



多层六方氮化硼中铁电调控的力电耦合

郭瀚泽, 轩啸宇*, 张助华*

南京航空航天大学, 航空航天结构力学及控制全国重点实验室, 纳智能材料器件教育部重点实验室, 国际前沿科学研究院, 南京 210016

*联系人, 轩啸宇, E-mail: xuanyuanxy@nuaa.edu.cn; 张助华, E-mail: chuwazhang@nuaa.edu.cn

收稿日期: 2023-09-04; 接受日期: 2023-10-23; 网络出版日期: 2024-04-29

国家自然科学基金(编号: 12261160367, 12225205, 22073048, T2293691)和江苏省高等学校重点学科建设项目资助

摘要 近期在范德华材料中发现的滑移铁电性因其具备在原子厚度上实现微型功能器件的潜力而引起了广泛的兴趣. 然而, 由于元件层间的范德华耦合相对较弱, 导致固有的电极化强度较低, 在很大程度上制约了该性质的实际应用. 我们以多层六方氮化硼(h-BN)为例, 采用从头算方法, 发现施加垂直压力可以显著增强滑移铁电性. 在 4.63 GPa 的中等压力下, 双层和三层 h-BN 的极化强度分别提高了 125.58% 和 104.79%. 此外, 当弯曲多层 h-BN 材料时, 铁电可以与挠曲电进一步耦合, 从而产生更大的电极化. 值得注意的是, 这一具有的压力增强电极化效应的铁电性可以在无需外加电场的情况下调节弯曲双层 h-BN 的带隙. 这些结果凸显了滑移铁电性可作为一种新的自由度来调控范德华材料中的力电耦合.

关键词 滑移铁电, 垂直压力, 多层六方氮化硼, 力电耦合

PACS: 77.80.-e, 73.21.Ac, 77.22.Ej, 73.22.-f, 62.20.Qp

1 引言

铁电性是一种经典现象, 其特征是特定材料的自发极化, 可以通过外加电场逆转. 这一特性在信息^[1-7]、能源^[8-12]和传感技术^[13-18]等各个领域具有广泛应用的巨大潜力. 近期在二维材料中发现的铁电性使器件得以向原子厚度小型化方向前进, 从而进一步推动了该领域的发展^[19,20]. 值得注意的是, 对二维铁电性的研究最终明确, AB 堆垛的二元二维材料双层通过层间横向滑移能实现可逆极化^[21], 被称为滑移铁电性. 由于其将二维铁电性扩展到更广泛的材料组成范围^[22-25], 并引入了机械运动和电性能之间的新型耦合^[26-30], 因

此引起了人们浓厚的兴趣. 然而, 所有已报道的滑移铁电体的实例所具有的固有电极化强度均较小. 由于固有的弱层间范德华相互作用, 其电极化强度比块体材料低大约一个数量级. 因此, 如何有效地增强滑移铁电体的电极化仍然是亟待解决的问题.

由于二维材料具有优异的力学性能, 弹性应变已被证明是调节其物理^[31-39]和化学^[40-45]性能的有效手段. 特别是与二维材料的高面内刚度相比, 多层二维材料所表现出的较低面外刚度使它们的层间距易受到所施加的垂直压力的影响. 大量实验表明, 10 GPa 的垂直压力可以将双层石墨烯的层间距压缩 90%, 从而显著增强其层间耦合^[46]. 当压力超过 15 GPa 时, 甚至可以

引用格式: 郭瀚泽, 轩啸宇, 张助华. 多层六方氮化硼中铁电调控的力电耦合. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2024, 54: 254611

Guo H Z, Xuan X Y, Zhang Z H. Ferroelectricity-mediated electromechanical coupling in boron nitride multilayers (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2024, 54: 254611, doi: [10.1360/SSPMA-2023-0318](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2023-0318)

诱导 sp^2 到 sp^3 的相变^[47]. 在其他二维材料中也观察到了类似的调控^[48–51]. 然而, 这种压力如何与滑移铁电相互作用仍缺乏深入研究.

本文通过第一性原理计算, 证明了h-BN双层和三层的铁电极化对层间距的变化非常敏感. 通过施加能产生8.05%压缩应变的4.63 GPa外部压力, 我们观察到铁电极化提高了125.58%, 同时仍保持了层间滑移的可逆性. 滑移铁电与挠曲电耦合的极化增强不但可以增大层间摩擦, 还能通过改变堆垛方式来调节双壁BN纳米管的挠曲电压. 值得注意的是, 堆垛方式的改变对双壁BN纳米管的电子性质影响不大. 这些发现不但为研究二维材料中铁电性与其他物理性质(如磁性和光学性质)之间复杂的相互作用铺平了道路, 还激发了基于铁电性的纳米器件的新设计.

2 计算方法

本文所有第一性原理计算基于密度泛函理论的VASP软件包^[52,53], 使用广义梯度近似的Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)泛函^[54]作为交换关联泛函. 核电子由缀加投影平面波的方法来描述^[55]. 为避免相邻周期镜像的影响, 在模型中设置了厚度不小于15 Å的真空层. 平面波截断能设为500 eV. 二维模型和纳米管模型的布里渊区分别采用 $24 \times 24 \times 1$ 和 $1 \times 1 \times 24$ 的网格采样. 原子结构优化至所有原子上的受力均小于 $0.01 \text{ eV}/\text{\AA}$, 能量收敛标准设为 10^{-5} eV . 采用先进的vdW-DF2方法考虑色散力修正^[56], 采用Berry相法计算晶体的极化^[57].

