kourkoutis L F, Song J H, Hwang H Y, Muller D A 2010 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **107** 11682
- [51] Matthews J W, Blakeslee A E 1974 *J. Cryst. Growth* **27** 118
- [52] Koma A, Yoshimura K 1986 *Surf. Sci.* **174** 556
- [53] Koma A, Ueno K, Saiki K 1991 *J. Cryst. Growth* **111** 1029
- [54] Koma A 1999 *J. Cryst. Growth* **201** 236
- [55] Bitla Y, Chu Y H 2017 *FlatChem* **3** 26
- [56] Reichelt K, Lutz H O 1971 *J. Cryst. Growth* **10** 103
- [57] Derose J A, Thundat T, Nagahara L A, Lindsay S 1991 *Surf. Sci.* **256** 102
- [58] Baski A A, Fuchs H 1994 *Surf. Sci.* **313** 275
- [59] Dishner M H, Ivey M M, Gorer S, Hemminger J C, Feher F J 1998 *J. Vac. Sci. Technol.* **16** 3295
- [60] Ji Q, Zhang Y, Gao T, Zhang Y, Ma D, Liu M, Chen Y, Qiao X, Tan P H, Kan M, Feng J, Sun Q, Liu Z 2013 *Nano Lett.* **13** 3870
- [61] Zhou Y, Nie Y, Liu Y, Yan K, Hong J, Jin C, Zhou Y, Yin J, Liu Z, Peng H 2014 *ACS Nano* **8** 1485
- [62] Xia J, Zhu D, Wang L, Huang B, Huang X, Meng X 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 4255
- [63] Bitla Y, Chu Y H 2016 *International Conference of Asian Union of Magnetism Societies (ICAUMS)* August 1–5, 2016, Tainan, China p18162406
- [64] Amrillah T, Bitla Y, Shin K, Yang T, Hsieh Y H, Chiou Y Y, Liu H J, Do T H, Su D, Chen Y C, Jen S U, Chen L Q, Kim K H, Juang J Y, Chu Y H 2017 *ACS Nano* **11** 6122
- [65] Jiang J, Bitla Y, Huang C W, Do T H, Liu H J, Hsieh Y H, Ma C H, Jang C Y, Lai Y H, Chiu P W, Wu W W, Chen Y C, Zhou Y C, Chu Y H 2017 *Sci. Adv.* **3** 1700121
- [66] Liang Z, Liu M, Shen L, Lu L, Ma C, Lu X, Lou X, Jia C L 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 5247
- [67] Qian J, Han Y, Yang C, Lv P, Zhang X, Feng C, Lin X, Huang S, Cheng X, Cheng Z 2020 *Nano Energy* **74** 104862
- [68] Yang Y, Yuan G, Yan Z, Wang Y, Lu X, Liu J M 2017 *Adv. Mater.* **29** 1700425
- [69] Konagai M, Sugimoto M, Takahashi K 1978 *J. Cryst. Growth* **45** 277
- [70] Park K I, Xu S, Liu Y, Hwang G T, Kang S J, Wang Z L, Lee K J 2010 *Nano Lett.* **10** 4939
- [71] Gan Q, Rao R A, Eom C B, Garrett J L, Lee M 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 978
- [72] Deneke C, Wild E, Boldyreva K, Baunack S, Cendula P, Monch I, Simon M, Malachias A, Dorr K, Schmidt O G 2011 *Nanoscale Res. Lett.* **6** 621
- [73] Qi Y, Jafferis N T, Jr Lyons K, Lee C M, Ahmad H, McAlpine M C 2010 *Nano Lett.* **10** 524

- [74] Qi Y, Kim J, Nguyen T D, Lisko B, Purohit P K, McAlpine M C 2011 *Nano Lett.* **11** 1331
- [75] Bakaul S R, Serrao C R, Lee M, Yeung C W, Sarker A, Hsu S L, Yadav A K, Dedon L, You L, Khan A I, Clarkson J D, Hu C, Ramesh R, Salahuddin S 2016 *Nat. Commun.* **7** 10547
- [76] An F, Qu K, Zhong G, Dong Y, Ming W, Zi M, Liu Z, Wang Y, Qi B, Ding Z, Xu J, Luo Z, Gao X, Xie S, Gao P, Li J 2020 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2003495
- [77] Lu D, Baek D J, Hong S S, Kourkoutis L F, Hikita Y, Hwang H Y 2016 *Nat. Mater.* **15** 1255
- [78] Ji D, Cai S, Paudel T R, Sun H, Zhang C, Han L, Wei Y, Zang Y, Gu M, Zhang Y, Gao W, Huyan H, Guo W, Wu D, Gu Z, Tsymbal E Y, Wang P, Nie Y, Pan X 2019 *Nature* **570** 87
- [79] Dong G, Li S, Yao M, Zhou Z, Zhang Y Q, Han X, Luo Z, Yao J, Peng B, Hu Z, Huang H, Jia T, Li J, Ren W, Ye Z G, Ding X, Sun J, Nan C W, Chen L Q, Li J, Liu M 2019 *Science* **366** 475
- [80] Han L, Fang Y, Zhao Y, Zang Y, Gu Z, Nie Y, Pan X 2020 *Adv. Mater. Interfaces* **7** 1901604
- [81] Takahashi R, Lippmaa M 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 25042
- [82] Zhang Y, Ma C, Lu X, Liu M 2019 *Mater. Horizons* **6** 911
- [83] Do Y H, Kang M G, Kim J S, Kang C Y, Yoon S J 2012 *Sens. Actuator A Phys.* **184** 124
- [84] Delmdahl R, Patzel R, Brune J 2013 *Phys. Procedia* **41** 241
- [85] Lee H S, Chung J, Hwang G T, Jeong C K, Jung Y, Kwak J H, Kang H, Byun M, Kim W D, Hur S, Oh S H, Lee K J 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 6914
- [86] Park K I, Son J H, Hwang G T, Jeong C K, Ryu J, Koo M, Choi I, Lee S H, Byun M, Wang Z L, Lee K J 2014 *Adv. Mater.* **26** 2514
- [87] Jeong C K, Park K, Son J H, Hwang G T, Lee S H, Park D Y, Lee H E, Lee H K, Byun M, Lee K J 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 4035
- [88] Kim S, Son J H, Lee S H, You B K, Park K I, Lee H K, Byun M, Lee K J 2014 *Adv. Mater.* **26** 7480
- [89] Lee H E, Kim S J, Ko J, Yeom H, Byun C, Lee S H, Joe D J, Im T, Park S K, Lee K J 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 6170
- [90] Peng Y, Que M, Lee H E, Bao R, Wang X, Lu J, Yuan Z, Li X, Tao J, Sun J, Zhai J, Lee K J, Pan C 2019 *Nano Energy* **58** 633
- [91] Tsakalacos L, Sands T 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 227
- [92] Kim J, Park H, Hannon J B, Bedell S W, Fogel K, Sadana D K, Dimitrakopoulos C 2013 *Science* **342** 833
- [93] Kim J, Bayram C, Park H, Cheng C W, Dimitrakopoulos C, Ott J A, Reuter K B, Bedell S W, Sadana D K 2014 *Nat. Commun.* **5** 4836
- [94] Kim Y, Cruz S S, Lee K, Alawode B O, Choi C, Song Y, Johnson J M, Heidelberger C, Kong W, Choi S, Qiao K, Almansouri I, Fitzgerald E A, Kong J, Kolpak A M, Hwang J, Kim J 2017 *Nature* **544** 340
- [95] Kong W, Li H, Qiao K, Kim Y, Lee K, Nie Y, Lee D, Osadchy T, Molnar R J, Gaskill D K, Myers Ward R L, Daniels K M, Zhang Y, Sundram S, Yu Y, Bae S H, Rajan S, Shao Horn Y, Cho K, Ougazzaden A, Grossman J C, Kim J 2018 *Nat. Mater.* **17** 999
- [96] Kum H S, Lee H, Kim S, Lindemann S, Kong W, Qiao K, Chen P, Irwin J, Lee J H, Xie S, Subramanian S, Shim J, Bae S H, Choi C, Ranno L, Seo S, Lee S, Bauer J, Li H, Lee K, Robinson J A, Ross C A, Schlom D G, Rzechowski M S, Eom C B, Kim J 2020 *Nature* **578** 75
- [97] Scott J F 2007 *Science* **315** 954
- [98] Gao W, You L, Wang Y, Yuan G, Chu Y, Liu Z, Liu J 2017 *Adv. Electron. Mater.* **3** 1600542
- [99] Gao D, Tan Z, Fan Z, Guo M, Hou Z, Chen D, Qin M, Zeng M, Zhou G, Gao X, Lu X, Liu J M 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 27088
- [100] Yao Z, Song Z, Hao H, Yu Z, Cao M, Zhang S, Lanagan M T, Liu H 2017 *Adv. Mater.* **29** 1601727
- [101] Palneedi H, Peddigari M, Hwang G, Jeong D, Ryu J 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1803665
- [102] Zou K, Dan Y, Xu H, Zhang Q, Lu Y, Huang H, He Y 2019 *Mater. Res. Bull.* **113** 190
- [103] Yang L, Kong X, Li F, Hao H, Cheng Z, Liu H, Li J F, Zhang S 2019 *Prog. Mater. Sci.* **102** 72
- [104] Ma B, Kwon D K, Narayanan M, Balachandran U 2009 *J. Electroceram.* **22** 383
- [105] Zhang Y, Li Y, Hao X, Jiang H, Zhai J 2019 *J. Am. Ceram. Soc.* **102** 6107
- [106] Zhang Y, Li Y, Du J, Sun N, Hao X, Jiang H, Zhai J 2019 *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **30** 11945
- [107] Michael Sapia E K, Li H U, Jackson T N, Trolier Mckinstry S 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 13574
- [108] Sun Z, Ma C, Liu M, Cui J, Lu L, Lu J, Lou X, Jin L, Wang H, Jia C L 2017 *Adv. Mater.* **29** 1604427
- [109] Ma B, Hu Z, Koritala R E, Lee T H, Dorris S E, Balachandran U 2015 *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **26** 9279
- [110] Yang C, Lv P, Qian J, Han Y, Ouyang J, Lin X, Huang S, Cheng Z 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1803949
- [111] Lv P, Yang C, Qian J, Wu H, Huang S, Cheng X, Cheng Z 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 1904229
- [112] Liang Z, Ma C, Shen L, Lu L, Lu X, Lou X, Liu M, Jia C L 2019 *Nano Energy* **57** 519
- [113] Shen B z, Li Y, Hao X 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 34117
- [114] Han S, Zhou Y, Roy V A L 2013 *Adv. Mater.* **25** 5425
- [115] Gao H, Yang Y, Wang Y, Chen L, Wang J, Yuan G, Liu J 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 35169
- [116] Arimoto Y, Ishiwara H 2004 *MRS Bull.* **29** 823
- [117] Sun J, Zheng X 2011 *IEEE Trans. Electron Devices* **58** 3559
- [118] Vasilopoulou M, Kim B S, Kim H P, da Silva W J, Schneider F K, Mat Teridi M A, Gao P, Mohd Yusoff A R b, Nazeeruddin M K 2020 *Nano Lett.* **20** 5081
- [119] Bakaul S R, Serrao C R, Lee O, Lu Z, Yadav A, Carraro C, Maboudian R, Ramesh R, Salahuddin S 2017 *Adv. Mater.* **29** 1605699
- [120] Su L, Lu X, Chen L, Wang Y, Yuan G, Liu J 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 21428
- [121] Yang B, Li C, Liu M, Wei R, Tang X, Hu L, Song W, Zhu X, Sun Y 2020 *Journal of Materiomics* **6** 600
- [122] Yang C, Han Y, Qian J, Lv P, Lin X, Huang S, Cheng Z 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 12647
- [123] Lee W, Kahya O, Toh C T, Özyilmaz B, Ahn J H 2013 *Nanotechnology* **24** 475202
- [124] Ren C, Zhong G, Xiao Q, Tan C, Feng M, Zhong X, An F, Wang J, Zi M, Tang M, Tang Y, Jia T, Li J 2019 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1906131
- [125] Wang Z L, Song J 2006 *Science* **312** 242
- [126] Chang C, Tran V H, Wang J, Fuh Y, Lin L 2010 *Nano Lett.* **10** 726
- [127] Martins P, Lopes A C, Lancerosmendez S 2014 *Prog. Polym. Sci.* **39** 683
- [128] Kwon J, Seung W, Sharma B K, Kim S, Ahn J 2012 *Energy*

- Environ. Sci.* **5** 8970
- [129] Hwang G T, Park H, Lee J H, Oh S, Park K I, Byun M, Park H, Ahn G, Jeong C K, No K, Kwon H, Lee S G, Joung B, Lee K J 2014 *Adv. Mater.* **26** 4880
- [130] Dagdeviren C, Su Y, Joe P, Yona R, Liu Y, Kim Y S, Huang Y, Damadoran A R, Xia J, Martin L W, Huang Y, Rogers J A 2014 *Nat. Commun.* **5** 4496
- [131] Inaoka T, Shintaku H, Nakagawa T, Kawano S, Ogita H, Sakamoto T, Hamanishi S, Wada H, Ito J 2011 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **108** 18390
- [132] Peng B, Zhang Q, Li X, Sun T, Fan H, Ke S, Ye M, Wang Y, Lu W, Niu H, Scott J F, Zeng X, Huang H 2015 *Adv. Electron. Mater.* **1** 1500052
- [133] Fan Z, Fan H, Lu Z, Li P, Huang Z, Tian G, Yang L, Yao J, Chen C, Chen D, Yan Z, Lu X, Gao X, Liu J M 2017 *Phys. Rev. Appl.* **7** 014020
- [134] Zhang Q, Xie L, Liu G, Prokhorenko S, Nahas Y, Pan X, Bellaiche L, Gruverman A, Valanoor N 2017 *Adv. Mater.* **29** 1702375
- [135] Wang J J, Su Y J, Wang B, Ouyang J, Ren Y H, Chen L Q 2020 *Nano Energy* **72** 104665

SPECIAL TOPIC—Centennial ferroelectricity: New materials and applications

Fabrication and applications of flexible inorganic ferroelectric thin films*

Lan Shun Pan Hao Lin Yuan-Hua[†]

(State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 19 August 2020; revised manuscript received 9 September 2020)

Abstract

Inorganic ferroelectric films exhibit excellent electric and optic properties, which have been widely used in dielectrics, memory, piezoelectric, photoelectric devices, etc. However, conventional synthesis strategies based on rigid single-crystal substrates severely limit their applications in flexible electronics. Realization of flexible inorganic ferroelectric films can introduce the excellent properties of inorganic ferroelectric materials into flexible devices, which is the developing trend for the next generation of electronic devices. In this review, the strategies to fabricate flexible inorganic perovskite structures' ferroelectric films are summarized, including 1) direct growth on flexible substrates, 2) transferring ferroelectric film from a rigid substrate to a flexible one. Subsequently, the applications of flexible inorganic ferroelectric films are briefly introduced. Finally, research status, prospects and future development trend of flexible inorganic ferroelectric films are discussed.

Keywords: inorganic ferroelectric films, flexible, perovskite, fabrication

PACS: 77.84.-s, 81.15.-z, 63.22.Dc, 77.55.-g

DOI: 10.7498/aps.69.20201365

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grants Nos. 51729201, 51532003).

[†] Corresponding author. E-mail: linyh@tsinghua.edu.cn



钙钛矿型铁电氧化物表面结构与功能的控制及其潜在应用

裴明辉 田瑜 张金星

Control of surface structures and functionalities in perovskite-type ferroelectric oxides and their potential applications

Pei Ming-Hui Tian Yu Zhang Jin-Xing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 217709 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200884

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200884>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

钙钛矿铁电半导体的光催化研究现状及其展望

Research progress and prospects of photocatalytic devices with perovskite ferroelectric semiconductors

物理学报. 2020, 69(12): 127706 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200287>

钙钛矿型氧化物非常规铁电研究进展

Recent progress of improper ferroelectricity in perovskite oxides

物理学报. 2018, 67(15): 157504 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180936>

低维铁电材料研究进展

Research progress of low-dimensional ferroelectric materials

物理学报. 2018, 67(15): 157701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180483>

铁电材料光催化活性的研究进展

Research progress on photocatalytic activity of ferroelectric materials

物理学报. 2017, 66(16): 167702 <https://doi.org/10.7498/aps.66.167702>

异常双钙钛矿 A₂BB'O₆氧化物的多铁性

Multiferroic properties of exotic double perovskite A₂BB' O₆

物理学报. 2018, 67(15): 157510 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180817>

多阶有序钙钛矿多铁性材料的高压制备与物性

High pressure synthesis and physical properties of multiferroic materials with multiply-ordered perovskite structure

物理学报. 2018, 67(15): 157505 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180878>

百岁铁电: 新材料、新应用专题

钙钛矿型铁电氧化物表面结构与功能的控制及其潜在应用*

裴明辉¹⁾ 田瑜^{2)†} 张金星^{1)‡}

1) (北京师范大学物理学系, 北京 100875)

2) (空军医科大学基础医学院, 西安 710032)

(2020年6月10日收到; 2020年9月6日收到修改稿)

钙钛矿型铁电氧化物由于具有本征的、非易失的、可翻转的自发极化以及带有高电荷密度的极性表面等特性, 被认为是最有前途的功能材料之一. 研究钙钛矿型铁电氧化物的表面结构对理解其表面/界面能量转化、调控表面物质吸附和脱附、控制界面化学反应、以及设计稳定的低功耗电子器件具有重要意义. 本文首先概述了铁电相与其表面结构的关系, 并介绍了钙钛矿型铁电氧化物复杂表面结构的形成; 之后阐述了铁电表面/界面结构的调控机制, 为后续的钙钛矿型铁电氧化物的表面结构设计、表面性能与功能的控制提供了研究基础; 最后介绍了铁电氧化物表面/界面的功能调控和潜在器件的设计, 并结合目前铁电材料领域表面科学研究的局限性, 对今后基于钙钛矿型铁电氧化物表面结构的研究发展以及应用前景提出了展望.

关键词: 铁电极化, 钙钛矿氧化物, 极性表面, 固液界面

PACS: 77.84.-s, 82.45.Jn

DOI: 10.7498/aps.69.20200884

1 引言

自1920年Valasek^[1]首次在罗息盐材料中发现铁电性以来, 铁电体由于其丰富的物理性质(压电性、介电性、热释电效应、电滞性、光电效应、非线性光学效应等), 可以在能源、微电子、生物和环境等许多应用领域中成为重要的功能材料, 一直受到广泛的关注^[2]. 在目前已知的铁电体中, 钙钛矿型铁电氧化物由于其自身晶体空间对称性的破缺, 在一定温度下可以保持相对稳定的极化状态, 且极化方向能够受外场调控等优异特性, 成为多年来研究的热点之一^[3-6]. 由于材料的表面结构往往影响其表面的物理和化学特性^[7,8], 因此, 如果可以通过调控钙钛矿型铁电氧化物的表面结构进而实现对

其表面功能的有效控制(表面载流子输运、吸附/脱附、能量转化(化学反应)等), 那么可使铁电材料在相关应用中发挥重要的作用, 例如微流控制系统^[9]、生命科学^[10]、催化^[11]和传感器^[12]等应用领域(图1). 本文首先以铁电体的表面结构研究为出发点, 介绍了钙钛矿型铁电氧化物复杂表面结构的形成, 之后阐述了铁电表面/界面结构的调控机制, 为铁电材料的表面性能与功能的控制提供了研究基础; 最后介绍了铁电表面/界面的功能调控和潜在应用器件的设计, 并对今后基于钙钛矿型铁电氧化物表面结构的研究发展及应用前景提出了展望.

2 钙钛矿型铁电氧化物的表面结构研究

钙钛矿型铁电氧化物具有本征的、非易失的、

* 国家自然科学基金(批准号: 11974052)和北京市自然科学基金(批准号: Z190008)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yutian@mail.bnu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: jxzhang@bnu.edu.cn

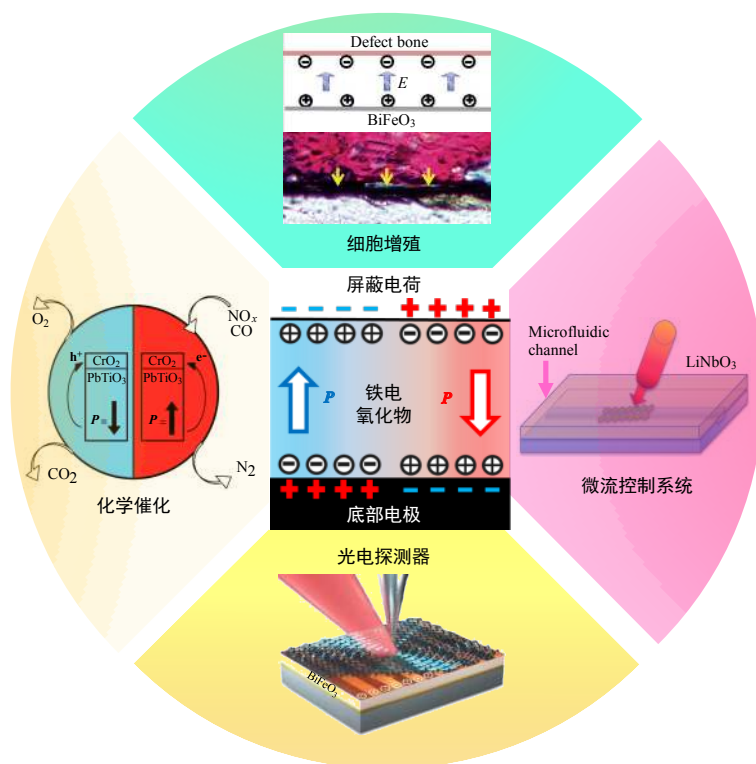

 图 1 利用钙钛矿型铁电氧化物独特表面性质的相关应用, E 代表电场, P 代表极化

Fig. 1. Related applications utilizing the unique surface properties of perovskite-type ferroelectric oxides, E represents electric field, P represents polarization.

可翻转的自发极化, 其铁电极化来源于晶胞中正电荷和负电荷中心的偏移, 当这种晶体材料在垂直于表面方向有一个非零的宏观偶极矩时, 则会产生极性表面^[13]. 极性表面通常具有较高的电荷密度, 而且其表面能随着材料厚度的增大呈发散趋势, 这导致材料的表面结构不稳定^[14,15]. 因此, 钙钛矿型铁电氧化物总是需要通过吸附外来带电粒子、改变化学计量、电子轨道杂化或表面弛豫等行为来降低材料的表面能, 并稳定材料的表面极性^[16–20].

铁电极化会使材料上下表面/界面具有正负极化电荷层(束缚电荷层), 这导致了材料内部形成一个恒定的退极化场, 如图 2(a) 所示^[21,22]. 退极化场会使材料表面处能带发生弯曲, 极化向外(从铁电体指向真空)或向内(从真空指向铁电体)分别使能带向下或向上弯曲, 不同方向的能带弯曲促使材料在外部环境下通过表面吸附或脱附带不同电荷的粒子来进行表面电荷补偿, 从而加固铁电相的稳定, 如图 2(b) 和图 2(c) 所示^[23]. 如生长在 SrRuO₃ (SRO) 电极上的铁电体 PbTiO₃ (PTO), 导电的 SRO 可以在底部提供补偿电荷, 与表面 Pb 结合的 OH 或 O 的上覆层会稳定向外的极化, 而与表面 O 结合的 H 的上覆层则会稳定向内的极化^[24].

Gao 等^[25] 发现极化向外的 Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ (PZT) 铁电薄膜表面会形成大量 Pb 空位进行电荷补偿; 但极化向内的 PZT 薄膜表面存在高密度的用于屏蔽极化的 O 空位, 从而造成表面晶格扩张形成铁电“死层”; 而当极化方向平行于表面时, PZT 薄膜表面的 Pb 或 O 空位会影响表面 Pb—O 键的构型, 从而形成带电荷的 90° 畴壁, 如图 2(d)—(f). 当铁电表面有补偿电荷时, 带正极化电荷区域的表面实际上是负电位, 带负极化电荷区域的表面实际上是正电位, 这与铁电体 BaTiO₃ (BTO) 或 BiFeO₃ (BFO) 的实验测试结果一致^[26,27]. 另外, Ying 等通过对铁电体 BTO (110) 理论计算得到, 以化学计量 BaTiO₃ 和 O₂ 为终结面的表面能带结构与体态相比发生了强烈的变化, 这种表面重构的形成也可作为电荷补偿的方式^[28]. 总之, 钙钛矿型铁电氧化物能够吸附或脱附带电粒子、改变化学计量等方式实现表面电荷补偿, 进而抵消体系的宏观偶极矩.

除此之外, 钙钛矿型铁电氧化物的表面会出现电子轨道杂化导致表面电子态的重新分布, 这也能降低材料的表面能从而稳定材料表面. Zhu 等^[29] 发现铁电体 BFO (111) 表面处 Fe 3d 轨道电子和 Bi 6p 轨道电子或 O 2p 轨道电子会发生杂化作用,

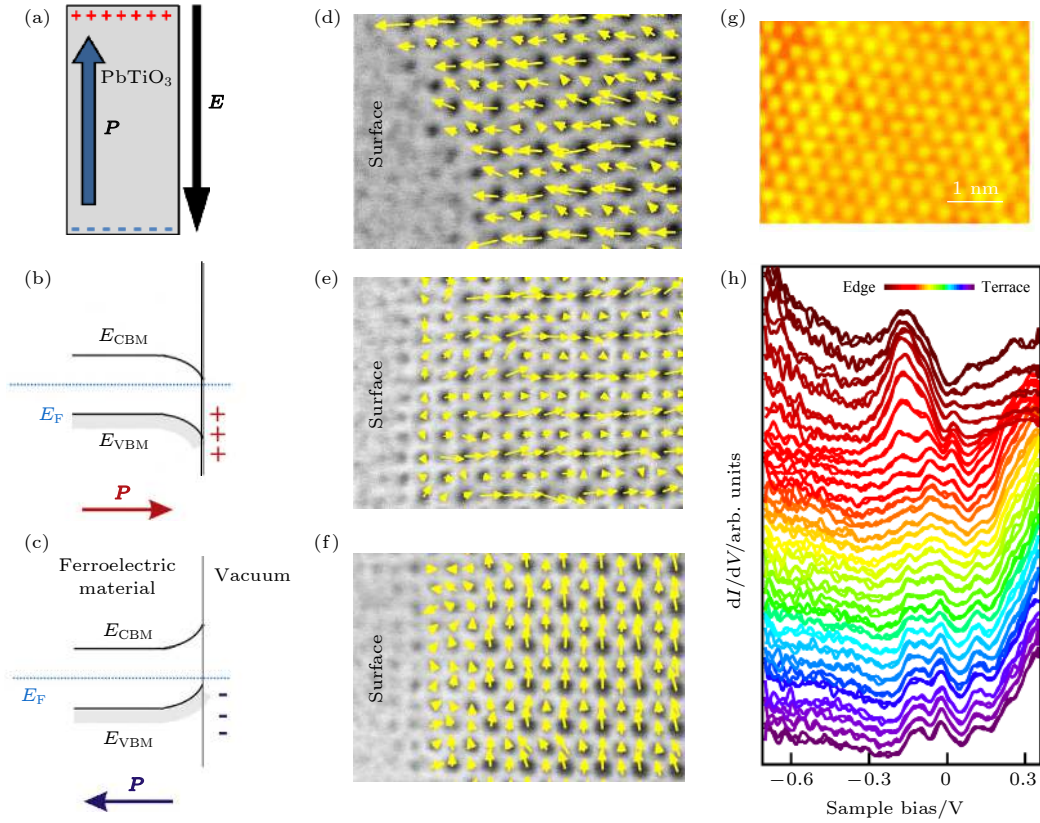


图 2 (a) 束缚电荷引起的退极化场, E 代表电场, P 代表极化^[21]; (b) 极化向外导致铁电体表面处能带向下弯曲; (c) 极化向内导致铁电体表面处能带向上弯曲, E_{CBM} 代表导带底的能量, E_{VBM} 代表价带顶的能量, E_{F} 代表费米能^[23]; PZT 薄膜的正极性表面 (d)、负极性表面 (e) 和面内畴区域 (f) 的阳离子和阴离子之间的位移图^[25]; (g) BWO (113) 表面原子分辨率的 STM 图; (h) BWO 薄膜从体态表面到边缘态的 dI/dV 曲线的演变^[30]

Fig. 2. (a) Depolarization field caused by bound charge, E represents electric field, P represents polarization^[21]; (b) the downward band bend at an ideal ferroelectric surface with outward (\uparrow) polarization; (c) the upward band bend at an ideal ferroelectric surface with inward (\downarrow) polarization, E_{CBM} represents the energy of the conduction band minimum, E_{VBM} the energy of the valence band maximum, E_{F} Fermi energy^[23]; vector maps of the displacement between the cation and anion columns of positively poled surface (d), negatively poled surface (e) and the domain with the in-plane polarization (f) about PZT thin films^[25]; (g) atomic resolution STM image of BWO (113) surface; (h) evolution of dI/dV curves of BWO thin film when approaching from the terrace to the edge^[30].

这种表面电子态密度的重新分布使 BFO 表面更加稳定. 同样, 本课题组最近使用扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscope, STM) 发现在层状的 Bi_2WO_6 (BWO) (113) 薄膜台阶边沿出现一种新的表面金属态, 这是由于暴露的 O 2p 轨道电子引起表面电子态密度的重构来使表面能最小化, 如图 2(g) 和图 2(h)^[30]. 另外, 还发现表面原子弛豫会导致铁电材料表面的几何构型与体态不一致, 此类表面重构导致材料表面的电子结构发生变化, 从而可以有效降低体系的总能量. 例如, Dai 等^[31] 通过理论计算发现, 以 $\text{Fe-O}_3\text{-Bi}$ 三层堆垛为终结面的 BFO 的表面能最小, 而且负极性表面最外层的 Fe 原子层形成了明显向内的弛豫, 但位于正极性表面的 O 原子层出现显著的面内旋转重构, 这些

表面原子弛豫导致的表面重构可以使材料具有稳定的表面原子构型. 综上所述, 受铁电极化、外部环境、表面重构等因素的影响, 钙钛矿型铁电氧化物形成的表面结构十分复杂, 而且目前对铁电材料表面科学的理解和掌握还不够充分, 因此对铁电表面、界面结构的研究需要更加深入的开展.

3 铁电表面/界面结构调控机制

通过上述对铁电表面结构的研究, 可以得知钙钛矿型铁电氧化物的表面结构能够受其极化方向、大小的影响, 那么是否可以通过控制铁电极化实现对铁电表面结构的有效调控呢? Yun 等^[32,33] 发现改变 LiNbO_3 (LNO) 薄膜铁电极化的方向会影响

其极性表面与分子的静电相互作用, 从而造成乙酸和异丙醇等极性分子与非极性分子相比在 LNO 不同极性表面的吸附能具有明显的差异, 而且改变 LNO 铁电极化的大小可以导致铁电表面静电势的变化, 并会进一步影响这些极性分子在表面的吸附, 从而影响表面结构, 如图 3(a) 和图 3(b). 此外, 由于铁电极化的方向决定其表面电场的方向, 因此通过改变铁电体的极化方向还可以调控铁电材料表面/界面的电子态. 如 Kolpak 等^[34] 利用密度泛函理论计算了极化方向对负载在 PTO 上超薄 Pt 薄膜的表面特性的影响, 他们发现底层 PTO 极化

方向的不同可以影响 Pt 的 d 能带态密度, 这种电子结构的改变会导致 O, C 和 N 等粒子在材料表面的吸附能不同. 因此, 通过改变铁电极化的大小、方向可以调控钙钛矿型铁电氧化物的表面/界面结构及其表面分子的物理化学行为.

