

· 成果简介 ·

# 分子基铁电晶体的前沿交叉研究

付大伟\* 张毅 熊仁根

(东南大学有序物质科学研究中心, 南京 211189)

[关键词] 分子基铁电; 相变, 多稳态; 介电; 非线性

DOI:10.16262/j.cnki.1000-8217.2015.04.013

铁电材料是现代信息存储、微电子、遥感、激光等关乎国民经济及国防的一类不可或缺的智能型重要材料, 并且由于其特殊的偶极排列结构和集光、电、磁、热、力等于一体的特性使其具有任何材料都不可替代的特殊应用前景。分子基铁电晶体属于铁电化合物的一支, 兼具无机和有机铁电体的特点。虽然以  $\text{BaTiO}_3$  (BTO) 为代表的钙钛矿结构 ( $\text{ABO}_3$ ) 的陶瓷铁电材料的发现揭开了铁电历史上里程碑式的时期<sup>[1,2]</sup>, 但是最早发现的铁电体罗息盐、KDP 和后来研究比较多的 TGS (三甘氨酸硫酸盐) 其实都属于分子基铁电体。含铅铁电陶瓷是目前研究最多、性能好、使用最广泛的铁电材料, 比如  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  (PZT)。PZT 的优良铁电性使之取代  $\text{BaTiO}_3$  成为应用最广的铁电功能材料, 但是 PZT 的烧结温度达  $600\text{--}900^\circ\text{C}$ , 制备过程中有剧毒物  $\text{PbO}$  挥发, 废弃物回收难, 给人类赖以生存的自然环境造成不可恢复的危害。其潜在替代品钽酸铋 ( $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_{2+x}\text{Ta}_2\text{O}_9$ ) (SBT) 等最大的优点是没有疲劳退化的问题, 且不含铅; 可它的缺点是工艺温度更高、制备能耗高、剩余极化较小。因此, 关于铁电材料的选择是个非常值得探讨的迫切问题。

铁电陶瓷和分子基铁电体虽说均属于铁电体物理学研究范畴, 可其微观结构和极化机制是不同的, 尤其是近期发展起来的构筑模式较为复杂的分子基铁电体体系<sup>[3-10]</sup>。一方面, 分子基铁电体是由不同的有机和无机构筑块通过超分子堆积的相互作用构筑而成的, 具有较高的结构调控性<sup>[4-12]</sup>。另一方面, 铁电体物理学本身就是与结构和结晶学密切相关的学科<sup>[13-22]</sup>, 而分子基铁电体的晶体结构恰好是可以单晶结构分析准确获得的, 这比铁电陶瓷的粉

末衍射分析更准确直观。引入朗道的对称性破缺理论, 并分析复杂的分子基铁电体结构的铁电—顺电相变关系, 进而总结结构变化中偶极变化与铁电性和非线性的关系, 由此即可进一步发展结构结晶学在铁电体物理学中的运用<sup>[18-24]</sup>。

我们以分子基铁电材料为研究对象, 充分利用了分子基铁电材料所具备的设计合成可控、环保、轻柔等优良特性以及无铅无重金属环保节能, 易于与有机及无机材料整合等突出优点。在研究过程中, 我们将分子铁电材料与陶瓷铁电材料进行对比, 并借鉴相关研究的新发现、相关理论与重要方法, 通过晶体工程进行结构性能调控设计, 借助化学、物理和材料学合成与性能分析手段实现对新型分子基铁电材料设计调控与制备的突破, 最终合成新型分子铁电材料。分子铁电材料属于软铁电体, 分子柔性好, 可做成可折叠的柔性存储器件, 且矫顽场比无机铁电体小得多, 这就有利于制成小型化器件, 节省能耗。这类有机-无机杂化的铁电材料从组成上讲就是无机酸或金属离子与有机基团结合的产物, 具有许多独特的优点, 比如结构可控, 兼具铁电、传导性、磁性、非线性、压电性、离子交换等许多物理化学性质<sup>[22-29]</sup>。有机分子构筑块的可剪裁性和不对称性, 确保了化合物结晶在手性特别是极性的点群中, 合成的物质具有靶向可控性<sup>[26-29]</sup>。