层间压力通过控制层间距的方式来施加. 通过计算一系列不同层间距下的系统能量, 将其对层间距求一阶导, 再除以单胞面积即可得到层间压力. 滑移时虽然中间态的系统能量与初末态铁电相不同, 但其对层间距求导后的系数相近, 故而可以认为在控制层间距不变的情况下, 滑移时压力不发生变化. 我们以三层h-BN为例, 分别计算了初态ABC堆垛和滑移时第一个能垒所对应的堆垛形式在不同层间距下的系统能量, 将其做二次拟合后对层间距求一阶导, 发现两种堆垛形式压力与层间距的关系分别为 $p=(1.62d-5.54)/S$ 和 $p=(1.66d-5.70)/S$, 其中 p 为垂直压力, d 为层间距, S 为单胞面积. 前者的线性项系数和常数项仅比后者分别小2.41%和2.81%.

3 结果与讨论

众所周知, 具有AB堆垛的双层h-BN (图1(a))因为空间反演对称性的破缺而呈现电荷在两层之间转移的现象, 表现为滑移铁电性^[21]. 计算结果表明, 该双层的最佳层间距为 $3.48 \text{ \AA}$, 极化强度为 0.89 pC/m , 与某些二维铁电材料如TMPCs-CuMP₂X₆ ($M=\text{Cr, V}$; $X=\text{S, Se}$)的极化强度相当^[58]. 将一层相对于另一层滑移一个B–N键长的距离, 可以实现极化方向的反转, 如图1(c)所示. 通过微动弹性带(Nudged Elastic Band, NEB)方法^[59]计算, 极化反转能垒为 0.61 meV/原子 , 与前人的研究结果^[21]相近. 在极化反转的最小能量路径中, 过渡态为顺电相, 其原子结构如图1(b)所示.

由于垂直压力可以减小层间距离并诱导更多的电荷在层间转移, 故可以借此来增大双层h-BN的电极化. 施加1.30 GPa的垂直压力, 双层h-BN的电极化强度提高了28.09%, 达到 1.14 pC/m . 值得注意的是, 极化反转的能垒仅升高到 0.78 meV/原子 , 这表明在垂直压力为1.30 GPa的情况下, 实验中仍可能发生铁电极化反转. 垂直压力使铁电极化从2.96 GPa时的 1.49 pC/m 增加到4.63 GPa时的 1.94 pC/m , 铁电极化反转能垒提高到 1.43 meV/原子 . 当垂直压力进一步增大至6.29 GPa时, 铁电极化达到 2.50 pC/m . 在7.69 GPa的压力下, 极化反转的能垒进一步提高到 2.55 meV/原子 . 这说明该铁电体系即使在高压作用下依然具有极化易操控的特点, 且制成存储器后可在很低的功耗下实现数据的读写. 该高压下的铁电极化为 3.17 pC/m , 高于之前报道的二维铁电体Cu(CrS₂)₂和Cu(CrSe₂)₂^[60], 但仍低于h-CrN单层的电极化(6.2 pC/m)^[61].

除h-BN以外, 其他二维材料如2H-MoS₂也具有类似的滑移铁电行为, 如图1(e)所示. 在0压力下, 双层2H-MoS₂的铁电极化约为 0.12 pC/m , 约为1T'-WTe₂的 $1/2$ ^[48], 远小于h-BN的 0.89 pC/m . 施加1.76 GPa的垂直压力使层间距压缩约7%, 双层2H-MoS₂的极化强度达到 0.19 pC/m , 增幅为62.12%, 超过了1T'-WTe₂在同等压缩应变下约50%的增幅^[48]. 继续增加垂直压力至2.45 GPa, 极化强度达到 0.21 pC/m , 增加了约71.21%. 当垂直压力大幅提升至7.05 GPa时, 极化强度显著增大186.36%, 达到 0.35 pC/m . 双层2H-MoS₂的极化强度对垂直压力的敏感性与h-BN相近, 但极化大小比h-BN低约一个数量级. 这可能是因为MoS₂为S-Mo-S的三明

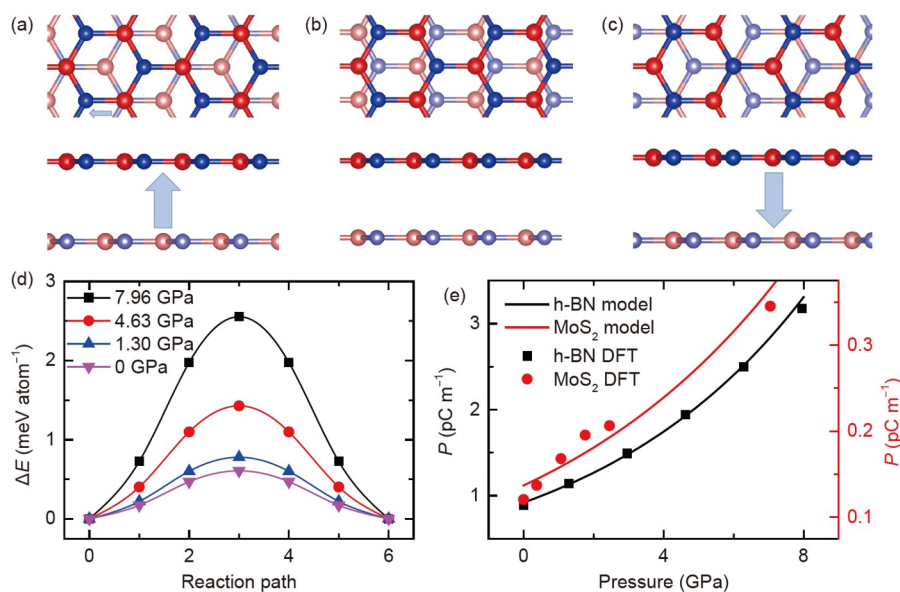


图 1 (网络版彩图)双层h-BN的铁电性. (a)–(c) 双层h-BN的双稳态铁电极化相和顺电相的原子结构. (d) 不同层间距下双层h-BN的相应极化反转路径. (e) 双层h-BN和2H-MoS₂的铁电极化强度随垂直压力的变化

Figure 1 (Color online) Properties of ferroelectric bilayer h-BN. (a)–(c) Geometric structures of the bi-stable polar states and a paraelectric state for bilayer h-BN. (d) The corresponding switching pathways for bilayer h-BN under different interlayer pressures. (e) Ferroelectric polarizations of bilayer h-BN and 2H-MoS₂ as functions of the applied pressure.

