

## 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: <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 A<sub>2</sub>BB'O<sub>6</sub>氧化物的多铁性

Multiferroic properties of exotic double perovskite A<sub>2</sub>BB' O<sub>6</sub>

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<sup>1)</sup> 田瑜<sup>2)†</sup> 张金星<sup>1)‡</sup>

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<sup>[1]</sup>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<sup>[2]</sup>. 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<sup>[3-6]</sup>. 由于材料的表面结构往往影响其表面的物理和化学特性<sup>[7,8]</sup>, 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, 例如微流控系统<sup>[9]</sup>、生命科学<sup>[10]</sup>、催化<sup>[11]</sup>和传感器<sup>[12]</sup>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

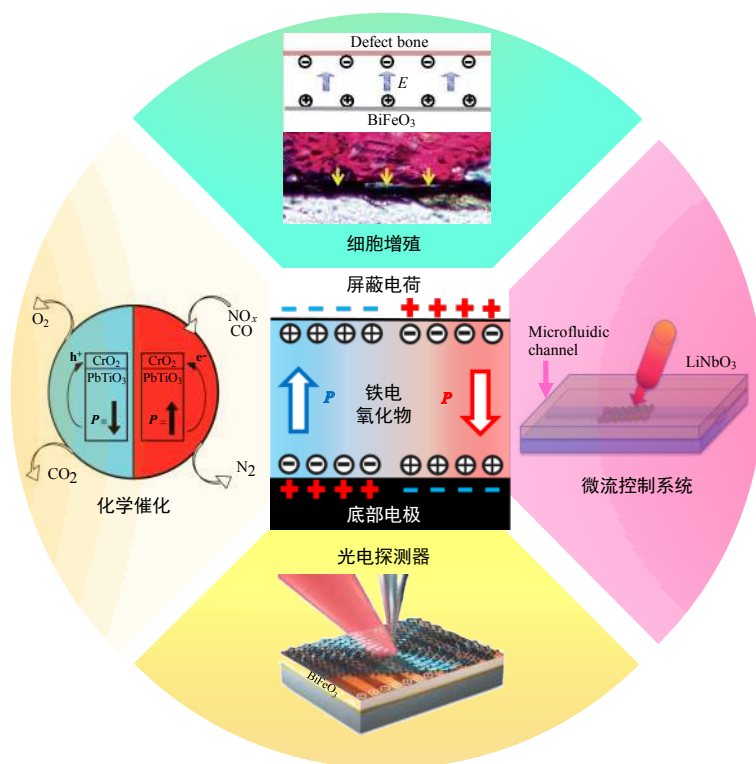


图 1 利用钙钛矿型铁电氧化物独特表面性质的相关应用,  $E$  代表电场,  $P$  代表极化

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<sup>[13]</sup>. 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<sup>[14,15]</sup>. 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<sup>[16–20]</sup>.

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<sup>[21,22]</sup>. 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<sup>[23]</sup>. 如生长在 SrRuO<sub>3</sub> (SRO) 电极上的铁电体 PbTiO<sub>3</sub> (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<sup>[24]</sup>.

Gao 等<sup>[25]</sup> 发现极化向外的 Pb(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub> (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 BaTiO<sub>3</sub> (BTO) 或 BiFeO<sub>3</sub> (BFO) 的实验测试结果一致<sup>[26,27]</sup>. 另外, Ying 等通过对铁电体 BTO (110) 理论计算得到, 以化学计量 BaTiO<sub>3</sub> 和 O<sub>2</sub> 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<sup>[28]</sup>. 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<sup>[29]</sup> 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,