另外, 当钙钛矿型铁电氧化物与液体接触时, 极性表面会通过静电相互作用吸引溶液中与其电性相反的离子, 从而在固液界面处形成双电层结构, 包括内亥姆霍兹层 (inner-Helmholtz plane, IHP) 和外亥姆霍兹层 (outer-Helmholtz plane, OHP)^[35–37]. 其中, 双电层的电势分布可近似用

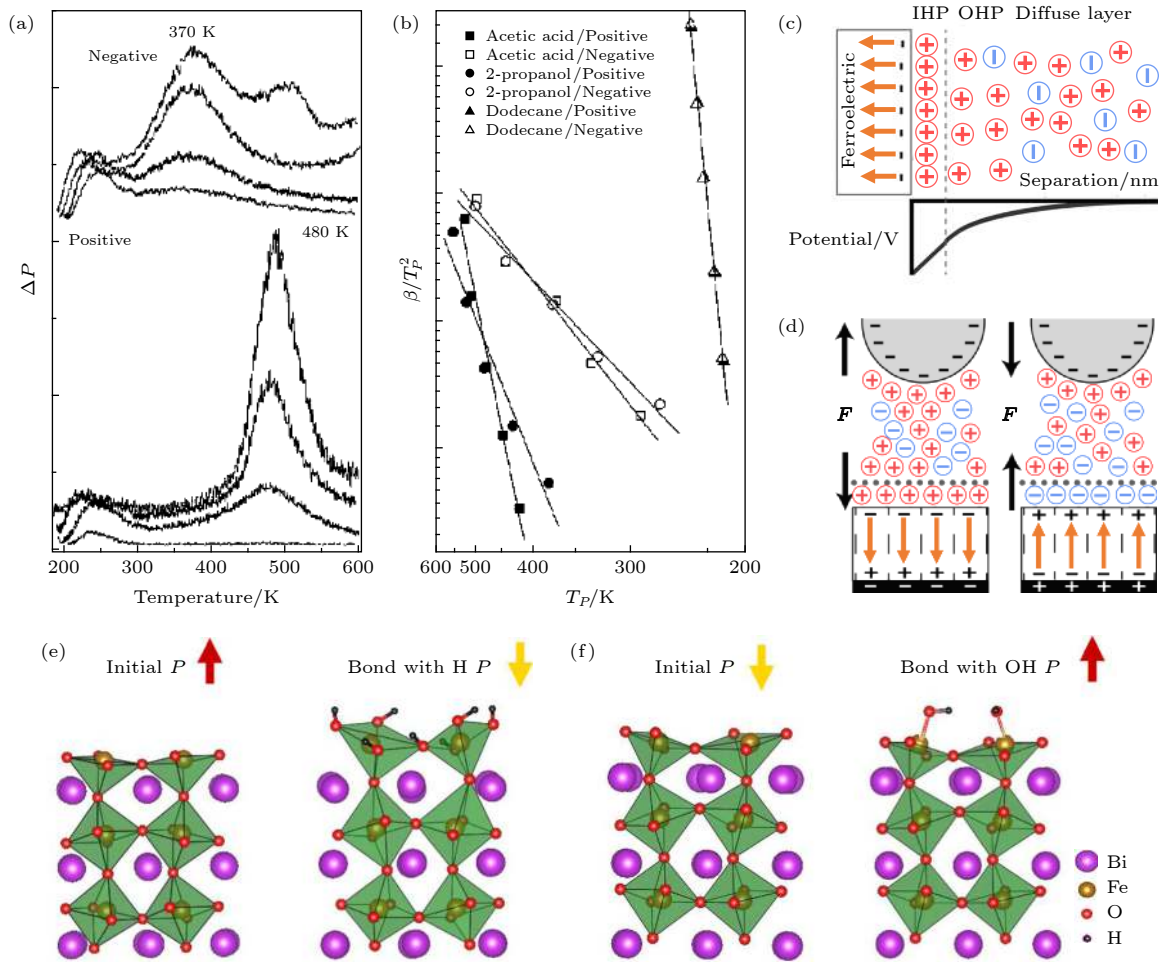


图 3 (a) LNO 的正极性和负极性表面对异丙醇脱附的数据比较^[32]; (b) LNO 的正极性和负极性表面对乙酸、异丙醇和十二烷脱附的 β/T_p^2 - T_p 图^[33]; (c) 电解质溶液中极化向内的铁电薄膜上方的双电层结构和对应电势的示意图; (d) 带负电荷的探针与极化向内或向外的铁电薄膜之间的双电层结构和相互作用力^[37]; 极化向外 (e) 和向内 (f) 的 BFO 表面分别吸附 H^+ (e) 和 OH^- (f) 后极化翻转的示意图^[26]

Fig. 3. (a) Comparison of 2-propanol desorption from positively and negatively poled LNO^[32]; (b) plots of β/T_p^2 versus T_p for desorption of acetic acid, 2-propanol and dodecane from positively and negatively poled LNO^[33]; (c) schematic of the electric double layer structure above an inward-polarized ferroelectric thin film in an electrolyte solution and a corresponding sketch of the potential; (d) the electric double layer structure and interaction force between a negatively charged probe and a ferroelectric thin film with inward or outward polarization^[37]; schematic diagrams show BFO polarizations are switched from outward/inward to inward/outward after surfaces adsorbed H^+ (e) and OH^- (f), respectively^[26].

Poisson-Boltzmann 方程来表示^[36]:

$$d^2\psi/dx^2 = -ze\rho/\varepsilon_0\varepsilon = -(ze\rho_0/\varepsilon_0\varepsilon) e^{-ze\psi/kT}, \quad (1)$$

其中, ψ 为距离表面 x 的电势, ρ 为距离表面 x 处化合价为 z 的离子密度, ε_0 为真空介电常数, ε 为相对介电常数, k 为玻尔兹曼常量, T 为温度. 铁电极化会使钙钛矿型铁电氧化物与液体界面处的双电层具有较高的电荷密度, 这种铁电材料与液体形成的 IHP 和 OHP 的电势及电荷密度的大小可以通过原子力显微镜测试并结合计算得到, 如图 3(c) 和图 3(d)^[37]. 通过改变钙钛矿型铁电氧化物的极化方向, 可以使界面处双电层结构的离子分布发生变化, 从而有望控制表面电势和载流子的浓度和输运特性^[38].

除了上述利用铁电极化调控铁电体的表面/界面结构外, 通过调节外部环境也可以调控钙钛矿型铁电氧化物的表面/界面结构^[26,39]. 如 Wang 等^[40]发现通过控制外部环境的氧压来调控 PTO 超薄铁电薄膜表面氧空位的含量, 并且由于钙钛矿型铁电氧化物薄膜中氧空位是表面电荷补偿的主要组成部分, 因此这种表面氧空位浓度的调控还会导致 PTO 薄膜的极化方向发生改变. 另外, 通过调节外部环境的湿度可以控制铁电体 LNO 和 BTO 单晶表面水分子的吸附量, 进而影响铁电体表面能的大小^[41,42]; 还有研究者^[43,44]发现, 水分子与 BTO 表面之间会产生电荷迁移, 导致铁电材料表面电子重构, 表面处的原子产生相对位移. 这些水分子与铁电材料表面接触时发生的表面能大小、表面电子结构的改变都会进一步影响铁电极化的方向^[41-44]. 除了物理吸附外, 本课题组近期通过控制液体中 H^+ , OH^- 与 BFO 薄膜表面原子的相互作用, 从而在 BFO 表面构建了金属-氧-氢键 (M-O-H), 这种 BFO 表面新化学键的形成及对 BFO 表面化学结构的调控, 还会导致铁电薄膜体极化的翻转, 如图 3(e) 和图 3(f)^[26]. 因此, 通过调节外部环境使材料表面处发生的物理吸附、化学成键等可以有效调控铁电体的表面结构, 并且这些表面结构的改变还会进一步导致铁电极化的改变.

总而言之, 通过控制铁电极化能够实现有效地调控材料的表面/界面结构及其表面物理化学特性; 另外通过调节外部环境也能实现对铁电表面/界面结构的调控, 并且也会进一步影响体极化等物理性质, 这些对铁电表面/界面结构的调控机制为钙钛

矿型铁电氧化物表面性能、功能的控制提供了重要的研究基础.

4 铁电表面/界面功能调控及其应用

4.1 铁电表面/界面物理性质的调控及其应用

通过调控钙钛矿型铁电氧化物的表面结构, 可以影响材料表面的物理性质, 从而可以将其调控机制应用在相关领域中. 如铁电畴的取向会影响材料表面气体分子的吸附, 这为气相传感器件的开发提供了新的平台^[7]. 钙钛矿型铁电氧化物与液体接触会在界面形成亥姆霍兹双电层结构, 这种双电层结构可以使铁电材料与液体界面处形成离子梯度, 从而应用在界面传感装置中, 如图 4(a) 所示^[35]. 另外, 这种带有高电荷密度的铁电材料表面及其双电层结构还可以被用于非易失性存储的场效应晶体管中, 通过改变铁电极化方向调控铁电材料表面的正负补偿电荷浓度, 控制沟道的导通与断开从而实现数据的写入与读取, 如图 4(b) 所示^[45,46].

除此之外, 通过控制铁电畴的大小、方向还可以调控极性表面的微区 pH 梯度、溶液中的极性大分子在界面的吸附及排列方式、控制溶液中带电粒子的流动方向等, 如图 4(c) — (e) 所示^[35,47]. 例如, BFO 铁电薄膜可以通过控制其表面附近的离子浓度促进成骨细胞的增殖和分化, 表面带正电的 BFO 薄膜与带负电的内源性骨缺损壁之间形成内建电场, 改善了蛋白质吸附和干细胞的黏附、扩散和迁移, 促进了前期成骨细胞的增殖, 如图 4(f) 所示, 然而到后期细胞分化阶段, 表面带负电的 BFO 薄膜则表现更好的促进作用^[10]. 另外由于装载的药物在不同的极性表面上受到不同的静电作用力, 其脱离表面的分解速率会有差异, 因此铁电材料可被制成药物释控自成装置来实现控制药物释放^[35,48]. 总之, 通过调控钙钛矿型铁电氧化物的表面结构及其物理性能, 使其在界面传感、信息存储、微流控制、生命科学等领域发挥积极的作用也已成为目前研究的热点.

4.2 铁电表面/界面化学反应的调控及其应用

钙钛矿型铁电氧化物除了可以通过静电相互作用调控材料表面、固液界面的物理性质外, 还可

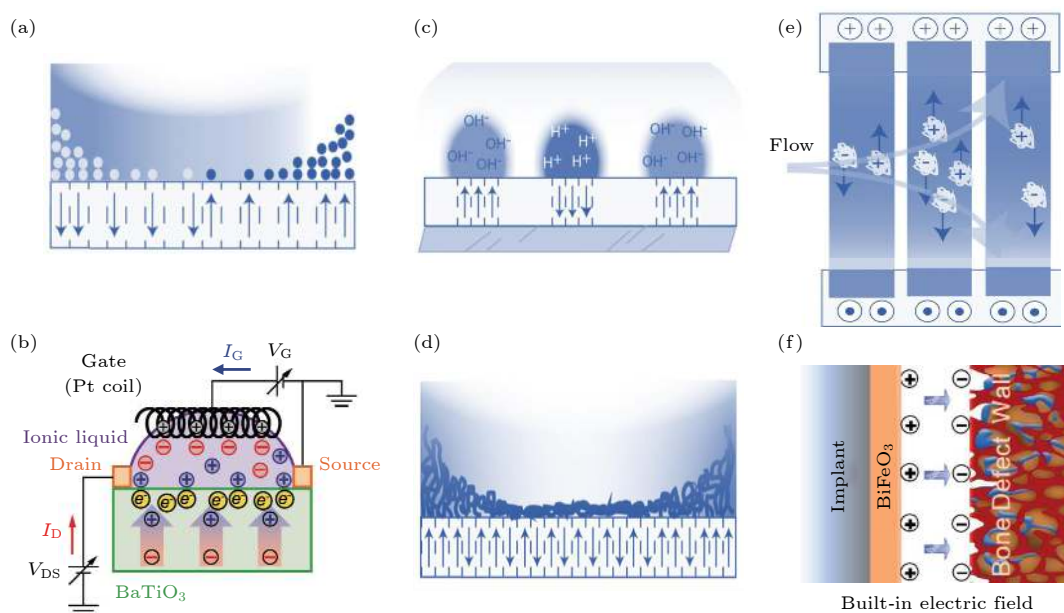


图 4 (a) 钙钛矿型铁电氧化物与液体界面形成离子梯度^[35]; (b) 双电层晶体管示意图^[46]; 示意图展示了钙钛矿型铁电氧化物表面电荷诱导的 pH 梯度 (c)、极性大分子的高度变化 (d), 以及利用铁电材料的表面电场控制溶液中带电粒子的流动方向 (e)^[35]; (f) 带正电的纳米膜植入体表面与带负电的内源性骨缺损壁之间形成内建电场^[10]

Fig. 4. (a) Ionic gradient is formed in the interface between perovskite-type ferroelectric oxides and liquid^[35]; (b) a schematic of the electric double-layer transistor^[46]; schematic diagrams show pH gradients (c) and macromolecular height change (d) are induced by surface charges of perovskite-type ferroelectric oxides; and (e) the flow direction of charged particles in solution is controlled by the surface electric field of ferroelectric materials^[35]; (f) a built-in electric field is formed between the electropositive nanofilm implant surface and electronegative endogenous bone defect wall^[10].

以通过调控表面结构进而控制材料表面的化学反应. 铁电体的自发极化引起的退极化场和能带弯曲不仅能够有效降低电子和空穴的复合, 从而提高表面化学反应效率, 而且还可以通过控制铁电极化的方向调控表面结构, 进而对材料表面的化学反应产生影响^[49,50]. 由于钙钛矿型铁电氧化物表面处的能带会发生弯曲, 光生电子或空穴会由于内建电场和表面能带弯曲的作用从体相迁移至表面, 表面附近电子结构的变化决定了可用于发生表面反应的载流子类型, 从而特定地选择材料表面的化学反应类型^[51]. 如 Ag^+ 离子在极化向外的铁电表面被还原成 Ag 颗粒, 并吸附沉积在 BTO 表面; 而在极化向内的铁电表面会发生氧化反应, 使 Pb^{2+} 离子成为 Pb^{4+} 离子, 如图 5(a) 和图 5(b)^[52,53]. 因此改变铁电极化方向可以使同一铁电材料的光生载流子发生不同方向的迁移, 这实现了材料本身即可以作为光阳极使光生空穴到达表面参与析氧反应, 又可以作为光阴极使光生电子到达表面参与析氢反应^[54]. 另外, 铁电薄膜表面特殊的晶界和畴壁 (如带电荷畴壁) 处由于电荷屏蔽和能带弯曲等原因促进载流子迁移至反应物, 也可使特定的化学反应发生^[55,56].

如本课题组最近发现 BWO (001) 铁电薄膜中带有负或正束缚电荷的畴壁可以诱导出双功能光电极行为, 如图 5(c) 和图 5(d) 所示^[57,58]. 总之, 通过改变铁电极化进而调控钙钛矿型铁电氧化物的表面结构, 能够提高材料的光催化反应活性和控制铁电表面的化学反应, 这可以为反应催化剂、绿色能源开发和环境保护方面的应用提供了新的思路.

自 20 世纪初以来, 萨巴捷原则 (Sabatier principle) 对最佳催化剂的思考提供了一个概念框架, 而其也成为了化学催化的基石之一^[59]. 该理论认为, 催化剂表面与原子和分子的吸附要有合适的相互作用, 这种作用既不能太弱, 以便能够推动反应进行; 也不能太强, 以便将反应产物脱附, 这说明了吸附和脱附之间不可避免的妥协. 为使这种相互作用尽可能地优化, Kakekhani^[11] 提出了一种基于铁电材料的动态循环催化理论模型, 试图克服萨巴捷原则对催化活性的一些限制, 使许多条件要求苛刻的催化反应能够实现, 例如将一氧化氮气体分解为氮气和氧气, 如图 5(e) 和图 5(f) 所示. 该方案通过可逆地控制铁电材料的极化方向来作为化学反应的有效开关, 使具有强吸附势或强解吸势的表面

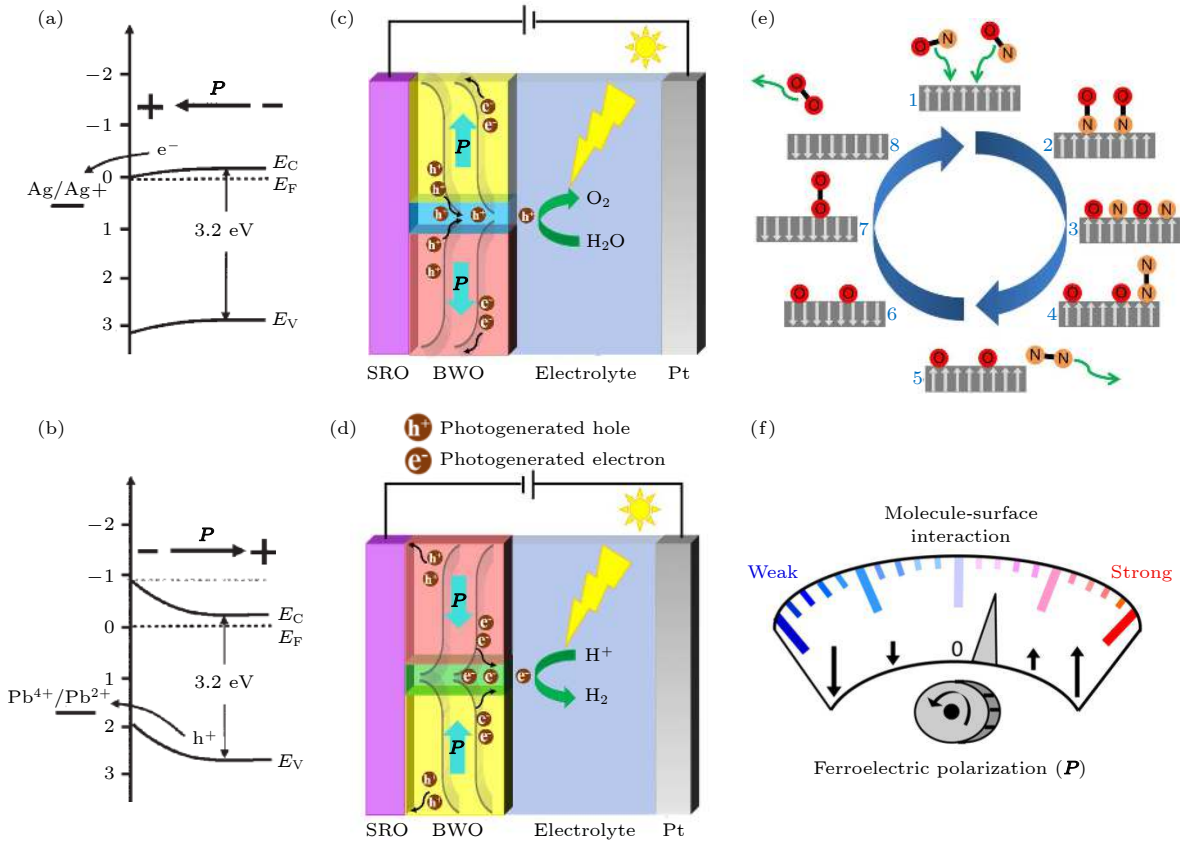


图 5 极化向外 (a) 或极化向内 (b) 的 BTO 与 Ag^+ 还原电位、 Pb^{2+} 氧化电位的能带结构图, E_V 代表价带顶的能量, E_C 代表导电底的能量, E_F 代表费米能, P 代表极化^[53]; (c) 和 (d) 分别展示了 BWO(001) 中带不同电荷畴壁的水分解示意图^[57]; (e) 计算模拟通过动态翻转 PTO 的铁电极化可以实现将一氧化氮合成为氮气和氧气的过程示意图; (f) 铁电极化调控分子与表面相互作用的示意图^[11]

Fig. 5. Energy band structure of BTO with outward (a) or inward (b) polarization and Ag^+ reduction potential, Pb^{2+} oxidation potential, respectively, E_V is the valence band edge, E_C the conduction band edge, E_F the Fermi level, P polarization^[53]; (c) and (d) show the schematics of water splitting mechanism of different charged domain walls in BWO (001), respectively^[57]; (e) simulation shows the decomposition process of nitric oxide into nitrogen and oxygen can be realized by dynamically switching ferroelectric polarization of PTO; (f) schematic of molecule-surface interaction controlled by ferroelectric polarization^[11].

态之间进行切换, 这种铁电表面化学作用的动态循环控制可能为催化材料的设计及其工艺开辟全新的途径.

4.3 铁电体表面纳米畴结构设计与其应用

除了上述对钙钛矿型铁电氧化物表面的物理性质以及化学反应调控外, 微纳尺寸的铁电表面局域电场的调控 (纳米铁电畴结构调控) 及其应用开发一直受到研究者的青睐^[12,60]. Guo 等^[12] 提出利用 BFO 周期性的极性表面 (周期性铁电畴结构调控) 对石墨烯施加周期性电场, 以增强入射光子的吸收, 可以诱导出可调谐的吸收峰和产生 5—20 μm 探测能力的超高光响应, 这种利用周期性铁电畴调谐的石墨烯等离子体光电探测器有望克服现有的

基于活性石墨烯的光电探测器响应速度慢和光吸收能力有限的缺点, 如图 6(a) 所示. 另外, 通过对钙钛矿型铁电氧化物纳米畴结构的设计和制备来调控局域电子结构和表面电场, 能够控制材料表面的物理化学特性. 如 Kalinin 等^[61] 利用 PZT 微纳尺寸的铁电畴结构调控表面电子结构, 以控制材料表面局域的化学反应, 如图 6(b) 所示. Christophis 等^[62] 也在周期性微纳尺寸的铁电畴结构的 LiTaO_3 (LTO) 表面发现扩散的成纤维细胞避免在畴壁这种高电场梯度的位置上黏附, 因此可以通过设计微纳尺寸的铁电畴、畴壁结构调控表面电场分布进而精确定位细胞生长. 一般钙钛矿型铁电氧化物纳米畴结构的设计、制备可以通过在表面电极外加电压、利用原子力探针外加电压、电子束辐射、飞秒激光照射或化学腐蚀等方法^[63–65], 最近发现利用

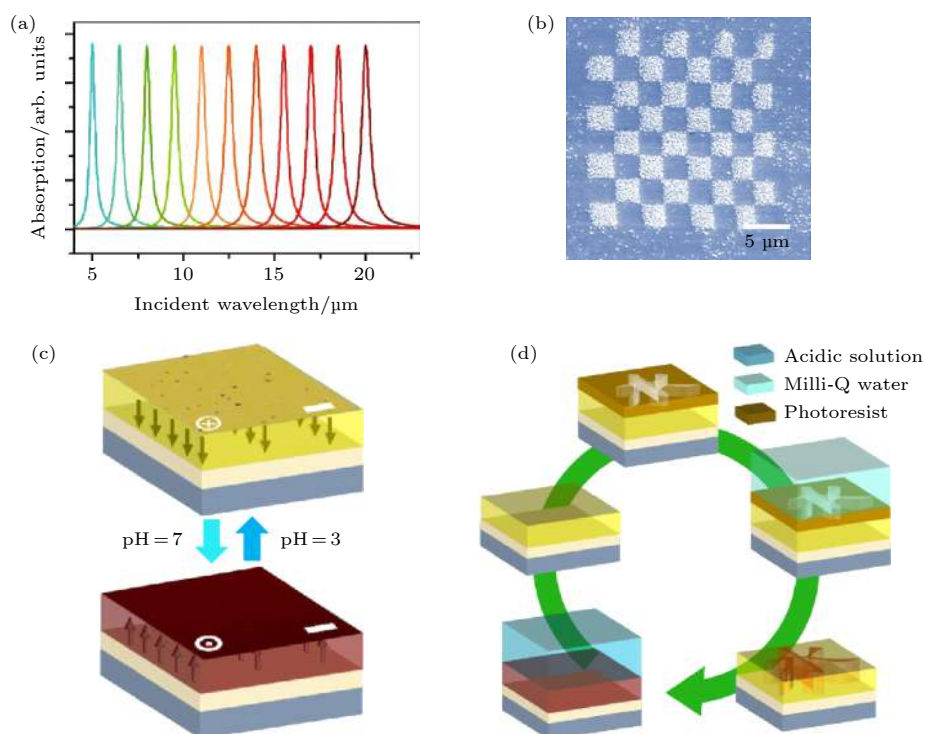


图 6 (a) 基于铁电畴调谐的石墨烯等离子体光电探测器的自驱动微型光谱仪的吸收特性, 目标光谱范围从 5—20 μm ^[12]; (b) 扫描探针显微镜观察到的具有周期性畴结构的 PZT 薄膜上的 Ag 光沉积^[61]; (c) BFO 薄膜暴露在酸性溶液 (pH = 3) 后的铁电极化翻转为向内, 暴露在纯水溶液后极化翻转为向外; (d) 将 BFO 暴露在不同 pH 值的水溶液中, 印刷和消除铁电极化的原理图^[26]

Fig. 6. (a) The absorption characteristics of a self-driven micro-spectrometer based on the graphene plasmonic photodetector tuned by ferroelectric domains, the target spectrum ranges from 5 to 20 μm ^[12]; (b) Ag photodeposition on the PZT thin film with periodic domain structure observed by scanning probe microscopy^[61]; (c) the ferroelectric polarization of BFO thin film is switched to inward after being exposed to acidic solution (pH = 3) and then outward after being exposed to Milli-Q water; (d) the schematic of printing and erasing the ferroelectric polarization by exposing the BFO to aqueous solution with different pH value^[26].

离子相互作用控制铁电极化并结合微纳光刻技术实现了可“擦写”铁电极化的大面积“印刷”技术, 这为高效制备基于铁电体纳米畴结构的功能器件提供了强有力的支持, 如图 6(c) 和图 6(d) 所示^[26]. 总之, 开发设计以钙钛矿型铁电氧化物微纳尺寸的、周期性的铁电畴结构为基础的器件, 可以在光学、生物医学、集成传感器和无线通信等领域有着广泛的应用前景.

5 展 望

钙钛矿型铁电氧化物由于自发极化产生的退极化场以及表面处的能带弯曲造成的表面电荷补偿, 导致复杂表面结构的形成, 使其表面具有新奇的物理和化学特性. 通过调控铁电材料的表面/界面结构, 可有效控制其表面/界面的物理功能以及化学活性, 从而设计和制备新型的铁电表面/界面功能的可控器件. 但目前对钙钛矿型铁电氧化物表

面结构的研究仍旧存在局限性, 首先铁电材料表面对环境条件极为敏感, 而且其复杂的表面重构与可能的电子关联作用、电子轨道杂化等使对铁电材料表面原子构型和电子结构的理解仍然处于起步阶段. 其次, 铁电体中存在的大量氧空位和阳离子缺陷会造成电子散射和局域化, 而且铁电体自身电导率低, 不利于采用 STM 等手段在原子尺度上对其表面状态进行高质量的实时空间成像. 另外, 如何在微纳尺度上对铁电表面结构及功能进行控制也是铁电材料在相关领域大规模应用的重要限制因素, 因此发展低成本、高效、绿色的原位调控方法, 例如极化“印刷”等技术^[26]对推进基于钙钛矿型铁电氧化物表面结构的功能器件的开发和应用具有重要的意义. 因此, 希望将来不仅能在原子尺度上对钙钛矿型铁电氧化物的表面结构进行深入的理解和研究, 实现对铁电材料新型表面态的设计和构建, 还可以在微纳尺度以及宏观尺度上调控表面及其与固体、液体、气体界面结构来影响物理过程和

化学反应特性, 从而实现更低能耗、更高密度的集成信息器件和更高效率、更低成本的能源转化材料的开发.

参考文献

- [1] Valasek J 1920 *Phys. Rev.* **17** 475
- [2] Setter N, Damjanovic D, Eng L, Fox G, Gevorgian S, Hong S, Kingon A, Kohlstedt H, Park N Y, Stephenson G B, Stolitchnov I, TagansteV A K, Taylor D V, Yamada T, Streiffer S 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 051606
- [3] Auciello O, Scott J F, Ramesh R 1998 *Phys. Today* **51** 22
- [4] Dawber M, Rabe K M, Scott J F 2005 *Rev. Mod. Phys.* **77** 1083
- [5] Li Y J, Wang J J, Ye J C, et al. 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 3405
- [6] Ishiwata S, Taguchi Y, Murakawa H, Onose Y, Tokura Y 2008 *Science* **319** 1643
- [7] Li D, Zhao M H, Garra J, Kolpak A M, Rappe A M, Bonnell D A, Vohs J M 2008 *Nat. Mater.* **7** 473
- [8] Song J, Kim T L, Lee J, et al. 2018 *Nano Res.* **11** 642
- [9] Grilli S, Coppola S, Nasti G, Vespini V, Gentile G, Ambrogio V, Carfagna C, Ferraro P 2014 *Rsc Adv.* **4** 2851
- [10] Liu Y, Zhang X, Cao C, et al. 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1703771
- [11] Kakekhani A, Ismail-Beigi S 2015 *ACS Catal.* **5** 4537
- [12] Guo J, Liu Y, Lin Y, Tian Y, Zhang J, Gong T, Cheng T, Huang W, Zhang X 2019 *Nanoscale* **11** 20868
- [13] Goniakowski J, Finocchi F, Noguera C 2007 *Reps. Prog. Phys.* **71** 016501
- [14] Damjanovic D 1998 *Reps. Prog. Phys.* **61** 1267
- [15] Noguera C 2000 *J. Phys.: Condens. Matter* **12** R367
- [16] Garrity K, Kakekhani A, Kolpak A, Ismail-Beigi S 2013 *Phys. Rev. B* **88** 045401
- [17] Spanier J E, Kolpak A M, Urban J J, Grinberg I, Ouyang L, Yun W S, Rappe A M, Park H 2006 *Nano Lett.* **6** 735
- [18] Jia C L, Urban K 2004 *Science* **303** 2001
- [19] Ebensperger C, Meyer B 2011 *Phys. Status Solidi B* **248** 2229
- [20] Munkholm A, Streiffer S K, Ramana Murty M V, et al. 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 016101
- [21] Kakekhani A, Ismail-Beigi S, Altman E I 2016 *Surf. Sci.* **650** 302
- [22] Kalinin S V, Johnson C Y, Bonnell D A 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 3816
- [23] Apostol N G, Stoflea L E, Lungu G A, Tache C A, Popescu D G, Pintilie L, Teodorescu C M 2013 *Mater. Sci. Eng. B* **178** 1317
- [24] Fong D D, Kolpak A M, Eastman J A, et al. 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 127601
- [25] Gao P, Liu H J, Huang Y L, et al. 2016 *Nat. Commun.* **7** 11318
- [26] Tian Y, Wei L, Zhang Q, Huang H, Zhang Y, Zhou H, Ma F, Gu L, Meng S, Chen L Q, Nan C W, Zhang J 2018 *Nat. Commun.* **9** 3809
- [27] Kalinin S V, Bonnell D A 2001 *Phys. Rev. B* **63** 125411
- [28] Ying X, Haitao Y 2014 *Chem. Res. Chin. Univ.* **30** 794
- [29] Zhu L, Yao K L, Liu Z L, Zhang D H 2009 *Phys. Lett. A* **373** 2374
- [30] Song C, Gao J, Liu J, Yang Y, Tian C, Hong J, Weng H, Zhang J 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 4150
- [31] Dai J Q, Xu J W, Zhu J H 2017 *Appl. Surf. Sci.* **392** 135
- [32] Yun Y, Kampschulte L, Li M, Liao D, Altman E I 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 13951
- [33] Yun Y, Altman E I 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 15684
- [34] Kolpak A M, Grinberg I, Rappe A M 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 166101
- [35] Ferris R, Yellen B, Zauscher S 2012 *Small* **8** 28
- [36] Israelachvili J N 2011 *Intermolecular and Surface Forces* (San Diego: Academic Press) pp293–294
- [37] Ferris R J, Lin S, Therezien M, Yellen B B, Zauscher S 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 2610
- [38] Nishino R, Kozuka Y, Kagawa F, Uchida M, Kawasaki M 2018 *Appl. Phys. Lett.* **113** 143501
- [39] Shin J, Nascimento V B, Geneste G, Rundgren J, Plummer E W, Dkhil B, Kalinin S V, Baddorf A P 2009 *Nano Lett.* **9** 3720
- [40] Wang R V, Fong D D, Jiang F, et al. 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 047601
- [41] Jiang B, Bai Y, Chu W Y, Shi S Q, Qiao L J, Su Y J 2008 *Appl. Surf. Sci.* **254** 5594
- [42] Sun X, Su Y J, Li X, Gao K W, Qiao L J 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 094110
- [43] Li X, Bai Y, Wang B C, Su Y J 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 094104
- [44] Lee H, Kim T H, Patzner J, Lu H, Lee J, Zhou H, Chang W, Mahanthappa M, Tsymbal E Y, Gruverman A, Eom C B 2016 *Nano Lett.* **16** 2400
- [45] Du H, Lin X, Xu Z, Chu D 2015 *J. Mater. Sci.* **50** 5641
- [46] Ito M, Matsubara Y, Kozuka Y, et al. . 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 222101
- [47] Reiss B D, Bai G R, Auciello O, Ocola L E, Firestone M A 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 083903
- [48] Hong J, Kim B S, Char K, Hammond P T 2011 *Biomacromolecules* **12** 2975
- [49] Yu Y, Wang X 2018 *Adv. Mater.* **30** 1800154
- [50] Chen F, Huang H, Guo L, Zhang Y, Ma T 2019 *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** 10061
- [51] Cui Y, Briscoe J, Dunn S 2013 *Chem. Mater.* **25** 4215
- [52] Giocondi J L, Rohrer G S 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 8275
- [53] Bhardwaj A, Burbure N V, Gamalski A, Rohrer G S 2010 *Chem. Mater.* **22** 3527
- [54] Tan C, Wang J, Zhong X, Jiang J, Zhang X, Ding Y 2017 *Mater. Des.* **129** 186
- [55] Jones P M, Dunn S 2007 *Nanotechnology* **18** 185702
- [56] Sun Y, Nemanich R J 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 104302
- [57] Ullah R, Pei M, Wu J, et al. 2020 *ACS Appl. Energy Mater.* **3** 4149
- [58] Wang X, Yang D, Zhang H M, Song C, Wang J, Tan G, Zheng R, Dong S, Cheong S W, Zhang J 2019 *Phys. Rev. B* **99** 054106
- [59] Medford A J, Vojvodic A, Hummelshøj J S, Voss J, Abild-Pedersen F, Studt F, Bligaard T, Nilsson A, Nørskov J K 2015 *J. Catal.* **328** 36
- [60] Ostrovskii I V, Nadtochiy A B 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 222902
- [61] Kalinin S V, Bonnell D A, Alvarez T, Lei X, Hu Z, Shao R, Ferris J H 2004 *Adv. Mater.* **16** 795
- [62] Christophis C, Cavalcanti-Adam E A, Hanke M, et al. 2013 *Biointerphases* **8** 27
- [63] Li D, Bonnell D A 2008 *Annu. Rev. Mater. Res.* **38** 351
- [64] Chen X, Karpinski P, Shvedov V, et al. 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 141102
- [65] Shur V Y, Lobov A I, Shur A G, et al. 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 022905

SPECIAL TOPIC—Centennial ferroelectricity: New materials and applications

Control of surface structures and functionalities in perovskite-type ferroelectric oxides and their potential applications*

Pei Ming-Hui¹⁾ Tian Yu^{2)†} Zhang Jin-Xing^{1)‡}1) (*Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China*)2) (*School of Basic Medical Sciences, Air Force Medical University, Xi'an 710032, China*)

(Received 10 June 2020; revised manuscript received 6 September 2020)

Abstract

Over the past decades, exploration and artificial control of the surface and interfacial structure of the materials have played an important role in chemical catalyzing, energy conversion, information storage and medical field, and thus the finding of suitable materials with controllable surface/interface properties has attracted intense interest in recent years. Perovskite-type ferroelectric oxides are considered to be one of the most promising functional materials due to their intrinsic, non-volatile, reversible spontaneous polarization and controllable polar surface with high charge density. The investigating of the interaction between polarization and surface structure of perovskite-type ferroelectric oxide is very important for understanding the surface (interface) energy conversion, regulating the adsorption and desorption on the surface, controlling interfacial chemical reaction, and designing stable low-power electronic devices. In this paper, we summarize the theoretical mechanism and potential applications of the surface structures and functionality in perovskite-type ferroelectric oxide from three aspects. Firstly, we describe the inseparable relationship between the stabilized ferroelectric phase and surface structure of ferroelectric material, and illustrate the formation mechanism of complex surface structure of perovskite-type ferroelectric oxide. In order to reduce the surface energy to stabilize the polar surface of the material, perovskite-type ferroelectric oxide always needs to absorb foreign charged particles, change the stoichiometry and conduct electron orbital hybridization or surface relaxation, etc., which will cause the complexity of the surface structure of ferroelectric. Secondly, we outline the influence of ferroelectric polarization on the surface structure of ferroelectric and the behavior of changing ferroelectric polarization by controlling surface structure through adjusting the external environment, which provides an important basis for the subsequent regulation of the surface performance and functionality of perovskite-type ferroelectric oxide. Finally, we introduce the utilization of the controllable physical and chemical properties of ferroelectric surface (interface) into large area and into nanoscale (nanodomain), which has bright application prospects in many frontier fields, including non-volatile memory system, cell proliferation, microfluidic control system, catalysis, optical device and photodetector and so on. Furthermore, considering the limitations of current scientific research about the ferroelectric surface, we put forward the prospects for the future development of the ferroelectric material in the areas of information storage, controllable chemical reactions and new energy conversion.