治结构, 因此当垂直压力一定时, 层间S–Mo之间的距离比h-BN更远, 故而层间电荷转移不及h-BN.

除了施加垂直压力, 还有一种策略也可以增加多层h-BN的电极化. 由于极化源于特定的层间堆垛, 通过在双层h-BN上再堆垛一层h-BN, 形成ABC堆垛, 可以增加h-BN体系的电极化, 如图2(a)所示. 计算得到三层h-BN的电极化为2.18 pC/m, 比双层h-BN高144.94%. 虽然三层h-BN具有更大的电极化, 但其极化反转的能垒大小对于确定这种方法的可行性至关重要. NEB计算结果表明, 极化反转的能垒为0.42 meV/原子(图1(d)), 与BN-Gr-Gr-BN体系相当^[62], 略低于双层h-BN体系. 具体而言, 极化三层h-BN的铁电反转路径遵循ABC→ABA→CBA模式(图2(a)–(c)), 与三层3R MoS₂相同^[27]. 这种独特的反转机制引入了ABA堆垛的中间态, 因此需要克服两个能垒. 尽管ABA堆垛在三层h-BN中的固有稳定性优于极化状态的ABC堆垛, 但外部电场可稳定极化的三层h-BN并驱动铁电极化反转.

接下来研究了垂直压力对三层h-BN和2H-MoS₂的影响. 当垂直压力为1.22 GPa时, 双层h-BN的极化较0压力下增强了26.30%, ABC堆垛的h-BN的极化则增强

了16.97%, 达到2.55 pC/m. 值得注意的是, 三层h-BN中极化反转的能垒同时增加到0.52 meV/原子. 逐渐升高的压力使得三层h-BN的电极化持续增强, 从2.90 GPa压力下的3.36 pC/m增加到4.58 GPa压力下的4.39 pC/m. 当进一步加压至6.26 GPa时, 电极化提升至5.72 pC/m, 与h-CrN单层相当^[61]. 当垂直压力为7.94 GPa时, 电极化强度达到7.26 pC/m, 极化反转能垒达到1.2 meV/原子. 对于ABC堆垛的2H-MoS₂, 当垂直压力为0时极化强度为0.45 pC/m, 约为三层h-BN的20.45%. 当垂直压力为1.40 GPa时, 三层2H-MoS₂的极化增强了47.13%, 达到0.66 pC/m. 随着压力逐渐升高, 三层2H-MoS₂的极化强度从2.34 GPa下的0.81 pC/m增加到3.28 GPa下的0.99 pC/m. 当压力升至5.16 GPa时, 三层2H-MoS₂的极化达到1.40 pC/m, 比0压力下增加了214.71%. 相比之下, 三层h-BN在6.26 GPa的垂直压力下极化强度仅比0压力下提高了162.19%. 三层2H-MoS₂的极化强度虽然仅为三层h-BN的1/5至1/4, 但对压力的敏感度则显著超过后者.

为了系统地解释电极化与垂直压力之间的关系, 我们建立了一个简化模型. 首先假设从一层到另一层的电荷转移是来自不同层的B和N原子的2p_z轨道之间

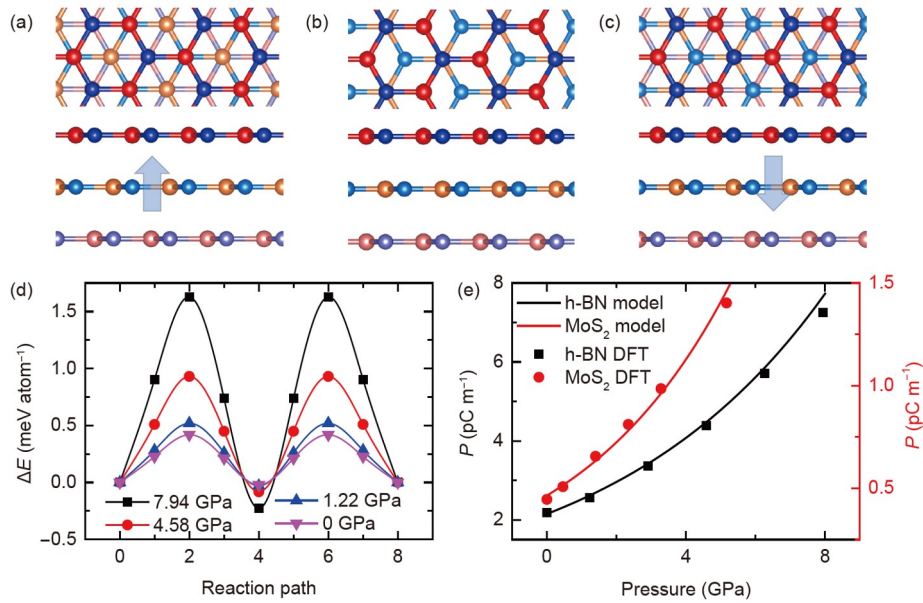


图 2 (网络版彩图)铁电三层h-BN的性质. (a)–(c) 三层h-BN的双稳态铁电极化相和顺电相的原子结构. (d) 不同层间距下三层h-BN的相应极化反转路径. (e) 三层h-BN和2H-MoS₂的铁电极化强度随垂直压力的变化

Figure 2 (Color online) Properties of ferroelectric trilayer h-BN. (a)–(c) Geometric structures of the bi-stable polar states and a paraelectric state for trilayer h-BN. (d) The corresponding switching pathways for trilayer h-BN under different vertical pressures. (e) Ferroelectric polarizations of trilayer h-BN and 2H-MoS₂ as functions of vertical pressure.

