

分子基铁电体研究进展

张 闻*

(东南大学化学化工学院, 有序物质科学研究中心, 南京 211189)

摘要: 作为铁磁性材料的电等价物, 铁电体具有宏观自发电极化, 表现出电滞回线等特性, 在存储、能量转换、开关、传感等方面得到广泛应用。由于分子材料的特性, 分子基铁电体可望作为无机陶瓷铁电体的有益补充和替代。本文围绕铁电的基本概念、原理和特征, 针对分子基铁电体的基础研究进展, 进行简要综述。

关键词: 铁电; 极化; 相变

中图分类号: G64; O6

Research Progress on Molecule-Based Ferroelectric Crystals

ZHANG Wen*

(Ordered Matter Science Research Center, College of Chemistry and Chemical Engineering,
Southeast University, Nanjing 211189, P. R. China)

Abstract: As an electrical counterpart to ferromagnets, ferroelectrics are featured by macroscopic spontaneous polarizations which are evidenced by electrical hysteresis loops. Ferroelectrics have been widely used in many fields such as information storage, energy transformation, switching and sensing. Molecule-based ferroelectrics have their advantages over conventional inorganic ferroelectric ceramics and could be used as a complement or an alternative to inorganic ones in many situations. In this paper, we briefly introduced the concept, principle and characteristics of ferroelectrics and summarized the development of molecule-based ferroelectrics.

Key Words: Ferroelectricity; Polarization; Phase transition

1 引言

铁电体(ferroelectrics)是一类特殊的电介质, 传统上属于凝聚态物理的一个重要研究内容^[1-3]。它的基本特征是能够产生可随外电场转向的宏观自发极化 P_s (spontaneous polarization), 由此产生丰富的电、光、力、热、声等性质, 如铁电性、热释电性、压电性、二阶非线性、高介电常数等, 作为一大类先进功能材料, 得到广泛的应用^[4]。

微观上, 铁电性起源于相邻电偶极的协同作用, 导致取向一致, 产生宏观自发极化。因此, 铁电体通常表现出电滞回线和铁电相变等特征, 这与铁磁体类似(图1)。历史上, “铁电”一词即是参照“铁磁(ferromagnetism)”而来。电滞回线表现为电场下极化的双稳态行为, 是铁电体的根本特征, 是其作为信息存储材料的基础。电滞回线反映的是铁电体畴结构的运动变化, 即自发极化(P)取向一致的区域演化。其特征通常用剩余极化 P_r (OA)和矫顽场 E_c (OB)来描述。

*通讯作者, Email: zhangwen@seu.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金(21225102)

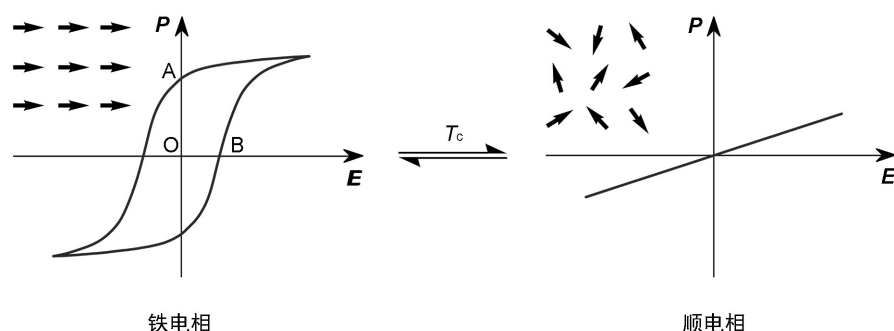


图1 铁电相变中电偶极排布和电极化响应曲线示意图

铁电相变属于一种特殊的结构相变，对应于铁电相与顺电相之间的转变，转变温度称为居里温度(T_c)。通常铁电相伴随着对称性破缺，即顺电相具有高对称性，而铁电相具有低对称性。根据对称性要求，铁电相属于10个极性点群^[5]。在铁电相变点附近，介电常数表现出反常，可用Curie-Weiss公式描述： $\epsilon_r = C/(T - T_0)$ 。其中， ϵ_r 是相对介电常数实部， C 是居里常数， T 是温度， T_0 是Curie-Weiss温度。铁电相变的微观起源可以简单归结为电子、离子、分子等的特定局域运动，由此可大概分为位移型和有序-无序型(图2)。无机氧化物铁电体多属于前者，而分子基铁电体多属于后者。