Keywords: ferroelectric polarization, perovskite oxides, polar surface, solid-liquid interface

PACS: 77.84.-s, 82.45.Jn

DOI: 10.7498/aps.69.20200884

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11974052) and the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No. Z190008).

† Corresponding author. E-mail: yutian@mail.bnu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: jxzhang@bnu.edu.cn



二维本征铁电体及其多铁耦合的研究进展

叶倩 沈阳 袁野 赵祎峰 段纯刚

Recent research progress of two-dimensional intrinsic ferroelectrics and their multiferroic coupling

Ye Qian Shen Yang Yuan Ye Zhao Yi-Feng Duan Chun-Gang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 217710 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20201433

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201433>

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

二维材料/铁电异质结构的研究进展

Research progress and device applications of multifunctional materials based on two-dimensional film/ferroelectrics heterostructures

物理学报. 2020, 69(1): 017301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191486>

碱金属和碱土金属掺杂二维GaN材料电磁特性的第一性原理计算

First-principles study of magnetic properties of alkali metals and alkaline earth metals doped two-dimensional GaN materials

物理学报. 2019, 68(23): 237303 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191246>

低维铁电材料研究进展

Research progress of low-dimensional ferroelectric materials

物理学报. 2018, 67(15): 157701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180483>

二维材料热传导研究进展

Recent progresses of thermal conduction in two-dimensional materials

物理学报. 2020, 69(19): 196602 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200709>

多铁性磁电器件研究进展

Recent progress of multiferroic magnetoelectric devices

物理学报. 2018, 67(15): 157507 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180857>

二维材料中的氢隧穿研究进展

Research progress of hydrogen tunneling in two-dimensional materials

物理学报. 2017, 66(5): 056601 <https://doi.org/10.7498/aps.66.056601>

百岁铁电: 新材料、新应用专题

二维本征铁电体及其多铁耦合的研究进展*

叶倩¹⁾ 沈阳¹⁾ 袁野¹⁾ 赵祎峰¹⁾ 段纯刚^{1)2)†}

1) (华东师范大学物理与电子科学学院, 极化材料与器件教育部重点实验室, 上海 200241)

2) (山西大学, 极端光学协同创新中心, 太原 030006)

(2020年8月30日收到; 2020年9月14日收到修改稿)

铁电材料因其具有可被外场调控的电极化状态, 以及在传感器、光电器件和信息存储器件中具有潜在应用前景, 所以一直以来都是凝聚态物理领域的研究热点. 随着微电子集成技术的飞速发展, 电子器件日益趋于微型化、集成化和多功能化. 传统块体铁电材料因受尺寸效应、界面效应等因素影响, 难以满足此发展需求, 因而低维铁电材料引起了学术界的广泛关注. 近年来, 实验上已成功制备出稳定的室温二维铁电材料, 第一性原理计算等理论方法对新材料的预测和设计也促进了二维铁电材料的发展. 同时, 利用二维铁电性与铁谷性、磁性的多铁耦合效应, 可以实现电控谷极化、电控磁性等调控机制. 多重自由度的相互耦合, 会产生如能谷间圆(线)偏振光学选择性、量子自旋霍尔效应等奇异物理特性, 对于自旋电子学、谷电子学及光学的发展具有重大的意义. 本文首先介绍近年来新型二维铁电材料在理论和实验方面的研究进展, 以及二维铁电材料在铁电隧道结、铁电二极管等二维铁电器件中的应用. 其次阐述了二维电控铁谷性和电控磁性的多铁耦合效应及其衍生出的新物理现象和机制. 最后对二维铁电材料和其他物理性质耦合所具有的丰富物理内涵和广阔应用前景, 进行了分析与探讨.

关键词: 二维铁电材料, 二维铁电器件, 多铁耦合, 第一性原理计算**PACS:** 77.84.-s, 85.50.-n, 75.85.+t, 77.80.Fm**DOI:** 10.7498/aps.69.20201433

1 引言

铁电材料是一类在居里温度以下具有非易失性铁电畴的功能材料. 铁电材料中存在能量简并、结构对称性等价的极化态, 利用外加电场的手段可实现不同极化态之间的相互切换. 基于此特性, 其可被设计成逻辑单元, 从而实现信息存储. 此外, 铁电材料因空间反演对称性破缺和内建电场的存在, 兼具光电效应、压电效应及热释电效应等物理特性, 被广泛应用在铁电场效应晶体管、铁电隧道结(ferroelectric tunnel junction, FTJ)、传感器、光电器件等功能器件中^[1-6]. 铁电元件一直以

来都具有小型化、高度集成化的发展趋势, 因此低维纳米尺度的铁电材料是新型功能材料领域的研究热点^[7-9]. 在过去的十几年里, 由于薄膜制备工艺的日渐成熟, 大量探究低维铁电性的工作陆续展开. 在 PbTiO_3 ^[10,11], BaTiO_3 ^[12,13], BiFeO_3 ^[14,15] 等薄膜材料中低维铁电性均被证明存在, 这些研究结果突破了传统理论上的临界尺寸效应^[16,17] 对于低维铁电性的限制, 具有重大意义. 然而, 一些有害的界面效应^[18] 会对纳米尺度薄膜中低维铁电性的稳定存在产生严重影响, 这在一定程度上限制了传统铁电材料在高速微型化铁电元器件中的应用.

自从石墨烯被成功制备以来^[19,20], 石墨烯因蕴含量子霍尔效应、超高载流子迁移率、超高透光率

* 国家重点研发计划(批准号: 2017YFA0303403)、上海市科技创新行动计划(批准号: 19JC1416700)和国家自然科学基金(批准号: 11774092)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: cgduan@clpm.ecnu.edu.cn

等优异电学及光学性质而备受瞩目,同时二维材料的研究热潮也开始兴起.近年来,理论方面和实验方面对二维铁电性的研究都取得了诸多进展^[21–23],原子厚度的二维铁电材料有望被用于微型化铁电元器件的制造中.此外,二维铁电性与铁谷性、磁性之间的多铁耦合效应,使得电控谷极化和电控磁性成为可能的同时,也产生了很多奇异的物理现象.这不仅拓宽了二维铁电材料在纳米器件中的应用,也为自旋电子学、谷电子学及光学等研究领域的发展提供了一个优质的平台.本文将介绍二维铁电材料研究的最新进展:首先对具有不同电偶极矩表现形式的新型本征二维铁电材料及相关的铁电功能器件作简要介绍,随后介绍基于二维铁电材料的电控铁谷性和电控磁性的多铁耦合效应,最后充分挖掘二维铁电材料和其他物理性质之间的耦合,并简要展望其未来的发展趋势.

2 本征型二维铁电材料及其应用

2.1 本征型二维铁电材料

依据铁电性来源不同,二维铁电材料可分为诱导型与本征型.诱导型二维铁电材料主要是通过化学基团的表面吸附、层间原子插入等特殊手段来产生铁电性^[24–27].本征型二维铁电材料中的自发铁电极化则来源于材料自身的结构对称性.实验上获取本征型二维铁电材料的方法主要有:通过机械剥离法、液相剥离法等方法从层状块体材料中剥离出二维铁电材料;利用分子束外延法或化学气相沉积法制备理论上已预测的二维铁电材料.与诱导型二维铁电材料相比,本征型二维铁电材料的制备更为简易.根据电偶极矩的不同表现形式,本征型二维铁电材料可分为三种类型:面外极化型二维铁电材料、面内极化型二维铁电材料及同时具有面内、面外极化型二维铁电材料.

具有面外极化的二维铁电材料,可施加垂直方向的电场来实现铁电极化的反转,因此极具研究价值.2014年,Shirodkar和Waghmare^[28]从理论上预测1T-MoS₂具有垂直方向的铁电极化,1T-MoS₂单层中Mo原子三聚化畸变的产生是由不稳定的K₃光学模导致的.随着从c1T相转变为d1T相时,即由中心对称的结构转变成空间反演对称性破缺的结构时,1T-MoS₂产生了垂直于平面方向的极化,因此极化模和结构畸变间的非线性耦合作用是

该材料产生垂直极化的原因.近年来,通过理论和实验研究的结合,1T-MoTe₂在室温下的垂直铁电性已经得到证实^[29].2015年,Belianinov等^[30]报道了层状CuInP₂S₆(CIPS)材料的室温铁电性,他们在厚度大于100 nm的CIPS薄片观测到了清晰的铁电畴和较为明显的电滞回线,并发现通过外加电场的手段能实现铁电极化的反转.然而当CIPS薄片厚度降到50 nm时,受退极化场等因素影响,铁电极化会消失.这项工作证实了铁电极化在层状CIPS中存在,对于进一步深入探索极限原子厚度铁电材料具有启发作用.2016年,Liu等^[31]在室温下探测到4 nm CIPS薄片的面外铁电极化,该二维薄片的铁电相变温度约为320 K.CIPS结构侧视图如图1(a)所示,Cu离子和In离子分别在垂直于平面的方向上发生反向位移,打破了空间反演对称性,导致自发极化的产生.该室温面外极化型二维本征铁电材料的发现,丰富了二维铁电材料的种类,为新型二维铁电器件的制备开辟了新机会.2017年,Xu等^[32]利用第一性原理预测了与CIPS同属过渡金属磷酸盐家族的单层AgBiP₂Se₆具有面外铁电极化.2018年,双层或三层的拓扑半金属WTe₂被证明存在可被栅极电压调控的自发面外极化^[33].如图1(b)所示,单层的WTe₂具有中心反演对称,因此是非极性结构.然而双层和三层的WTe₂结构中由于存在垂直方向的电偶极矩,从而具有自发的面外铁电极化.电极化强度可由石墨烯作为电场传感器进行直接测量.此外,铁电相WTe₂的居里温度高于350 K,这使得其铁电极化态能在室温下稳定存在.

除了上述具有面外极化的二维铁电材料,面内极化型的二维铁电材料同样也引起了研究人员的极大兴趣.在2016年,多项理论研究工作预言了第IV主族单硫属化合物MX(M=Ge,Sn;X=S,Se)单层具有稳定的面内极化^[34–36].如图2(a)所示,MX具有类似黑磷的正交型结构.图2(b)表明该体系铁电性的产生是由于阴阳离子具有相对的平面内位移,从而打破了空间反演对称性.与此同时,Chang等^[37]利用分子束外延技术成功制备出性能稳定的高质量SnTe薄膜,并通过研究畴结构、晶格畸变、能带弯曲、电场调控铁电畴反转等现象证明了铁电性在SnTe薄膜中的存在.单原子厚度SnTe的居里温度高达270 K,相比于体材料的居里温度98 K有极大提高.薄膜SnTe作为一种具有较高居里温度的二维铁电材料,在实现非易

失性高密度存储器、纳米级传感器等器件应用方面极具潜力. 2018年, Liu等^[38]利用第一性原理预测了SbN和BiP这两种室温二维新铁电材料. 其中,

SbN的面内铁电极化强度高达 7.81×10^{-10} C/m, 是目前发现的具有最大面内自发极化强度的二维铁电材料.

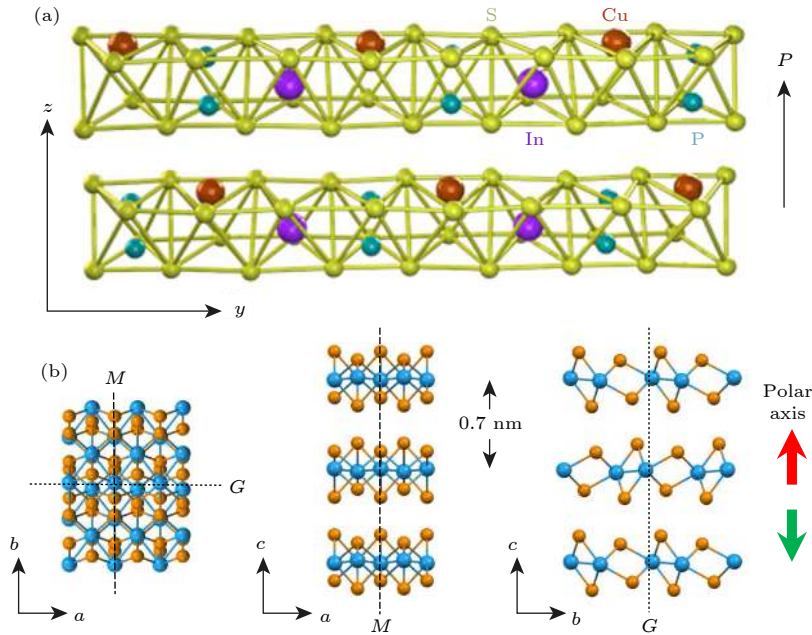


图 1 (a) CIPS 晶体结构侧视图^[31]; (b) 三维层状 1T'WTe₂ 的结构示意图^[33]

Fig. 1. (a) The side view of CuInP₂S₆ (CIPS)^[31]; (b) structure of three-dimensional 1T'WTe₂^[33].

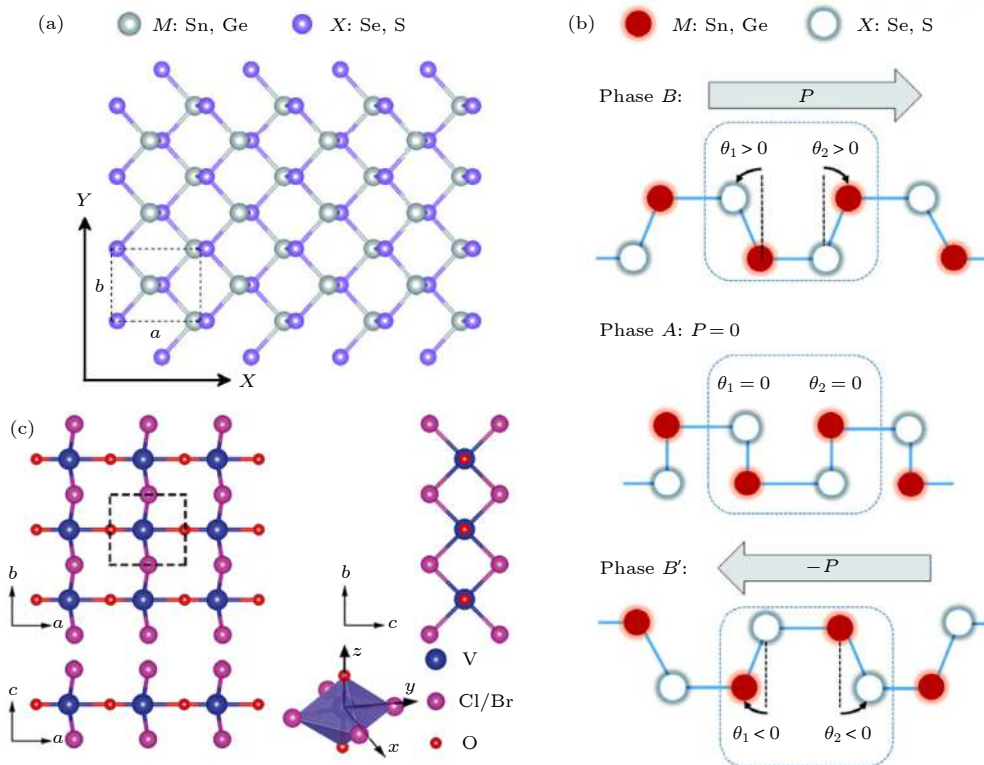


图 2 (a) 单层第IV主族单硫属化合物MX铁电相结构俯视图; (b) 两个等价的极性相B和B'及高对称性非极性相A的侧视图^[34]; (c) VOCl₂单层结构的俯视图及侧视图^[40]

Fig. 2. (a) Top view of the structure of monolayer group-IV monochalcogenides; (b) the schematic side views of the two distorted degenerate polar structures (B and B') and the high symmetry nonpolar phase (A)^[34]; (c) the top view along the vertical direction and side views of the VOCl₂ monolayer^[40].

区别于由不同种类元素组成的复合型铁电材料. 2018年, 在第V主族元素(As, Sb, Bi)单层^[39]中也发现了二维面内铁电性. 该体系的原子层在垂直于平面的方向上会产生上下起伏的褶皱现象, 结构的扭曲打破了空间反演对称性, 同时电荷在每个原子周围实现重新分布, 使正负电荷中心得以产生, 从而引起面内自发铁电极化. 2019年, Ai等^[40]和Tan等^[41]分别用第一性原理计算证明了可从层状体材料中剥离出来的单层VOX₂ (X = Cl, Br, I)是铁电性和铁磁性(反铁磁性)共存的本征二维多铁材料. VOX₂体系的铁电性和铁磁性(反铁磁性)都起源于V离子, 单层的VOCl₂和VOBr₂同时具备铁电性和反铁磁性, 单层的VOI₂同时具备铁电性和铁磁性. 图2(c)是VOCl₂单层的结构图, V离子因受到二阶Jahn-Teller效应影响, 自发地沿a轴靠近其中一个氧原子并远离另一个氧原子, 产生了偏离八面体中心的位移, 导致单层VOCl₂空间反演对称性的破缺, 从而产生自发的面内极化. 此材料体系中铁电和铁磁的共存, 为探索二维本征多铁材料中的磁电耦合提供了一个新途径.

区别于仅具有面内极化或仅具有面外极化的二维铁电材料, Ding等^[42]在2017年通过理论计算预测了一类二维室温铁电材料: In₂Se₃及其他III₂-VI₃族范德瓦耳斯材料. 这类材料是同时具备面内极化与垂直极化特性的铁电材料. In₂Se₃结构的

侧视图和俯视图如图3(a)和图3(b)所示, 图3(a)中黑色虚线框内5层原子之间以共价键结合, 按照Se-In-Se-In-Se的原子顺序交替排列, 堆叠形成1个二维单元(quintuple layer, QL). QL之间通过较弱的范德瓦耳斯力在垂直于平面的方向结合, 堆叠形成In₂Se₃体材料. 他们利用密度泛函理论对多种QL构型进行研究, 最终预测图3(c)—(h)中的FE-ZB'和FE-WZ'是能量简并的两种基态结构. 从图3(f)和图3(g)可知, 中间位置的Se原子层与位于其上下的In原子层的水平距离及垂直距离均有明显的差异, 导致该体系空间反演对称性破缺, 从而同时具有面内与面外两个方向的铁电极化. 随后, In₂Se₃的二维铁电性陆续被一系列实验工作证实. Zhou等^[43]通过对结构、光学和电学特性的表征, 探讨了多层α-In₂Se₃面外的压电性和铁电性. 通过压电力显微镜, 他们观测到α-In₂Se₃薄膜中具有清晰的偶极矩方向相反的铁电畴, 并发现厚度约为10 nm的α-In₂Se₃样品中可实现面外铁电极化的反转. 2018年, Cui等^[44]通过实验证明了In₂Se₃面外极化与面内极化的相互耦合特性, 即面外极化被垂直电场反转的同时也会引起面内极化的反转. 在这种面外、面内极化相互耦合的奇异材料中, 有望实现对铁电极化更为灵活的调控. 此外, In₂Se₃作为具有六角晶格的二维铁电材料, 便于与石墨烯、WSe₂等性能优异的二维材料复合形成异质结构, 从而实现可电控的非易失性调控机制.

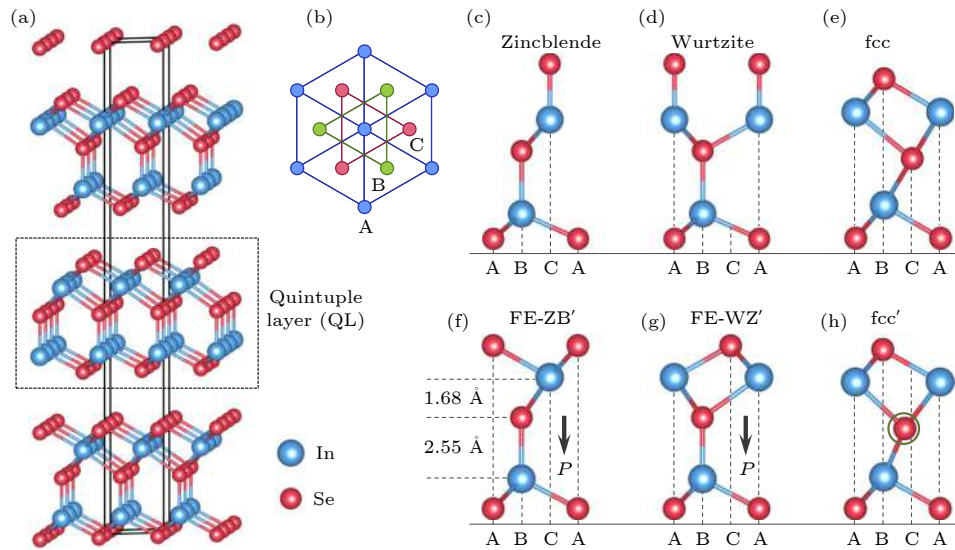


图3 (a) 层状In₂Se₃的三维晶体结构示意图; (b) 沿垂直方向的俯视图; (c)—(h) quintuple layer (QL) In₂Se₃的几种典型结构的侧视图^[42]

Fig. 3. (a) Three-dimensional crystal structure of layered In₂Se₃; (b) top view of the system along the vertical direction; (c)—(h) side views of several representative structures of one quintuple layer (QL) In₂Se₃^[42].

2.2 二维铁电材料的器件应用

铁电材料由于具有可被外场调控的自发极化状态和非易失性铁电畴,而被广泛应用在如铁电场效应晶体管、FTJ 等铁电元件中. 随着二维铁电材料的涌现,基于二维铁电材料的电子学器件,可以满足微电子集成技术不断微型化的发展趋势,进而实现纳米级器件的应用.

单向导电性作为二极管重要的特性,一般会在 p-n 结或肖特基金属/半导体等非对称界面位置处发生^[45]. 铁电材料由于受到内建电场的作用,偶极矩取向相反的铁电极化畴表面或边界区域的能带弯曲具有一定的差异性,基于此特性, Wan 等^[46]构建了石墨烯/ α - In_2Se_3 薄膜异质结,并以此来实现极性可控的二维铁电整流二极管. 图 4(a) 和图 4(b) 给出了该铁电二极管器件的结构及光学图像,其中约 5 nm 厚度的超薄 α - In_2Se_3 作为铁电层,顶电极和底电极分别是金属铝和石墨烯. 图 4(c) 和图 4(d) 的 I - V 特性曲线表明该器件具有较明显的整流功能,并且随着 α - In_2Se_3 面外极化方向的反转,整流方向也随之发生反转. 此外,该铁电二极管的开关比高达 10^4 ,可作为一个极性可控的良好开关器件.

在 2005 年, FTJ 的概念由 Kohlstedt 等^[47]正式提出. FTJ 是以铁电超薄膜材料作为中间势垒

层,并在铁电薄膜两侧夹以金属电极的类似三明治的双端器件. 对中间的铁电薄膜进行极化切换会导致隧穿电阻的剧烈变化,即隧穿电致电阻 (tunneling electroresistance, TER) 效应^[48]. 最近, Shen 等^[49]从理论上设计了一种具有同质结构的新型二维面内 In:SnSe/SnSe/Sb:SnSe FTJ. 他们通过对 TER 机制的唯象模型分析,以及对电极中的屏蔽极化电荷、铁电薄膜势垒层的金属化效应及电荷在铁电势垒/半导体电极界面处的积累与排斥现象进行充分研究,证明了在该二维 FTJ 中可并行地调控铁电势垒层宽度及高度. 图 5(a) 和图 5(b) 分别为该二维 FTJ 的模型和原子结构的示意图. 中间的铁电势垒层是由 18 个单胞的二维铁电 SnSe 沿 [100] 方向堆叠形成的,左右电极分别是在本征的 SnSe 中掺杂施主杂质 In 和受主杂质 Sb 形成的 p-型半导体 (In:SnSe) 与 n-型半导体 (Sb:SnSe). 通过在左右电极间施加沿面内方向的电场,可以在该器件中实现两种不同铁电极化态间的反转,从而实现信息存储. 图 5(c) 是该同质 FTJ 中系统总能随归一化的铁电极化位移 λ 的变化关系,表明在掺杂半导体界面的影响下,单层 SnSe 的铁电极化依旧可以稳定存在. 此外,由于左右电极的掺杂类型差异导致掺杂界面不等价,对应着系统势能曲线在相反铁电极化态处的不对称特性,因此该 FTJ 中

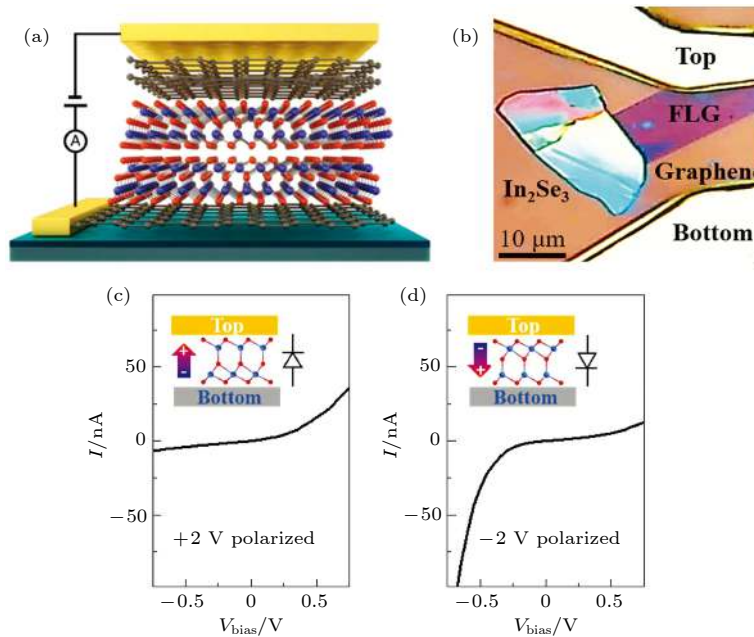


图 4 (a) 基于 α - In_2Se_3 薄层铁电二极管示意图; (b) 器件的光学图像; (c), (d) 可切换的有整流特性的铁电二极管的 I - V 曲线^[46]

Fig. 4. (a) Schematic and (b) optical image of the device; (c), (d) I - V curves of the ferroelectric diode with switchable rectifying behavior^[46].

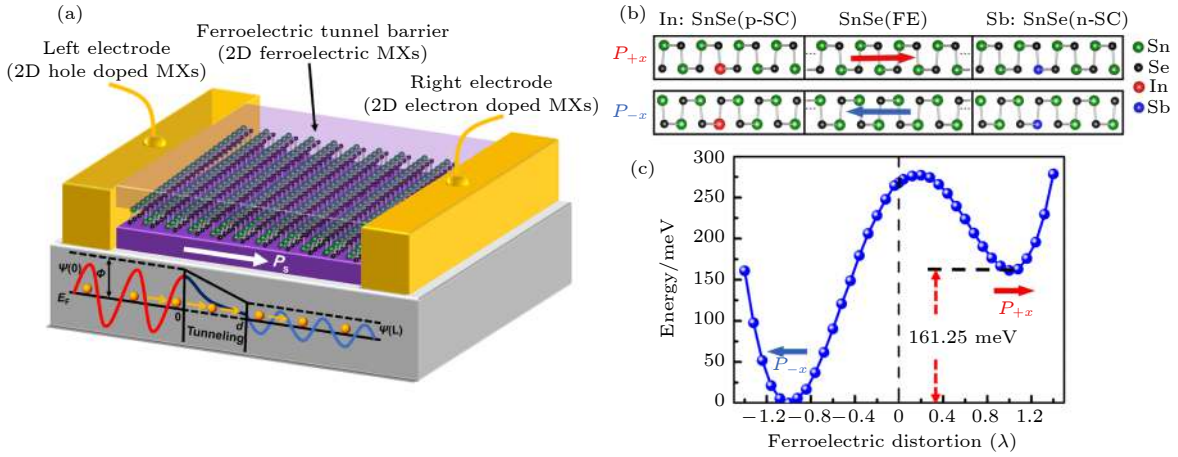


图 5 (a) 二维铁电同质 FTJ 器件模型示意图; (b) 二维 FTJ In:SnSe/SnSe/Sb:SnSe 结构示意图; (c) 二维同质 FTJ In:SnSe/SnSe/Sb:SnSe 中, 系统总能随铁电位移 λ 变化的关系图^[49]

Fig. 5. (a) Schematic diagram of a two-dimensional ferroelectric tunnel junction (2D-FTJ) device based on homostructure; (b) the schematic diagram (shaded regions) of 2D-FTJ In:SnSe/SnSe/Sb:SnSe; (c) asymmetric potential energy profile as a function of ferroelectric distortions in the 2D-FTJ In:SnSe/SnSe/Sb:SnSe^[49].

具有非对称的铁电性^[50], 这意味着势垒高度会在外加电场使铁电极化反转的过程里发生变化. 最后通过计算发现, 由于在该二维 FTJ 中可以并行地调控铁电势垒层的宽度及高度, 因此开关电阻比高达 1460%. 该工作通过理论预测设计了具有显著 TER 效应的二维同质 FTJ, 为实现低功耗的新型纳米存储设备提供了新思路.

3 电控铁谷

3.1 铁谷性

谷 (valley) 自由度是电子除内禀的电荷自由度和自旋自由度外的一种赝自由度, 它是指晶体动量空间中的布洛赫电子能带色散的极值点. 以石墨烯为例, 图 6(a) 是其六角蜂窝晶格结构和布里渊区示意图, 图 6(b) 是其能带色散分布图^[51]. 对于破坏了 PT 联合对称的 2H 相单层过渡金属二硫族化合物 (transition-metal dichalcogenides, TMDs) 等蜂窝状晶格体系而言, 其分布于第一布里渊区狄拉克点处的价带和导带打开了能隙, 形成 K_+ 或 K_- 处光学带隙相同的两个能谷. 两个狄拉克点之间虽无法通过平移对称性来实现相互切换, 但可通过时间反演对称性产生联系. 同时, K_+ 和 K_- 能谷间较大的动量空间距离可避免电子在能谷间发生散射, 因而具有相对稳定的能态. 这样, 能谷 K_+ 和 K_- 可用来构造彼此相互独立的二元状态, 形成一种新型电子自由度——谷自由度. 如果材料中具备

两种或多种非简并谷自由度, 那么利用非等价谷对外场响应的不同, 便可以构成可探测的二元逻辑的非简并谷极化, 这在基于谷电子材料的信息存储器件设计及制备方面具有很大的潜力^[52,53]. 2016 年, Tong 等^[54] 通过研究单层 2H-VSe₂, 提出了铁谷材料 (ferrovalley materials) 这一新概念. 区别于传统谷电子材料依赖于外加磁场诱导形成的谷极化, 图 6(c)–(e) 所示的单层 TMDs 能谷 K_+ 和 K_- 附近的能带结构示意图表明, TMDs 体系中谷极化来源于内禀的铁磁交换关联作用和自旋轨道耦合 (spin-orbit coupling, SOC) 效应. 同时, 2H-VSe₂ 由于空间反演对称的破缺, 具有反常谷霍尔效应和谷手征依赖的旋光选择性, 因而这种本征的非易失性自发谷极化对于谷电子学应用意义重大. 由于该体系中内禀的铁磁性交换关联作用是自发谷极化的来源, 因此可通过施加磁场诱导谷极化的反转.