的重叠积分的一部分. 由于两个 p_z 轨道之间的积分难以计算, 假设两个s轨道之间的积分具有相同的形式, 即 kde^{-ld} , 其中 d 为两层h-BN之间的距离, k 和 l 为校正系数. 由于双层h-BN的电极化随层间距离的增加而减小, 假设电偶极子正负电荷中心之间的距离与层间距离为 $1/d$ 的关系; 则可以得到电极化 P 与层间距离 d 的关系, 即 ke^{-ld} . 在压力为0 GPa附近, 无论层间距离扩大或减小, h-BN体系的能量都会增加. 因此, 我们可以将两层h-BN的范德华相互作用能进行泰勒展开, 忽略高于二阶的项. 通过对描述范德华相互作用能和层间距离的函数求导, 可以得到两层之间的力作为层间距离的函数. 因此, 我们可以得到力与层间距离成线性关系. 因为压力 p 是单位面积上的力, 所以压强也与层间距离成线性关系. 因此, 可以给出极化强度 P 和垂直压力 p 之间的关系:

$$P = ke^{-lp}. \quad (1)$$

对图1(e)和图2(e)中的数据进行拟合, 可得双层和三层h-BN的参数 l 均为 -0.16 , 参数 k 分别为 0.92 和 2.08 ; 双层和三层2H-MoS₂的参数 l 分别为 -0.15 和 -0.22 , 参数 k 分别为 0.13 和 0.46 .

事实上, 二维材料具有良好的柔性, 在面外方向上易于产生大的弯曲弹性变形. 这一性质促使我们深入研究弯曲双层h-BN的层间转移铁电和挠曲电之间复杂的相互作用. 双壁BN纳米管的几何结构如图3所示, 优化后的内管半径为 $3.2 \text{ \AA}$, 外管半径为 $6.5 \text{ \AA}$. 已有文献报道表明, 在BN纳米管中, 所有B原子都向内收缩, 而所有N原子都向外突出, 从而形成径向方向的极化^[63], 如图3(a)中的大箭头所示. 类似地, AB₁堆垛的弯曲双层h-BN也表现出在面外方向上的极化, 与此前讨论的无弯曲的平面情况一致. 以AB₁堆垛为例, 外管中的B原子精确地覆盖在内管中的N原子上, 而外管中的N原子与内管内六边形的中心对齐, 如图3(b)所示. 这种几何屈曲进一步减小了外管中B原子与内管中N原子之间的距离. 因此, 层间距离越近, 内管与外管之间的电荷转移越强, 导致层间转移铁电极化愈发不可忽视, 如图3(a)中的小箭头所示. 在这种特定的结构中, 层间的铁电极化和屈曲产生的极化取向一致, 协同增强了弯曲BN双层内的挠曲电响应. 反之, 对弯曲BN双层的AB₂堆垛结构, 如图3(c)所示, 外管中的N原子直接排列在内管中的B原子上方, 而外管中的B原子排列在内管内的六边形中心上方, 则会出现反向的铁电极化,

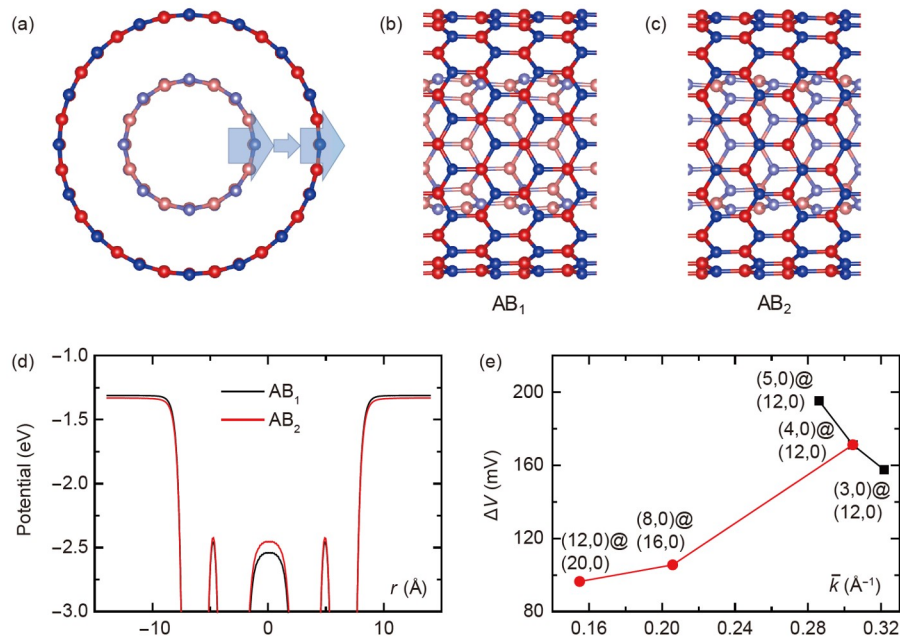


图 3 (网络版彩图) 双层BN铁电和挠曲电的耦合. (a) 双层BN纳米管的截面图. 大箭头表示屈曲诱导的极化方向, 小箭头表示滑移铁电极化方向. (b) BN纳米管(8,0)@(16,0)的侧视图, 内管中的B原子位于外管六边形中心下方. (c) BN纳米管(8,0)@(16,0)的侧视图, 内管中的N原子位于外管六边形中心下方. (d) BN纳米管(8,0)@(16,0)在AB₁和AB₂两种堆垛下势能的径向分布. (e) 不同层间距和平均曲率下两种堆垛之间的挠曲电压差

Figure 3 (Color online) Coupling of ferroelectricity with flexoelectricity in BN bilayers. (a) Cross-section view of a (8,0)@(16,0) double-walled BN nanotube. The big arrows indicate the direction of buckling induced polarization while the small arrow indicates the direction of sliding ferroelectric polarization. (b) Side view of (8,0)@(16,0) BNNT with B atoms in the inner tube located beneath the center of the hexagon of the outer tube. (c) Side view of (8,0)@(16,0) BNNT with N atoms in the inner tube located beneath the center of the hexagon of the outer tube. (d) Plane-averaged radial electrostatic potentials of the (8,0)@(16,0) BNNT with two distinct interwall stacking. (e) Flexoelectric potential difference induced by the interlayer sliding ferroelectric polarization in double-walled BN nanotubes with different interlayer distances and mean curvatures.