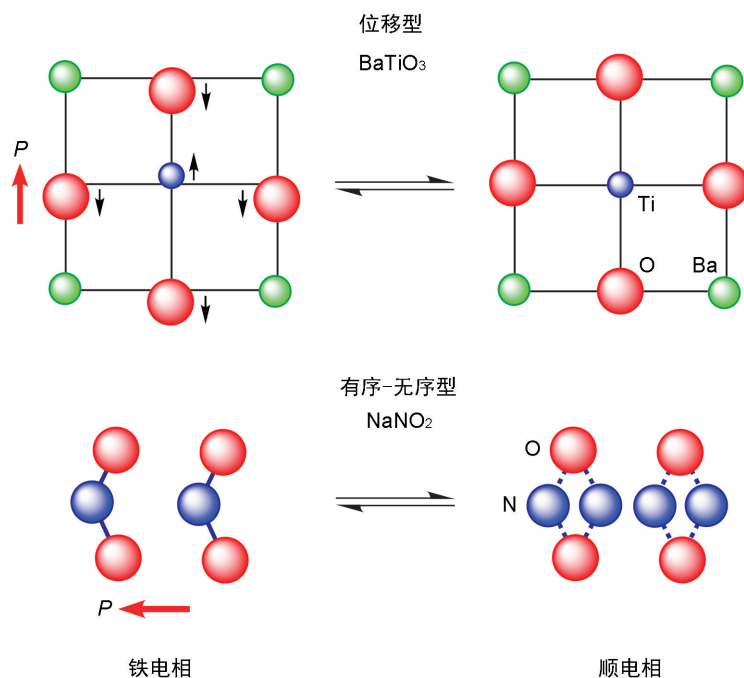


图2 两种铁电相变机制：位移型；有序-无序型

摘自文献[11]，ACS授权许可

铁电性的发现起始于1920年。第一个铁电化合物是罗息盐(Rochelle salt)，即四水合酒石酸钾钠，它含有手性酒石酸阴离子，因此是一个分子基铁电化合物^[6]。它的铁电相变非常独特，具有两个相变温度(255 K和297 K)。铁电来源被认为与羟基的H原子和Na离子附近的O原子的运动有关。1935年，第二个铁电化合物磷酸二氢钾(KH_2PO_4)被发现^[7]。它的铁电相变与氢键质子的有序-无序运动有关，因此属

于氢键型铁电体。 KH_2PO_4 晶体由于具有优良的非线性光学性质,在激光领域得到应用。从20世纪40年代开始,众多的无机氧化物铁电体被陆续发现,如钛酸钡(BaTiO_3)、钛锆酸铅($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$)、铌酸锂(LiNbO_3)、铁酸铋(BiFeO_3)等,它们构成了铁电研究的主要对象,并因其优异的性能而得到广泛的应用。到目前为止,铁电体的种类已大大丰富,几乎涵盖各种类型的化合物,如无机氧化物、无机非氧化物、金属-有机杂化化合物、有机小分子、液晶、高分子等^[8]。

基于有机小分子的铁电体,主要包括有机小分子铁电体和金属-有机杂化铁电体两大类^[9-11]。分子基铁电化合物具有不同于无机氧化物铁电体的特点,如合成容易、种类多、成膜简单等,近年来得到密切关注。

2 有机小分子铁电体

有机小分子铁电体按组成可大致分成两类:单组分分子体系和有机盐体系。前者有硫脲^[12,13]、克酮酸^[14]、苯并咪唑^[15]等。后者的种类相对要丰富得多,如有机胺-酸体系。

硫脲(thiourea)分子晶体的铁电性于1956年被报道^[12]。它在161 K和202 K之间发生多个相变。其中低于169 K以及介于176 K和180 K之间表现为铁电相。90 K时的饱和极化值为 $3.0 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。硫脲本身是极性分子,具有固有偶极 p ,但晶体的铁电性却来源于分子在晶格中的相对倾斜变化所诱导出的极性,容易在外电场作用下转向(图3)。