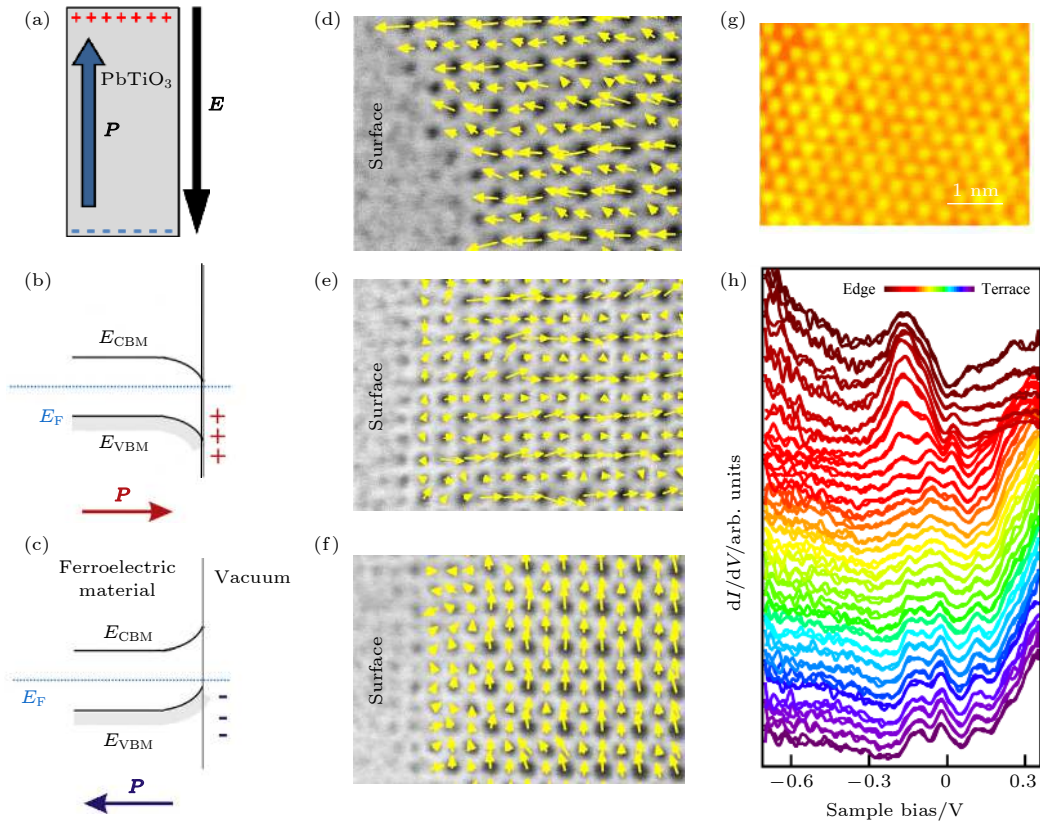


图 2 (a) 束缚电荷引起的退极化场,  $E$  代表电场,  $P$  代表极化<sup>[21]</sup>; (b) 极化向外导致铁电体表面处能带向下弯曲; (c) 极化向内导致铁电体表面处能带向上弯曲,  $E_{CBM}$  代表导带底的能量,  $E_{VBM}$  代表价带顶的能量,  $E_F$  代表费米能<sup>[23]</sup>; PZT 薄膜的正极性表面 (d)、负极性表面 (e) 和面内畴区域 (f) 的阳离子和阴离子之间的位移图<sup>[25]</sup>; (g) BWO (113) 表面原子分辨率的 STM 图; (h) BWO 薄膜从体态表面到边缘态的  $dI/dV$  曲线的演变<sup>[30]</sup>

Fig. 2. (a) Depolarization field caused by bound charge,  $E$  represents electric field,  $P$  represents polarization<sup>[21]</sup>; (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<sup>[23]</sup>; 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<sup>[25]</sup>; (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<sup>[30]</sup>.

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  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (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)<sup>[30]</sup>. 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<sup>[31]</sup> 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<sup>[32,33]</sup> 发现改变  $\text{LiNbO}_3$  (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) 和扩散层 (Diffuse layer). 其中, 双电层的电势分布可近似用