3.2 铁电与铁谷的耦合

实现铁谷性与铁电性这两种优异铁性的耦合, 可以形成一种高速、低能耗的电控铁谷态的新机制. 与通过外加磁场等调控方法相比, 电控方法能耗更低, 有望成为理想的谷自由度调控方式. 具有正交结构的单层第 IV 主族单硫属化合物 MX 已被理论预测出是一种铁谷性和铁电性结合的新型本征铁谷体^[55]. 其自发谷极化是由面内的铁电性诱导形成的. 不同于六角蜂窝格子, 正交晶格的两个不等价的谷是由于二重旋转对称和镜面对称的有

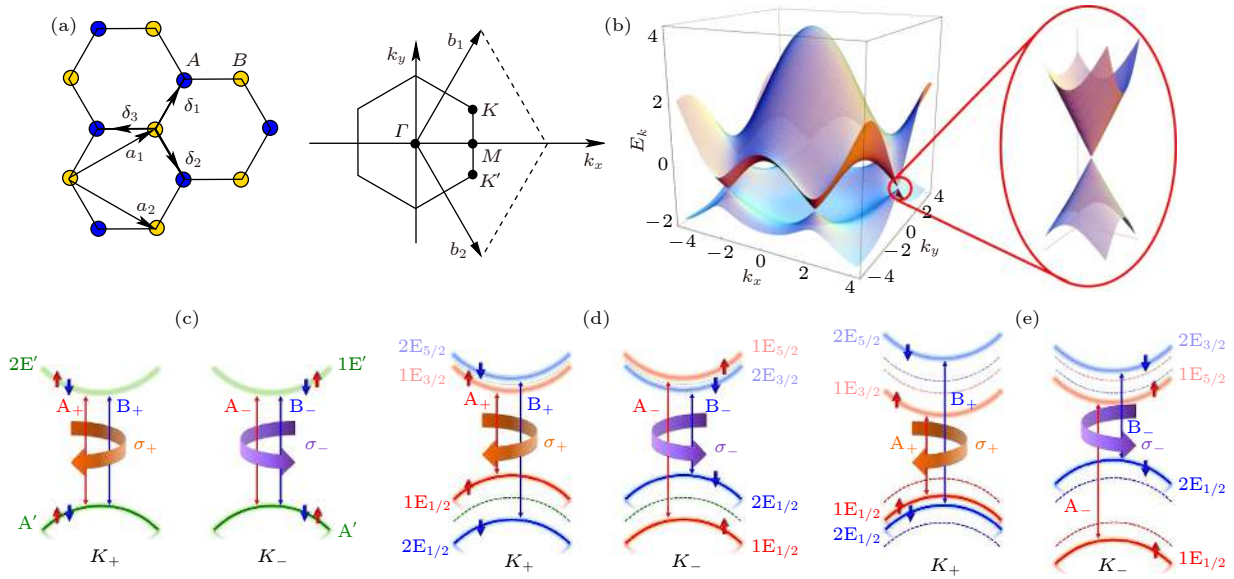


图 6 (a) 石墨烯的晶格结构及布里渊区; (b) 蜂窝晶格中的电子能带色散图^[51]; (c)–(e) 2H 相 TMDs 单层能谷 K_+ 与 K_- 附近的能带结构示意图: (c) 不含 SOC 效应, (d) 含 SOC 效应, (e) 同时存在 SOC 效应与为正的交换场作用, 即对应谷极化情况^[54]

Fig. 6. (a) Honeycomb lattice and its Brillouin zone; (b) electronic dispersion in the honeycomb lattice^[51]; (c)–(e) the schematic band structures at valleys K_+ and K_- of representative 2H-phase TMD monolayers: (c) without SOC effect, (d) with SOC effect and (e) with SOC effect and a positive exchange field, that is, the valley-polarized case^[54].

无而形成的, 其波矢群分别是 C_{2v} 和 C_s , 因此各自导带和价带的成分由 $\langle i|\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}|j \rangle \neq 0$ 所允许的态组成. 在单层 GeSe 正交晶格结构中, 出现在高对称线的两个谷 V_x 和 V_y 的导带和价带则分别由宇称相同的 p_x 或 p_y 态占据, 并随面内 x 和 y 方向的铁电极化形成 V_x 和 V_y 两种谷极化状态. 能谷相关的光学选择定则, 可以在角动量守恒定理的基础上, 通过群论里的大正交定理进行分析. 假设跃迁的初态与末态的不可约表示分别为 A_i 和 A_j , A_k 为入射光微扰的不可约表示, 倘若初态与微扰不可约表示两者间的约化直积形式 $A_i \otimes A_k$ 中包含有跃迁末态的不可约表示 A_j , 那么当电偶极跃迁动量矩阵元不等于零时, 电子在该微扰下初态和末态间的辐射跃迁才被允许发生. 由于铁谷态 GeSe 的导带和价带只有 p_x 和 p_y 轨道成分, 对于 x 和 y 方向面内极化, 对应于全局带隙的 V_x 和 V_y 能谷只和单一线偏振态的入射光锁定. 因此, 在此正交晶系里, 本征铁电性的引入使得空间反演对称性被打破, 并导致能谷间的能级产生退简并现象, 产生可利用铁电极化来调控的自发谷极化态, 实现电控铁谷极化的新机制. 如图 7(a) 和图 7(b) 所示, 能谷 V_x 和 V_y 具有不相等的带隙, 标志着自发谷极化的产生. 铁电极化由沿 x 方向转变到沿 y 方向时, 铁谷的状态也会发生改变. 通过光学性质的计算, 如图 7(c) 和

图 7(d) 所示, 复介电函数虚部的曲线 xx 和 yy 不等价的光学带隙说明了能谷间的退简并化, 并且铁电极化的反转会引起铁谷性状态的反转. 他们基于能谷的退简并及线偏振光依赖的光学带隙的特性, 设计了一种新颖的二维铁谷器件. 如图 7(e) 所示, 在此电控起偏器中, 通过外加电场的调控手段可以得到不同状态的谷极化, 进而能够选择性地获得不同方向的动态起偏激光束. 与传统的机械驱动起偏器相比, 这种新型的电控起偏器不仅能准确获得特定方向的线偏振光, 而且也能选择性地获得左旋及右旋圆偏振光, 进一步拓宽了铁谷材料在谷电子学及光电子学的应用.

Haldane 模型是一种无需依赖外加强磁场产生朗道能级而实现量子反常霍尔效应的途径, 其中时间反演不变性可被该模型中交错的磁通量打破, 但整个系统中的总磁通量始终保持为零. 类似地, 铁磁序也是铁谷性产生的充分非必要条件, 反铁磁性也可以诱导自发铁谷性的产生. Hu 等^[56] 利用理论计算等手段, 通过构造 CIPS/MnPS₃ 范德瓦耳斯异质结构, 实现了由磁近邻效应诱导的、铁电场可调控的谷极化. 属于 $P3$ 空间群的 CIPS 具有类六角布里渊区, 在较小的晶格失配产生的应力下, 由于时间反演对称性的存在, 同样可在 K_+ 和 K_- 处产生自旋劈裂的能谷简并状态, 即顺谷态. 构造

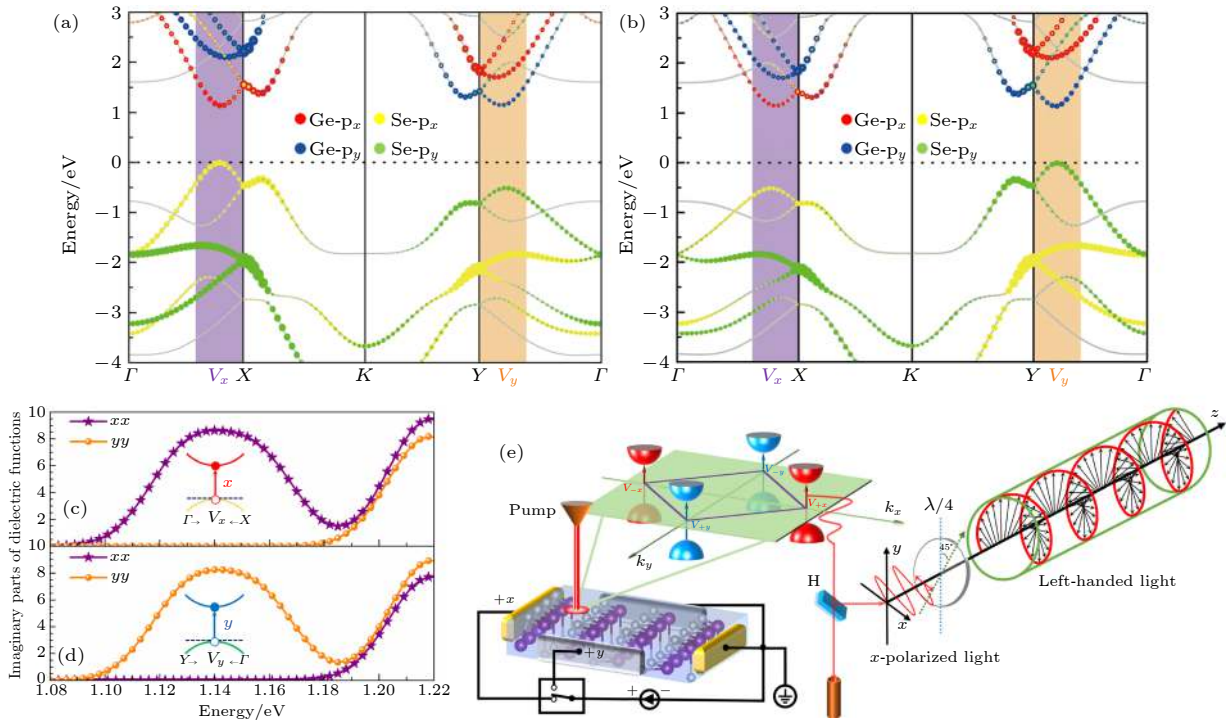


图 7 铁电 GeSe 单层 (a) p_x 相和 (b) p_y 相的能带结构; (c) p_x 相和 (d) p_y 相 GeSe 单层中, 在 \hat{x} 和 \hat{y} 线偏振光激发下的复介电函数虚部 ε_2 ; (e) 基于铁谷 GeSe 单层提出的电控起偏器工作原理示意图^[55]

Fig. 7. The band structure of ferroelectric phase GeSe monolayer in (a) p_x and (b) p_y state; the imaginary parts of complex dielectric function ε_2 excited by linearly x -polarized light and y -polarized light of ferrovalley GeSe monolayer of (c) p_x and (d) p_y state; (e) proposed electrically tunable polarizer based on the ferrovalley GeSe monolayer^[55].

异质结后, 极化垂直向下和向上的异质结构侧视图分别如图 8(a) 和图 8(b) 所示, 具有反铁磁性的 MnPS₃ 层的磁近邻效应会导致铁电 CIPS 层中产生感应磁场. 具体而言, 当 CIPS 层具有向下的铁电极化时, Cu 原子与具有正磁矩的 Mn1 原子距离更近, 会因磁邻近效应而产生正向磁场. 当 CIPS 层具有向上的铁电极化时, In 原子与具有负磁矩的 Mn2 原子距离更近, 因而会感应磁近邻效应导致的负磁场. 这一现象使得局部时间反演对称性被打破的同时, 还导致能谷处产生较大的能带劈裂. 由于相反的铁电极化态对应的感应磁场方向是相反的, 所以在 CIPS 层铁电极化方向反转时会对应着谷极化的反转. 图 8(c)–(e) 是不同铁磁序与铁电序相互组合的能带图, 图 8(c) 和图 8(d) 中铁电极化方向均向下且 Mn 原子的磁序相反, 图 8(e) 中的铁电极化方向向上且 Mn 原子的磁序与图 8(c) 中相同. 能带图结果表明, 利用铁电场实现了谷极化反转. 此外, 他们还计算了该异质结不同铁电序的谷手征的圆偏振光吸收特性. 图 8(f) 和图 8(g) 分别对应的是铁电极化向下和向上的异质结的圆偏振光吸收, 可看出铁电极化方向相反时对应的旋

光吸收也不相同, 进一步证实在该异质结的谷极化随铁电极化反转而反转的特性. 图 8(h) 和图 8(i) 是基于此特性设计的电控谷极化器件, S 和 D 分别表示该器件的源极与漏极, 反铁磁半导体 MnPS₃ 层在该器件中作为衬底, 并通过磁近邻效应诱导与之相邻的 CIPS 单层产生谷极化. 基于反常谷霍尔效应, 利用外加电场的手段调控不同的谷极化状态可以实现二进制信息存储. 这种将铁电极化与磁近邻效应结合的异质结构使电控铁谷机制成为可能, 在实现具有信息存储功能的谷电子器件中具有广阔的应用前景.

4 电控磁性

4.1 磁性的调控方法

对自旋的调控和实现磁性的反转是自旋电子学器件得以应用的关键. 在基于巨磁阻效应的磁存储技术广泛应用以后, 一系列诸如自旋阀、自旋转移力矩、自旋抽运、自旋塞贝克效应和基于 SOC 的自旋霍尔效应等新概念的衍生, 使得自旋自由度达到了与电荷自由度同等重要的地位. 但是在由

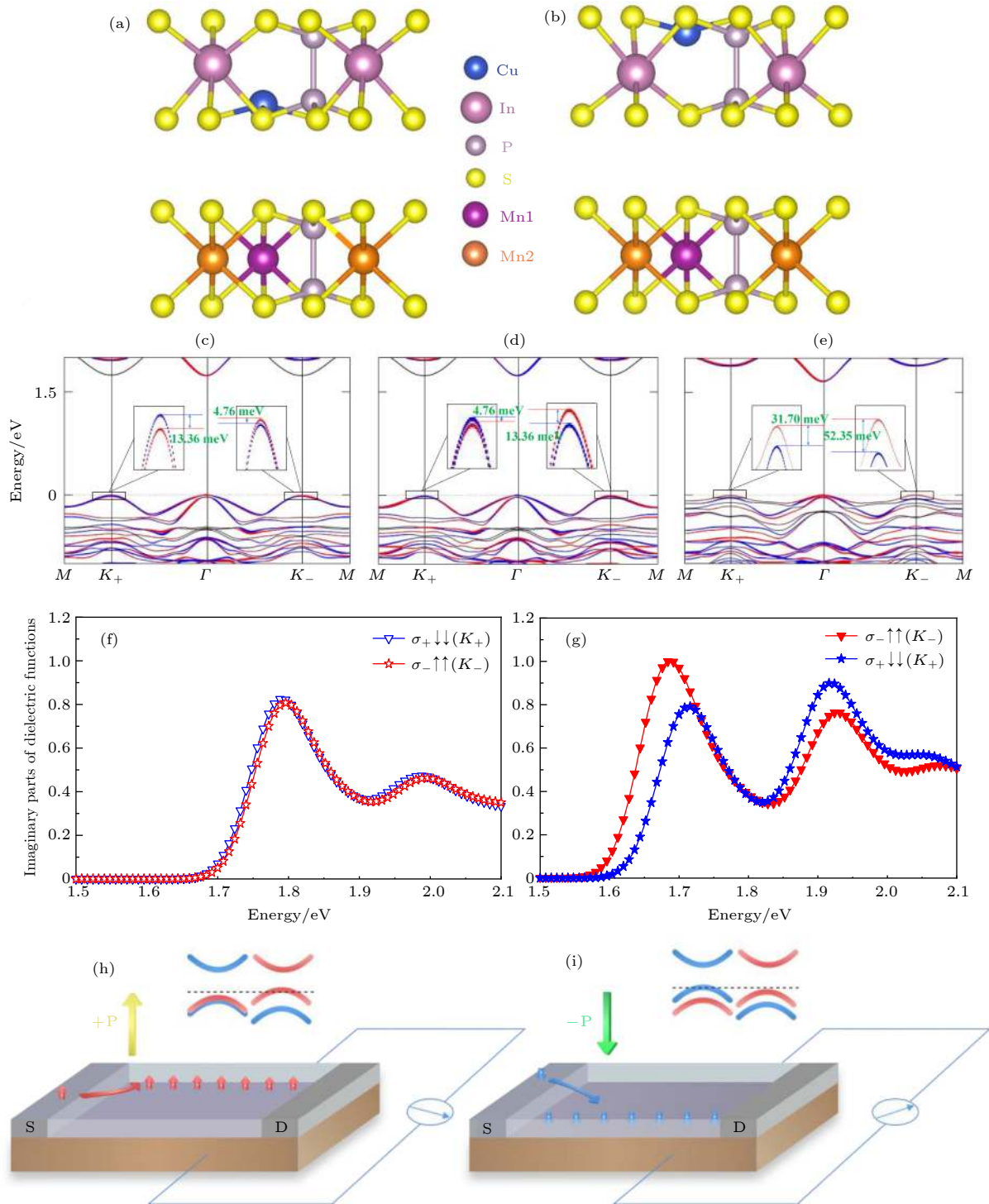


图 8 (a), (b) CuInP₂S₆/MnPS₃ 异质结构图; (c)–(e) 不同铁磁序和铁电序异质结的能带图; (f), (g) 异质结中左旋圆偏振光 σ_+ 和右旋圆偏振光 σ_- 激发下的复介电函数虚部 ε_2 ; (h), (i) CuInP₂S₆/MnPS₃ 异质结构的电控谷自由度器件^[56]

Fig. 8. (a), (b) Structure configurations of CuInP₂S₆/MnPS₃ heterostructures; (c)–(e) band structures of CuInP₂S₆/MnPS₃ heterostructures; the imaginary parts of complex dielectric function ε_2 for CuInP₂S₆/MnPS₃ heterostructure with (f) downward and (g) upward ferroelectric polarization; electrical switch of valley degree in CuInP₂S₆/MnPS₃ heterostructures in (h) upward ferroelectricity and (i) downward ferroelectricity^[56].

Datta 和 Das^[57] 提出自旋场效应晶体管概念之后的很多年, 在实际应用中存在的性能问题仍然阻碍着以自旋为主的有效晶体管的发展. 其中最突出的

问题是由于界面处电导率的不匹配导致的自旋注入和铁磁体探测效率低. 所以在不使用辅助铁磁材料和磁场的情况下, 利用半导体器件内部的自旋属

性来充分挖掘材料中电子控制潜力的目标尚未实现. 目前对磁性的控制包括但不限于: 外加磁场控磁、自旋极化电流控磁、热辅助控磁等多种手段. 以磁电耦合为物理基础的电控磁性, 作为一种低能耗的控磁技术可以很好地满足当今信息技术发展的需求. 实现电控磁性的方法有很多种, 广义上来讲, 任何利用外加电场的手段实现对材料磁学性质的调控都可以称为电控磁. 电控磁效应涉及晶格畸变与电荷、轨道、自旋和外场的耦合, 同时这些序参量又和晶格结构的对称性交织在一起, 形成一派洋洋大观. 载流子调控机制、轨道调控、应力机制等都在电控磁效应中具有重要地位. 近年来, 二维铁电材料的蓬勃发展, 使得基于二维铁电的电控磁成为一种新型的磁性调控方法. 该方法有望实现多种形式的磁电耦合效应, 因而具有丰富的物理内涵和潜在的应用价值.

4.2 二维铁电与自旋织构的磁电耦合

在空间反演对称破缺的体系里, 晶体势场里的电子运动会受到一个由相对论效应产生的额外磁场的影响^[58], 导致电子动量 \mathbf{p} 和自旋 $\boldsymbol{\sigma}$ 之间耦合, 这一现象称为 SOC 效应, 可由 $\mathbf{H} = -\mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}_{\text{eff}}$ 刻画, 其中有效磁场 $\mathbf{B}_{\text{eff}} = (\mathbf{p} \times \mathbf{E} / (2mc^2))$, $\boldsymbol{\sigma}$, μ_B , m , c 则分别是泡利矩阵、玻尔磁子、载流子有效质量和光速. 可见, 有效磁场的强度及其产生的自旋极化是严重依赖于 \mathbf{p} 和 \mathbf{E} 及其向量叉乘方向的. 因此, 电子的手性自旋极化状态可以通过铁电极化来调控, 这使得在非磁性材料中实现全电学控制自旋器件的方法成为可能. 其中研究广泛的为 Rashba 型的 SOC 效应^[59] 和铁电 Rashba 半导体^[60]. 形如 $\sim (\mathbf{z} \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma}$ 的 Rashba 效应出现在具有中心反演对称破缺的系统中, 面外偶极子产生的电场造成动量相关的面内自旋极化. 二维有机-无机杂化铁电材料因其独特的光学、电学特性和简易的制备工艺而备受关注, 是理想的 Rashba 材料^[61–63]. 这类材料主要由原子序数较大的金属和卤素原子组成, 且其结构不具备空间反演对称中心, 因此往往具有较强的 SOC 效应和 Rashba 效应. 利用铁电极化可对这类材料中的 Rashba 效应进行反转调控, 从而实现磁电耦合, 对自旋电子学的发展具有深远的意义.

一般而言, 在含奇数次方自旋轨道耦合的有效哈密顿量中, 自旋的方向可以随铁电的反转而反

转, 而与具体的哈密顿量形式无关^[64]. 这一点可以这样看出. 由于铁电极化的布洛赫态 $|+P, \mathbf{p}^{2n+1}\rangle$ 在时间反演 T 和空间反演 I 联合操作下极化发生反转, 即 $TI|+P, \mathbf{p}^{2n+1}\rangle = |-P, \mathbf{p}^{2n+1}\rangle$, 则自旋角动量的平均值

$$\begin{aligned} \langle S \rangle [-P, \mathbf{p}^{2n+1}] &= \langle -P, \mathbf{p}^{2n+1} | S | -P, \mathbf{p}^{2n+1} \rangle \\ &= \langle +P, \mathbf{p}^{2n+1} | I^{-1} T^{-1} S T I | +P, \mathbf{p}^{2n+1} \rangle \\ &= \langle +P, \mathbf{p}^{2n+1} | -S | +P, \mathbf{p}^{2n+1} \rangle \\ &= \langle -S \rangle [+P, \mathbf{p}^{2n+1}]. \end{aligned}$$

2019 年, Ai 等^[65] 利用对称性不变量构造了形如 $\boldsymbol{\sigma}_z \times \mathbf{k}_y$ 的 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 模型, 不仅说明了具有面内铁电性的 WO_2Cl_2 单层中的 [110] Dresselhaus 型自旋轨道耦合作用, 其面外等效磁场 $\propto [0, 0, k_y]$, 而且在该体系中发现了可随极化反转而反转的自旋织构. 图 9(a) 是考虑 SOC 作用的能带图, 可以看出单层 WO_2Cl_2 导带底 (CBM) Γ 点处产生了较大的 Dresselhaus 型能带劈裂, 图 9(b) 是该体系在导带底附近的二维能带图, 位于上方和下方的图分别与导带底能带劈裂的“外”分支和“内”分支相对应. 图 9(c) 是具有相反面内极化 WO_2Cl_2 单层位于 CBM + 0.2 eV 能量截面位置的自旋织构图, 表明自旋极化主要是由面外分量 S_z 贡献的, 面内分量 S_x 和 S_y 对自旋极化几乎没有贡献, WO_2Cl_2 的有效磁场具有单一化的面外分量表明在该体系中可以实现持续螺旋态. 此外, 图 9(c) 也表明反转铁电极化方向时, 自旋织构也随之发生反转. 该理论研究不仅实现了电控自旋螺旋态, 而且拓宽了二维铁电的应用范畴, 为自旋电子学研究领域提供了一类多功能的新型二维材料.

此外, 铁电还可以与自旋涡旋和磁斯格明子等拓扑非平庸的自旋织构相互耦合. 磁性材料的线性响应对应了磁振子 (magnon) 激发, 当计入磁振子相互作用时, 将存在一个比磁振子激发能量更低的非线性拓扑激发——孤子激发 (soliton). 孤子最先是 Skyrme 在核物理领域研究非线性 sigma 模型时引入的一个拓扑非平庸的一个局域解, 它代表了一个具有局域构型的、稳定的准粒子, 自旋涡旋和磁斯格明子都属于磁性材料里的孤子激发, 可以通过拓扑荷 (topological charge) 加以区别. 在实际材料中, 这些非共线的磁结构往往意味着多种相互作用间的竞争. 考虑 Heisenberg 交换作用和 SOC

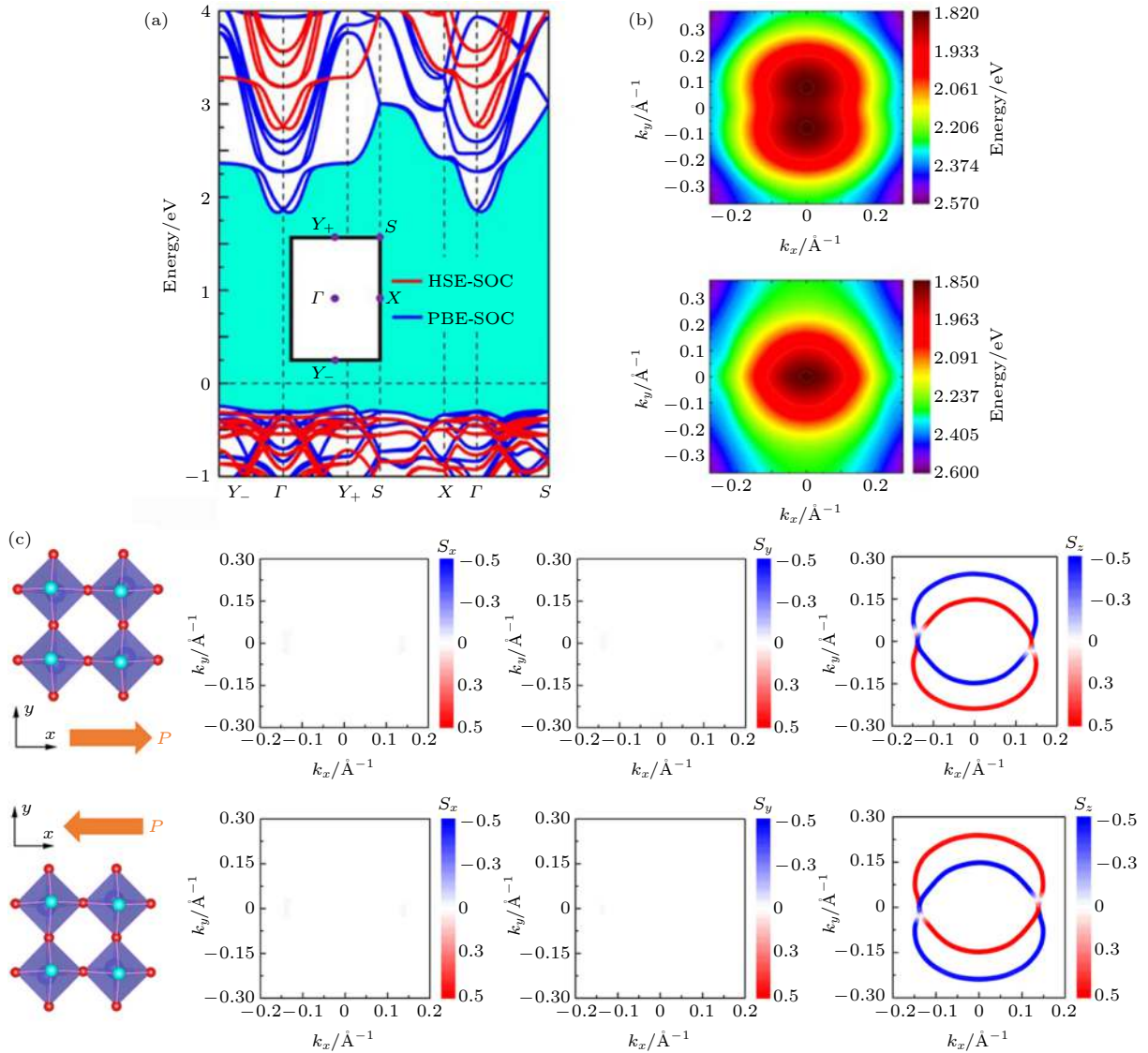


图 9 (a) 考虑 SOC 作用时, 使用 PBE 泛函和 HSE06 泛函计算的单层弱铁电 WO_2Cl_2 的能带图; (b) [110] Dresselhaus 型自旋分裂能带 CBM 处的能量分布图, 其中上方图对应“外”分支, 下方图对应“内”分支; (c) 不同极化方向的单层 WO_2Cl_2 的三种自旋分量 S_x , S_y 和 S_z 在 k_x , k_y 平面内的自旋结构分布图, 能量截面位于 CBM+0.2 eV 处^[65]

Fig. 9. (a) Electronic band structures of the WFE WO_2Cl_2 monolayer in the PBE and HSE06 approximations with SOC; (b) DFT energy profiles for the CBM outer (top) and inner (bottom) branches of the [110] Dresselhaus-type spin split bands; (c) out-of-plane and in-plane spin component distributions with different ferroelectric polarization on the constant energy contours corresponding to a cut at 0.2 eV above the CBM^[65].

效应的 Dzyaloshinskii-Moriya (DM) 相互作用. 自旋对称的 Heisenberg 交换作用倾向于自旋平行排列, 而自旋反对称的 DM 相互作用倾向于自旋垂直排布, 当两者共存而相互竞争时, 则可以形成非共线的自旋结构, 甚至是拓扑非平庸的孤子磁态. 而 DM 相互作用只能在空间反演对称破缺的体系中存在, 这就为铁电调控孤子磁态创造了可能. 当铁电极化的反转通过逆 DM 相互作用^[66,67], 改变了螺旋自旋的手性, 则可望实现对孤子磁态拓扑荷的调控. Xu 等^[68] 通过 Monte Carlo 模拟结合第一

性原理计算, 在单层多铁 VOI_2 中实现了电控磁拓扑荷的反转. VOI_2 具有较强的 DM 相互作用和面内磁各向异性, 这有助于稳定由磁涡旋和反涡旋对构成的拓扑非平庸的双半子 (bimeron) 态. 通过外加电场反转铁电极化和 DM 相互作用矢量的符号, 进而导致双半子态中磁涡旋和反涡旋的切换, 从而反转了双半子态拓扑荷.

4.3 二维铁电和二维磁性的磁电耦合

铁电性和铁磁性的共存和相互耦合导致了多

铁性^[69,70]. 部分同时含有铁电性和铁磁性的多铁材料中存在磁电耦合效应, 从而允许通过磁场控制电荷或通过电场控制自旋. 随着二维铁电材料的发展, 对二维多铁材料的研究也开始出现萌芽. 目前主要是通过理论手段设计二维多铁材料. 例如: 单层 CrN 被预测同时具有铁磁性和铁电性, 是一种具有金属性质的多铁材料, 单层 CrB₂ 则具有铁磁/垂直方向铁电的亚稳态结构^[71]; 单层 Hf₂VC₂F₂ 被理论预测是奈尔温度为 313 K 的多铁材料, Hf₂VC₂F₂ 中铁电极化是由 Y 型反铁磁序诱导产生的. 此外, 通过外加磁场的手段, 较强的本征磁电耦合在该体系中被证明^[72]; 单层的 CuMP₂X₆ ($M = \text{Cr, V}; X = \text{S, Se}$) 也被预测是铁电性和铁磁性共存的多铁材料^[73]. 更加振奋人心的是, Lai 等^[74]不仅从理论上证明了二维 CuCrP₂S₆ 材料中自旋、电偶极子和铁谷的相互耦合, 而且在实验中观察到了室温下 CuCrP₂S₆ 纳米片 (约 13 nm) 的面外铁电性, 并且在温度为 10 K 时, 他们观察到

了大量堆积的 CuCrP₂S₆ 纳米片的磁滞回线. 这些研究都表明铁电性和铁磁性可以在同一材料中共存, 这为实现多铁材料中磁电耦合的实际应用带来了希望.

