

---

# 晶体中的滑移铁电：众里寻他千

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/19473.html>

*本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！*

晶体中的滑移铁电：众里寻他千。近日，张毅教授团队与董帅教授团队等合作，在一种大带隙、材料稳定的有机-无机杂化体系（15-冠醚-5-三-(氯化镉)）中发现了滑移铁电性，获得了其电滞回线等确定性证据。

2022年8月4日，相关工作以Direct observation of geometric and sliding ferroelectricity in an amphidynamic crystal为题，发表在Nature Materials期刊。张毅教授、董帅教授为共同通讯作者；缪乐平博士、丁宁、王娜博士为共同第一作者。史超副教授、叶恒云教授、李玲龙副研究员、姚叶锋教授参与了本工作。

随着微纳电子技术的飞速发展，对铁电材料的要求也越来越苛刻，更低功耗、更高集成度、更高速、更耐疲劳成了标配，最好还要兼具柔韧性、环保、与半导体工艺兼容等等，这激起了铁电人继续探索。尤其是对于钙钛矿铁电氧化物而言，当薄膜厚度降低到几个原子尺寸时，材料的铁电极化通常会大大削弱甚至消失，又称为死层。这主要是由于表面破坏了钙钛矿的晶体结构，因此难以避免。

故而研究者开始将目光转向范德华层状材料，因为范德华层状材料天然具有钝化的表面，即使撕成单层，也能最大程度保留块材的性质。但目前绝大多数二维铁电材料，从物理机制上似乎并没有超越铁电物理原有的知识体系。

那有没有二维铁电起源是完全不同于传统铁电机制的？还真有！2017年华南科技大学吴梦昊教授提出了滑移铁电的概念【ACS Nano 11, 6382 (2017)】，这是一个崭新的铁电机制。他指出二维材料，比如六方氮化硼、二硫化钼等，虽然其单层均为中心对称结构，和铁电性毫不沾边，但在其双层或者多层中，某些堆叠方式可破坏空间反演对称性，产生面外铁电极化。更重要的是，该面外极化可以通过层间水平滑移所翻转，因此被命名为滑移铁电（sliding ferroelectricity），如图1所示。进一步，除了层间水平滑移，层间转角也能起到类似效果，即莫尔铁电（Moire ferroelectricity）。