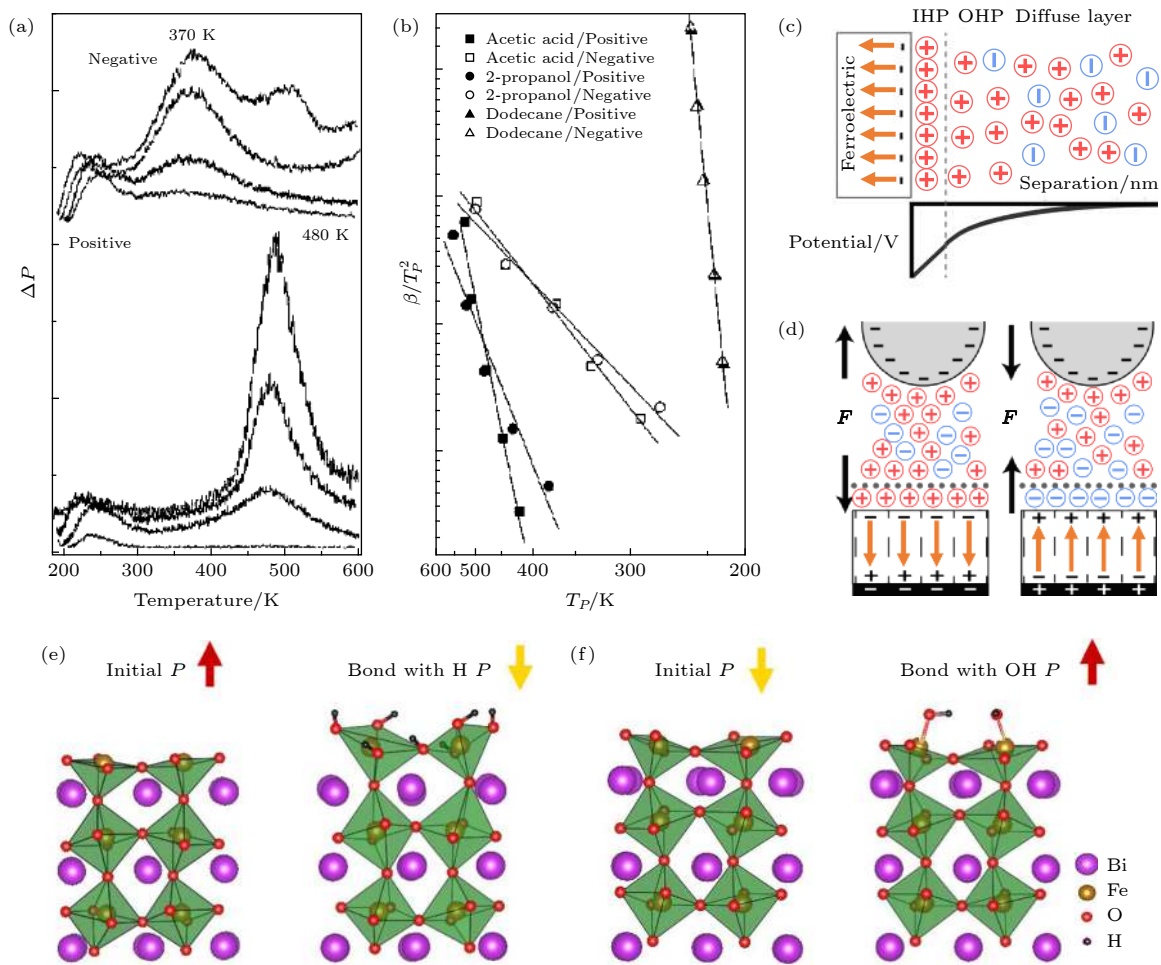


图 3 (a) LNO 的正极性和负极性表面对异丙醇脱附的数据比较 [32]; (b) LNO 的正极性和负极性表面对乙酸、异丙醇和十二烷脱附的  $\beta/T_p^2-T_p$  图 [33]; (c) 电解质溶液中极化向内的铁电薄膜上方的双电层结构和对应电势的示意图; (d) 带负电荷的探针与极化向内或向外的铁电薄膜之间的双电层结构和相互作用力 [37]; 极化向外 (e) 和向内 (f) 的 BFO 表面分别吸附  $H^+$  (e) 和  $OH^-$  (f) 后极化翻转的示意图 [26]

Fig. 3. (a) Comparison of 2-propanol desorption from positively and negatively poled LNO [32]; (b) plots of  $\beta/T_p^2$  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<sup>[36]</sup>:

$$d^2\psi/dx^2 = -ze\rho/\varepsilon_0\varepsilon = -(ze\rho_0/\varepsilon_0\varepsilon) e^{-ze\psi/kT}, \quad (1)$$

其中,  $\psi$  为距离表面  $x$  的电势,  $\rho$  为距离表面  $x$  处化合价为  $z$  的离子密度,  $\varepsilon_0$  为真空介电常数,  $\varepsilon$  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)<sup>[37]</sup>. 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<sup>[38]</sup>.