通过构建二维异质结, 利用铁电场效应和磁近邻效应, 可以间接地实现磁电耦合. Gong 等^[75]通过将原子厚度的具有铁磁性的 Cr₂Ge₂Te₆ 和具有铁电性的 In₂Se₃ 堆叠在一起, 形成了二维 Cr₂Ge₂Te₆/In₂Se₃ 范德瓦耳斯异质结. 图 10(a) 所示是分别具有向上极化和向下极化的 Cr₂Ge₂Te₆/In₂Se₃ 二维异质结构. 图 10(b) 给出了 Cr₂Ge₂Te₆ 的磁晶各向异性与范德瓦耳斯层间距离的关系, 表明 Cr₂Ge₂Te₆ 和 In₂Se₃ 之间增强的界面杂化倾向于将 Cr₂Ge₂Te₆ 的磁晶各向异性从易平面方向切换到易轴方向. 因此, 在这种异质结构中, 强烈的磁电耦合效应为逻辑器件的铁磁性切换提供了潜在的途径. 图 10(c) 和图 10(d) 分别是异质结构中最接近 Cr₂Ge₂Te₆ 的表面的 Se1 原子层和次接近

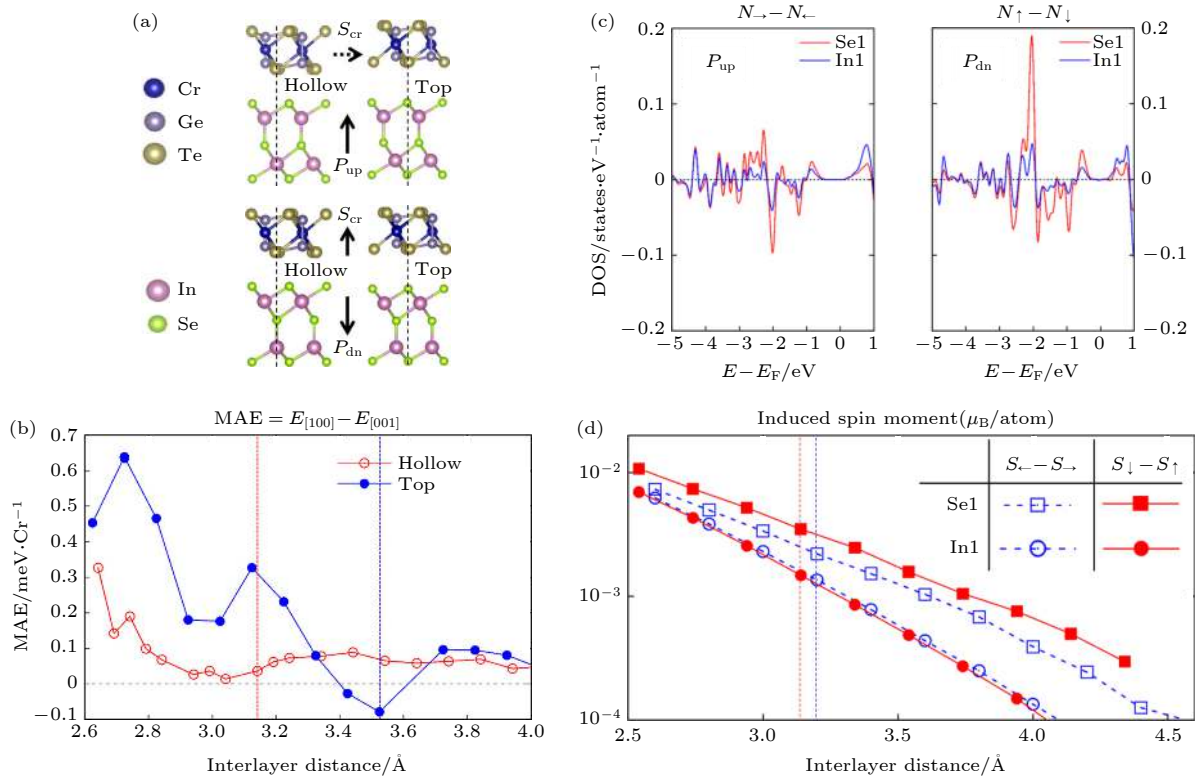


图 10 (a) 分别有向上和向下的垂直电偶极矩的 In₂Se₃ 单层的 Cr₂Ge₂Te₆/In₂Se₃ 二维异质结构图; (b) Cr₂Ge₂Te₆/In₂Se₃ 二维异质结构中 Cr₂Ge₂Te₆ 的磁晶各向异性与范德瓦耳斯层间距离的关系图; (c) 接近 Cr₂Ge₂Te₆ 的表面 (Se1) 和次表面 (In1) 原子层的自旋状态密度; (d) 由磁邻近效应引起的原子 Se1 和原子 In1 自旋磁矩随层间距的变化图^[75]

Fig. 10. (a) Heterostructure side views with the In₂Se₃ ferroelectric dipole moment directed upward and downward (P_{up} and P_{dn}), respectively; (b) calculated magnetocrystalline anisotropy of Cr₂Ge₂Te₆ in the heterostructure versus the van der Waals interlayer distance; (c) projected spin density of states for the surface (Se1) and subsurface (In1) atomic layers close to Cr₂Ge₂Te₆; (d) interlayer distance dependence of the proximity-induced Se1 and In1 spin moments^[75].

$\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 表面的 In1 原子层的自旋能态密度图, 以及由磁邻近效应引起的 Se1 原子和 In1 原子中自旋磁矩随范德瓦耳斯层间距离变化的关系图, 表明 In_2Se_3 中的非零磁矩是由 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 的磁邻近效应诱导的. 在有限温度下, 二维 In_2Se_3 的易平面磁化易受热扰动影响, 且不存在长程磁序, 而二维 In_2Se_3 的易轴磁化可打破自旋旋转不变的戈德斯通模式, 打开自旋波声学带隙, 可在有限温度下维持自旋极化. 因此, 在二维 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6/\text{In}_2\text{Se}_3$ 范德瓦耳斯异质结中, 不仅可实现电控 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 的磁晶各向异性, 还可在二维 In_2Se_3 中实现可控的铁磁性和铁电性, 极大地拓宽了多铁材料的范围, 并为大量涌现的界面现象提供新的材料平台.

5 总结和展望

二维铁电材料与当今电子器件的高密度存储、低维化、多功能化的发展需求相契合, 从而备受基础科学研究和应用研究者的关注. 虽然利用外场调控和新型器件结构设计等手段使二维铁电材料的理论和实验研究取得了诸多进展, 但是目前实验上已经成功制备的铁电材料数量仍是比较有限的. 因此, 对具有较高居里温度和合适反转势垒的二维铁电的理论及实验的探索仍要继续进行. 本文根据电偶极矩的表现形式, 对本征铁电体进行了分类, 展现了二维铁电性丰富的物理内涵. 二维铁电材料在铁电元器件的应用方面具有独特的优势, 充分借鉴传统铁电材料的技术和概念, 是实现诸如铁电二极管、FTJ 的优异原材料. 二维铁电材料也为各种衍生现象的出现提供了平台. 二维铁电材料中实现的铁电与多种铁性之间的相互耦合, 如铁电与铁谷耦合、铁电与铁磁耦合甚至铁磁、铁电与铁谷多场耦合等, 对谷电子学、光电子学乃至自旋电子学的发展而言意义匪浅. 此外, 铁电与 SOC 效应、磁斯明格子、自旋涡旋之间耦合产生的奇异物理特性, 为实现非共轭物理量之间的调控, 尤其是电场调控, 打开了新思路. 对二维铁电材料的关注虽源于对低维铁电性存在的研究, 但对其物理内涵的探索已大大超出这一初衷, 这为发展新型微纳器件的理论和实验研究注入了活力.

本文撰写得到华东师范大学多功能创新平台的支持.

参考文献

- [1] Hoffman J, Pan X, Reiner J W, Walker F J, Han J P, Ahn C H, Ma T P 2010 *Adv. Mater.* **22** 2957
- [2] Lu H D, Bark C W, Ojos D E L, Alcalá J, Eom C, Catalan G, Gruverman A 2012 *Science* **336** 59
- [3] Garcia V, Bibes M 2014 *Nat. Commun.* **5** 4289
- [4] Sharma P, Zhang Q, Sando D, Lei C H, Liu Y Y, Li J Y, Nagarajan V, Seidel J 2017 *Sci. Adv.* **3** e1700512
- [5] Wu J B, Chen H Y, Yang N, Cao J, Yan X D, Liu F X, Sun Q B, Ling X, Guo J, Wang H 2020 *Nat. Electron.* **3** 466
- [6] Wang X W, Yu P, Lei Z D, Zhu C, Cao X, Liu F C, You L, Zeng Q S, Deng Y, Zhu C, Zhou J D, Fu Q D, Wang J L, Huang Y Z, Liu Z 2019 *Nat. Commun.* **10** 3037
- [7] Wang X D, Liu C S, Chen Y, Wu G J, Yan X, Huang H, Wang P, Tian B B, Hong Z C, Wang Y T, Sun S, Shen H, Lin T, Hu W D, Tang M H, Zhou P, Wang J L, Sun J L, Meng X J, Chu J H, Li Z 2017 *2D Mater.* **4** 025036
- [8] Haleoot R, Paillard C, Kaloni T P, Mehboudi M, Xu B, Bellaiche L, Barraza Lopez S 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 227401
- [9] Martin L W, Rappe A M 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 16087
- [10] Catalan G, Lubk A, Vlooswijk A H G, Snoeck E, Magen C, Janssens A, Rispens G, Rijnders G, Blank D H A, Noheda B 2011 *Nat. Mater.* **10** 963
- [11] Sai N, Kolpak A M, Rappe A M 2005 *Phys. Rev. B* **74** 059901
- [12] Tenne D A, Turner P, Schmidt J D, Biegalski M D, Li Y L, Chen L Q, Soukiassian A, Trolier-Mckinstry S, Schlom D G, Xi X X 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 177601
- [13] Tenne D A, Bruchhausen A, Lanzillottikimura N D, Fainstein A, Katiyar R S, Cantarero A, Soukiassian A, Vaithyanathan V, Haeni J H, Tian W 2006 *Science* **313** 1614
- [14] Maksymovych P, Huijben M, Pan M, Jesse S, Balke N, Chu Y H, Chang H J, Borisevich A Y, Baddorf A P, Rijnders G 2012 *Phys. Rev. B* **85** 014119
- [15] Seidel J, Martin L W, He Q, Zhan Q, Chu Y H, Rother A, Hawkrige M E, Maksymovych P, Yu P, Gajek M 2009 *Nat. Mater.* **8** 229
- [16] Spaldin N A 2004 *Science* **304** 1606
- [17] Junquera J, Ghosez P 2003 *Nature* **422** 506
- [18] Duan C G, Sabirianov R F, Mei W N, Jaswal S S, Tsymbal E Y 2006 *Nano Lett.* **6** 483
- [19] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Katsnelson M I, Grigorieva I V, Dubonos S V, Firsov A A 2005 *Nature* **438** 197
- [20] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [21] Guan Z, Hu H, Shen X W, Xiang P H, Zhong N, Chu J H, Duan C G 2020 *Adv. Electron. Mater.* **6** 1900818
- [22] Tang X, Kou L Z 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 6634
- [23] Ding N, Dong S 2020 *Journal of Nantong University (Natural Science Edition)* **19** 1 (in Chinese) [丁宁, 董帅 2020 南通大学学报 (自然科学版) **19** 1]
- [24] Wu M H, Dong S, Yao K L, Liu J M, Zeng X C 2016 *Nano Lett.* **16** 7309
- [25] Kan E J, Wu F, Deng K M, Tang W H 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 193103
- [26] Wu M H, Burton J D, Tsymbal E Y, Zeng X C, Jena P 2013 *Phys. Rev. B* **87** 081406
- [27] Yang Q, Xiong W, Zhu L, Gao G Y, Wu M H 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 11506
- [28] Shirodkar S N, Waghmare U V 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 157601

- [29] Yuan S G, Luo X, Chan H L, Xiao C C, Dai Y W, Xie M H, Hao J H 2019 *Nat. Commun.* **10** 1775
- [30] Belianinov A, He Q, Dziaugys A, Maksymovych P, Eliseev E A, Borisevich A Y, Morozovska A N, Banys J, Vysochanskii Y, Kalinin S V 2015 *Nano Lett.* **15** 3808
- [31] Liu F C, You L, Seyler K L, Li X, Yu P, Lin J H, Wang X W, Zhou J D, Wang H, He H Y, Pantelides S T, Zhou W, Sharma P, Xu X D, Ajayan P M, Wang J L, Liu Z 2016 *Nat. Commun.* **7** 12357
- [32] Xu B, Xiang H, Xia Y D, Jiang K, Wan X G, He J, Yin J, Liu Z G 2017 *Nanoscale* **9** 8427
- [33] Fei Z Y, Zhao W J, Palomaki T A, Sun B S, Miller M, Zhao Z Y, Yan J Q, Xu X D, Cobden D H 2018 *Nature* **560** 336
- [34] Fei R X, Kang W, Yang L 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 097601
- [35] Wu M H, Zeng X C 2016 *Nano Lett.* **16** 3236
- [36] Wang H, Qian X F 2017 *2D Mater.* **4** 015042
- [37] Chang K, Liu J W, Lin H C, Wang N, Zhao K, Zhang A M, Jin F, Zhong Y, Hu X P, Duan W H, Zhang Q M, Fu L, Xue Q K, Chen X, Ji S H 2016 *Science* **353** 274
- [38] Liu C, Wan W H, Ma J, Guo W, Yao Y G 2018 *Nanoscale* **10** 7984
- [39] Xiao C C, Wang F, Yang S Y A, Lu Y H, Feng Y P, Zhang S B 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1707383
- [40] Ai H Q, Song X H, Qi S Y, Li W F, Zhao M W 2019 *Nanoscale* **11** 1103
- [41] Tan H X, Li M L, Liu H T, Liu Z R, Li Y C, Duan W H 2019 *Phys. Rev. B* **99** 195434
- [42] Ding W J, Zhu J B, Wang Z, Gao Y F, Xiao D, Gu Y, Zhang Z Y, Zhu W G 2017 *Nat. Commun.* **8** 14956
- [43] Zhou Y, Wu D, Zhu Y H, Cho Y J, He Q, Yang X, Herrera K, Chu Z D, Han Y, Downer M C, Peng H, Lai K J 2017 *Nano Lett.* **17** 5508
- [44] Cui C J, Hu W J, Yan X X, Addiego C, Gao W P, Wang Y, Wang Z, Li L Z, Cheng Y C, Li P, Zhang X X, Alshareef H N, Wu T, Zhu W G, Pan X Q, Li L J 2018 *Nano Lett.* **18** 1253
- [45] Choi T, Lee S, Choi Y J, Kiryukhin V, Cheong S W 2009 *Science* **324** 63
- [46] Wan S Y, Li Y, Li W, Mao X Y, Zhu W G, Zeng H L 2018 *Nanoscale* **10** 14885
- [47] Kohlstedt H, Pertsev N A, Contreras J R, Waser R 2005 *Phys. Rev. B* **72** 125341
- [48] Zhuravlev M Y, Sabirianov R F, Jaswal S S, Tsymbal E Y 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 246802
- [49] Shen X W, Fang Y W, Tian B B, Duan C G 2019 *ACS Appl. Electron. Mater.* **1** 1133
- [50] Gao Y C, Duan C G, Tang X D, Hu Z G, Yang P X, Zhu Z Q, Chu J H 2013 *J. Phys.: Condens. Matter* **25** 165901
- [51] Neto A H C, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
- [52] Rycerz A, Tworzydło J, Beenakker C W J 2007 *Nat. Phys.* **3** 172
- [53] Sanjose P, Prada E, Mccann E, Schomerus H 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 247204
- [54] Tong W Y, Gong S J, Wan X, Duan C G 2016 *Nat. Commun.* **7** 13612
- [55] Shen X W, Tong W Y, Gong S J, Duan C G 2017 *2D Mater.* **5** 011001
- [56] Hu H, Tong W Y, Shen Y H, Duan C G 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 8098
- [57] Datta S, Das B 1990 *Appl. Phys. Lett.* **56** 665
- [58] Zhang X W, Liu Q H, Luo J W, Freeman A J, Zunger A 2014 *Nat. Phys.* **10** 387
- [59] Bychkov Y A, Rashba É I 1984 *JETP Lett.* **39** 78
- [60] Picozzi S 2014 *Front. Phys.* **2** 10
- [61] You L, Liu F C, Li H S, Hu Y Z, Zhou S, Chang L, Zhou Y, Fu Q D, Yuan G L, Dong S, Fan H J, Gruverman A, Liu Z, Wang J L 2018 *Adv. Mater.* **30** e1803249
- [62] Hou Y C, Wu C C, Yang D, Ye T, Honavar V G, van Duin A C T, Wang K, Priya S 2020 *J. Appl. Phys.* **128** 060906
- [63] Kepenekian M, Robles R, Katan C, Saponi D, Pedesseau L, Even J 2015 *ACS Nano* **9** 11557
- [64] Kim M, Im J, Freeman A J, Ihm J, Jin H 2014 *PNAS* **111** 6900
- [65] Ai H Q, Ma X K, Shao X F, Li W F, Zhao M W 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 054407
- [66] Katsura H, Nagaosa N, Balatsky A V 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 057205
- [67] Bhattacharjee S, Rahmedov D, Wang D, Iniguez J, Bellaiche L 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 147601
- [68] Xu C S, Chen P, Tan H X, Yang Y R, Xiang H J, Bellaiche L 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 037203
- [69] Cheong S, Mostovoy M 2007 *Nat. Mater.* **6** 13
- [70] Dong S, Liu J M, Cheong S W, Ren Z F 2015 *Adv. Phys.* **64** 519
- [71] Luo W, Xu K, Xiang H J 2017 *Phys. Rev. B* **96** 235415
- [72] Zhang J J, Lin L F, Zhang Y, Wu M H, Yakobson B I, Dong S 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 9768
- [73] Qi J S, Wang H, Chen X F, Qian X F 2018 *Appl. Phys. Lett.* **113** 043102
- [74] Lai Y F, Song Z G, Wan Y, Xue M Z, Wang C S, Ye Y, Dai L, Zhang Z D, Yang W Y, Du H L, Yang J B 2019 *Nanoscale* **11** 5163
- [75] Gong C, Kim E M, Wang Y, Lee G, Zhang X 2019 *Nat. Commun.* **10** 2657

SPECIAL TOPIC—Centennial ferroelectricity: New materials and applications

Recent research progress of two-dimensional intrinsic ferroelectrics and their multiferroic coupling*

Ye Qian¹⁾ Shen Yang¹⁾ Yuan Ye¹⁾ Zhao Yi-Feng¹⁾ Duan Chun-Gang^{1)2)†}

1) (*Key Laboratory of Polarized Materials and Devices of Ministry of Education, School of Physics and Electronic Science, East China Normal University, Shanghai 200241, China*)

2) (*Collaborative Innovation Center of Extreme Optics, Shanxi University, Taiyuan 030006, China*)

(Received 30 August 2020; revised manuscript received 14 September 2020)

Abstract

Ferroelectric materials have become a research focus of condensed matter physics because of their electric polarization state which can be regulated by external field and has potential applications in sensors, optoelectronic devices and information memory devices. With the rapid development of microelectronic integration technology, electronic devices are becoming more and more miniaturized, integrated and multifunctional. Due to the size effect and interface effect, the traditional bulk ferroelectric materials are difficult to meet the requirements for this development. Therefore, low-dimensional ferroelectric materials have received extensive attention of the academic circle. In recent years, stable room temperature intrinsic two-dimensional ferroelectric materials have been successfully prepared. The prediction and design of new materials in theoretical method such as first principles calculation also promote the development of two-dimensional ferroelectric materials. At the same time, the multiferroic coupling effect of two-dimensional ferroelectricity, ferrovalley and magnetism can be used to realize the electronic valley polarization, electronic magnetic control and other regulatory mechanisms. The coupling of multiple degrees of freedom will produce strange physical properties such as optical selectivity of circular (linear) polarization between energy valleys and quantum spin Hall effect, which is of great significance for developing spintronics, valley electronics and optics. In this paper, the recent progress of theoretical and experimental research of new two-dimensional ferroelectric materials is introduced, and the applications of two-dimensional ferroelectric materials in two-dimensional ferroelectric devices such as ferroelectric tunnel junctions and ferroelectric diodes are presented. Secondly, the multiferroic coupling effect of two-dimensional electrically controlled ferroelectric valley and electronically controlled magnetism and their derived new physical phenomena and mechanisms are described. Finally, the rich physical connotation and broad application prospects of coupling two-dimensional ferroelectric materials with other physical properties are analyzed and discussed.

Keywords: two-dimensional ferroelectric materials, two-dimensional ferroelectric devices, multiferroic coupling, first-principles calculation

PACS: 77.84.-s, 85.50.-n, 75.85.+t, 77.80.Fm

DOI: [10.7498/aps.69.20201433](https://doi.org/10.7498/aps.69.20201433)

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2017YFA0303403), the Shanghai Science and Technology Innovation Action Plan, China (Grant No. 19JC1416700), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No.11774092).

† Corresponding author. E-mail: cgduan@clpm.ecnu.edu.cn



高性能铌酸钾钠基无铅陶瓷的压电和电卡性能

魏晓薇 陶红 赵纯林 吴家刚

Piezoelectric and electrocaloric properties of high performance potassium sodium niobate-based lead-free ceramics

Wei Xiao-Wei Tao Hong Zhao Chun-Lin Wu Jia-Gang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 217705 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200540

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200540>

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

铌酸钾钠基无铅压电陶瓷的高压电活性研究进展

Research progress of high piezoelectric activity of potassium sodium niobate based lead-free ceramics

物理学报. 2020, 69(12): 127707 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200288>

铁电材料中电场对唯象系数和电卡强度的影响

Influence of electric field on the phenomenological coefficient and electrocaloric strength in ferroelectrics

物理学报. 2020, 69(12): 127701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200296>

Mn掺杂对 KNbO_3 和 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ 无铅钙钛矿陶瓷铁电电压电性能的影响

Effect of manganese doping on ferroelectric and piezoelectric properties of KNbO_3 and $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ lead-free ceramics

物理学报. 2020, 69(12): 127705 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200277>

磁致伸缩/压电层叠复合材料磁电效应分析

Magnetoelectric effect analysis of magnetostrictive/piezoelectric laminated composites

物理学报. 2018, 67(7): 077702 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172307>

AgNbO_3 压电纳米材料压-电-化学耦合研究

Piezo-electrochemical coupling of AgNbO_3 piezoelectric nanomaterials

物理学报. 2018, 67(10): 107702 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180287>

新型二维压电声子晶体板带隙可调性研究

Tunable bandgaps in novel two-dimensional piezoelectric phononic crystal slab

物理学报. 2018, 67(21): 214208 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180611>

百岁铁电: 新材料、新应用专题

高性能铌酸钾钠基无铅陶瓷的压电和电卡性能*

魏晓薇 陶红 赵纯林 吴家刚†

(四川大学材料科学与工程学院, 成都 610065)

(2020年4月12日收到; 2020年4月28日收到修改稿)

压电陶瓷作为一种能够实现机械能和电能相互转换的功能材料, 在民用和军事方面都有着广泛应用. 随着人们环保及健康意识的提高, 高性能兼具环境协调性的无铅压电陶瓷的研究成为了一项紧迫任务. 在众多无铅材料中, (K, Na)NbO₃ (KNN) 基陶瓷因其优异的综合性能而受到关注, 但是利用相界同时调控高压电和电卡性能的研究偏少. 本文采用传统固相方法制备了 0.944K_{0.48}Na_{0.52}Nb_{0.95}Sb_{0.05}O₃-0.04Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}ZrO₃-1.6% (Ag_xNa_{1-x})SbO₃-0.4%Fe₂O₃ ($x = 0-1.0$) 无铅压电陶瓷, 重点研究了 AgSbO₃/NaSbO₃ 对陶瓷相结构、压电和电卡性能的影响. 研究表明: 陶瓷在研究组分范围内均为“三方-正交-四方”三相共存; 随着 AgSbO₃ 含量的增加, 该陶瓷的压电及铁电性能均有所波动 ($d_{33} = 518-563$ pC/N, $k_p = 0.45-0.56$, $P_{max} = 21-23$ μ C/cm² 和 $P_r = 14-17$ μ C/cm²). 同时, 利用间接法表征了该陶瓷的电卡效应, 在居里温度附近得到了较高的电卡温变值 (>0.6 K). 因此, 在 KNN 基陶瓷中通过相界构建能够同时实现高压电和良好的电卡性能.

关键词: 铌酸钾钠, 相界, 压电效应, 电卡效应**PACS:** 77.84.-s, 77.84.Ek, 77.65.-j, 77.70.+a**DOI:** 10.7498/aps.69.20200540

1 引言

近年来, 铌酸钾钠 ((K, Na)NbO₃, KNN) 由于相对较好的电学性能受到研究者的广泛关注. 研究者通常通过组分改性实现相界构建, 最终获得具有高压电性能的 KNN 基陶瓷^[1-7]. 例如, 2004 年, 日本丰田研究所 Saito 等^[2] 采用织构方法和正交-四方相界设计制备出了高压电性能 KNN 基无铅织构陶瓷 ($d_{33} \sim 416$ pC/N), 这一研究成果让 KNN 基无铅压电陶瓷成为了研究的热点. 但是后续的研究结果也表明, 利用传统固相法所制备的正交-四方相界的陶瓷压电性能很难达到织构陶瓷的效果. 因此, 如何进一步提升 KNN 基陶瓷的压电性能成为研究焦点和难点. 2014 年以来, 本课题组在一系列 KNN 陶瓷中构建出了三方-四方或者三方-正交-四方新型相界, 并获得了增强的压电性能 (490—

570 pC/N)^[3,4]. 2019 年, 通过新型相界并辅以弛豫特性调控, 在 KNN 基陶瓷中实现了更高的压电性能 ($d_{33} \sim 650$ pC/N)^[5]. 由此可见, 利用组分调控构建新型相界已成为当前获得高性能 KNN 基陶瓷的重要手段^[6-8].

众所周知, 铁电材料的相界对于电卡效应的研究同样具有重要意义. 电卡效应是指极性材料在施加或去除电场时, 极性偶极子的有序度发生改变, 引起系统熵变化, 最终导致材料温度发生变化的一种物理现象^[9-16]. 铁电材料在施加或去除电场时会产生较大的极化变化, 在绝热条件下材料本身会发生温度的升高和下降, 因此被认为是制备下一代固态制冷器件的理想材料之一. 过去, 研究者为了获得高的电卡温变值 (ΔT), 主要将目光集中在 PbZr_{0.95}Ti_{0.05}O₃, PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃-PbTiO₃ 等含铅铁电材料^[9-11] 上. 随着人们环保意识的增强以及欧盟、中国、日本等国家一系列“铅禁”法律法规的

* 国家自然科学基金优秀青年科学基金 (批准号: 51722208) 和大学生创新创业训练计划 (批准号: 201910610056) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wujiagang0208@163.com

相继出台,越来越多的研究者将目光转向了环境友好型的无铅压电材料,如钛酸钡、钛酸铋钠、铌酸钾钠等^[12–16].

作为具有一级相变的正常铁电体,钛酸钡(BaTiO_3 , BT)具有非常高的电卡效应峰值和电卡强度($\Delta T/\Delta E$),但是过于狭窄的相变温区(≤ 10 K)以及较高的居里温度(~ 400 K)限制了其实际应用. 钛酸铋钠($(\text{Bi, Na})\text{TiO}_3$, BNT)的铁电-顺电相变温度在 620 K 左右,不利于制冷器件的实际应用. 为了降低居里温度、优化铁电特性,往往在 BNT 陶瓷中固溶其他铁电材料,使材料可以在室温附近具有较高的电卡性能. 但是该类陶瓷高电导率产生的较大漏电流使得利用间接法表征其电卡性能的准确性仍存在争议^[17];同时,较高的矫顽场也使其难以充分极化. 众所周知, KNN 基陶瓷压电性能的大幅提升得益于相界的构建,而多相共存同样有利于电卡效应的提升:当电卡材料处于多相共存时,各相之间的热力学能垒很小,有利于不同相之间的极化矢量进行偏转,在电场作用下材料内部的偶极子就更容易翻转至与电场方向一致^[18,19]. 然而,远离室温的居里温度以及狭窄的相变温区使得目前对 KNN 基陶瓷电卡效应的研究偏少^[20],特别是对于具有高压电性能材料体系的电卡性能研究更少. 因此,本文以 $0.944 \text{ K}_{0.48}\text{Na}_{0.52}\text{Nb}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_3-0.04 \text{ Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{ZrO}_3-1.6\% (\text{Ag}_x\text{Na}_{1-x})\text{SbO}_3-0.4\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$ (KNNS-BNKZ- $\text{A}_x\text{N}_{1-x}\text{S-Fe}$, $x = 0-1.0$) 陶瓷为对象,重点研究其在相界处的压电及电卡效应,分析相界对于陶瓷压电及电卡效应的影响.

2 实验部分

2.1 制备工艺

本文采用传统固相法制备了 KNNS-BNKZ- $\text{A}_x\text{N}_{1-x}\text{S-Fe}$ ($x = 0-1.0$) 无铅陶瓷. 所用原料均为国药集团化学试剂有限公司生产,具体为 K_2CO_3 (99%), Na_2CO_3 (99.8%), Nb_2O_5 (99.95%), Sb_2O_3 (99.99%), Bi_2O_3 (99.999%), Ag_2O (99.7%), ZrO_2 (99%), Fe_2O_3 (99%). 首先,按照体系的化学计量比进行称量,将原料放入装有氧化锆球的尼龙罐中,以酒精为介质球磨 (20–24 h); 将干燥的粉体在 850°C 下预烧 (6 h); 加入适量聚乙烯醇水溶液 (PVA) 作为黏合剂,研磨得到具有良好流动性

的细小颗粒;将造好粒的粉体压制成直径为 10 mm 的圆片,在 550°C 下进行排胶处理;最后将这些圆片在 $1080-1090^\circ\text{C}$ 下烧结 (3 h). 烧结后的陶瓷直接用作相结构和微观形貌的表征. 为测试电学性能,需在陶瓷片两个表面镀上电极. 本文中采用烧渗银电极法:在烧结好的陶瓷片的两个表面均匀涂上银浆,烘干后在 600°C 下烧结 (10 min). 对被好银的样品作极化处理以测试其电学性能. 极化前须保证样品的两个表面互不导通,然后将样品置于室温 (20°C) 硅油浴中利用极化仪施加 $1.6-1.8$ kV 的直流电压进行极化 (10 min).

2.2 结构及性能表征

采用 X 射线衍射仪 (Bruker D8, 德国 Bruker 公司) 和拉曼光谱仪 (LabRAM HR Nano, 日本 Horiba 公司) 对样品进行相结构表征;使用哈尔滨工业大学生产的低温介电性能测试系统测试陶瓷样品介电常数随温度的变化情况并确定相变温度;使用扫描电子显微镜 (JSM-7500LV, 日本电子公司) 表征样品的表面形貌;使用 LCR 测试仪 (4980A, 美国 Agilent 公司) 测量样品的室温介电性能;利用铁电压电综合测试系统 (TF2000 Analyzer, 德国 aixACCT 公司) 测试样品的电滞回线和场致应变曲线;采用准静态 d_{33} 测量仪 (ZJ-3A, 中国科学院声学研究所) 测量室温下压电系数 d_{33} ;使用阻抗分析仪 (4294A, 美国 Agilent 公司) 测试平面机电耦合系数 k_p .

3 结果与讨论

3.1 相结构

图 1(a) 为 KNNS-BNKZ- $\text{A}_x\text{N}_{1-x}\text{S-Fe}$ 系列陶瓷样品在衍射角 2θ 区间为 $20^\circ-70^\circ$ 时的 X 射线衍射 (XRD) 图谱. 由图 1(a) 可见,所有样品均呈单一钙钛矿结构,无杂相生成,说明 ANS 已进入 KNNS-BNKZ 晶格并形成固溶体. 从衍射峰形状上判断,组分变化并没有导致 KNNS-BNKZ- $\text{A}_x\text{N}_{1-x}\text{S-Fe}$ 陶瓷发生明显的结构相变,在 $x = 0-1$ 的范围陶瓷具有相同的相结构. 图 1(b) 是该陶瓷样品在衍射角 2θ 区间为 $45^\circ-46^\circ$ 时的放大图谱. 衍射峰位置无明显变化,说明少量 ANS 固溶相的引入对晶胞的尺寸影响不大.

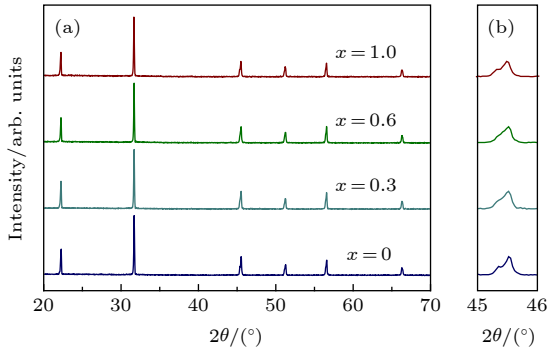


图1 KNNS-BNKZ-A_xN_{1-x}S-Fe陶瓷的XRD图谱 (a) 2θ = 20°–70°; (b) 2θ = 45°–46°
Fig. 1. XRD patterns of KNNS-BNKZ-A_xN_{1-x}S-Fe ceramics: (a) 2θ = 20°–70°; (b) 2θ = 45°–46°.