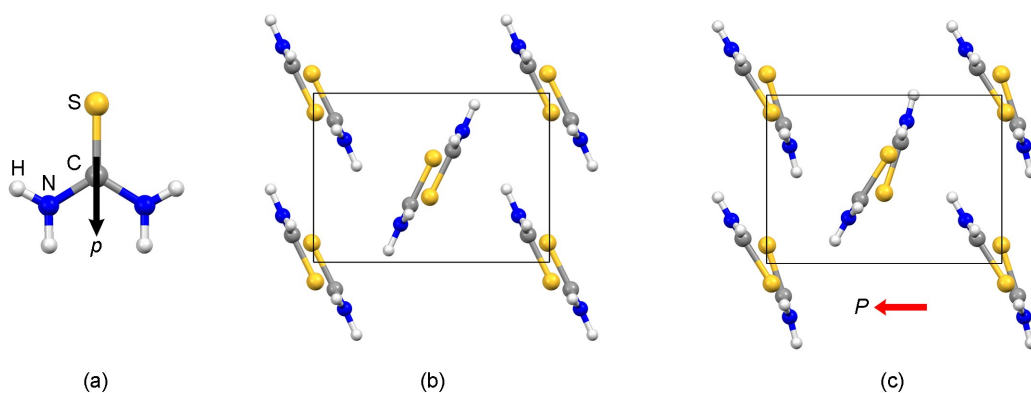


图3 (a) 硫脲分子偶极矩; (b) 顺电相; (c) 铁电相

克酮酸(croconic acid)分子是一种环状含氧碳化物,呈强酸性(图4)。在晶体中,分子通过氢键彼此连接,极性来源于氢键链中质子的定向迁移,因此,它属于氢键型有机铁电体^[9]。在1 Hz时,沿 c 轴的室温饱和极化值为 $21 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$,该值与无机铁电陶瓷相当(如:钛酸钡的室温饱和极化值为 $25 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$)^[8],矫顽场为14 kV。克酮酸铁电体表现出高的 T_c ($>450 \text{ K}$)、大的 P_r 和小的 E_c 。该铁电体无铁电相变,推测其若存在,也将远高于400 K,而其分解温度约起始于450 K。

有机盐体系主要包括二元组分,即有机胺阳离子和抗衡阴离子。其铁电性来源比较复杂,常见的是阳、阴离子以及基团的有序-无序转变。

有机盐体系的一个早期代表是硫酸三甘氨酸(triglycine sulfate, TGS),其铁电性于1956年被报道^[16]。TGS的铁电相变温度为322 K,极化方向沿着 b 轴,室温时的饱和极化值为 $3.5 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。顺电相空间群为 $P2_1/m$,而铁电相空间群为 $P2_1$ 。TGS单晶由于具有良好的热释电性质,被用于室温红外探测和成像系统^[1]。在晶体中,存在三种形式的甘氨酸: $\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COOH}$ (I和II)和 $\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COO}^-$ (III)。甘氨酸I比较特殊,铁电相时,其N原子偏离OCO平面一侧约0.027 nm (沿 b 轴方向),而顺电相时,N原子在OCO平面两侧无序化,由此导致铁电相变(图5)。