## 1 小分子铵盐铁电体(二异丙胺卤素盐)

小分子铵盐铁电体主要是二异丙胺卤酸盐高温铁电体的发现(以溴盐和盐酸盐为典型), 它们是性能接近或超过经典 BTO 的不含金属的高性能环保铁电材料。

收稿日期: 2015-05-05; 修回日期: 2015-06-24

\* 通信作者, Email: dawei@seu.edu.cn

二异丙胺溴盐有两个晶型共三个相( $P2_1$ ,  $P2_12_12_1$ ,  $P2_1/m$ ), 高温相均为  $P2_1/m$ <sup>[29]</sup>。变温下的倍频效应(SHG)进一步证实了空间群的准确性。铁电相到顺电相转变的居里温度高达 426K。我们在研究中通过程序控温悬挂法解决了大尺寸单晶难以制备的困难。溴盐的不同相之间存在非常有趣的转变关系。首先, 可以得到正交相, 其中正交相可以结晶出大尺寸单晶, 然后再通过热致相转变得到空间群为  $P2_1$  的单斜铁电相大单晶。经过定向切割打磨得到的沿极性面的大面积超薄单晶电极, 可用于铁电和热释电特性的观察测量与进一步研究。二异丙胺盐酸盐与溴盐类似, 居里温度高达 440K, 是目前已知居里温度最高的分子基铁电材料。

此外, 用变温 X-射线单晶衍射仪对二异丙胺系列铁电晶体相变前后的结构解析, 发现在顺电相正电荷中心沿极轴二重无序, 总的偶极为零; 并且随着外电场的反向而反向, 产生固有偶极, 表现出铁电和热释电特性。对实验所得到的大块单晶进行晶轴定向, 制备成电容, 测量其介电铁电性质。实验发现, 变温非线性与极性结构相变密切相关。通过不断改进测试技术和方法, 我们已经能够测量二异丙胺系列分子铁电材料的光电性能<sup>[20-29]</sup>。此外, 介电分析表明变温变频介电各向异性非常明显, 居里温度附近介电异常非常大。大的介电常数不仅表明其结构具有大的极性变化, 同时还可用于制作大容量电容器件。因此, 我们从分子铁电的机理出发, 设计了正负电荷中心可以沿极轴分离的二异丙胺系列化合物, 实验测得盐酸盐和溴盐的饱和极化值均达到近一个数量级的提高。高温铁电体二异丙胺溴盐具有非常高的热释电效应, 在铁电相其饱和极化值达到  $23 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 已经非常接近钛酸钡的饱和极化值  $26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 也是目前已知的热释电效应最高的分子铁电材料。

## 2 冠醚类的转子一定子型铁电体(4-甲氧基苯胺, DIPA)

分子转子一定子型铁电体实际上是一个分子马达(molecular motor), 它包括一个分子或依靠非价键作用力(如氢键等)而组装的超分子体系。当外界输入一定能量时会发生类似马达的运动, 而且这样的运动有较大的变化幅度, 能够被检测和识别。

我们在研究中设计了一类冠醚超分子体系, 其中有机胺(以 4-甲氧基苯胺为例)阳离子通过氢原子与冠醚中的氧原子形成的氢键固定, 充当分子马达

中的定子, 而转子是由苯环上的甲氧基作类似流星锤的转动或摆动。当分子处在高温相时(顺电相), 分子快速转动, 表现为各向同性。这种转动可形象地比喻为陀螺的旋转。若在陀螺的表面标注红黄蓝三种色彩, 当陀螺高速旋转时, 是无法区别其表面颜色组成的, 但当其旋转缓慢, 低到一定转速时, 颜色即可区分。这样当分子转子降到临界温度(铁电相)以下时, 转动变缓至冻结, 表现分子各向异性, 从而出现极性, 铁电性产生。