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<sup>[26,39]</sup>. 如 Wang 等<sup>[40]</sup>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<sup>[41,42]</sup>; 还有研究者<sup>[43,44]</sup>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<sup>[41-44]</sup>. 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)<sup>[26]</sup>. 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<sup>[7]</sup>. 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<sup>[35]</sup>. 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<sup>[45,46]</sup>.

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<sup>[35,47]</sup>. 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<sup>[10]</sup>. 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<sup>[35,48]</sup>. 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

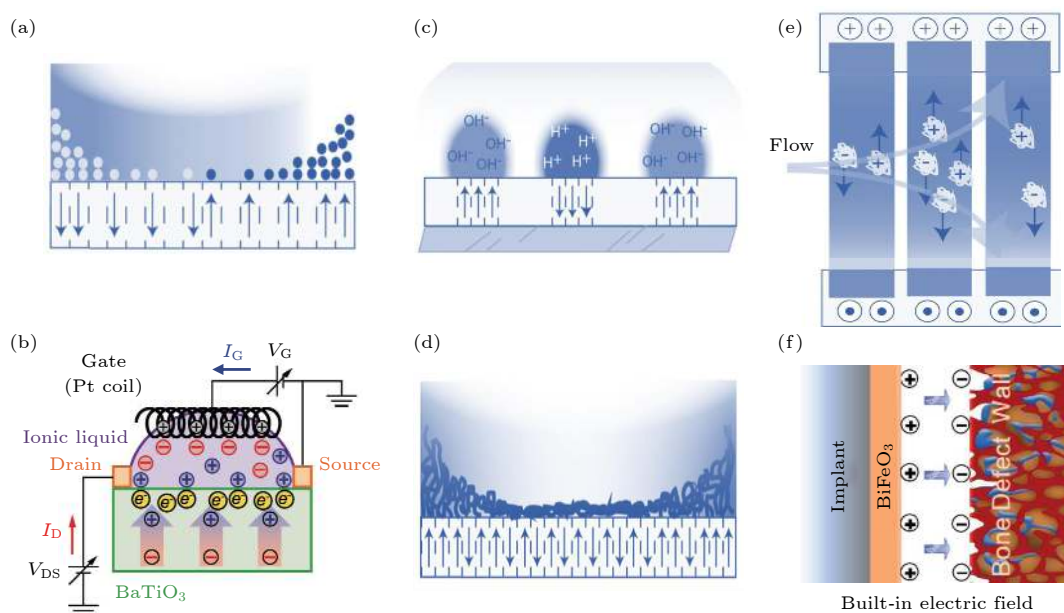


图 4 (a) 钙钛矿型铁电氧化物与液体界面形成离子梯度<sup>[35]</sup>; (b) 双电层晶体管示意图<sup>[46]</sup>; 示意图展示了钙钛矿型铁电氧化物表面电荷诱导的 pH 梯度 (c)、极性大分子的高度变化 (d), 以及利用铁电材料的表面电场控制溶液中带电粒子的流动方向 (e)<sup>[35]</sup>; (f) 带正电的纳米膜植入体表面与带负电的内源性骨缺损壁之间形成内建电场<sup>[10]</sup>

Fig. 4. (a) Ionic gradient is formed in the interface between perovskite-type ferroelectric oxides and liquid<sup>[35]</sup>; (b) a schematic of the electric double-layer transistor<sup>[46]</sup>; 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<sup>[35]</sup>; (f) a built-in electric field is formed between the electropositive nanofilm implant surface and electronegative endogenous bone defect wall<sup>[10]</sup>.

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<sup>[49,50]</sup>. 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<sup>[51]</sup>. 如  $\text{Ag}^+$  离子在极化向外的铁电表面被还原成  $\text{Ag}$  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  $\text{Pb}^{2+}$  离子成为  $\text{Pb}^{4+}$  离子, 如图 5(a) 和图 5(b)<sup>[52,53]</sup>. 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<sup>[54]</sup>. 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<sup>[55,56]</sup>.