为了进一步表征 KNNS-BNKZ-A_xN_{1-x}S-Fe 陶瓷的相结构, 图 2(a) 给出了系列陶瓷样品介电常数随温度的变化曲线 (ϵ_r-T), 测试温度为 -150—200 °C, 频率为 10 kHz. 对于各组分, 可观察到 3 个介电异常峰, 分别对应材料的 T (tetragonal phase, 四方相)-C (cubic phase, 立方相), O (orthorhombic phase, 正交相)-T 以及微弱的 R (rhombohedral phase, 三方相)-O 相转变. 同时, O 相被严重压缩, R-O 与 O-T 相变相互靠近, 形成了弥散的“R-O-T”介电峰. 对于这种“弥散”现象, 一种合理的解释是, 由于晶体学的等效位置被不同的阳离子随机占据, 使得材料的成分出现了统计学波动 [21]. 图 2(b) 为根据介电曲线绘制得到的 KNNS-BNKZ-A_xN_{1-x}S-Fe 陶瓷的相图. 系列陶瓷样品的相变温度 ($T_C \sim 175$ °C, $T_{O-T} \sim 50$ °C, $T_{R-O} \sim -10$ °C) 在 $x = 0-1$ 的范围内基本保持不变. 结合 XRD 图谱, 判断 KNNS-BNKZ-A_xN_{1-x}S-Fe 陶瓷在室温下一个较宽的温度范围内为三方-正交-四方 (R-O-T) 相共存结构.

为了进一步讨论 KNNS-BNKZ-A_xN_{1-x}S-Fe 陶瓷的物相结构, 对样品进行了拉曼光谱分析 (图 3). 图 3(a) 给出了 KNNS-BNKZ-A_xN_{1-x}S-Fe 陶瓷各组分的拉曼光谱. 所有组分的陶瓷都呈现相似的拉曼光谱, 这也说明组分变化并未对材料结构产生明显影响. 对 KNN 基压电材料而言, 500—700 cm^{-1} 的高频特征峰与 NbO_6 的拉伸振动有关 [22,23]. 通过对特征峰进行高斯拟合 (图 3(b)), 可以提取出 ν_1 振动模式 ($\sim 600 \text{ cm}^{-1}$) 的具体信息. 如图 3(c) 所示, ν_1 振动模式的拉曼位移发生了微小的变化. 由于拉曼特征峰所对应的拉曼位移表征的是相互作用的原子之间的结合能, 因此, ν_1 振动模式下拉

曼位移的减小表示随着 AS 含量的增大, B^{5+} 与其配位 O 的结合强度有所减弱. 同时, 拉曼位移的连续变化说明, 在研究的组分范围内材料并未发生相转变 [22]. 图 3(d) 为 ν_1 振动模式的半高宽随组分的变化. 对 KNNS-BNKZ-NS 晶格 A 位的取代, 导致多种氧八面体振动模式动态耦合, 使得拉曼峰的半高宽增大.

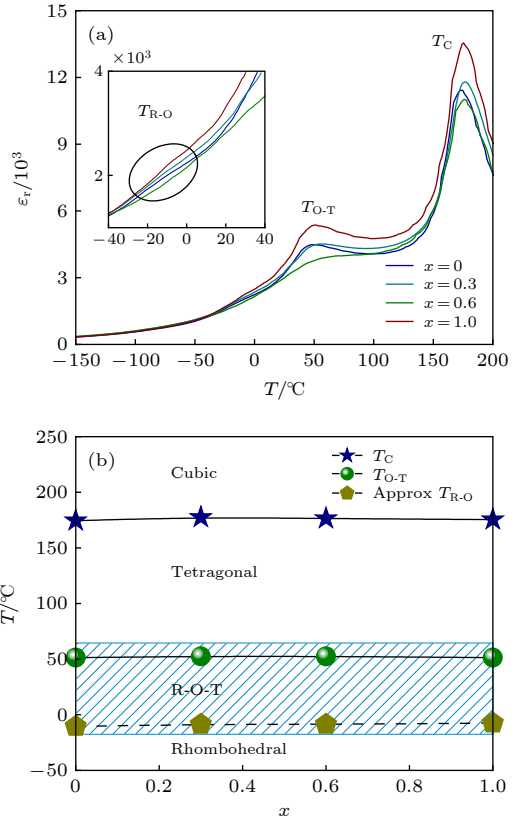


图2 KNNS-BNKZ-A_xN_{1-x}S-Fe陶瓷的 (a) ϵ_r-T 曲线 (测试温度范围为 -150—200 °C, 频率为 10 kHz) 和 (b) 相图
Fig. 2. (a) ϵ_r-T curves measured at -150—200 °C and 10 kHz and (b) the phase diagram of KNNS-BNKZ-A_xN_{1-x}S-Fe ceramics.

3.2 微观形貌

图 4 给出了 KNNS-BNKZ-A_xN_{1-x}S-Fe 陶瓷样品表面形貌随 AS 含量的变化图. 如图 4 所示, 所有样品均呈现出明显的大小晶粒夹杂, 大晶粒可以达到 15—20 μm , 但多数为 2—3 μm 的小晶粒. 总体上晶粒尺寸对 x 的含量无明显的依赖关系, 但当掺杂的固溶相全部为 AS 时 ($x = 1$), 较大尺寸的晶粒数量有所增多. 就晶粒生长过程而言, 高的粉体颗粒表面自由能和顺利的晶界迁移过程都有利于晶粒长大.

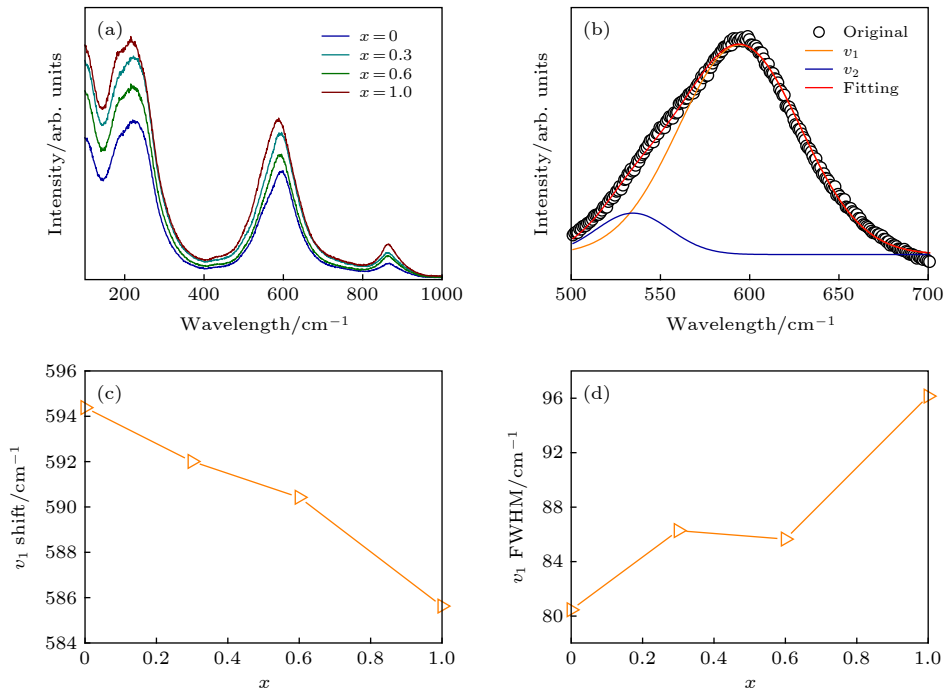


图 3 (a) KNNS-BNKZ- $A_xN_{1-x}S$ -Fe 陶瓷各组分的拉曼光谱; (b) $x = 0$ 组分的 ν_1 和 ν_2 特征峰拟合图; (c) ν_1 振动模式的拉曼位移; (d) ν_1 振动模式的半高宽随组分的变化

Fig. 3. (a) Raman spectra of KNNS-BNKZ- $A_xN_{1-x}S$ -Fe; (b) Gaussian fitting of Raman spectra for $x = 0$; (c) Raman shift of ν_1 mode; (d) full width at half maximum (FWHM) as a function of composition at ν_1 mode.

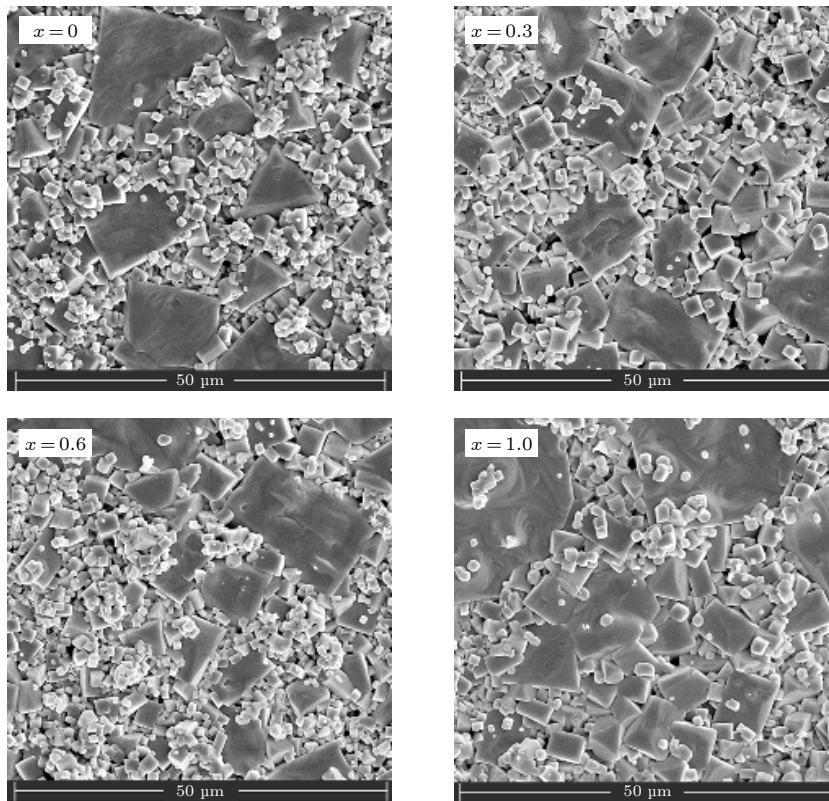


图 4 KNNS-BNKZ- $A_xN_{1-x}S$ -Fe 陶瓷的 SEM 图谱

Fig. 4. SEM surface images of KNNS-BNKZ- $A_xN_{1-x}S$ -Fe ceramics.

3.3 压电、介电及铁电性能

图 5(a) 给出了 KNNS-BNKZ- $A_xN_{1-x}S$ -Fe 陶瓷的压电系数 d_{33} 和机电耦合系数 k_p 对组分的依赖关系. 随 x 的增大, d_{33} 和 k_p 有所波动 ($d_{33} \sim 518$ — 563 pC/N, $k_p \sim 0.45$ — 0.56). 高的压电性能主要归结于三方-正交-四方相界的形成. 图 5(b) 为陶瓷的介电常数 ϵ_r 和介电损耗 $\tan\delta$ 随组分的变化情况, 测试频率为 100 kHz. 结果表明, 介电常数随 AS 含量变化轻微波动, 介电损耗基本维持在 0.07—0.08. 图 5(c) 为 KNNS-BNKZ- $A_xN_{1-x}S$ -Fe 陶瓷的室温电滞回线随组分的变化, 测试频率为 1 Hz. 所有样品均呈现饱和的电滞回线, 说明陶瓷是良好的铁电体. 该体系较低的矫顽场 (E_c) (~ 4.8 kV/cm) 主要来自于室温下多相共存时较小的能量势垒, 有利于铁电畴在外场下的翻转. 为了更清楚地反映该材料体系铁电性能随组分的变化趋势, 图 5(d) 总结了各组分最大极化强度 (P_{\max}) 和剩余极化强度 (P_r). 随着 AS 的增加, 二者均呈现轻微变化 ($P_{\max} \sim 21$ — 23 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 $P_r \sim 14$ — 17 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$).

3.4 电卡效应

图 6 测试了 KNNS-BNKZ- $A_xN_{1-x}S$ -Fe 陶瓷的变温电滞回线, 测试温度范围为 30—180 $^{\circ}\text{C}$, 测试

频率为 1 Hz. 从图 6 可以看出, 所有组分样品的电滞回线随着温度升高逐渐变得细长, P_{\max} 和 E_c 随着温度的升高逐渐降低. 此外, 由低温介电图谱 (图 2) 可知, 所有组分样品在室温 ~ 200 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内均存在两个相变点, 分别是 ~ 50 $^{\circ}\text{C}$ 的正交-四方 (O-T) 相变和 ~ 175 $^{\circ}\text{C}$ 的四方-立方 (T-C) 相变, 对应于图 6 中各分组的 $(\partial P/\partial T)_E$ - T 曲线在 $T_{\text{O-T}}$ 和 T_C 附近出现的拐点, 高于居里温度所产生的退极化作用使得 P_{\max} 值的降低速率显然增大.

根据上述实验, 采用间接法 [24] 对 KNNS-BNKZ- $A_xN_{1-x}S$ -Fe 陶瓷的电卡效应进行计算:

$$\Delta T = -\frac{T}{\rho} \int_{E_1}^{E_2} \frac{1}{C_P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE, \quad (1)$$

其中, $(\partial P/\partial T)_E$ 为某一固定电场下极化强度随温度的变化速率, 这一值是通过将最大极化强度 P_{\max} 对温度 T 进行四项式拟合再求一阶微分得到的; E_1, E_2 为初始电场与施加电场, 本文的初始电场为零, 即 $E_1 = 0$; C_P 为比热容 [25]; ρ 为密度 [26]. 计算得到的电卡温变 ΔT 如图 7(a)—(d) 所示, 可以看出, ΔT 随着电场强度的增加而增加, 所有组分陶瓷的 ΔT 在铁电-顺电相变附近产生最大值, 且最大值随电场强度的增加有向高温方向漂移的趋势. 进一步分析发现, 各组分陶瓷在 O-T 相变附

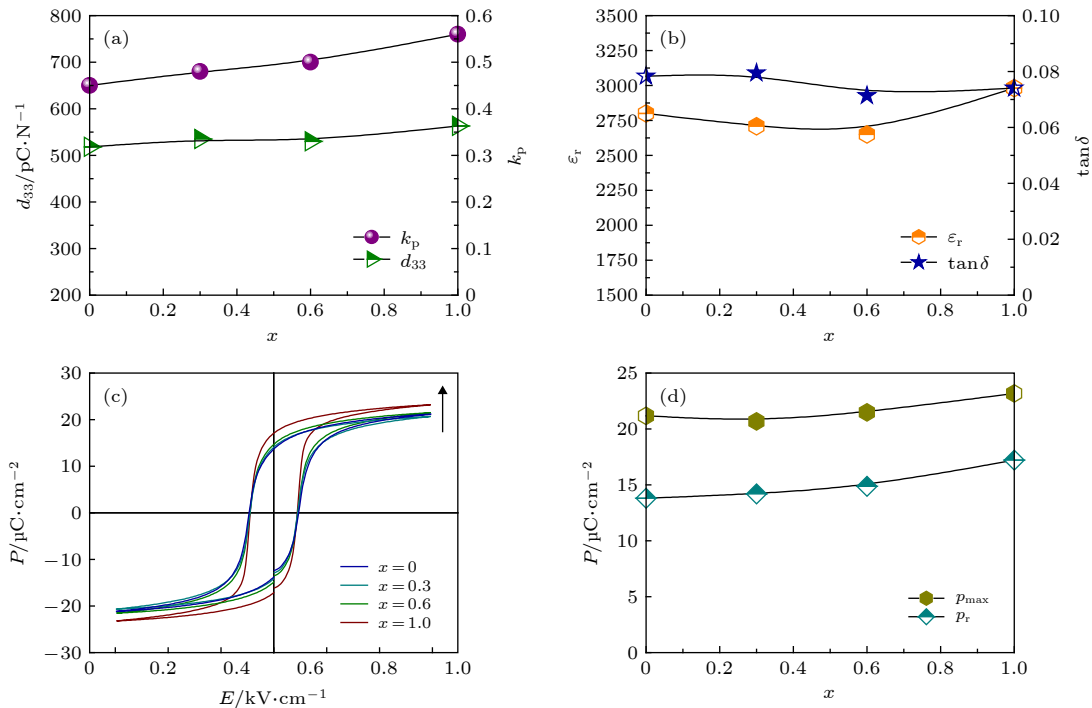


图 5 KNNS-BNKZ- $A_xN_{1-x}S$ -Fe 陶瓷的室温 (a) 压电, (b) 介电和 (c), (d) 铁电性能

Fig. 5. (a) Piezoelectric, (b) dielectric and (c), (d) ferroelectric properties of KNNS-BNKZ- $A_xN_{1-x}S$ -Fe ceramics at room temperature.

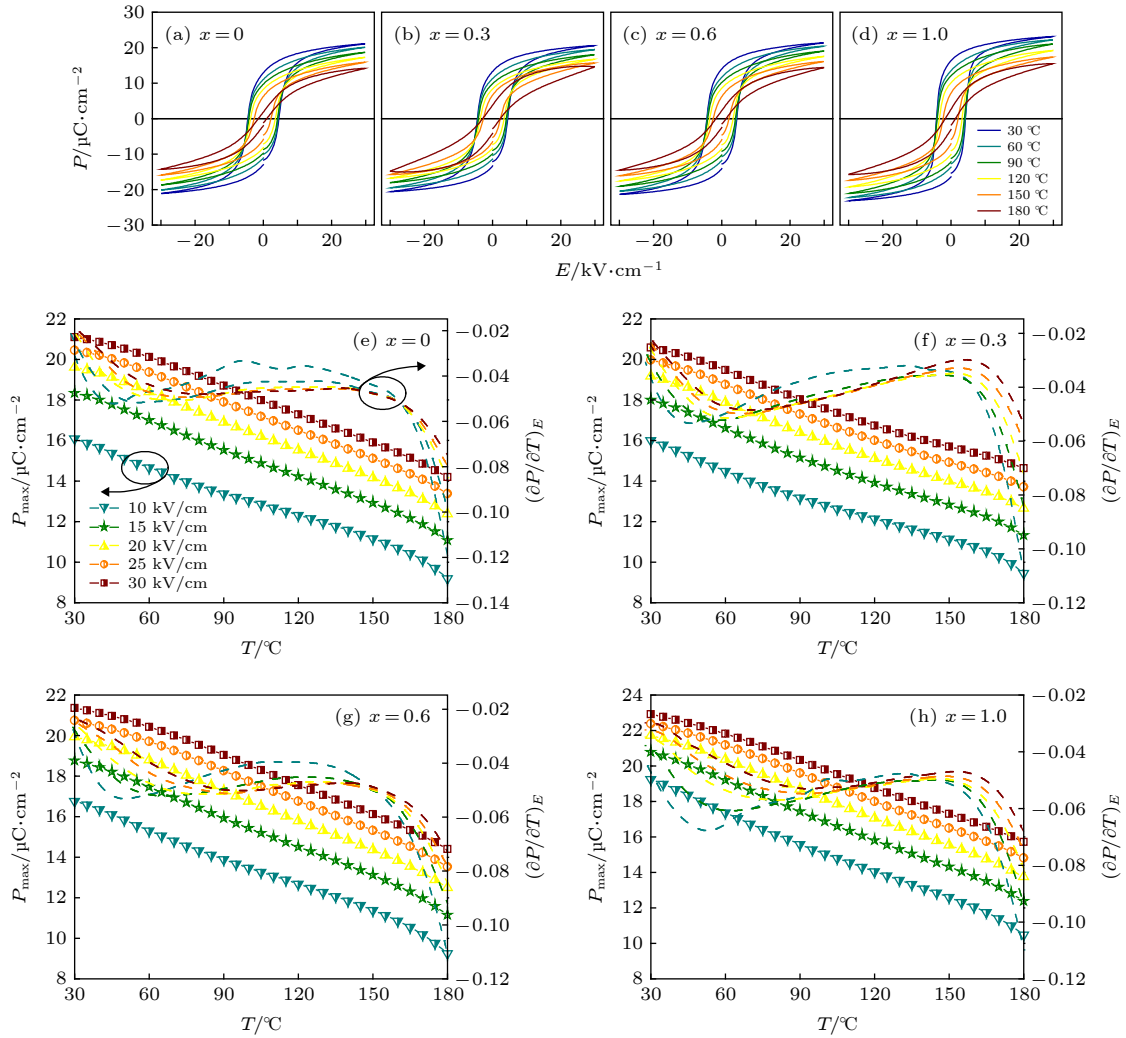


图 6 KNNS-BNKZ- $A_xN_{1-x}S$ -Fe 陶瓷的 (a)–(d) 变温电滞回线, 以及 (e)–(h) 最大极化强度 P_{\max} 和 $(\partial P/\partial T)_E$ 随温度的变化
 Fig. 6. (a)–(d) P - E loops, (e)–(h) maximal polarization and $(\partial P/\partial T)_E$ as a function of temperature for KNNS-BNKZ- $A_xN_{1-x}S$ -Fe ceramics.

近都获得了展宽的温度区间 (~ 90 K), 但相应 ΔT 值较低; 反之, 在居里点附近虽然可以获得较大的电卡温变 ($\Delta T_{\max} > 0.6$ K, $x = 0.1$), 但与之相伴的是狭窄的温度区间. 如图 8 所示, 随着 AS 含量的增加, T_C 处的 ΔT 先降后升, 说明 AS 和 NS 对 T_C 处的电卡贡献相同; T_{O-T} 处的 ΔT 随 AS 增加有轻微变化, 与室温下的铁电变化趋势一致.

鉴于在不同相变处获得的电卡效应的巨大差异, 考虑相变对于电卡效应的影响. 由间接法公式可以看出, 电卡材料的绝热温变与极化强度随温度的变化 $(\partial P/\partial T)$ 有关, 极化强度随温度的变化越剧烈, 电卡温变值越大. 对铁电材料来说, 晶体发生结构相变时, 其物理性质往往会出现强烈改变^[27]. 铁电材料的结构相变主要由铁电-顺电相变和铁电-

铁电相变组成. 铁电材料在居里温度以下表现出铁电相, 遍布自发极化矢量, 在电场作用下极化矢量极易取向一致, 表现出极化有序状态; 超过居里温度转变为顺电相, 是无极化状态. 这种由极化有序向极化无序状态的改变导致极化强度的大幅度下降, 从而在居里温度附近铁电材料的电卡温变一般会产生最大值. 在铁电-铁电相变时, 自发极化虽然不是从无到有 (或相反), 但其大小和方向仍会发生较大的变化. 在本文中, 弥散的 R-O-T 相变虽然拓宽了相变温区, 代价则是 $(\partial P/\partial T)$ 的相对减小; 铁电-顺电相变附近能获得较大的 $(\partial P/\partial T)$, 但其也存在问题, 相变温区太窄且不在室温附近. 因此, 根据不同需求选择合适的相变, 是提高电卡材料实际应用价值的重要方法.

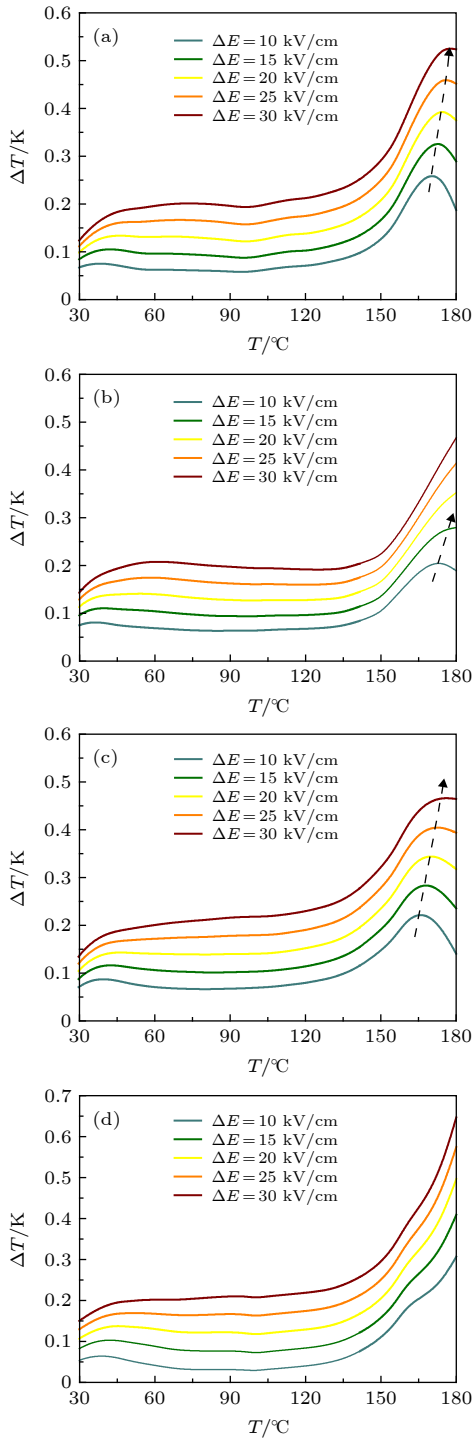


图 7 KNNS-BNKZ-A_xN_{1-x}S-Fe 陶瓷的电卡温变 ΔT 随温度和电场的变化规律 (a) $x = 0$; (b) $x = 0.3$; (c) $x = 0.6$; (d) $x = 1.0$

Fig. 7. Electrocaloric temperature change ΔT of KNNS-BNKZ-A_xN_{1-x}S-Fe ceramics as functions of temperature and electric field: (a) $x = 0$; (b) $x = 0.3$; (c) $x = 0.6$; (d) $x = 1.0$.

为了深入研究 KNNS-BNKZ-A_xN_{1-x}S-Fe 陶瓷的电卡性能随温度和电场的变化规律, 选择 $x = 0.6$ 组分进行分析, 如图 9(a) 和图 9(b) 所示. 从图 9(a) 可以看出, ΔT 和电场强度基本呈现线性关

系, 但是在不同的温度下其线性斜率不同, 在铁电-顺电相变温度 ($\sim 175^\circ\text{C}$) 附近的温度区间, 斜率随温度的升高而持续增大. 图 9(b) 给出了 $x =$

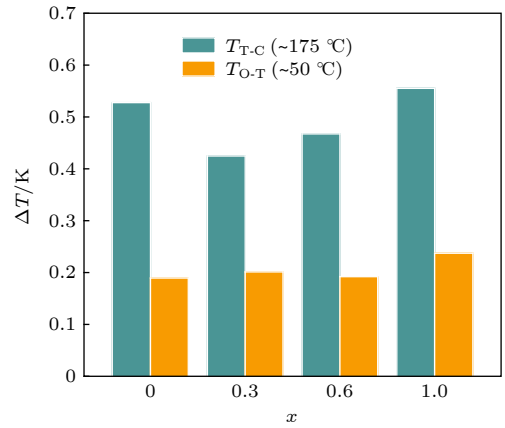


图 8 KNNS-BNKZ-A_xN_{1-x}S-Fe 陶瓷的电卡温变 ΔT 随组分的变化

Fig. 8. Electrocaloric temperature change ΔT of KNNS-BNKZ-A_xN_{1-x}S-Fe ceramics as a function of composition.

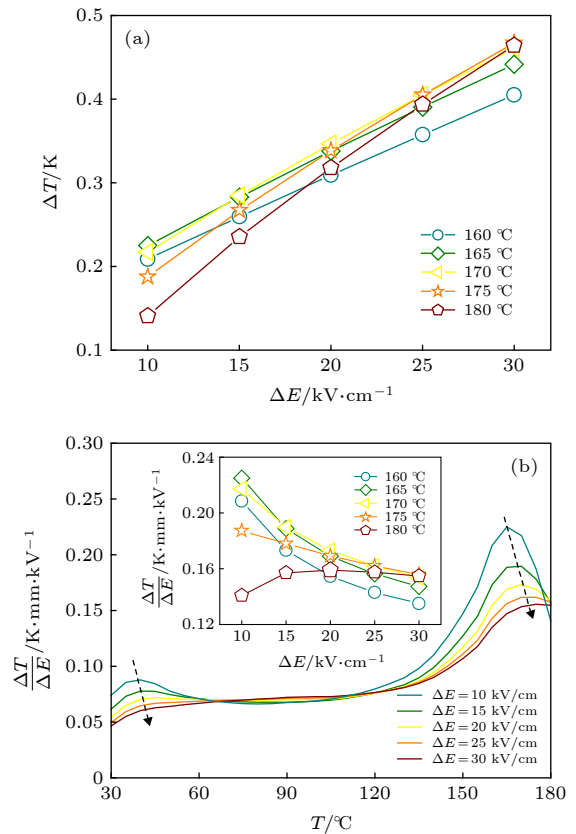


图 9 KNNS-BNKZ-A_{0.6}N_{0.4}S-Fe 陶瓷的电卡性能 (a) 电卡温变 ΔT ; (b) 电卡系数 $\Delta T/\Delta E$ 随温度和电场的变化规律

Fig. 9. Electrocaloric property of KNNS-BNKZ-A_{0.6}N_{0.4}S-Fe ceramic: (a) Electrocaloric temperature change ΔT ; (b) electrocaloric coefficient $\Delta T/\Delta E$ as functions of temperature and electric field.

0.6 组分的电卡系数 ($\Delta T/\Delta E$) 随温度和电场的变化. 同一电场下的电卡系数随温度上升经历了先增大后减小再到不变的过程, 在铁电-顺电相变温度附近达到极大值. 与 ΔT 的变化规律相似, $\Delta T/\Delta E$ 的最大值随电场强度的增加向高温移动; 不同的是, 电卡系数随着电场强度的变化会在一些温度点出现交点. 为了解释这一现象, 对 $x = 0.6$ 组分 160—180 °C 温度段的电卡强度进行分析. 由图 9(b) 内插图可以看出, 材料的电卡系数随着电场的增加趋于一定值, 即达到饱和. 这可能是由于在不同电场下, 铁电材料内的极化机制有所差异, 如畴翻转、宏畴-微畴转变、场致铁电相变和介电极化等, 导致对电卡效应的贡献不同造成的^[28]. 图 10 对比了 $x = 1.0$ 时, 本工作与现有报道的 KNN 基电卡材料在小于等于 40 kV/cm 电场下的电卡性能^[14,25,29–33]. 从图 10 可以看出, 本文在铁电-顺电相变附近, 能够在较低的电场 (30 kV/cm) 下得到较高的 ΔT (~ 0.65 K) 和 $\Delta T/\Delta E$ ($\sim 2.17 \times 10^{-7}$ K·m·V⁻¹).

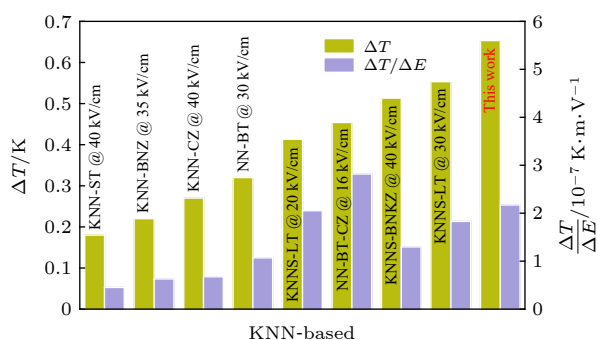


图 10 本文获得的 ΔT 和 $\Delta T/\Delta E$ 与已报道 KNN 基陶瓷相应结果的对比

Fig. 10. Comparison of ΔT and $\Delta T/\Delta E$ achieved in this work with other previously reported KNN-based ceramics.

4 结论

采用传统固相法制备了 0.944 K_{0.48}Na_{0.52}Nb_{0.95}Sb_{0.05}O₃-0.04 Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}ZrO₃-1.6%(Ag_xNa_{1-x})SbO₃-0.4%Fe₂O₃ 陶瓷, 讨论了 AS/NS 比例的变化对陶瓷样品结构和电学性能的影响. 对相结构的研究表明, 所有样品均为 R-O-T 三相共存. AS 的掺入还使得 BO₆ 氧八面体中 B—O 键的强度有所减弱, 同时 B 位的复杂取代也导致了多种氧八面体振动模式的动态耦合. 随着 x 含量的增加,

样品的压电、介电和铁电性能有所波动, 但是所有组分均呈现高的压电常数. 电卡效应的研究显示, 不同相变对于电卡效应的影响有所不同. 弥散的相变虽然拓宽了材料的工作温区, 但是以牺牲 ($\partial P/\partial T$) 为代价的; 铁电-顺电相变附近能获得较大的电卡温变, 但其问题在于相变温区太窄且不在室温附近. 而且, 在不同电场下, 铁电材料内的极化机制有所不同, 从而导致对电卡效应的贡献不同. 本文将为 KNN 基陶瓷压电和电卡性能的进一步研究提供思路.