随着新型的低温分子转子一定子型冠醚铁电体应运而生, 我们在近期研究中又发现了一类新的有机胺[2,6-二异丙基胺](DIPA)作为分子转子的铁电体, 它与冠醚及高氯酸盐一同构筑了可产生有序-无序低温铁电的主-客体型包合物。从结构上看两种冠醚类的转子一定子型铁电体很相似。DSC、 $C_p$ 、介电分析和 P-E 电滞回线测量结果表明, 在居里温度  $T_c$  时发生的中心对称-非中心对称转变是一种顺电-铁电相变。变温下的倍频效应(SHG)及 X 射线粉末衍射分析进一步证实了空间群的准确性及分子体系中对称性破缺的发生。这种通过温度依赖的二阶非线性系数( $\chi^{(2)}$ )来确定顺电相的空间群, 为研究分子铁电体的对称性破缺提供了一个可靠且灵敏的手段。多数铁电体在发生结构相变时, 伴随从中心对称到非中心对称结构的转变。利用  $\chi^{(2)}$ -T 曲线, 能直观反映非中心对称结构的产生和消失, 确定结构相变的特点, 以及判断对称性破缺发生与否。我们在研究中发现, 此铁电机理的产生源于高氯酸根平衡离子的线性运动伴随 18-冠-6 和  $\text{ClO}_4^-$  离子的有序-无序相变。室温下, DIPA 阳离子的分子间镜面恰好与晶体学镜面重叠, 该包合物因 18-冠-6 分子骨架与 DIPA 阳离子中的两个异丙基之间的空间位阻作用而形成船式结构。除了排序现象, ITP(中温相)晶体结构与 RTP(室温相)晶体结构相似。而 LTP 的离子间二次轴并不像 ITP 一样与晶体学二次轴重叠, 且沿 b 轴的晶体学二次轴发生了对称性破缺。由此可见, 18-冠-6 主体分子和  $\text{ClO}_4^-$  平衡离子的有序-无序相变在此低温相变的产生中起到了举足轻重的作用。这与已知的其他主-客体型铁电材料的阳离子摆动/转动诱导相变的机制不同。从长远来看, 这为探索和设计新型分子基铁电化合物提供了一个崭新的途径。

## 3 多稳态分子铁电体(咪唑高氯酸盐、咪唑高碘酸盐)

多稳态是指材料的物理性质在一定的外界条件

下处于两种或多种稳定状态,且能在热、电、磁、光、压力等外界微扰条件下完成不同状态之间的转换。它们在分子开关、传感器材料、信息存储和记忆材料等领域有广阔的应用前景<sup>[1-3]</sup>。铁电材料是探索具有多重双稳态性质的材料的理想对象,因为其自发极化值可对外部刺激作出反应并产生丰富的宏观物理性质,如压电、热释电及倍频效应(SHG)等。吡啶及咪唑类铵盐因其独特的铁电机理而变得极为有趣,即通过在平面内重新取向及高于室温的居里温度  $T_c$  产生铁电性。

咪唑高氯酸分子铁电材料具有大的自发极化、高的相变温度和优良的压电响应特性。以咪唑高氯酸为原料生长具有大面积相同取向的薄膜。其压电响应特性可与无机铁电薄膜媲美。采用简单易行的制备方法,成功地实现了分子铁电薄膜的取向控制生长,为分子铁电薄膜材料在电声、水声和超声换能器件、以及其他传感器和驱动器件方面的应用迈进了坚实的一步,同时也为分子铁电薄膜的基础物性研究工作起到了积极的推动作用。我们的研究在探索多稳态分子铁电体的过程中发现了世界首例五重双稳态分子铁电体材料,这是不合常规的分子基铁电体,即咪唑高碘酸盐(IPI)。该小分子盐不仅具有铁电双稳态,而且随着温度变化在介电、压电、二阶非线性和电—机械耦合等物理特性方面都表现出了明显的双稳态特征。