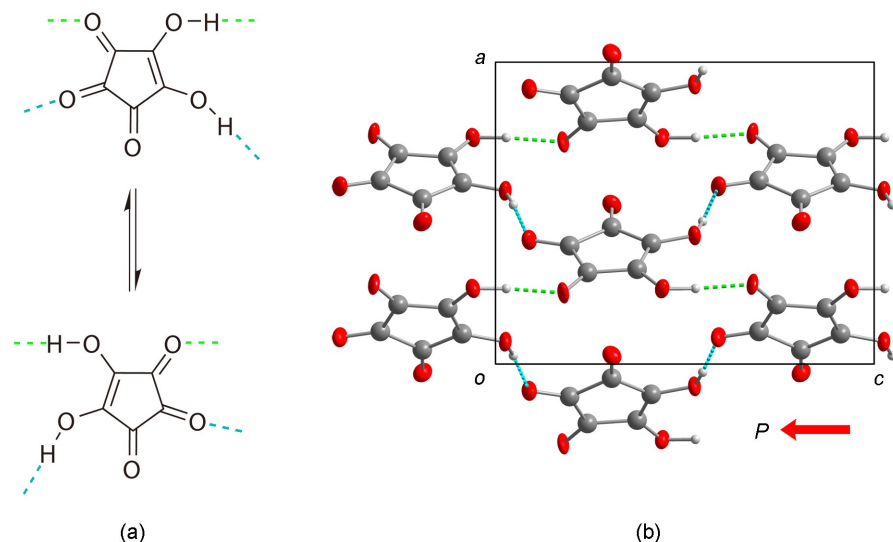


图4 (a) 克酮酸分子中 π 键转换导致极性变化和分子间质子迁移过程; (b) 铁电体结构

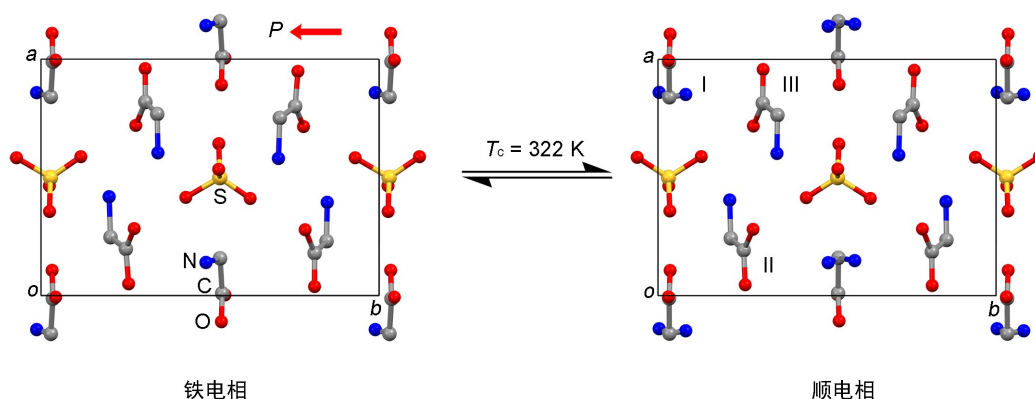


图5 硫酸三甘氨酸铁电体的铁电相变
为清晰起见, 氢原子被忽略

最近报道的一个铁电性能突出的例子是由二异丙胺与无机酸HCl或HBr构成的有机盐体系^[17,18], 阳离子通过氢键与卤素离子相连, 形成氢键网络。对于盐酸盐晶体, T_c 为440 K, P_s 在418 K时约为 $8.9 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, E_c 约为 $9 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。对于氢溴酸盐晶体, T_c 为426 K, P_s 可达 $23 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, 与 BaTiO_3 相当。铁电相变来源于二异丙胺阳离子的有序-无序转变: 顺电相时, 氮原子在两个位置无序; 铁电相时, 氮原子有序(图6)。该机制与TGS非常相似。该系列化合物表现出大的饱和极化值, 且原料易得、制备简单, 具有潜在的应用可能。

3 金属-有机杂化铁电体

有机分子的种类不可尽数, 而通过引入金属离子, 可以进一步扩展分子基铁电的范围, 同时引入各种物理、化学性质。金属-有机杂化铁电体可以看作有机盐铁电体的拓展, 即阴、阳离子用含金属的零维到三维结构替换。以有机或无机酸根来分类, 包括酒石酸盐(如罗息盐)、甲酸盐、氨基酸盐、丙氨酸盐、硫酸盐、金属卤盐等^[11]。

零维体系的一个体系是单核金属卤盐 $[\text{Cu}(\text{Hdabco})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$ (dabco = 1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛

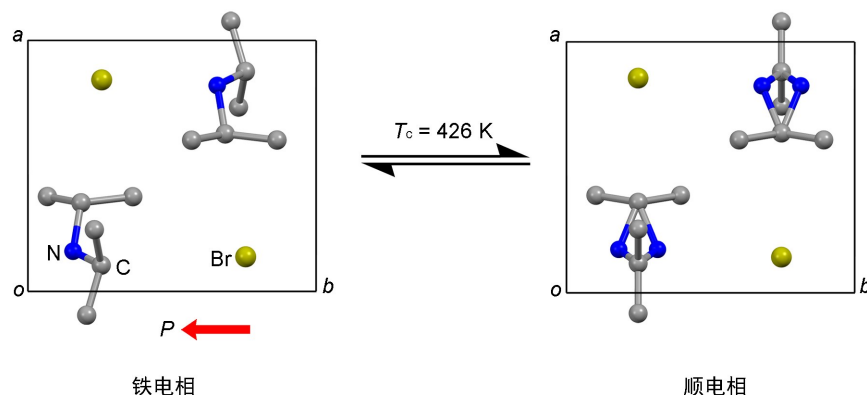


图6 二异丙胺氢溴酸盐铁电体的铁电相变
为清晰起见，氢原子被忽略

烷)^[19]。它是一个单核Cu配合物，在235 K发生铁电相变，属于有序-无序类型。固体核磁研究表明它是一类分子转子型铁电化合物^[20,21]，即晶体当中作为转子的dabco阳离子发生了不同运动方式(旋转-冻结)的转变，从而诱导产生沿 c 轴的宏观极化(图7)。分子化合物的动态行为对应于分子转子，而后者是分子机器的一个重要研究内容。这方面的深入研究提示我们，分子马达与分子基铁电和介电开关化合物等有着密切的联系。