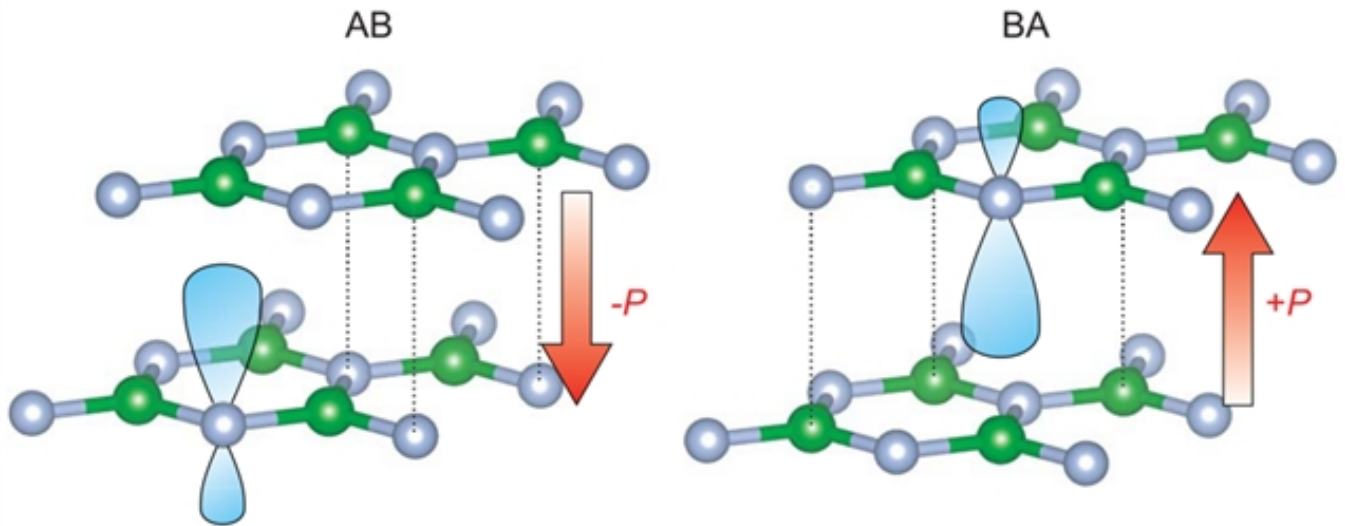


图1：滑移铁电示意图。双层BN的AB和BA堆叠结构及铁电极化示意图，垂直方向上氮原子和硼原子使得氮原子的2pz轨道发生畸变，产生面外的铁电极化。来源：Science 372, 1458 (2021)。

从铁电1.0时代开始，表征铁电性最标准（传统+直接+决定性）的实验证据就是电滞回线，其表征了铁电性的核心要素：可翻转的自发极化。但从铁电3.0时代开始，这个标准似乎变得越来越难以满足。已有的表征铁电的方式，无论是电输运、还是二次谐波、抑或原子力显微镜，都只能给出铁电性的间接证据，严格说来都是铁电性的必要非充分证据。最核心的铁电证据，即标准的电滞回线，尚不可得。实际上，除了P. Jarillo-Herrero教授曾给出了BN双层的一个极化估值【Science 372, 1458 (2021)】，其它实验工作都没有给出他们的滑移铁电极化到底有多大。这些双层或者少层材料如此之薄，普遍带隙很小甚至压根就是金属，漏电流必然很大，周围衬底的影响也难以避免，而滑移铁电本身的极化又是出奇的小（理论值大约 $0.1-1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 量级），因此想得到其铁电回线确非易事。这对于滑移铁电这样的新生概念的实验确认，似乎万事俱备，只欠东风。

那换一种思路，是否可以在晶体中证实滑移铁电呢？如果可以，那传统铁电实验室又可以在这个新兴方向一展身手，不用再临渊慕鱼了。实际上，在吴梦昊教授最初的预言中，滑移铁电性是可以存在于范德华块材这样的准二维体系中。

沿着这条路线，张毅教授团队与董帅教授团队等合作，在一种大带隙、材料稳定的有机-无机杂化体系【15-冠醚-5-三-(氯化镉)】中发现了滑移铁电性，获得了其电滞回线等确定性证据。如图2所示，该范德华晶体无色透明（高度绝缘）。其单层由CdCl<sub>2</sub>无机链串起有机冠醚环组成，沿着晶体的b方向AB堆叠。