咪唑高碘酸盐(IPI)的多稳态特性与结构相变有关。高温相(HTP)的咪唑阳离子位于反转中心,表现出极为强烈的动力学无序现象<sup>[22,23]</sup>。这种相变类型让人联想到三甘氨酸硫酸盐 TGS<sup>[22]</sup>典型的顺电—铁电相变,即空间群由  $P2_1/m$  变为  $P2_1$ 。根据居里对称原理, $P2_1$  就是  $P2_1/m$  的一个子群。倒反中心和镜面对称性的缺失原因可能是阳离子的有序—无序变化或阴离子的倾斜摆动,鉴于结构中阳离子的结构变化更为明显,推断该相变应属于有序—无序型相变。阳离子动力学状态的显著变化导致可逆相变中两个显著不同的介电态。通过对其介电常数的测量发现介电常数表现出明显的温度不相关性和频率相关性,表明发生了介电弛豫现象,这一结果与阳离子的动力学特性相一致<sup>[26]</sup>。介电响应是可逆的,且加热和冷却过程的曲线围成一个类似窗户的矩形回线,这与其他已知的双稳态材料特性相似。介电分析表明这是一个一级的不合常规的铁电—顺电相变。尽管在很多分子体系中都观察到了双稳态磁化系数,但介电常数的双稳态依然很罕

见<sup>[27-29]</sup>。压电系数对温度的相关性表明 IPI 同时在压电性质上表现出了双稳态特征,这是与压电激发态和稳定态相对应的。而且该分子体系中的电—机械耦合双稳态特征也是空前的。我们通过此次研究,成功实现了对分子铁电薄膜的取向生长调控,为分子铁电薄膜材料在分子铁电电子器件,以及其他传感器和驱动器方面的应用迈进了坚实的一步,具有重要意义。

#### 4 小结

我们这项致力于新型分子基铁电材料的研究工作取得了以下 4 方面贡献:

- (1) 成功实现了节能环保的新材料设计,合成并研究了多种分子铁电新材料。
- (2) 在信息存储新材料方面,获得了分子马达型的新材料,以及力电光磁热多重应用特性的新材料,为现代电子信息工业发展提供急需的功能新材料。
- (3) 实现了对“无铅薄膜”的调控,为推动分子铁电薄膜的研究和应用具有重要意义。
- (4) 发现世界首例五重双稳态分子铁电体材料,在超加密不可破密信息存储和国家信息安全方面具有重要的应用价值。

致谢 本研究得到国家自然科学基金(21290172、21301029)的多年连续资助。

#### 参 考 文 献

- [1] 钟维烈. 铁电体物理学. 北京:科学出版社,1998.
- [2] Horiuchi S, Tokura Y. Organic ferroelectrics. *Nature Materials*, 2008,7(5):357—366.
- [3] Katrusiak A, Szafranski M. Ferroelectricity in NH $\cdots$ N hydrogen bonded crystals. *Physical Review Letters*, 1999, 82(3):576—579.
- [4] Szafranski M, Katrusiak A, McIntyre G J. Ferroelectric order of parallel bistable hydrogen bonds. *Physical Review Letters*, 2002, 89(21):215507.
- [5] Mauszynska H, Scherf C, Czarnecki P, et al. The neutron diffraction study of pyridinium periodate at 352, 300 and 100 K. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2003, 15(33):5663—5674.
- [6] Czarnecki P, Nawrocik W, Pajak Z, et al. Ferroelectric properties of pyridinium tetrafluoroborate. *Physical Review B*, 1994, 49(2):1511—1512.
- [7] Pajak Z, Czarnecki P, Wasicki J, et al. Ferroelectric properties of pyridinium periodate. *Journal of Chemical Physics*, 1998, 109(15):6420—6423.
- [8] Wasicki J, Fojud Z, Jurga S, et al. Polarisation and energy barriers in ferroelectric pyridinium perchlorate. *Ferroelectrics*, 2008, 368:63—71.