从而削弱弯曲BN双层的挠曲电效应.

为了更深入地理解滑移铁电和挠曲电之间复杂的相互作用, 我们以BN纳米管(8,0)@(16,0)为例分析两种堆垛的静电势分布, 如图3(d)所示. 显然, 由于挠曲电效应, 两种构型的外管外电势都大于内管内电势. 当从AB₁堆垛转变为AB₂堆垛时, 层间铁电极化的反转导致真空能级从-1.31 eV微降至-1.33 eV. 相比之下, 这种极化反转却显著提高了内管中心的电势, 使其从-2.54 eV提升至-2.45 eV, 从而使双壁BN纳米管的挠曲电压大幅降低达105 mV. 为了进一步研究该现象, 继续计算了一系列双壁BN纳米管由于滑移铁电极化导致的挠曲电压差 ΔV , 其中每个BN纳米管具有不同的曲率和层间距. 具体而言, 当外管固定为(12,0)时, 随着层间距离从3.43 Å减小到2.85 Å, 由于滑移铁电极化随之增强, ΔV 亦随之增大, 从(3,0)@(12,0)的157 mV增大到(5,0)@(12,0)的195 mV, 如图3(e)所示. 此外,

在内外管序号不变的情况下, 随着平均曲率(内管和外管曲率的算术平均值) $\bar{\kappa}$ 从0.30 Å⁻¹减小到0.15 Å⁻¹, ΔV 随之从(4,0)@(12,0)的171 mV减小到(12,0)@(20,0)的96 mV. 这可能是因为曲率降低导致的屈曲减少^[63], 从而导致层间距离增加, 进而减弱了滑移铁电极化.

此外, 值得注意的是, 滑移铁电性和弯曲引起的结构屈曲之间复杂的相互作用对双壁纳米管的摩擦特性也产生了深远的影响. 我们以双壁碳纳米管和BN纳米管(8,0)@(16,0)为例, 来研究这种耦合对内外管间摩擦的影响. 我们使外管保持固定, 而内管沿轴向平移, 从AB₂堆垛过渡到AB₁堆垛, 平移距离与B-N (或C-C)键的键长相对应. 我们以结合能的最低点, 即AB₂堆垛对应的势能, 作为势能分析的参考点. 对于BN纳米管, 随着内管的平移, 相对势能呈上升趋势, 在平移距离0.72 Å处达到296.13 meV的能垒, 此时内管的N和B原子在外管内对称排列成六边形. 当内管平移距离达到

1.44 Å, 双壁BN纳米管变为AB₁堆垛时, 相对势能下降到62.76 meV, 如图4(a)所示. 值得注意的是, 弯曲引起BN纳米管的结构屈曲, 导致情况与在平面双层h-BN情况下观察到的对称曲线不同. 这种通过将B和N原子分离到两个同轴圆柱面而导致的不对称性, 使AB₂堆垛的能量比AB₁堆垛的能量降低了0.65 meV/原子.

双壁碳纳米管具有类似的相对势能曲线, 不同之处在于: 由于六边形内每个碳原子的固有等效, 因此在碳纳米管中没有发生结构屈曲, 故而AB₁和AB₂堆垛的能量相等. 由于双层石墨烯的滑移铁电性为零, 即使多层石墨烯的滑移铁电性也较弱^[24,64], 碳纳米管的能垒低至165.05 meV.

当内管沿轴向滑移时, 必须克服相应的能垒, 故而该能垒对层间摩擦行为有直接且深刻的影响. 根据前人的文献报道^[65-67], 势能可以表示为

$$E(x, F_n) = E_b(x, d(x, F_n)) + F_n \cdot d(x, F_n) - E_0(F_n), \quad (2)$$

其中 d 为内外管的层间距离, x 为沿轴向的平移距离, E_b 为结合能, $F_n = -\partial E_b / \partial d$ 为垂直于纳米管表面的径向载荷, E_0 为系统沿滑移路径的势能最低点. 则能垒 ΔE

可由 $\Delta E = E_{\max} - E_{\min}$ 得到, 其中 $E_{\max}$ 和 $E_{\min}$ 分别为势能的最大值和最小值. 当内管平移时, 内外管间距离不变, 因此可认为 F_n 也保持不变. 因此, 能垒即为图4(a)中势能曲线最高点与最低点能量之差, 则沿滑移路径的平均摩擦力为

$$\bar{F}_{\text{fr}} = \Delta E / \Delta x, \quad (3)$$

其中 Δx 为 $E_{\max}$ 和 $E_{\min}$ 之间的滑移距离^[67]. 将BN纳米管的 $\Delta E = 296.13$ meV, $\Delta x = 0.72$ Å和碳纳米管的 $\Delta E = 165.05$ meV, $\Delta x = 0.715$ Å分别代入式(3), 则可得双壁BN纳米管和碳纳米管的层间平均摩擦力分别为0.66和0.37 nN, 这与之前实验报道的实验结果趋势上一致^[68].