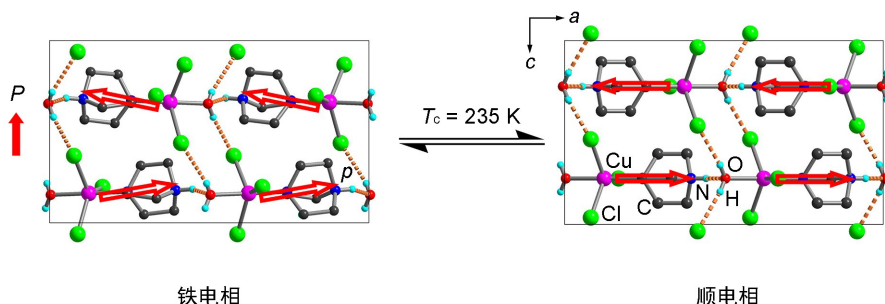


图7 $[\text{Cu}(\text{Hdabco})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ 铁电体的铁电相变
为清晰起见，亚甲基氢原子被忽略；摘自文献[19]，ACS授权许可

三维结构的一个典型体系是金属-甲酸框架化合物^[22,23]。其结构特点在于：抗衡离子或溶剂分子作为客体，填充于由金属离子-甲酸根形成的框架结构之中。化合物 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$ 最早于2004年报道^[24]，而铁电性于2008年被发现^[25]。其结构属于典型的钙钛矿结构，二甲胺阳离子作为客体处于框架结构形成的笼中(图8)。铁电相变发生于156 K，属于有序-无序类型。铁电性被认为与二甲胺阳离子的有序-无序转变相关。

4 多功能铁电体

由于分子基铁电体中的分子和金属离子具有结构和性质的多样性，因此易于在铁电性的基础上引入其他性质和功能，从而产生多功能铁电体。一类重要的多功能铁电体是多铁体，即至少存在两种铁性的材料。铁性(ferroicity)是指铁电、铁磁、铁弹性等性质，它们均表现出特征的场滞回线^[26]。在多铁(主要是磁和电)材料当中，如果铁性之间存在耦合，就可能实现不同铁性之间的相互调控，如电场调控磁化、磁场调控极化等，在多态信息存储、自旋电子学、能量转换等领域有着潜在的应用价值。

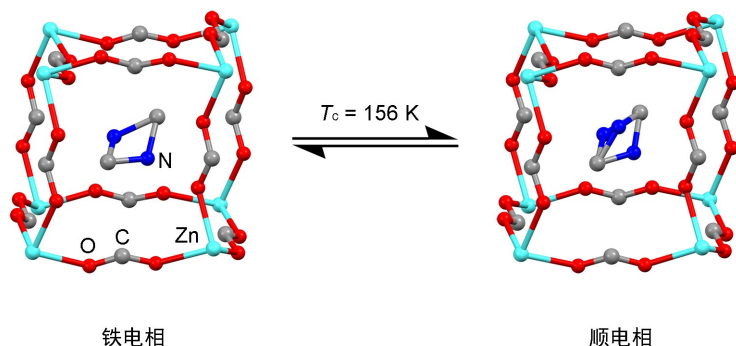


图8 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$ 铁电体的铁电相变
为清晰起见, 氢原子被忽略

已报道的多铁体以无机物含氧化合物最为重要, 如 BiFeO_3 是一个在室温表现磁电效应的多铁体^[27]。

基于分子的多铁体的研究刚刚起步, 报道的化合物不多。研究上的主要挑战包括铁电序与自旋序难于产生耦合、相变温度低等。金属-甲酸框架化合物体系构成广义的多铁体, 其中共存的磁有序和电有序分别来源于过渡金属离子和客体分子或离子^[28,29]。在 $(\text{NH}_4)[\text{M}(\text{HCOO})_3]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) 系列化合物中, 金属离子-甲酸根框架形成孔道, NH_4^+ 离子居于其中。铁电相变发生于 191–254 K 之间, 空间群从顺电相的 $P6_322$ 变为铁电相的 $P6_3$ 。铁电性与 NH_4^+ 离子的有序-无序转变和在孔道中的沿 c 轴相对位移密切相关(图9)^[30]。该系列化合物在 30 K 以下温区出现磁有序^[29,31], 如锰盐表现自旋倾斜的反铁磁性(长程有序温度为 8.0 K), 而铁盐是一个弱铁磁体($T_c = 9.4 \text{ K}$)。