参考文献

- [1] Wu J G 2019 *J. Sichuan Normal Univ. (Nat. Sci.)* **42** 143 (in Chinese) [吴家刚 2019 四川师范大学学报(自然科学版) **42** 143]
- [2] Saito Y, Takao H, Tani T, Nonoyama T, Takatori K, Homma T, Nagaya T, Nakamura M 2004 *Nature* **432** 84
- [3] Wang X P, Wu J G, Xiao D Q, et al. 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 2905
- [4] Xu K, Li J, Lü X, Wu J G, Zhang X X, Xiao D Q, Zhu J G 2016 *Adv. Mater.* **28** 8519
- [5] Tao H, Wu H J, Liu Y, et al. 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 13987
- [6] Yuan Y, Wu J G, Tao H, Lü X, Wang X J, Lou X J 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 084103
- [7] Zheng T, Wu H J, Yuan Y, et al. 2017 *Energy Environ. Sci.* **10** 528
- [8] Li J F, Wang K, Zhu F Y, Cheng L Q, Yao F Z 2013 *J. Am. Ceram. Soc.* **96** 3677
- [9] Mischenko A S, Zhang Q, Scott J F, Whatmore R W, Mathur N D 2006 *Science* **311** 1270
- [10] Saranya D, Chaudhuri A R, Parui J, Krupanidhi S B 2009 *Bull. Mater. Sci.* **32** 259
- [11] Peng B L, Fan H Q, Zhang Q 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 2987
- [12] Bai Y, Zheng G P, Ding K, Qiao L J, Shi S Q, Guo D 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 094103
- [13] Jiang X J, Luo L H, Wang B Y, Li W P, Chen H B 2014 *Ceram. Int.* **40** 2627
- [14] Kumar S, Singh S 2019 *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **30** 12924
- [15] Novak N, Pirc R, Kutnjak Z 2014 *International Workshop on Relaxor Ferroelectrics St. Petersburg, Russia, July 1–6, 2013* p61
- [16] Qian X S, Ye H J, Zhang Y T, Gu H M, Li X Y, Randall C A, Zhang Q M 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 1300
- [17] Bai Y, Li J T, Qin S Q, Li J J, Su X P, Li Z H, Yin R W, Qiao L J, Wang Y 2018 *Advanced Ceramics* **39** 369 (in Chinese) [白洋, 李建厅, 秦士强, 李俊杰, 苏小坡, 李中华, 殷若伟, 乔利杰, 王雨 2018 现代技术陶瓷 **39** 369]
- [18] Rozic B, Kosec M, Ursic H, Holc J, Malic B, Zhang Q M, Blinc R, Pirc R, Kutnjak Z 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 064118
- [19] Damjanovic D 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 62906
- [20] Wu J G 2018 *Advances in Lead-free Piezoelectric Materials (Singapore: Springer Nature)* pp412–417
- [21] Setter N, Cross L E 1980 *J. Mater. Sci.* **15** 2478
- [22] Lü X, Wu J G, Zhu J G, Xiao D Q 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 20149

- [23] Rubio-Marcos F, Banares M A, Romeroa J J, Fernandez J F 2011 *J. Raman Spectrosc.* **42** 639
- [24] Valant M 2012 *Prog. Mater. Sci.* **57** 980
- [25] Wang X J, Wu J G, Dkhil B, Xu B X, Wang X P, Dong G H, Yang G, Lou X J 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 063904
- [26] Zheng T, Wu J G 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 9242
- [27] Zhang P L, Zhong W L 1992 *Physics* **20** 600 (in Chinese) [张沛霖, 钟维烈 1992 *物理* **20** 600]
- [28] Nie X 2018 *Ph. D. Dissertation* (Shanghai: Shanghai Institute of Ceramics, University of Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [聂鑫 2018 博士学位论文 (上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所)]
- [29] Rozic B, Koruza J, Kutnjak Z, Cordoyiannis G, Malic B, Kosec M 2013 *Ferroelectrics* **446** 39
- [30] Yang J L, Hao X H 2019 *J. Am. Ceram. Soc.* **102** 6817
- [31] Yu Y, Gao F, Weyland F, Du H L, Jin L, Hou L, Yang Z T, Novak N, Qu S B 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 11665
- [32] Li J T, Bai Y, Qin S Q, Fu J, Zuo R Z, Qiao L J 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 162902
- [33] Tao H, Yang J L, Lü X, Hao X H, Wu J G 2019 *J. Am. Ceram. Soc.* **102** 2578

SPECIAL TOPIC—Centennial ferroelectricity: New materials and applications

Piezoelectric and electrocaloric properties of high performance potassium sodium niobate-based lead-free ceramics*

Wei Xiao-Wei Tao Hong Zhao Chun-Lin Wu Jia-Gang[†]

(College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(Received 12 April 2020; revised manuscript received 28 April 2020)

Abstract

Piezoelectric ceramics, as a kind of functional material, can realize the mutual transformation between mechanical energy and electrical energy, and has been widely used in civil and military fields. With the improvement of people's awareness of environment protection and self-health care, the study of lead-free piezoelectric ceramics with excellent performance and environmental friendliness has become an urgent task. Among several kinds of lead-free piezoelectric materials, potassium sodium niobate [(K,Na)NbO₃, KNN]-based ceramics has attracted much attention due to its good comprehensive properties, but there have been carried out few studies focusing on the utilization of phase boundary to regulate the properties of high piezoelectric and electrocaloric effect simultaneously. In this work, lead-free 0.944K_{0.48}Na_{0.52}Nb_{0.95}Sb_{0.05}O₃-0.04Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}ZrO₃-1.6%(Ag_xNa_{1-x})SbO₃-0.4%Fe₂O₃ ceramics is prepared via the conventional solid-state method, and the effect of AS/NS ratio on phase structure, electrical properties, and electrocaloric effect are studied. The obtained results show that the ceramics has a multiphase coexistence with “rhombohedral-orthorhombic-tetragonal” (R-O-T) in all compositions. With the increase of AS content, the piezoelectric and ferroelectric properties of the ceramics fluctuate ($d_{33} = 518\text{--}563$ pC/N, $k_p = 0.45\text{--}0.56$; $P_{\max} = 21\text{--}23$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P_r = 14\text{--}17$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$). In addition, the electrocaloric effect (ECE) for each of the samples is studied by the indirect method. Broadening temperature span (~ 90 K) of electrocaloric effect is obtained in the vicinity of O-T phase transition region, while a low ECE value is observed. A stronger ECE peak ($\Delta T_{\max} > 0.6$ K) can be observed when the measurement temperature reaches near the Curie temperature. Consequently, both large piezoelectric property and high electrocaloric performance can be realized in KNN-based ceramics by new phase boundary construction.

Keywords: potassium sodium niobate, phase boundary, piezoelectric effect, electrocaloric effect**PACS:** 77.84.-s, 77.84.Ek, 77.65.-j, 77.70.+a**DOI:** 10.7498/aps.69.20200540

* Project supported by the Excellent Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51722208) and the College Students Innovation and Entrepreneurship Training Program, China (Grant No. 201910610056).

[†] Corresponding author. E-mail: wujiagang0208@163.com



Landau–Devonshire理论探究不同类型铁电材料的电卡效应

高荣贞 王静 王俊升 黄厚兵

Investigation into electrocaloric effect of different types of ferroelectric materials by Landau–Devonshire theory

Gao Rong-Zhen Wang Jing Wang Jun-Sheng Huang Hou-Bing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 217801 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20201195

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201195>

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

铁电材料中电场对唯象系数和电卡强度的影响

Influence of electric field on the phenomenological coefficient and electrocaloric strength in ferroelectrics

物理学报. 2020, 69(12): 127701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200296>

高性能铌酸钾钠基无铅陶瓷的压电和电卡性能

Piezoelectric and electrocaloric properties of high performance potassium sodium niobate-based lead-free ceramics

物理学报. 2020, 69(21): 217705 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200540>

铁电材料中的极性拓扑结构

Polar topological structures in ferroelectric materials

物理学报. 2020, 69(12): 127702 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200311>

铁电材料光催化活性的研究进展

Research progress on photocatalytic activity of ferroelectric materials

物理学报. 2017, 66(16): 167702 <https://doi.org/10.7498/aps.66.167702>

铁电材料中的电畴: 形成、结构、动性及相关性能

Domains in ferroelectrics: formation, structure, mobility and related properties

物理学报. 2020, 69(12): 127704 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200312>

二维材料/铁电异质结构的研究进展

Research progress and device applications of multifunctional materials based on two-dimensional film/ferroelectrics heterostructures

物理学报. 2020, 69(1): 017301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191486>

百岁铁电: 新材料、新应用专题

Landau-Devonshire 理论探究不同类型
铁电材料的电卡效应*高荣贞¹⁾²⁾ 王静¹⁾²⁾ 王俊升¹⁾²⁾ 黄厚兵^{1)2)†}

1) (北京理工大学材料学院, 北京 100081)

2) (北京理工大学前沿交叉科学研究院, 北京 100081)

(2020年7月24日收到; 2020年8月6日收到修改稿)

近年来, 低成本、高效、环保的电卡效应制冷材料得到了广泛研究, 其中包括无机钙钛矿、有机钙钛矿、有机聚合物、分子铁电材料和二维铁电材料等. 这些不同铁电材料的相变类型和电卡性能各异, 而造成其差异的物理起源尚不明确. 本文选择传统无机钙钛矿 BaTiO_3 , PbTiO_3 和 BiFeO_3 , 有机钙钛矿 $[\text{MDABCO}](\text{NH}_4)\text{I}_3$, 有机聚合物 $\text{P}(\text{VDF-TrFE})$, 分子铁电体 ImClO_4 和二维铁电体 CuInP_2S_6 这七种材料, 利用 Landau-Devonshire 理论, 研究并对比了其温变、熵变和电卡强度. 通过分析自由能与极化之间的关系发现, 在相变点附近, 铁电材料的自由能势垒高度随温度的变化率越大, 造成的极化随温度的变化率越高, 而材料的电卡性能也越优异. 本文揭示了不同类型铁电材料电卡性能差异的物理起源, 为进一步开发具有高电卡性能的铁电材料提供理论指导.

关键词: 电卡效应, 铁电材料, 热力学计算, Landau-Devonshire 理论

PACS: 77.70.+a, 78.20.Bh, 77.80.B-, 77.84.-s

DOI: 10.7498/aps.69.20201195

1 引言

制冷在现代社会中普遍存在, 而传统的蒸气压缩制冷方法不仅效率低, 而且还会破坏环境. 因此亟需探索低成本、高效率和高能量密度的新型环保制冷材料. 自 100 年前罗息盐的发现使铁电材料走入人们视野以来, 研究学者对铁电材料和铁电物理学的深入研究有力地推动了制冷、储能、压电、数据存储等技术的发展和运用^[1-6]. 铁电材料的电卡效应 (electrocaloric effect, ECE) 制冷因其节能、环保和易于小型化的特点, 成为固体制冷研究的热点.

ECE 是指在绝热条件下, 对铁电体施加或移除电场导致极化状态改变, 引起绝热温变 (ΔT) 或

等温熵变 (ΔS) 的现象. 虽然早在 1930 年 Kobeko 和 Kurtchatov^[7] 在罗息盐中发现了 ECE, 直到 2006 年, Mischenko 等^[8] 在 $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ 薄膜中发现 ΔT 高达 12 K 的巨大 ECE 后, 才掀起对铁电材料 ECE 广泛研究的热潮. 一般在铁电-顺电相变温度附近, 铁电体的 ECE 达到最大值, 其强度取决于自发极化随温度的变化率. 因此, 需要进一步探索具有高极化温度变化率的新型铁电材料.

目前, 已经被报道的铁电材料包括无机钙钛矿、有机钙钛矿、有机聚合物、分子铁电体和二维铁电体等, 且这些铁电材料的电卡性能表现各异. 首先, 对于典型的无机氧化物钙钛矿铁电材料, 如钛酸钡 (BaTiO_3 , BTO)、钛酸铅 (PbTiO_3 , PTO)、铁酸铋 (BiFeO_3 , BFO) 等, 自发极化是由离子相对位移产生的, 在较小电场时更容易翻转, 但其较

* 国家自然科学基金 (批准号: 51972028) 和国家重点研发计划 (批准号: 2019YFA0307900) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hbhuang@bit.edu.cn

小的击穿场强导致相变产生的温变难以大幅提升。通常无机钙钛矿铁电材料的电卡性能可以通过化学掺杂得到改善,如已报道的 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ^[9-11], $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ^[12-15], $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$ ^[16-19], Y-BiFeO_3 ^[20-22] ($Y = \text{Sm}, \text{Ba}, \text{Ti}, \text{Sr}, \text{Na}$) 等体系。其次,由于有机聚合物基铁电材料的击穿场强高、成本低、制造工艺简单,且在偶极子的有序化和无序化过程中可以导致较大的熵变,其电卡性能也得到了广泛研究,典型研究体系包括二元共聚物聚偏二氟乙烯-三氟乙烯 $[\text{P}(\text{VDF-TrFE})]$ ^[23,24]、三元共聚物聚偏二氟乙烯-三氟乙烯-氯氟乙烯 $[\text{P}(\text{VDF-TrFE-CFE})]$ ^[25] 及二元和三元的共混聚合物^[26] 等。但是,由于铁电聚合物材料的极化是由聚合物链的偶极矩旋转产生的,其极化强度较小,并且需要较大的外加电场才能翻转,因此其电卡强度较低。研究者进一步采用了钙钛矿陶瓷和聚合物复合方法,使纳米复合材料同时显示出高电卡强度和击穿场强^[27-29]。例如,通过纳米复合材料的分层界面和化合物结构设计,Chen 等^[29] 制备了高自发极化的 BFO 纳米颗粒嵌入的 $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.21}\text{Ti}_{0.79})\text{O}_3$ 纳米纤维与 $\text{P}(\text{VDF-TrFE-CFE})$ 的纳米复合材料 $\text{BFO}@ \text{BZT_nfs}/\text{P}(\text{VDF-TrFE-CFE})$, 并在 75 MV/m 的电场下使电卡强度得到提高 ($\Delta T/\Delta E \approx 0.22 \text{ K}\cdot\text{m}/\text{MV}$)。但铁电材料的低电卡强度依然严重限制了 ECE 的实际应用。

在铁电材料电卡效应的研究中,除了通过材料复合^[27-29]、化学掺杂^[30-33]、应变工程^[34-36]、尺寸效应^[15,37,38] 及微观畴工程^[39,40] 等方法调控现有铁电材料的 ECE,另一方面,二维铁电体和分子铁电体等新型铁电材料体系的发现拓展了电卡效应的材料种类,为进一步促进电卡制冷的实际应用提供了广阔的研究平台。Si 等^[41] 首次报道了一种具有范德瓦耳斯层状结构的二维铁电体铜掺杂硫磷化铜 (CuInP_2S_6 , CIPS) 的 ECE,在接近室温 (315 K) 和 7.26 MV/m 电场下实现了较大的电卡强度 ($\Delta T/\Delta E \sim 0.292 \text{ K}\cdot\text{m}/\text{MV}$)。二维铁电材料的特征在于层间存在范德瓦耳斯弱相互作用并且易于形成范德瓦耳斯异质结构,这就导致不同的面外极化翻转过程可能对铁电极化翻转和电卡性质具有重要影响。Wang 等^[42] 利用基本的热力学描述预测了具有一级相变的 ABX_3 型无金属有机钙钛矿铁电体 $[\text{MDABCO}](\text{NH}_4)\text{I}_3$ (*bis-N-methyl-N'-diazabicyclo* [2.2.2]octonium-ammoniumtriiodide, $\text{C}_7\text{N}_3\text{H}_{20}\text{I}_3$,

MDABCO) 在 2 MV/m 的低电场和居里温度 (T_C) 448 K 时有超大的电卡强度 ($\Delta S/\Delta E$ 和 $\Delta T/\Delta E$ 分别为 $18 \text{ J}\cdot\text{m}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{MV}^{-1}$ 和 $8.06 \text{ K}\cdot\text{m}/\text{MV}$)。该有机钙钛矿中的 A 位 MDABCO 阳离子和 B 位 NH_4^+ 占据伪立方晶胞的体心和顶点, X 位 I^+ 占据晶胞的侧中心。在温度升高至 T_C 时发生从菱方相到立方相的铁电-顺电相变。不同于无机钙钛矿主要来自 B 位偏心位移的铁电极化,其铁电自发极化除了 NH_4^+ 偏离 $(\text{NH}_4)\text{I}_6$ 八面体中心的位移和通过氢键的电荷转移外,主要源自极性 MDABCO 阳离子的有序性。最近, Li 等^[43] 也报道了具有二级铁电-顺电相变的有机-无机分子铁电体高氯酸咪唑 (*imidazolium perchlorate*, $\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5\text{ClO}_4$, ImClO_4) 晶体的 ECE。在该分子铁电体中,高氯酸根阴离子 ($[\text{ClO}_4]^-$) 和咪唑阳离子分别位于立方晶胞的体心和顶点。与传统的无机位移型铁电体和铁电聚合物不同,其铁电极化是由电荷转移导致的 $[\text{ClO}_4]^-$ 的有序-无序行为引起的。 ImClO_4 在 1.5 MV/m 的较低电场下和 T_C (373 K) 时具有较高的电卡强度 ($\Delta S/\Delta E = 3.6 \text{ J}\cdot\text{m}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{MV}^{-1}$, $\Delta T/\Delta E = 0.84 \text{ K}\cdot\text{m}/\text{MV}$)。这些具有高电卡性能的新型电卡材料有望成为固态制冷研究的新方向。

不同铁电材料的电卡性能具有明显差异,而造成这些差异的物理起源及不同铁电材料中复合增强电卡性能的物理机制尚不明确。本文选取典型的单一组分无机钙钛矿 BTO, PTO, BFO, 有机聚合物 $\text{P}(\text{VDF-TrFE})$, 以及新型电卡材料有机钙钛矿 MDABCO, 分子铁电体 ImClO_4 和二维铁电体 CIPS 这七种铁电材料,基于 Landau-Devonshire 理论探讨不同材料的相变及电卡性能的差异来源。本文通过对比不同材料的极化和热释电系数随温度的变化曲线及电卡性能,从电滞回线、自由能与极化的关系及三维能量面的角度分析,阐述了电卡性能差异的来源及潜在物理机制,为进一步增强已知铁电材料的 ECE 和探索新型高性能电卡材料提供理论指导。

2 理论计算模型及参数

2.1 Landau-Devonshire 理论模型

Landau-Devonshire 理论被广泛地应用于铁电材料的研究中。一般来说,体系总能量 F 包括 Landau 自由能 F_{Land} 、弹性能 F_{elas} 、梯度能 F_{grad}

以及静电场能 F_{elec} ^[6,44]:

$$F = F_{\text{Land}} + F_{\text{elas}} + F_{\text{elec}} + F_{\text{grad}}$$

$$= (f_{\text{Land}} + f_{\text{elas}} + f_{\text{elec}} + f_{\text{grad}})dV, \quad (1)$$

其中, f_{Land} , f_{elas} , f_{elec} 和 f_{grad} 是对应的能量密度. 由于本文从热力学角度计算, 忽略梯度能; 对于所考虑的块体来说, 在无应力边界条件下, 弹性能为零. 所以, 本文所考虑的铁电材料的弹性吉布斯自由能密度 G 可以展开为以下关于极化强度 \mathbf{P} 的多项式:

$$G = f_{\text{Land}} + f_{\text{elec}} = \alpha_1 (P_1^2 + P_2^2 + P_3^2)$$

$$+ \alpha_{11} (P_1^4 + P_2^4 + P_3^4) + \alpha_{12} (P_1^2 P_2^2$$

$$+ P_1^2 P_3^2 + P_2^2 P_3^2) + \alpha_{111} (P_1^6 + P_2^6 + P_3^6)$$

$$+ \alpha_{112} [P_1^2 (P_2^4 + P_3^4) + P_2^4 (P_1^2 + P_3^2)$$

$$+ P_3^4 (P_1^2 + P_2^2)] + \alpha_{123} P_1^2 P_2^2 P_3^2$$

$$+ \alpha_{1111} (P_1^8 + P_2^8 + P_3^8) + \alpha_{1122} (P_1^4 P_2^4$$

$$+ P_1^4 P_3^4 + P_2^4 P_3^4) + \alpha_{1112} [P_1^6 (P_2^2 + P_3^2)$$

$$+ P_2^6 (P_1^2 + P_3^2) + P_3^6 (P_1^2 + P_2^2)]$$

$$+ \alpha_{1123} (P_1^4 P_2^2 P_3^2 + P_1^2 P_2^4 P_3^2 + P_1^2 P_2^2 P_3^4)$$

$$- (E_1 P_1 + E_2 P_2 + E_3 P_3), \quad (2)$$

其中, P_1, P_2, P_3 是极化矢量的在 x, y, z 三个方向的分量; $\alpha_1, \alpha_{11}, \alpha_{12}, \alpha_{111}, \alpha_{112}, \alpha_{123}, \alpha_{1111}, \alpha_{1122}, \alpha_{1112}, \alpha_{1123}$ 是 Landau 系数. α_1 是温度相关项, 满足居里-韦斯定律 $\alpha_1 = (T - T_C)/(2C_0 \epsilon_0)$, T 是温度, T_C 为材料居里温度, C_0 是居里常数, ϵ_0 是真空

介电常数. 从 α_{11} 的正负可以判断材料的相变类型, $\alpha_{11} < 0$ 时, 铁电材料发生一级相变; $\alpha_{11} > 0$ 时, 发生二级相变. 本文计算所使用的铁电材料相应的 Landau 系数总结如表 1 所列.

利用自由能密度 G 对极化 (z 方向极化) 的偏导为零 (自由能极小化), 可以得到极化与温度的关系式为

$$0 = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{P=P_3} = 2\alpha_1 P_3 + 4\alpha_{11} P_3^3$$

$$+ 6\alpha_{111} P_3^5 + 8\alpha_{1111} P_3^7 - E_3, \quad (3)$$

进而得到极化随温度的变化曲线.

2.2 电卡效应的热力学计算

在经典的热力学描述中, 内能的可逆变化 dU 遵循热力学的第一定律和第二定律:

$$dU = TdS + \sigma_{ij} d\epsilon_{ij} + E_i dD_i, \quad (4)$$

其中, T, σ_{ij} 和 E_i 分别是温度、应力和电场; $dS, d\epsilon_{ij}$ 和 dD_i 分别是熵、应变和电位移的变化.

如果选择 T, σ_{ij} 和 E_i 为自变量, 则相应的热力学函数为吉布斯自由能. 该系统的吉布斯总自由能为

$$G = U - TS - \sigma_{ij} \epsilon_{ij} - E_i D_i. \quad (5)$$

然后取 G 的微分得到

$$dG = -SdT - \epsilon_{ij} d\sigma_{ij} - D_i dE_i. \quad (6)$$

根据 (6) 式, 当其他两个变量恒定时, 可以得到

表 1 不同铁电材料的 Landau 系数

Table 1. Landau coefficients of different kinds of ferroelectric materials.

Coefficients	BaTiO ₃ ^[45]	PbTiO ₃ ^[46]	BiFeO ₃ ^[47]	ImClO ₄ ^[43]	[MDABCO] (NH ₄)I ₃ ^[42]	CuInP ₂ S ₆ ^[41]	P(VDF- TrFE) ^[26]
$\alpha_1/C^{-2} \cdot m^2 \cdot N$	$5.0 \times 10^5 \times 160 \times$ $[\text{Coth}(\frac{160}{T}) - \text{Coth}(\frac{160}{390})]$	$3.8 \times 10^5 \times$ $(T - 752)$	$4.646 \times 10^5 \times$ $(T - 1103)$	$7.533 \times 10^7 \times$ $(T - 373)$	$4.01 \times 10^6 \times$ $(T - 437)$	$1.76 \times 10^7 \times$ $(T - 315)$	$1.412 \times 10^7 \times$ $(T - 315)$
$\alpha_{11}/C^{-4} \cdot m^6 \cdot N$	-1.154×10^8	-0.73×10^8	2.290×10^8	1.5×10^{11}	-7.032×10^9	1.38×10^{11}	-1.842×10^{11}
$\alpha_{12}/C^{-4} \cdot m^6 \cdot N$	6.530×10^8	7.5×10^8	3.064×10^8		1.124×10^8		
$\alpha_{111}/C^{-6} \cdot m^{10} \cdot N$	-2.106×10^9	2.6×10^8	5.99×10^9	2×10^{12}	$\alpha_{111}(T)$	6.81×10^{13}	2.585×10^{13}
$\alpha_{112}/C^{-6} \cdot m^{10} \cdot N$	4.091×10^9	6.1×10^8	-3.340×10^8		0		
$\alpha_{123}/C^{-6} \cdot m^{10} \cdot N$	-6.688×10^9	-3.7×10^9	-1.778×10^9		-2.018×10^{10}		
$\alpha_{1111}/C^{-8} \cdot m^{14} \cdot N$	7.590×10^{10}						
$\alpha_{1112}/C^{-8} \cdot m^{14} \cdot N$	-2.193×10^{10}						
$\alpha_{1122}/C^{-8} \cdot m^{14} \cdot N$	-2.221×10^{10}						
$\alpha_{1123}/C^{-8} \cdot m^{14} \cdot N$	2.416×10^{10}						

注: $\alpha_{111}(T): T > T_0(437 \text{ K}), \alpha_{111} = 3 \times 10^{11}; T \leq T_0, \alpha_{111} = -3.5085 \times 10^9 \times 55 [\text{Coth}(\frac{55}{T}) - \text{Coth}(\frac{55}{523})]$.

$$\begin{aligned}
 -S &= \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{\sigma_{ij}, E_i}, \quad -\varepsilon_{ij} = \left(\frac{\partial G}{\partial \sigma_{ij}} \right)_{T, E_i}, \\
 -D_i &= \left(\frac{\partial G}{\partial E_i} \right)_{T, \sigma_{ij}}.
 \end{aligned} \quad (7)$$

S 对 E_i 进行微分可得

$$- \left(\frac{\partial S}{\partial E_i} \right)_{T, \sigma_{ij}} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial E_i} \right)_{\sigma_{ij}}. \quad (8)$$

D_i 对 T 进行微分可得

$$- \left(\frac{\partial D_i}{\partial T} \right)_{\sigma_{ij}, E_i} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial E_i \partial T} \right)_{\sigma_{ij}}. \quad (9)$$

将 (8) 式与 (9) 式进行比较, 可以得到 Maxwell 关系:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E_i} \right)_{T, \sigma_{ij}} = \left(\frac{\partial D_i}{\partial T} \right)_{\sigma_{ij}, E_i}. \quad (10)$$

根据 (10) 式, 当应力或应变恒定时, 对于给定外部电场从 E_a 到 E_b 的等温变化, ECE 的场致熵变化可通过以下公式计算:

$$S = - \int_{E_a}^{E_b} \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial D_i}{\partial T} \right)_{E_i} dE. \quad (11)$$

绝热条件施加电场时, 相应的温度变化可由下式给出:

$$T = - \int_{E_a}^{E_b} \frac{T}{C} \left(\frac{\partial D_i}{\partial T} \right)_{E_i} dE. \quad (12)$$

这里, ρ 为材料的质量密度, C 为比热容, $\frac{\partial D_i}{\partial T}$ 为热释电系数. 本文计算所使用的铁电材料的比热容和密度总结在表 2 中. 根据 (11) 式和 (12) 式, 为了获得更大的 ΔS 和 ΔT , 电卡材料需要具有较大的热电系数和较高的击穿场强. 这种基于 Maxwell 关系的间接测量方法通常可以根据理论计算或者实验测量的极化随温度的变化计算出 ΔS 和 ΔT . 应该指出的是, 文中所施加电场皆为 z 方向电场, 故而计算得的极化、 ΔS 和 ΔT 都是沿 z 方向. 此外, 本文计算所用温度间隔皆为 1 K.

表 2 不同铁电材料的比热容和密度

Table 2. Specific heat capacity and density of different ferroelectric materials.

Parameters	BaTiO ₃ ^[35,37,42]	PbTiO ₃ ^[36,48,49]	BiFeO ₃ ^[20]	ImClO ₄ ^[43]	[MDABCO](NH ₄)I ₃ ^[42]	CuInP ₂ S ₆ ^[41]	P(VDF-TrFE) ^[50,51]
$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	6020	8300	8346	1719	4039	3405	1886
$C/\text{J}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$	3.05×10^6	3.9×10^6	2.88×10^6	2.423×10^6	4.039×10^6	1.896×10^6	2.244×10^6

3 结果与讨论

铁电材料中具有自发极化的铁电相只在特定的温度范围内存在, 超过转变温度则为顺电相, 铁电相与顺电相的转变温度称为居里温度 T_C . 如图 1(a) 所示, 通过热力学能量极小化可以得到 BTO, PTO, BFO, ImClO₄, MDABCO, CIPS, P(VDF-TrFE) 在电场为 0 时极化随温度的变化, 对应的 T_C 分别为 396, 766, 1103, 373, 447, 315, 340 K. 从不同铁电材料的自发极化大小可以看出, 与其他铁电体相比, 传统无机钙钛矿铁电体 BTO, PTO, BFO 具有较大的自发极化. 而其他铁电体的极化虽相对较小, 其相变温度较低, 更接近于室温. 由图 1(a) 还可以明显看出, 未加电场的极化-温度曲线分为两种类型, 一级相变和二级相变. 一级相变材料 BTO, PTO, MDABCO, P(VDF-TrFE) 的自发极化随着温度上升至 T_C 而突然下降到零. 二级相变材料 BFO, ImClO₄, CIPS 随着温度上升

到 T_C , 自发极化逐渐地下降到零. 在施加 5 MV/m 外加电场后, 由极化-温度曲线 (图 1(b)) 可以看到, 在电场作用下, 原本的一级相变向二级相变转变.

将极化-温度曲线进行微分计算得到热释电系数, 在电场为 5 MV/m 时, 一级相变材料和二级相变材料热释电系数随温度的变化曲线分别显示在图 1(c) 和图 1(d) 中. 可以明显看出, 与二级相变材料相比, 一级相变材料普遍具有较大的热释电系数, 这与极化-温度曲线相对应. 一级相变较陡的极化-温度曲线导致的较大极化变化率使材料具有较大的热释电系数, 但其相变温区较窄. 而二级相变较为平缓的极化-温度曲线虽然使二级相变材料 BFO, ImClO₄, CIPS 的热释电系数相对较小, 但其具有较宽的相变温区, 这使其更适用于实际的电卡制冷应用. 在所计算的一级相变材料中, 无金属有机钙钛矿 MDABCO 具有最大的热释电系数, 而二级相变材料中分子铁电体 ImClO₄ 具有最大的热释电系数.

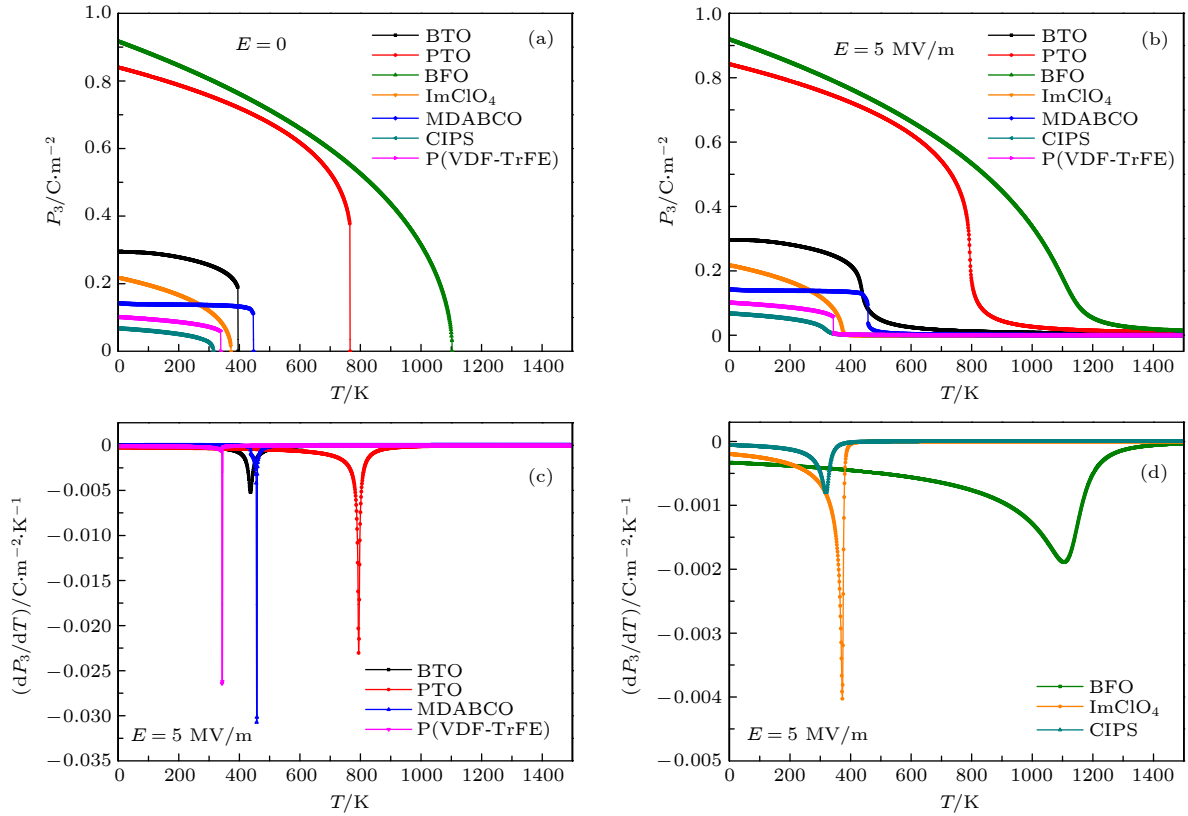


图 1 不同铁电材料的极化及热释电系数随温度的变化 (a), (b) BTO, PTO, BFO, ImClO_4 , MDABCO, CIPS, P(VDF-TrFE) 在电场为 0 (a) 和 5 MV/m (b) 时极化随温度的变化; (c) 一级相变材料 BTO, PTO, MDABCO, P(VDF-TrFE) 在电场为 5 MV/m 时热释电系数随温度的变化; (d) 二级相变材料 BFO, ImClO_4 , CIPS 在电场为 5 MV/m 时热释电系数随温度的变化

Fig. 1. Temperature dependent polarization and pyroelectric coefficients obtained in different ferroelectric materials: (a), (b) Temperature-dependent polarization for BTO, PTO, BFO, ImClO_4 , MDABCO, CIPS, and P(VDF-TrFE) with the electric field of 0 and 5 MV/m, respectively; (c) temperature dependent pyroelectric coefficients for the first-order phase transition materials BTO, PTO, MDABCO and P(VDF-TrFE) with the electric field of 5 MV/m; (d) temperature dependent pyroelectric coefficients for the second-order phase transition materials BFO, ImClO_4 and CIPS with the electric field of 5 MV/m.