我们进一步研究了位移过程中的实时摩擦 F_{fr} , 如图4(b)所示. 滑移开始时, BN纳米管的摩擦力高达1.14 nN, 而碳纳米管的摩擦力则低至0.78 nN. 当内管沿轴向平移时, BN纳米管的层间摩擦力急剧下降, 在内管位移达到0.72 Å, 即系统势能达到峰值时降为0 nN. 随着内管继续平移, 摩擦力变为负值, 在内管位移为1.44 Å时达到最低-0.99 nN, 此时双壁BN纳米管变为AB₁堆垛. 双壁碳纳米管的层间摩擦力也表现出

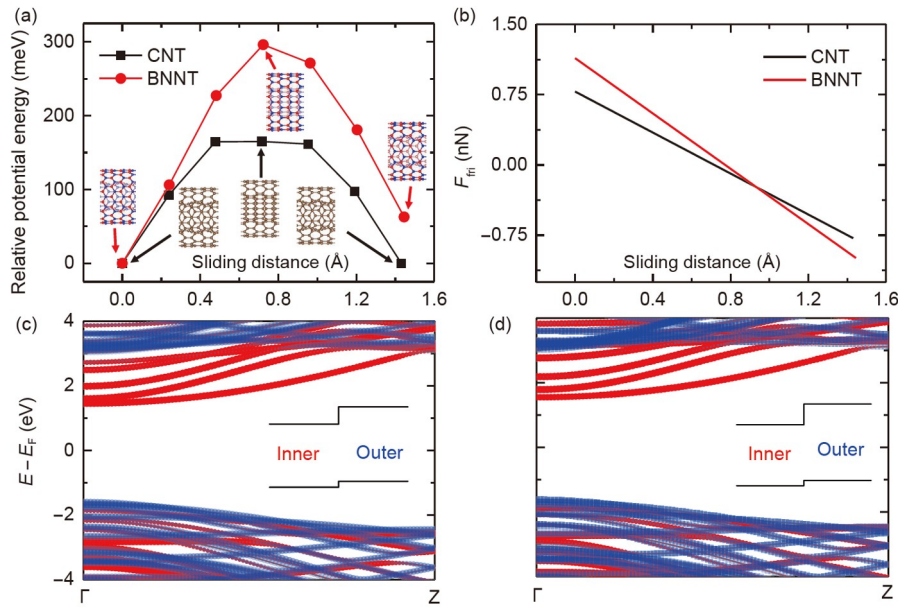


图 4 (网络版彩图)不同堆垛下双壁纳米管的摩擦与电子特性. (a) 双壁碳纳米管(黑色矩形)和BN纳米管(红色圆圈)(8,0)@(16,0)的相对势能随滑移距离的变化. (b) 双壁碳纳米管和BN纳米管在滑移区间上的层间摩擦力. AB₁堆垛(c)和AB₂堆垛(d)下双壁BN纳米管的能带结构

Figure 4 (Color online) Tribological and electronic properties of double-walled BN nanotubes. (a) Relative potential energies as functions of interlayer sliding distance for double-walled CNT (black rectangles) and (8,0)@(16,0) BNNT (red circles). (b) The corresponding interwall frictions along the sliding pathway. Band structures of the (8,0)@(16,0) BNNTs with (c) AB₁ stacked and (d) AB₂ stacked walls.

类似的趋势. 不同之处在于, 碳纳米管的摩擦力曲线下降得更缓慢, 在 $0.93 \text{ \AA}$ 处与 BN 纳米管的摩擦力曲线相交, 最终达到最低点 -0.78 nN .

最后, 我们计算了双壁 BN 纳米管 AB_1 和 AB_2 堆垛的能带结构(图 4(c), (d)), 研究了滑移铁电性对 BN 纳米管 $(8,0)@(16,0)$ 电子特性的影响. 费米能级 E_F 设为导带底(CBM)和价带顶(VBM)的中间. 在这两种堆垛下, 双壁管都表现为直接半导体, CBM 和 VBM 均位于 Γ 点. 值得注意的是, 双壁管的 CBM 主要由内管贡献, 而 VBM 主要来自外管的 VBM. 对于 AB_1 堆垛, 内管的 CBM 和 VBM 分别为 1.54 和 -1.86 eV , 外管的 CBM 和 VBM 分别为 2.47 和 -1.54 eV . 当系统变为 AB_2 堆垛时, 铁电极化方向反转, 导致内管的 CBM 升高至 1.59 eV , VBM 降低至 -1.89 eV . 同时, 外管 CBM 变为 2.76 eV , VBM 变为 -1.59 eV . 因此, 从 AB_1 堆垛变为 AB_2 堆垛使系统的带隙由 3.07 eV 增加到 3.17 eV .

4 结论

我们通过第一性原理计算揭示了 BN 双层和三层内铁电极化对层间距离变化的固有敏感性. 当外加压力为 4.63 GPa , 使 BN 双层压缩 8.05% 时, 极化强度增大了 125.58% . 该现象可使用一个基于上下两层相邻两个原子的 p_z 轨道之间的重叠积分的简单模型来合理地解释. 此外, 我们还揭示了双壁 BN 纳米管中滑移铁电和挠曲电之间复杂的相互作用, 不同的层间堆垛方式可在调控挠曲电压的同时, 对电子特性不产生显著的影响. 此外, 通过比较碳纳米管和 BN 纳米管 $(8,0)@(16,0)$ 的摩擦行为, 我们发现更强的滑移铁电性可以增加层间摩擦. 这些发现不仅丰富了对二维材料中铁电性与各种力学和物理性质之间复杂耦合的理解, 而且有望为基于铁电原理的新型纳米器件设计策略提供帮助.

致谢 本研究工作得到南京航空航天大学高性能计算平台支持.