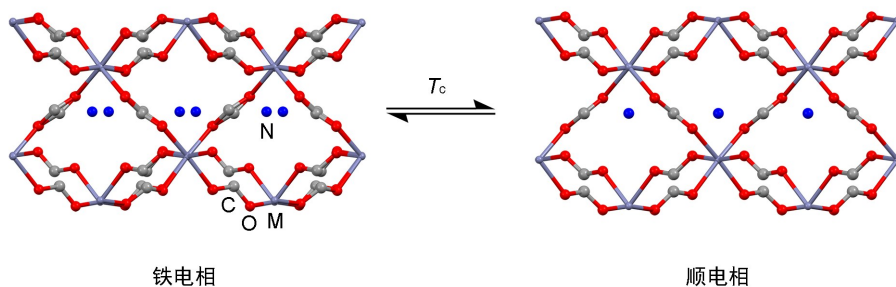


图9 $(\text{NH}_4)[\text{M}(\text{HCOO})_3]$ 铁电体的铁电相变
为清晰起见, 氢原子被忽略

其他类型的多功能铁电体正成为目前的一个研究热点, 如荧光铁电体等^[32], 可以预期有丰富的结构和性质有待发现^[33]。

5 展 望

分子基铁电体研究具有多学科交叉的特点, 涉及到物理、化学、晶体学、材料等。从化学的角度研究分子基铁电体, 立足点在于发现新的体系。目前面临的一大挑战在于铁电相变难于预测和设计, 这里涉及到对固体结构相变和分子间相互作用的深入了解, 有待于相关研究领域的进一步发展。目前构筑分子基铁电体还主要依赖于经验积累和试错方法。其中, 根据铁电相变过程中对称性变化和铁电相对称性要求(居里原理、诺埃曼原理), 利用晶体数据库, 寻找潜藏的分子基铁电体, 不失为一个较有效的方法^[34]。从应用的角度看, 分子基铁电体薄膜研究非常重要, 近期取得了突破性的成果^[35–37]。总而言之, 作为一类先进多功能材料, 铁电材料以其丰富的物理、化学性质和广泛的用途, 得到深入