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<sup>[57,58]</sup>. 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<sup>[59]</sup>. 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<sup>[11]</sup> 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

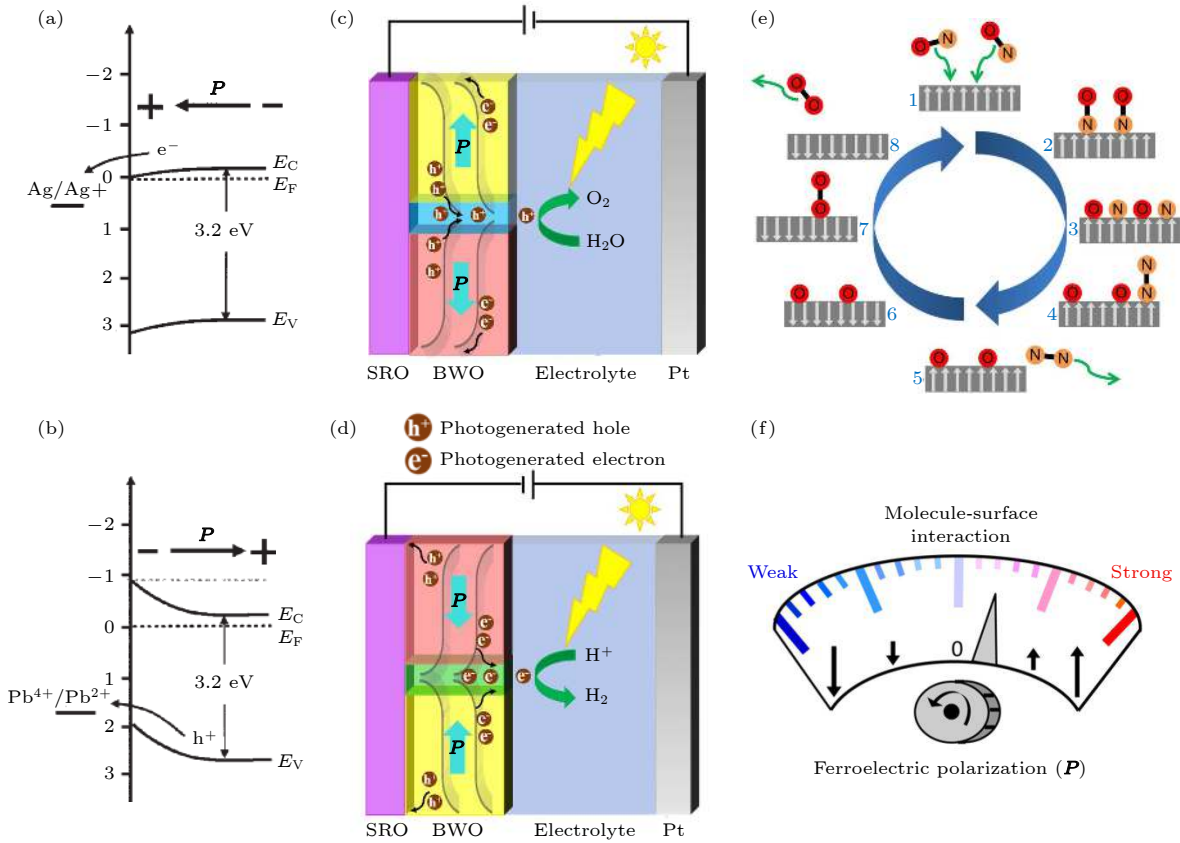


图5 极化向外 (a) 或极化向内 (b) 的 BTO 与  $\text{Ag}^+$  还原电位、 $\text{Pb}^{2+}$  氧化电位的能带结构图,  $E_V$  代表价带顶的能量,  $E_C$  代表导电底的能量,  $E_F$  代表费米能,  $P$  代表极化<sup>[53]</sup>; (c) 和 (d) 分别展示了 BWO(001) 中带不同电荷畴壁的水分解示意图<sup>[57]</sup>; (e) 计算模拟通过动态翻转 PTO 的铁电极化可以实现将一氧化氮合成为氮气和氧气的过程示意图; (f) 铁电极化调控分子与表面相互作用的示意图<sup>[11]</sup>

Fig. 5. Energy band structure of BTO with outward (a) or inward (b) polarization and  $\text{Ag}^+$  reduction potential,  $\text{Pb}^{2+}$  oxidation potential, respectively,  $E_V$  is the valence band edge,  $E_C$  the conduction band edge,  $E_F$  the Fermi level,  $P$  polarization<sup>[53]</sup>; (c) and (d) show the schematics of water splitting mechanism of different charged domain walls in BWO (001), respectively<sup>[57]</sup>; (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<sup>[11]</sup>.