利用 (11) 式和 (12) 式及图 1 所示的极化-温度曲线, 可以计算得到在 5 MV/m 外加电场下各种铁电材料 ECE 的 ΔS 和 ΔT 随温度的变化曲线 (图 2). 与热释电系数曲线类似, 一级相变材料普遍具有比二级相变材料相对大的 ΔS 和 ΔT , 且在居里点附近极化的不连续变化导致熵和温度的跃变, 而极化连续变化的二级相变材料的 ΔS 和 ΔT 峰则具有较宽的温度区间. 如图 2(a) 和图 2(c) 所示, 在一级相变材料中, P(VDF-TrFE) 和 MDABCO 分别在 343 K 和 457 K 时具有超大的 ΔS 和 ΔT 值, 其中 ΔS 分别达到 $138.28 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $70.07 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 而 ΔT 分别达到 39.86 和 32 K. 与热释电系数不同, P(VDF-TrFE) 具有比 MDABCO 稍大的 ΔS 和 ΔT 值, 这是由于 P(VDF-TrFE) 材料具有更小的密度和比热容. 而 BTO 和 PTO 则具有较小的 ΔS 和 ΔT . 在 5 MV/m 的外加电场

下, 计算得到的 PTO 在 794 K 时的 ΔS 和 ΔT 为 $14.18 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 24 K, BTO 在 436 K 时的 ΔS 和 ΔT 为 $4.34 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 3.73 K. 在二级相变材料中 (图 2(b) 和图 2(d)), BFO 在 1109 K 时的 ΔS 和 ΔT 分别为 $1.13 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 3.64 K, ImClO_4 在 373 K 时的 ΔS 和 ΔT 分别为 $11.72 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 3.1 K, BFO 的 ΔS 较小但 ΔT 较大, 这是由于其相变温度较高. BFO 虽然具有较宽的制冷温度范围, 但其 T_C 远远大于室温, 且具有较大漏电流, 不适用于实际的制冷应用. 而综合 ΔS 、 ΔT 和温度区间来看, 二级相变材料分子铁电体 ImClO_4 具有可以与 BFO 和一级相变材料 BTO 相媲美的电卡性能, 且相变温度更接近于室温, 是实际室温电卡制冷材料非常有前景的选择之一. 此外, 二维铁电材料 CIPS 在 5 MV/m 的电场下具有最小的 ΔS 和 ΔT , 在 319 K 时 ΔS 和 ΔT 仅有 $1.17 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

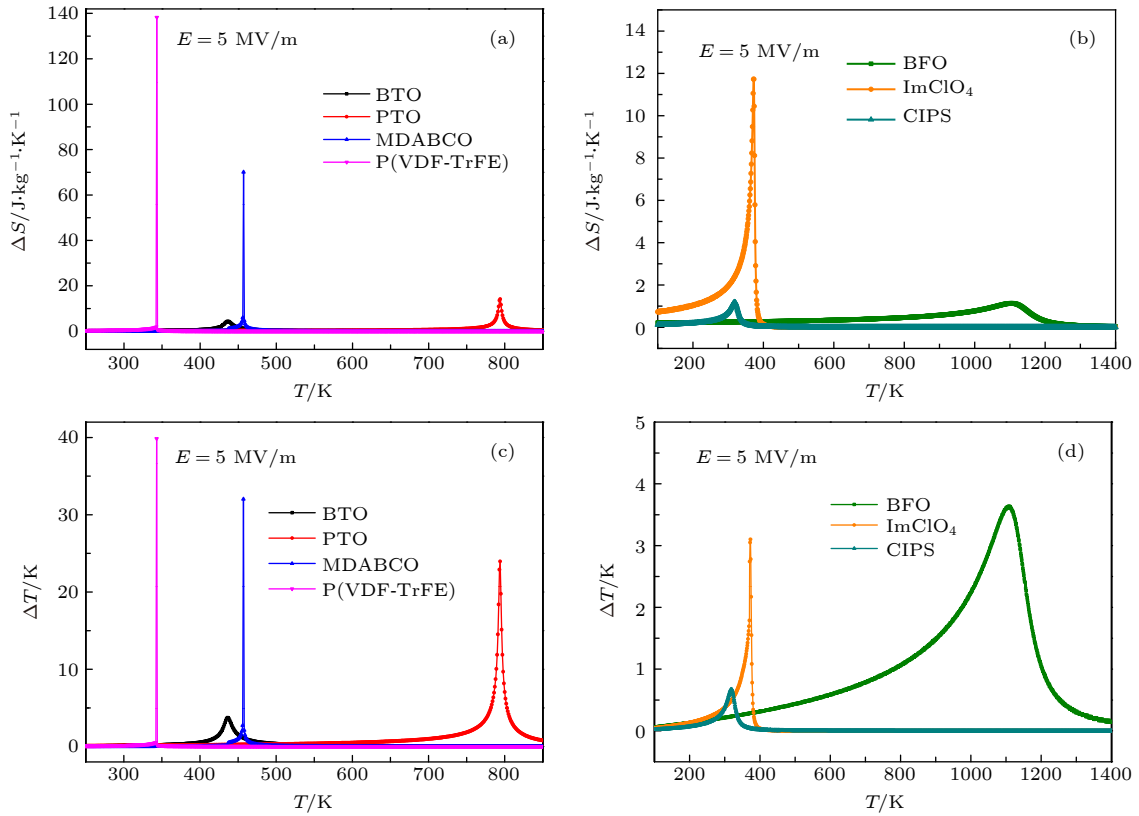


图 2 不同铁电材料的等温熵变和绝热温变在电场为 $5 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$ 时随温度的变化 (a), (c) 一级相变材料 BTO, PTO, MDABCO 和 P(VDF-TrFE) 等熵变和绝热温变随温度的变化; (b), (d) 二级相变材料 BFO, ImClO_4 和 CIPS 等熵变和绝热温变随温度的变化

Fig. 2. Temperature dependent ΔS and ΔT from different ferroelectric materials when the applied electric field is $5 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$: (a), (c) Temperature dependent ΔS and ΔT from the first-order phase transition materials BTO, PTO, MDABCO and P(VDF-TrFE), respectively; (b), (d) temperature dependent ΔS and ΔT from the second-order phase transition materials BFO, ImClO_4 and CIPS, respectively.

和 0.67 K , 但其 T_C 最接近于室温且为二级相变材料, 同样适用于室温下的电卡制冷。

图 3 是不同铁电材料的电卡强度 $\Delta S/\Delta E$ 和 $\Delta T/\Delta E$ 随温度的变化以及与文献中研究结果的对比。图中实线是在较小电场 $5 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$ 时的计算结果, 整体规律与图 2 中 ΔS 和 ΔT 的变化情况类似。通过与已有工作进行对比, 本文计算新型电卡材料 MDABCO, ImClO_4 和 CIPS 的 $\Delta S/\Delta E$ 和 $\Delta T/\Delta E$ 最大值与文献中的数据相近^[41–43]。计算结果显示有机聚合物 P(VDF-TrFE) 在较小的电场 $5 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$ 下具有最大的电卡强度, 但与实验中所得结果相差较大(图 3(a) 和图 3(c)), 这是因为在实验中, 有机聚合物施加的电场强度较大。为了证实这一点, 我们计算了施加较大电场时 P(VDF-TrFE) 的电卡强度(图 3(a) 和图 3(c) 中带符号的虚线), $\Delta S/\Delta E$ 和 $\Delta T/\Delta E$ 分别为 $2.51 \text{ J}\cdot\text{m}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{MV}^{-1}$ 和 $0.798 \text{ K}\cdot\text{m}/\text{MV}$, 与实验结果非常接

近^[24]。除了聚合物 P(VDF-TrFE) 以外, 在施加较小的电场 $5 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$ 时, 有机钙钛矿 MDABCO 具有最大的电卡强度, $\Delta S/\Delta E$ 和 $\Delta T/\Delta E$ 分别高达 $14.01 \text{ J}\cdot\text{m}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{MV}^{-1}$ 和 $6.4 \text{ K}\cdot\text{m}/\text{MV}$, 远大于其他传统无机钙钛矿材料、有机聚合物以及分子铁电体 ImClO_4 。此外, 尽管 ImClO_4 的电卡强度不及 MDABCO, 但已经可以与传统的无机钙钛矿材料相比, 并且二级相变赋予其较宽的温区且其相变温度接近室温。综上所述, 新型电卡材料无金属钙钛矿 MDABCO 与分子铁电体 ImClO_4 是用于低电场高性能固态冷却的非常有前景的铁电材料。

下面进一步探究不同铁电材料电卡性能差异的物理机制。图 4 为通过热力学计算得到的一级相变材料 MDABCO、BTO 和二级相变材料 ImClO_4 、CIPS 的电滞回线。由于 ECE 的熵变和温变取决于相变, 因此应选择相变温度附近进行研究。选择接近 T_C 时的温度 $T_C - 5$, $T_C - 3$, $T_C - 1$ (K) 来进

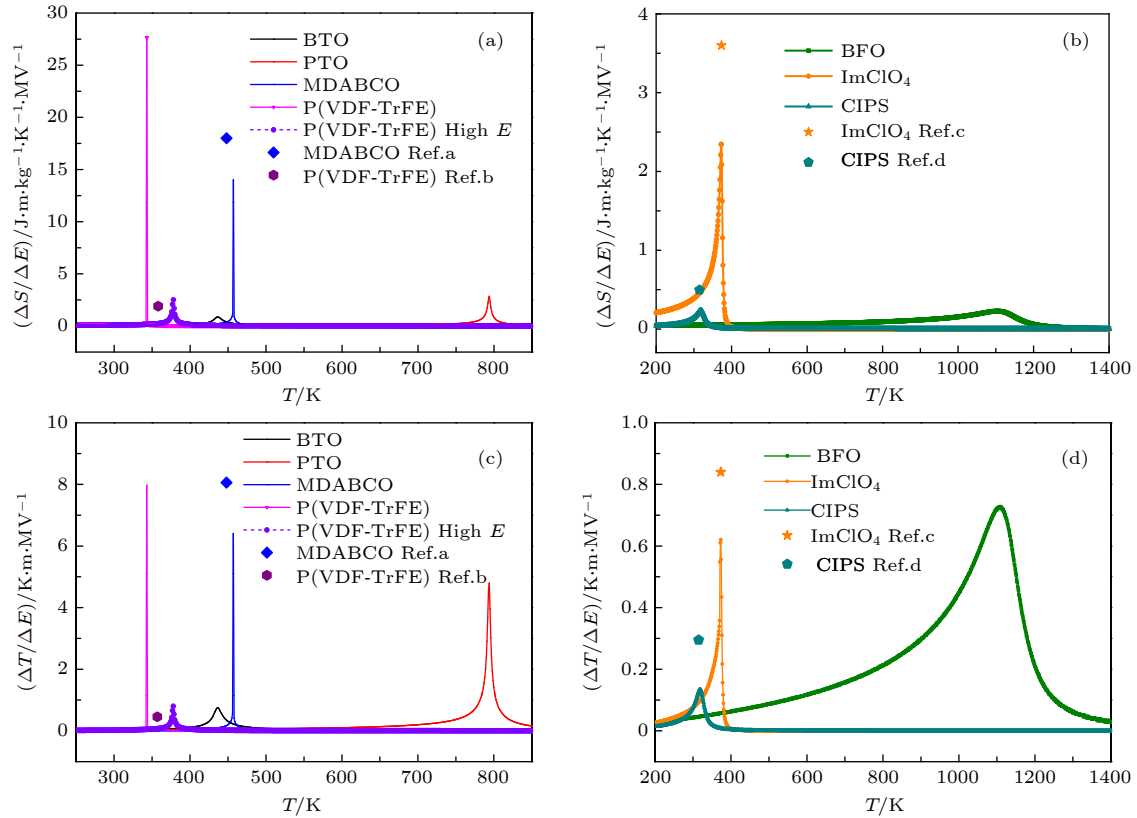


图 3 不同铁电材料的电卡强度 $\Delta S/\Delta E$ 和 $\Delta T/\Delta E$ 随温度的变化 (a), (c) 一级相变材料 BTO, PTO, MDABCO 和 P(VDF-TrFE) $\Delta S/\Delta E$ 和 $\Delta T/\Delta E$ 随温度的变化; (b), (d) 二级相变材料 BFO, ImClO_4 和 CIPS 的 $\Delta S/\Delta E$ 和 $\Delta T/\Delta E$ 随温度的变化 (图中实线代表在电场为 5 MV/m 时的计算结果, 带符号的虚线代表 P(VDF-TrFE) 在较大电场 (40 MV/m) 的计算结果, 符号代表参考文献中数据. Ref.a, Ref.b, Ref.c, Ref.d 分别对应参考文献 [42]、文献 [24]、文献 [43]、文献 [41])

Fig. 3. Temperature dependent EC strength $\Delta S/\Delta E$ and $\Delta T/\Delta E$ from different ferroelectric materials: (a), (c) Temperature dependent $\Delta S/\Delta E$ and $\Delta T/\Delta E$ from first-order phase transition materials BTO, PTO, MDABCO and P(VDF-TrFE); (b), (d) temperature dependent $\Delta S/\Delta E$ and $\Delta T/\Delta E$ from the second-order phase change materials BFO, ImClO_4 and CIPS. The solid lines in the figure indicate the calculation results when the electric field is 5 MV/m, and the dotted lines with symbols indicate the calculation results of P(VDF-TrFE) in a larger electric field (40 MV/m). The symbols indicate the data in the references, Ref.a, Ref.b, Ref.c, Ref.d correspond to Ref. [42], Ref. [24], Ref. [43], Ref. [41] respectively.

行计算分析. 计算结果表明, 在电场强度为 2×10^7 V/m 时, MDABCO, BTO, ImClO_4 , CIPS 的饱和极化随温度的变化率分别为 0.704×10^{-3} , 0.563×10^{-3} , 2.3×10^{-3} , 0.375×10^{-3} C·m⁻²·K⁻¹. 一级相变材料中, MDABCO 具有比 BTO 更大的极化温度的变化率, 而二级相变材料 ImClO_4 具有比 CIPS 更大的极化温度的变化率, 这很好地对应了它们的热释电系数的关系和 ECE 性能的差异.

图 5 为由热力学计算得到的 MDABCO, BTO, ImClO_4 , CIPS 四种铁电材料在 $T_C - 5$, $T_C - 3$, $T_C - 1$ (K) 温度下的自由能随极化的变化曲线及在 $T_C - 5$ (K) 的温度下的三维自由能曲面图. 结合图 5 插图中的三维自由能曲面和二维自由能-极化曲线可以看出, 与 BTO 和 CIPS 相比, MDABCO 和 ImClO_4 具有较高的能量和势垒高度, 这对应于

图 4 的电滞回线中 MDABCO 和 ImClO_4 较高的矫顽电场. 通过自由能-极化曲线可以计算得到, MDABCO, BTO, ImClO_4 , CIPS 对应的能量最低点势垒高度随温度变化率分别为 12.77×10^4 , 1.78×10^4 , 5.58×10^4 , 0.294×10^4 J·m⁻³·K⁻¹, 相应的极化随温度变化率分别为 3.5×10^{-3} , 2×10^{-3} , 4.72×10^{-3} , 2.13×10^{-3} C·m⁻²·K⁻¹. 从以上结果可以看出, 与 BTO 和 CIPS 相比, 在相变点附近, MDABCO 和 ImClO_4 具有较高的势垒高度随温度变化率和极化温度变化率, 这两种材料优异的电卡性能可能归因于其较高的势垒高度变化率和极化变化率耦合共同促进了 ECE. 而 MDABCO 与 BTO、 ImClO_4 与 CIPS 极化大小相近, 但 MDABCO 和 ImClO_4 在相变点附近极化的变化率更大, 说明其较高的势垒高度变化率增大了其极化温度

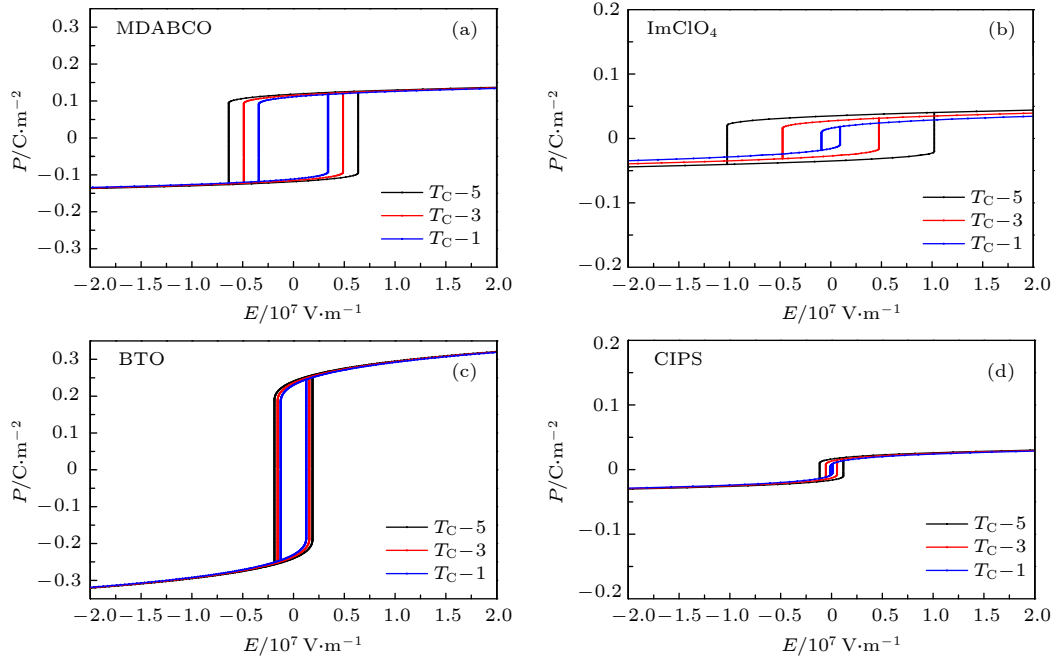


图 4 不同铁电材料在 T_C-5 , T_C-3 , T_C-1 (K) 温度下的电滞回线 (a), (c) 一级相变材料 MDABCO 和 BTO 极化随电场的变化; (b), (d) 二级相变材料 ImClO_4 和 CIPS 极化随电场的变化

Fig. 4. Hysteresis loops of different ferroelectric materials at temperature of T_C-5 , T_C-3 , T_C-1 (K): (a), (c) Electric-field dependent of polarization from the first-order phase transition materials MDABCO and BTO; (b), (d) electric-field dependent of polarization from the second-order phase transition materials ImClO_4 and CIPS.

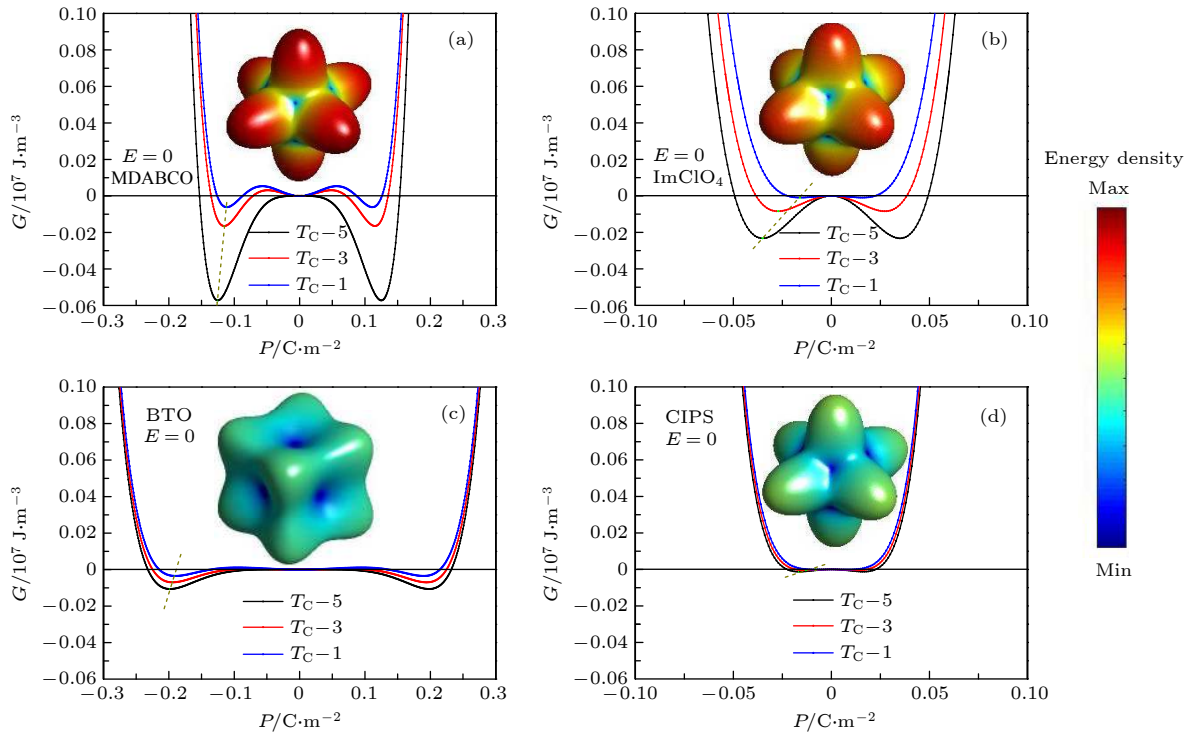


图 5 不同铁电材料在 T_C-5 , T_C-3 , T_C-1 (K) 温度下自由能随极化的变化 (a), (c) 一级相变材料 MDABCO 和 BTO 自由能随极化的变化; (b), (d) 二级相变材料 ImClO_4 和 CIPS 自由能随极化的变化; 图中三维彩色插入图为不同铁电材料在 T_C-5 (K) 温度下的三维自由能曲面图

Fig. 5. Free energy as a function of polarization from different ferroelectric materials at the temperature of T_C-5 , T_C-3 , T_C-1 (K): (a), (c) Free energy curves as a function of polarization from first-order phase transition materials MDABCO and BTO; (b), (d) free energy curves as a function of polarization from second-order phase transition materials ImClO_4 and CIPS. Three-dimensional inset figures show three-dimensional free energy surface at T_C-5 (K) from different ferroelectric materials.

变化率, 进而增强了 ECE. 这进一步揭示了这两种材料热释电系数和电卡强度优异的内在原因, 即较高的自由能势垒高度随温度变化率使材料具有优异的电卡性能.

4 结 论

基于 Landau-Devonshire 理论的热力学计算, 本文从一级相变和二级相变的角度对比讨论了不同类型的铁电体, 包括无机钙钛矿 BTO, PTO, BFO, 有机钙钛矿 MDABCO, 有机聚合物 P(VDF-TrFE), 分子铁电体 ImClO_4 和二维铁电体 CIPS 的相变和电卡性能. 不同材料的热释电系数、电卡强度、电滞回线及自由能极化曲线显示, 一级相变材料有机钙钛矿 MDABCO 和二级相变材料分子铁电体 ImClO_4 具有优异的 ECE 和电卡制冷前景. 其优异的电卡性能主要归因于其较高的自由能势垒和势垒高度随温度的变化率. 在未来新型铁电电卡材料的研究中, 可以通过寻找自由能势垒高度随温度变化快的材料, 这类材料在铁电宏观性能上具有较高的极化温度变化率, 可以获得较高的电卡效应. 本文详细分析了不同类型铁电材料的电卡特性及其差异的本征物理起源, 为进一步开发高性能的电卡材料和促进电卡制冷的实际应用提供理论指导.

参 考 文 献

- [1] Shi J Y, Han D L, Li Z C, Yang L, Lu S G, Zhong Z F, Chen J P, Zhang Q M, Qian X S 2019 *Joule* **3** 1200
- [2] Liu G, Kong L, Hu Q, Zhang S 2020 *Appl. Phys. Rev.* **7** 021405
- [3] Wang J J, Su Y J, Wang B, Ouyang J, Ren Y H, Chen L Q 2020 *Nano Energy* **72** 104665
- [4] Xing J, Tan Z, Zheng T, Wu J G, Xiao D Q, Zhu J G 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 127707 (in Chinese) [邢洁, 谭智, 郑婷, 吴家刚, 肖定全, 朱建国 2020 *物理学报* **69** 127707]
- [5] Lu S G, Li D D, Lin X W, Jian X D, Zhao X B, Yao Y B, Tao T, Liang B 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 127701 (in Chinese) [鲁圣国, 李丹丹, 林雄威, 简晓东, 赵小波, 姚英邦, 陶涛, 梁波 2020 *物理学报* **69** 127701]
- [6] Liu D, Wang J, Wang J S, Huang H B 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 127801 (in Chinese) [刘迪, 王静, 王俊升, 黄厚兵 2020 *物理学报* **69** 127801]
- [7] Kobeco P, Kurtchatov I 1930 *Z. Phys.* **66** 192
- [8] Mischenko A S, Zhang Q, Scott J F, Whatmore R W, Mathur N D 2006 *Science* **311** 1270
- [9] Chen C, Wang S, Zhang T, Zhang C, Chi Q, Li W 2020 *RSC Adv.* **10** 6603
- [10] Prasad S, Hou X, Zhang J, Wu S, Wang J 2020 *IEEE Trans. Electron Devices* **67** 1769
- [11] Karthik J, Martin L W 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 032904
- [12] Sun X H, Huang H B, Ma X, Wen Y, Dang Z M 2018 *J. Ceram. Sci. Technol.* **9** 201
- [13] Zhang G Z, Zhang X S, Huang H B, Wang J J, Li Q, Chen L Q, Wang Q 2016 *Adv. Mater.* **28** 4811
- [14] Huang Y H, Wang J J, Yang T N, Wu Y J, Chen X M, Chen L Q 2018 *Appl. Phys. Lett.* **112** 102901
- [15] Huang H B, Zhang G Z, Ma X Q, Liang D S, Wang J S, Liu Y, Wang Q, Chen L Q 2018 *J. Am. Ceram. Soc.* **101** 1566
- [16] Zhou Y, Lin Q, Liub W, Wang D 2016 *RSC Adv.* **6** 14084
- [17] Hanani Z, Mezzane D, Amjoud M, Razumnaya A G, Fourcade S, Gagou Y, Hoummada K, El Marssi M, Goune M 2019 *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **30** 6430
- [18] Bai Y, Han X, Qiao L 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 252904
- [19] Weyland F, Hayati R, Novak N 2019 *Ceram. Int.* **45** 11408
- [20] Sun X H, Huang H B, Jafri H M, Wang J S, Wen Y, Dang Z M 2019 *Appl. Sci.* **9** 1672
- [21] Li F, Zhai J, Shen B, Zeng H, Jian X, Lu S 2019 *J. Alloys Compd.* **803** 185
- [22] Zheng G P, Uddin S, Zheng X, Yang J 2016 *J. Alloys Compd.* **663** 249
- [23] Matsushita Y, Yoshimura T, Kiriya D, Fujimura N 2020 *Appl. Phys. Express* **13** 041007
- [24] Aziguli H, Liu Y, Zhang G Z, Jiang S L, Yu P, Wang Q 2019 *Europhys. Lett.* **125** 57001
- [25] Li J, Zhao X, Zhang T, Qian X, Hou Y, Yang L, Zhang Q M 2017 *Phase Transitions* **90** 99
- [26] Qian X S, Yang T N, Zhang T, Chen L Q, Zhang Q M 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 142902
- [27] Qian J, Peng R, Shen Z, Jiang J, Xue F, Yang T, Chen L, Shen Y 2019 *Adv. Mater.* **31** 1801949
- [28] Zhang G, Zhang X, Yang T, Li Q, Chen L Q, Jiang S, Wang Q 2015 *ACS Nano* **9** 7164
- [29] Chen Y, Qian J, Yu J, Guo M, Zhang Q, Jiang J, Shen Z, Chen L Q, Shen Y 2020 *Adv. Mater.* **32** 1907927
- [30] Yang Y, Zhou Z, Ke X, Wang Y, Su X, Li J, Bai Y, Ren X 2020 *Scr. Mater.* **174** 44
- [31] Zhao C, Yang J, Huang Y, Hao X, Wu J 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 25526
- [32] Mendez-Gonzalez Y, Pelaiz-Barranco A, Guerra J D S 2019 *Appl. Phys. Lett.* **114** 162902
- [33] Lu B, Li P, Tang Z, Yao Y, Gao X, Kleemann W, Lu S G 2017 *Sci. Rep.* **7** 45335
- [34] Sun X H, Huang H B, Wang J S, Wen Y Q, Dang Z M 2019 *J. Alloys Compd.* **777** 821
- [35] Wu H H, Zhu J, Zhang T Y 2015 *Nano Energy* **16** 419
- [36] Hou X, Wu H, Li H, Chen H, Wang J 2018 *J. Phys.: Condens. Matter* **30** 465401
- [37] Wu H H, Zhu J, Zhang T Y 2015 *RSC Adv.* **5** 37476
- [38] Liu Z, Yang B, Cao W, Lookman T 2018 *Phys. Status Solidi B* **255** 1700469
- [39] Hou X, Li H, Shimada T, Kitamura T, Wang J 2018 *J. Appl. Phys.* **123** 124103
- [40] Zeng Y K, Li B, Wang J B, Zhong X L, Wang W, Wang F, Zhou Y C 2014 *RSC Adv.* **4** 30211
- [41] Si M W, Saha A K, Liao P Y, Gao S J, Neumayer S M, Jian J, Qin J K, Wisinger N B, Wang H Y, Maksymovych P, Wu W Z, Gupta S K, Ye P D 2019 *ACS Nano* **13** 8760
- [42] Wang J J, Fortino D, Wang B, Zhao X, Chen L Q 2019 *Adv. Mater.* **32** 1906224
- [43] Li W R, Jafri H M, Zhang C, Zhang Y J, Zhang H B, Huang H B, Jiang S L, Zhang G Z 2020 *J. Mater. Chem. A* **8** 16189
- [44] Liu D, Zhao R, Jafri H M, Wang J S, Huang H B 2019 *Appl. Phys. Lett.* **114** 112903

- [45] Wang J J, Wu P P, Ma X Q, Chen L Q 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 114105
- [46] Li Y L, Hu S Y, Liu Z K, Chen L Q 2002 *Acta Mater.* **50** 395
- [47] Hsieh Y H, Xue F, Yang T N, Liu H J, Zhu Y M, Chen Y C, Zhan Q, Duan C G, Chen L Q, He Q, Chu Y H 2016 *Nat. Commun.* **7** 13199
- [48] Bai G, Qin X, Xie Q, Gao C 2019 *Physica B* **560** 208
- [49] Huang C, Yang H B, Gao C F 2018 *J. Appl. Phys.* **123** 154102
- [50] Qiu J H, Ding J N, Yuan N Y, Wang X Q, Yang J 2011 *Eur. Phys. J. B* **84** 25
- [51] Bai G, Liu D, Gao C 2019 *J. Appl. Phys.* **126** 164105

SPECIAL TOPIC—Centennial ferroelectricity: New materials and applications

Investigation into electrocaloric effect of different types of ferroelectric materials by Landau-Devonshire theory*

Gao Rong-Zhen¹⁾²⁾ Wang Jing¹⁾²⁾ Wang Jun-Sheng¹⁾²⁾ Huang Hou-Bing^{1)2)†}

1) (*School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*)

2) (*Advanced Research Institute of Multidisciplinary Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*)

(Received 24 July 2020; revised manuscript received 6 August 2020)

Abstract

The electrocaloric effects in various types of materials, including inorganic perovskites, organic perovskites, organic polymers, molecular ferroelectrics and two-dimensional ferroelectric materials, possess great potential in realizing solid-state cooling devices due to the advantages of low-cost, high-efficiency and environmental friendly. Different ferroelectric materials have distinct characteristics in terms of phase transition and electrocaloric response. The mechanism for enhancing the electrocaloric effect currently remains elusive. Here, typical inorganic perovskite BaTiO₃, PbTiO₃ and BiFeO₃, organic perovskite [MDABCO](NH₄)I₃, organic polymer P(VDF-TrFE), molecular ferroelectric ImClO₄ and two-dimensional ferroelectric CuInP₂S₆ are selected to analyze the origins of their electrocaloric effects based on the Landau-Devonshire theory. The temperature-dependent pyroelectric coefficients and electrocaloric performances of different ferroelectric materials indicate that the first-order phase transition material MDABCO and the second-order phase transition material ImClO₄ have excellent performances for electrocaloric refrigeration. The predicted results also strongly suggest that near the phase transition point of the ferroelectric material, the variation rate of free energy barrier height with temperature contributes to the polarizability change with temperature, resulting in enhanced electrocaloric effect. This present work provides a theoretical basis and a new insight into the further development of ferroelectric materials with high electrocaloric response.

Keywords: electrocaloric effect, ferroelectric material, thermodynamic calculation, Landau-Devonshire theory

PACS: 77.70.+a, 78.20.Bh, 77.80.B-, 77.84.-s

DOI: 10.7498/aps.69.20201195

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51972028) and the National Key R&D Program of China (Grant No. 2019YFA0307900).

† Corresponding author. E-mail: hbhuang@bit.edu.cn