而持续的研究。而基于有机小分子的铁电体的研究, 为相关领域的发展注入了新的活力, 有望大大拓展铁电材料的范围和内容, 进而发现新的材料和应用。

参 考 文 献

- [1] Lines, M. E.; Glass, A. M. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*; Clarendon Press: Oxford, 1977.
- [2] 钟维烈. 铁电体物理学. 北京: 科学出版社, 1996.
- [3] Fröhlich, H. *Theory of Dielectrics*; Oxford University Press: Oxford, UK, 1987.
- [4] Scott, J. F. *Ferroelectric Memories*; Springer: Berlin, 2000.
- [5] Jona, F.; Shirane, G. *Ferroelectric Crystals*; Pergamon Press: New York, 1962.
- [6] Valasek, J. *Phys. Rev.* **1920**, *15*, 573.
- [7] Busch, G.; Scherrer, P. *Naturwissenschaften* **1935**, *23*, 737.
- [8] Shiozaki, Y.; Nakamura, E.; Mitsui, T. Eds.; *Ferroelectrics and Related Substances*, Landolt-Börnstein New Series, Vol. III/36; Springer-Verlag: Berlin, 2006.
- [9] Horiuchi, S.; Tokura, Y. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 357.
- [10] Tayi, A. S.; Kaeser, A.; Matsumoto, M.; Aida, T.; Stupp, S. I. *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 281.
- [11] Zhang, W.; Xiong, R. G. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1163.
- [12] Solomon, A. L. *Phys. Rev.* **1956**, *104*, 1191.
- [13] Goldsmith, G. J.; White, J. G. *J. Chem. Phys.* **1959**, *31*, 1175.
- [14] Horiuchi, S.; Tokunaga, Y.; Giovannetti, G.; Picozzi, S.; Itoh, H.; Shimano, R.; Kumai, R.; Tokura, Y. *Nature* **2010**, *463*, 789.
- [15] Horiuchi, S.; Kagawa, F.; Hatahara, K.; Kobayashi, K.; Kumai, R.; Murakami, Y.; Tokura, Y. *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1308.
- [16] Matthias, B. T.; Millar, C. E.; Remeika, J. P. *Phys. Rev.* **1956**, *104*, 849.
- [17] Fu, D. W.; Zhang, W.; Cai, H. L.; Ge, J. Z.; Zhang, Y.; Xiong, R. G. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5658.
- [18] Fu, D. W.; Cai, H. L.; Liu, Y.; Ye, Q.; Zhang, W.; Zhang, Y.; Chen, X. Y.; Giovannetti, G.; Capone, M.; Li, J. Y.; Xiong, R. G. *Science* **2013**, *339*, 425.
- [19] Zhang, Y.; Zhang, W.; Li, S. H.; Ye, Q.; Cai, H. L.; Deng, F.; Xiong, R. G.; Huang, S. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11044.
- [20] Akutagawa, T.; Koshinaka, H.; Sato, D.; Takeda, S.; Noro, S.; Takahashi, H.; Kumai, R.; Tokura, Y.; Nakamura, T. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 342.
- [21] Fu, D. W.; Zhang, W.; Cai, H. L.; Zhang, Y.; Ge, J. Z.; Xiong, R. G.; Huang, S. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12780.
- [22] Wang, X. Y.; Wang, Z. M.; Gao, S. *Chem. Commun.* **2008**, 281.
- [23] Wang, Z. M.; Zhang, Y. J.; Liu, T.; Kurmoo, M.; Gao, S. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1523.
- [24] Wang, X. Y.; Gan, L.; Zhang, S. W.; Gao, S. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4615.
- [25] Jain, P.; Dalal, N. S.; Toby, B. H.; Kroto, H. W.; Cheetham, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10450.
- [26] Spaldin, N. A.; Fiebig, M. *Science* **2005**, *309*, 391.
- [27] Spaldin, N. A.; Cheong, S. W.; Ramesh, R. *Phys. Today* **2010**, *63*, 38.
- [28] Jain, P.; Ramachandran, V.; Clark, R. J.; Zhou, H. D.; Toby, B. H.; Dalal, N. S.; Kroto, H. W.; Cheetham, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13625.
- [29] Xu, G. C.; Zhang, W.; Ma, X. M.; Chen, Y. H.; Zhang, L.; Cai, H. L.; Wang, Z. M.; Xiong, R. G.; Gao, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14948.
- [30] Xu, G. C.; Ma, X. M.; Zhang, L.; Wang, Z. M.; Gao, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9588.
- [31] Wang, Z. M.; Zhang, B.; Inoue, K.; Fujiwara, H.; Otsuka, T.; Kobayashi, H.; Kurmoo, M. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 437.
- [32] Ye, H. Y.; Zhou, Q. H.; Niu, X. H.; Liao, W. Q.; Fu, D. W.; Zhang, Y.; You, Y. M.; Wang, J. L.; Chen, Z. N.; Xiong, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13148.
- [33] Cheetham, A. K.; Rao, C. N. R. *Science* **2007**, *318*, 58.
- [34] Shi, P. P.; Tang, Y. Y.; Li, P. F.; Liao, W. Q.; Wang, Z. X.; Ye, Q.; Xiong, R. G. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 3811.
- [35] Zhang, Y.; Liu, Y. M.; Ye, H. Y.; Fu, D. W.; Gao, W. X.; Ma, H.; Liu, Z. G.; Liu, Y. Y.; Zhang, W.; Li, J. Y.; Yuan, G. L.; Xiong, R. G. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2014**, *53*, 5064.
- [36] Harada, J.; Shimojo, T.; Oyamaguchi, H.; Hasegawa, H.; Takahashi, Y.; Satomi, K.; Suzuki, Y.; Kawamata, J.; Inabe, T. *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 946.
- [37] Ye, H. Y.; Ge, J. Z.; Tang, Y. Y.; Li, P. F.; Zhang, Y.; You, Y. M.; Xiong, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13175.