参考文献

- 1 Naber R C G, Asadi K, Blom P W M, et al. Organic nonvolatile memory devices based on ferroelectricity. *Adv Mater*, 2010, 22: 933–945
- 2 Ding W, Zhu J, Wang Z, et al. Prediction of intrinsic two-dimensional ferroelectrics in In_2Se_3 and other III2-VI3 van der Waals materials. *Nat Commun*, 2017, 8: 14956
- 3 Si M, Saha A K, Gao S, et al. A ferroelectric semiconductor field-effect transistor. *Nat Electron*, 2019, 2: 580–586
- 4 Mikolajick T, Schroeder U, Slesazek S. The past, the present, and the future of ferroelectric memories. *IEEE Trans Electron Devices*, 2020, 67: 1434–1443
- 5 Bian R, Cao G, Pan E, et al. High-performance sliding ferroelectric transistor based on Schottky barrier tuning. *Nano Lett*, 2023, 23: 4595–4601
- 6 Guo R, You L, Zhou Y, et al. Non-volatile memory based on the ferroelectric photovoltaic effect. *Nat Commun*, 2013, 4: 1990
- 7 Tan Y, Zheng J, Niu X, et al. Research progress on 2D ferroelectric and ferrovalley materials and their neuromorphic application. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2023, 66: 117505
- 8 Meng N, Ren X, Santagiuliana G, et al. Ultrahigh β -phase content poly(vinylidene fluoride) with relaxor-like ferroelectricity for high energy density capacitors. *Nat Commun*, 2019, 10: 4535
- 9 Pan R K, Pan Y L, Chen Y, et al. Influence of ferroelectricity and dipole turning onelectrocaloric effect. *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2020, 50: 037701
- 10 Sun Y, Xu S, Xu Z, et al. Mesoscopic sliding ferroelectricity enabled photovoltaic random access memory for material-level artificial vision system. *Nat Commun*, 2022, 13: 5391
- 11 Zhang T, Xu K, Li J, et al. Ferroelectric hybrid organic-inorganic perovskites and their structural and functional diversity. *Natl Sci Rev*, 2023, 10: nwac240
- 12 Li Q. Numerical simulation of domain switching in multilayer ferroelectric actuators. *Theor Appl Mech Lett*, 2016, 6: 268–273
- 13 Du P, Luo L, Li W, et al. Optical temperature sensor based on upconversion emission in Er-doped ferroelectric $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})-\text{TiO}_3$ ceramic. *Appl Phys Lett*, 2014, 104: 152902

- 14 Park J, Kim M, Lee Y, et al. Fingertip skin-inspired microstructured ferroelectric skins discriminate static/dynamic pressure and temperature stimuli. *Sci Adv*, 2015, 1: e1500661
- 15 Shin S H, Park D H, Jung J Y, et al. Ferroelectric zinc oxide nanowire embedded flexible sensor for motion and temperature sensing. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 9233–9238
- 16 Lee Y, Park J, Cho S, et al. Flexible ferroelectric sensors with ultrahigh pressure sensitivity and linear response over exceptionally broad pressure range. *ACS Nano*, 2018, 12: 4045–4054
- 17 Du J, Xie D, Zhang Q, et al. A robust neuromorphic vision sensor with optical control of ferroelectric switching. *Nano Energy*, 2021, 89: 106439
- 18 Li Y, Yang C. Analytical solution for response of ferroelectric thin film to infrared radiation. *Acta Mech Solid Sin*, 2010, 23: 135–146
- 19 Si M, Liao P Y, Qiu G, et al. Ferroelectric field-effect transistors based on MoS₂ and CuInP₂S₆ two-dimensional van der Waals heterostructure. *ACS Nano*, 2018, 12: 6700–6705
- 20 Qi L, Ruan S, Zeng Y J. Review on recent developments in 2D ferroelectrics: Theories and applications. *Adv Mater*, 2021, 33: 2005098
- 21 Li L, Wu M. Binary compound bilayer and multilayer with vertical polarizations: Two-dimensional ferroelectrics, multiferroics, and nanogenerators. *ACS Nano*, 2017, 11: 6382–6388
- 22 Fei Z, Zhao W, Palomaki T A, et al. Ferroelectric switching of a two-dimensional metal. *Nature*, 2018, 560: 336–339
- 23 Wu M, Li J. Sliding ferroelectricity in 2D van der Waals materials: Related physics and future opportunities. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2021, 118: e2115703118
- 24 Garcia-Ruiz A, Enaldiev V, McEllistram A, et al. Mixed-stacking few-layer graphene as an elemental weak ferroelectric material. *Nano Lett*, 2023, 23: 4120–4125
- 25 Li W, Zhang X, Yang J, et al. Emergence of ferroelectricity in a nonferroelectric monolayer. *Nat Commun*, 2023, 14: 2757
- 26 Zhong T, Ren Y, Zhang Z, et al. Sliding ferroelectricity in two-dimensional MoA₂N₄ (A = Si or Ge) bilayers: High polarizations and Moiré potentials. *J Mater Chem A*, 2021, 9: 19659–19663
- 27 Meng P, Wu Y, Bian R, et al. Sliding induced multiple polarization states in two-dimensional ferroelectrics. *Nat Commun*, 2022, 13: 7696
- 28 Yang J, Zhou J, Lu J, et al. Giant tunnelling electroresistance through 2D sliding ferroelectric materials. *Mater Horiz*, 2022, 9: 1422–1430
- 29 Lin S, Zhang G, Lai Q, et al. Recent advances in layered two-dimensional ferroelectrics from material to device. *Adv Funct Mater*, 2023, 33: 2304139
- 30 Zhong T, Cheng L, Ren Y, et al. Theoretical studies of sliding ferroelectricity, magnetoelectric couplings, and piezo-multiferroicity in two-dimensional magnetic materials. *Chem Phys Lett*, 2023, 818: 140430
- 31 Conley H J, Wang B, Ziegler J I, et al. Bandgap engineering of strained monolayer and bilayer MoS₂. *Nano Lett*, 2013, 13: 3626–3630
- 32 Zhang S B, Li C. Study on the strain-modulation mechanism on the piezoelectricity of ZnO (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2014, 44: 514–518 [张少斌, 李春. 应变对氧化锌压电性能的调制机理研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2014, 44: 514–518]
- 33 Yang S, Wang C, Sahin H, et al. Tuning the optical, magnetic, and electrical properties of ReSe₂ by nanoscale strain engineering. *Nano Lett*, 2015, 15: 1660–1666
- 34 Song S, Keum D H, Cho S, et al. Room temperature semiconductor-metal transition of MoTe₂ thin films engineered by strain. *Nano Lett*, 2016, 16: 188–193
- 35 Yeh N C, Hsu C C, Teague M L, et al. Nanoscale strain engineering of graphene and graphene-based devices. *Acta Mech Sin*, 2016, 32: 497–509
- 36 Hu Z, Zhang Z, Liu L, et al. Extreme pseudomagnetic fields in carbon nanocones by simple loads. *J Mech Phys Solids*, 2019, 124: 1–9
- 37 Jia Q, Kong X H, Qiao J S, et al. Strain- and twist-engineered optical absorption of few-layer black phosphorus. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2016, 59: 696811
- 38 Xiong W, Liu J Z, Zhang Z L, et al. Control of surface wettability via strain engineering. *Acta Mech Sin*, 2013, 29: 543–549
- 39 Chen Y, Wang H, Lou X, et al. Vortex domain structures induced by strain gradient reduce ferroelectric brittleness. *Acta Mech Sin*, 2023, 39: 422428
- 40 Duerloo K A N, Li Y, Reed E J. Structural phase transitions in two-dimensional Mo- and W-dichalcogenide monolayers. *Nat Commun*, 2014, 5: 4214
- 41 Sa B, Li Y L, Qi J, et al. Strain engineering for phosphorene: The potential application as a photocatalyst. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 26560–26568
- 42 Xia Z, Guo S. Strain engineering of metal-based nanomaterials for energy electrocatalysis. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 3265–3278