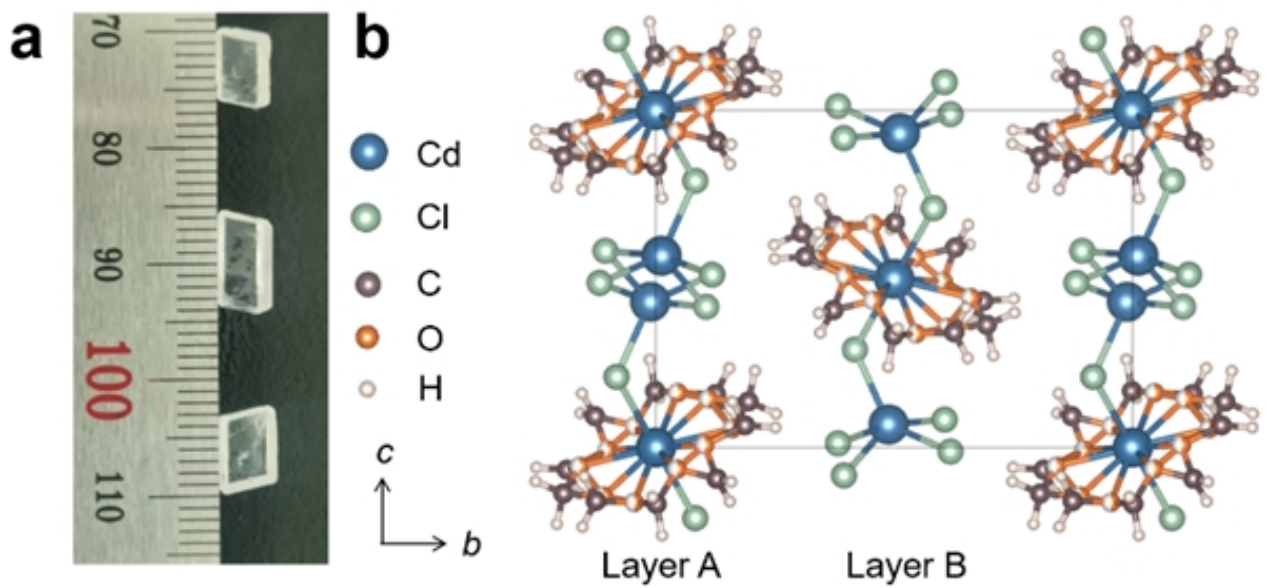


图2：15-冠醚-5-三-(氯化镉) 晶体结构示意图。a, 单晶照片。b, 结构示意图。来源：Nat. Mater. (2022)。

如图3所示，通过测量二次谐波、介电函数等可证明体系在室温以上发生了极性相变。热释电测量、电滞回线、铁电畴表征则进一步证明了其铁电性。实验证实其极化正是沿着晶体b方向，即范德华面外方向。

---

图3：铁电性表征。a, SHG信号。b, 介电常数实部。c, 热释电电流(亮线)和铁电极化(暗线)。d, 电流-电场回线和极化-电场回线。e, PFM表征和铁电畴壁。来源：Nat. Mater. (2022)。

上述实验证据给出了该晶体铁电性强有力的证据，但问题是，这个铁电性是滑移铁电吗？毕竟有机-无机杂化铁电材料可不少，比如第一个铁电材料罗息盐就是。而它们的铁电起源大部分相当传统。

让我们来厘清其铁电起源机制。首先，高温顺电状态时，单个冠醚环中的五个氧离子在十个可能的位置为无序状态（50%占据），且中心反演对称，而低温铁电相中单个冠醚环中氧离子转动被冻结，有序占据五个位置。因为氧离子数目为奇数，这样的冻结导致了空间反演对称破缺，导致了单层的铁电性，又称为几何铁电（如图4a）。

计算单层的极化，发现在晶体a和c方向上，A层和B层的极化正好抵消，两层的极化矢量合成的净极化沿着晶体b方向，与实验吻合。但其合成的极化值明显小于总的铁电极化，这意味着除了几何铁电之外，还另有其它铁电起源的贡献。

结合单晶实验结构和第一性原理计算，作者发现其A、B层间在铁电转变前后有明显的ac面内滑移，并且该滑移导致了晶体b方向的极化，与几何铁电极化正向叠加，两者对总极化贡献比分别为57%（滑移）和43%（几何）。计算得到的总极化值和铁电回线获得的极化值高度一致，大约为 $0.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。

---

图4：几何与滑移铁电示意图。a, 冠醚环离子排列的顺电相和铁电相对比。b, CdCl<sub>2</sub>骨架的滑移。实线部分为顺电相，虚线部分为铁电相 ( $\pm P$ )。所有位移都是相对于Cd<sup>1</sup>离子。图中绿色和红色箭头表示滑移方向（不是极化方向）。来源：Nat. Mater. (2022)。

至此，15-冠醚-5-三-(氯化镉)的铁电起源真相大白，这给滑移铁电性这一铁电新分支提供了强有力的支撑。本工作找到了一种刻画和利用滑移铁电性的简便且可靠途径，也将几何铁电性和滑移铁电性扩展到分子铁电这一领域，深化了对分子铁电的科学认识。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41563-022-01322-1>

作者：董帅等 来源：《自然-材料》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发