- [9] Pajak Z, Czarnecki P, Szafranska P, et al. Ferroelectric ordering in imidazolium perchlorate. *Journal of Chemical Physics*, 2006, 124(14):144502.
- [10] Szafranska B, Maluszynska H, Fojud Z, et al. Ferroelectric order in highly disordered molecular-ionic crystals. *Physical Review B*, 2004, 69(13):132102.
- [11] Horiuchi S, Ishii F, Kumai R, Y, et al. Ferroelectricity near room temperature in co-crystals of nonpolar organic molecules. *Nature Materials*, 2005, 4(2):163—U57.
- [12] Kumai R, Horiuchi S, Fujioka J, et al. Ferroelectricity and pressure-induced phenomena driven by neutral ionic valence instability of acid-Base supramolecules. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(2): 1036—1046.
- [13] Kagawa F, Hatahara K, Horiuchi S, et al. Domain-wall dynamics coupled to proton motion in a hydrogen-bonded organic ferroelectric. *Physical Review B*. 2012, 85(22), 220101.
- [14] Horiuchi S, Kumai R, Tokunaga Y, et al. Proton dynamics and room-temperature ferroelectricity in anilate salts with a proton sponge. *Journal of the American Chemical Society*. 2008, 130(40):13382—13391.
- [15] Kobayashi K, Horiuchi S, Kumai R, et al. Electronic ferroelectricity in a molecular crystal with large polarization directing antiparallel to ionic displacement. *Physical Review Letters*, 2012, 108(23):237601.
- [16] Kagawa F, Horiuchi S, Matsui H, et al. Electric-field control of solitons in a ferroelectric organic charge-transfer salt. *Physical Review Letters*, 2010, 104(22):227602.
- [17] Kagawa F, Horiuchi S, Tokunaga M, et al. Ferroelectricity in a one-dimensional organic quantum magnet. *Nature Physics*, 2010, 6(3):169—172.
- [18] Horiuchi S, Tokunaga Y, Giovannetti G, et al. Above-room-temperature ferroelectricity in a single-component molecular crystal. *Nature*, 2010, 463(7282): 789—U97.
- [19] Xu G C, Ma X M, Zhang L, et al. Disorder—order ferroelectric transition in the metal formate framework of  $[\text{NH}_4][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$ . *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(28):9588—9590.
- [20] Sun Z H, Chen T L, Luo J H, et al. A 3D Polar nanotubular coordination polymer with dynamic structural transformation and ferroelectric and nonlinear-optical properties. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(4): 2438—2442.
- [21] Li X L, Chen K, Liu Y, et al. Molecule-based ferroelectric thin films: Mononuclear lanthanide enantiomers displaying room-temperature ferroelectric and dielectric properties. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(36): 6820—6823.
- [22] Zhao H X, Kong X J, Li H, et al. Transition from one-dimensional water to ferroelectric ice within a supramolecular architecture. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2011, 108(9):3481—3486.
- [23] Liu C M, Xiong R G, Zhang D Q, et al. Nanoscale homochiral C-3-Symmetric mixed-valence manganese cluster complexes with both ferromagnetic and ferroelectric properties. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(12): 4044.
- [24] Zhang W, Ye H Y, Cai H L, et al. Discovery of new ferroelectrics:  $[\text{H}_2\text{dbco}]_2 \cdot [\text{Cl}_3] \cdot [\text{CuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (dbco = 1,4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octane). *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(21):7300—7302.
- [25] Zhang W, Chen L Z, Xiong R G, et al. New ferroelectrics based on divalent metal ion alum. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(35):12544.
- [26] Cai H L, Zhang W, Ge J Z, et al. 4-(cyanomethyl)anilinium perchlorate: a new displacive-type molecular ferroelectric. *Physical Review Letters*, 2011, 107(14): 147601.
- [27] Cai H L, Zhang Y, Fu D W, et al. Above-room-temperature magnetodielectric coupling in a possible molecule-based multiferroic: triethylmethylammonium tetrabromoferrate(III). *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(45): 18487—18490.
- [28] Fu D W, Zhang W, Cai H L, et al. Diisopropylammonium chloride: a Ferroelectric organic salt with a high phase transition temperature and practical utilization level of spontaneous polarization. *Advanced Materials*, 2011, 23(47):5658.
- [29] Fu D W, Cai H L, Xiong R G, et al. Diisopropylammonium bromide is a high-Temperature molecular ferroelectric crystal. *Science*, 2013, 339(6118):425—428

## Frontier study of molecular-ionic crystals

Fu Dawei      Zhang Yi      Xiong Rengen

(Southeast University, Nanjing 211189)

**Key words**    molecular-ionic crystals; phase transition; multiple steady state; dielectric; nonlinear