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<sup>[12,60]</sup>. Guo 等<sup>[12]</sup> 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  $\mu\text{m}$  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<sup>[61]</sup> 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<sup>[62]</sup> 也在周期性微纳尺寸的铁电畴结构的  $\text{LiTaO}_3$  (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<sup>[63–65]</sup>, 最近发现利用

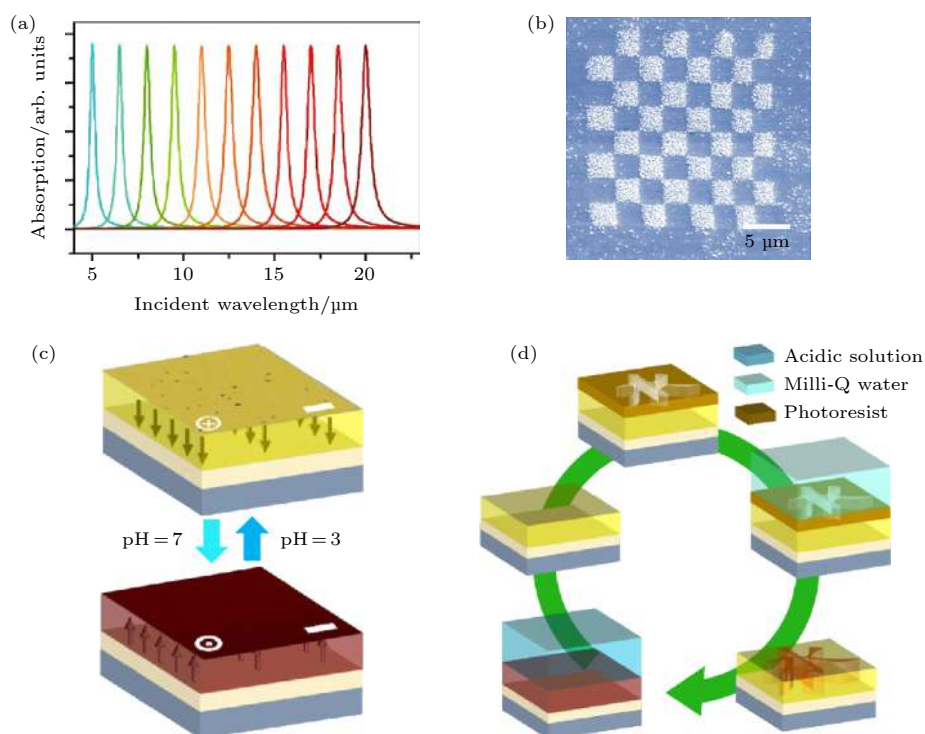


图 6 (a) 基于铁电畴调谐的石墨烯等离子体光电探测器的自驱动微型光谱仪的吸收特性, 目标光谱范围从 5—20  $\mu\text{m}$ <sup>[12]</sup>; (b) 扫描探针显微镜观察到的具有周期性畴结构的 PZT 薄膜上的 Ag 光沉积<sup>[61]</sup>; (c) BFO 薄膜暴露在酸性溶液 (pH = 3) 后的铁电极化翻转为向内, 暴露在纯水溶液后极化翻转为向外; (d) 将 BFO 暴露在不同 pH 值的水溶液中, 印刷和消除铁电极化的原理图<sup>[26]</sup>

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  $\mu\text{m}$ <sup>[12]</sup>; (b) Ag photodeposition on the PZT thin film with periodic domain structure observed by scanning probe microscopy<sup>[61]</sup>; (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<sup>[26]</sup>.

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<sup>[26]</sup>. 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<sup>[26]</sup>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 Murthy 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-Hui<sup>1)</sup> Tian Yu<sup>2)†</sup> Zhang Jin-Xing<sup>1)‡</sup>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](mailto:yutian@mail.bnu.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [jxzhang@bnu.edu.cn](mailto:jxzhang@bnu.edu.cn)