- 43 Chen Y, Lei Y, Li Y, et al. Strain engineering and epitaxial stabilization of halide perovskites. *Nature*, 2020, 577: 209–215
- 44 Pak S, Lee J, Jang A, et al. Strain-engineering of contact energy barriers and photoresponse behaviors in monolayer MoS₂ flexible devices. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 2002023
- 45 Guo H, Xu Q, Xuan X, et al. Curvature-induced phase transitions in two-dimensional polymorphic materials. *Extreme Mech Lett*, 2023, 61: 102020
- 46 Zhao Y X, Zhou X F, Zhang Y, et al. Oscillations of the spacing between van Hove Singularities Induced by sub-Ångstrom fluctuations of interlayer spacing in graphene superlattices. *Phys Rev Lett*, 2021, 127: 266801
- 47 Lu S, Yao M, Yang X, et al. High pressure transformation of graphene nanoplates: A Raman study. *Chem Phys Lett*, 2013, 585: 101–106
- 48 Yang Q, Wu M, Li J. Origin of two-dimensional vertical ferroelectricity in WTe₂ bilayer and multilayer. *J Phys Chem Lett*, 2018, 9: 7160–7164
- 49 Li W, Wu W, Li Z. Controlling interlayer spacing of graphene oxide membranes by external pressure regulation. *ACS Nano*, 2018, 12: 9309–9317
- 50 Solozhenko V L, Will G, Elf F. Isothermal compression of hexagonal graphite-like boron nitride up to 12 GPa. *Solid State Commun*, 1995, 96: 1–3
- 51 Yankowitz M, Jung J, Laksono E, et al. Dynamic band-structure tuning of graphene Moiré superlattices with pressure. *Nature*, 2018, 557: 404–408
- 52 Kresse G, Hafner J. *Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys Rev B*, 1994, 49: 14251–14269
- 53 Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys Rev B*, 1996, 54: 11169–11186
- 54 Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865–3868
- 55 Blöchl P E. Projector augmented-wave method. *Phys Rev B*, 1994, 50: 17953–17979
- 56 Lee K, Murray É D, Kong L, et al. Higher-accuracy van der Waals density functional. *Phys Rev B*, 2010, 82: 081101
- 57 King-Smith R D, Vanderbilt D. Theory of polarization of crystalline solids. *Phys Rev B*, 1993, 47: 1651–1654
- 58 Qi J, Wang H, Chen X, et al. Two-dimensional multiferroic semiconductors with coexisting ferroelectricity and ferromagnetism. *Appl Phys Lett*, 2018, 113: 043102
- 59 Henkelman G, Uberuaga B P, Jónsson H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *J Chem Phys*, 2000, 113: 9901–9904
- 60 Zhong T, Li X, Wu M, et al. Room-temperature multiferroicity and diversified magnetoelectric couplings in 2D materials. *Natl Sci Rev*, 2020, 7: 373–380
- 61 Luo W, Xu K, Xiang H. Two-dimensional hyperferroelectric metals: A different route to ferromagnetic-ferroelectric multiferroics. *Phys Rev B*, 2017, 96: 235415
- 62 Yang L, Wu M. Across-layer sliding ferroelectricity in 2D heterolayers. *Adv Funct Mater*, 2023, 33: 2301105
- 63 Guo H, Yang T, Xuan X, et al. Flexoelectricity in hexagonal boron nitride monolayers. *Extreme Mech Lett*, 2022, 52: 101669
- 64 Yang L, Ding S, Gao J, et al. A typical sliding and Moiré ferroelectricity in pure multilayer graphene. *Phys Rev Lett*, 2023, 131: 096801
- 65 Zhong W, Tománek D. First-principles theory of atomic-scale friction. *Phys Rev Lett*, 1990, 64: 3054–3057
- 66 Tománek D, Zhong W, Thomas H. Calculation of an atomically modulated friction force in atomic-force microscopy. *Europhys Lett*, 1991, 15: 887–892
- 67 Xu P, Yu K, Zhang X, et al. A first-principles study on the superlubricity of two-dimensional graphene/ZrS₂ heterostructure. *Tribol Int*, 2022, 174: 107727
- 68 Niguès A, Siria A, Vincent P, et al. Ultrahigh interlayer friction in multiwalled boron nitride nanotubes. *Nat Mater*, 2014, 13: 688–693

Ferroelectricity-mediated electromechanical coupling in boron nitride multilayers

GUO HanZe, XUAN XiaoYu^{*} & ZHANG ZhuHua^{*}

State Key Laboratory of Mechanics and Control for Aerospace Structures, Key Laboratory for Intelligent Nano Materials and Devices of Ministry of Education, Institute for Frontier Science, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China

**Corresponding authors (XUAN XiaoYu, email: xuanyuanxy@nuaa.edu.cn; ZHANG ZhuHua, email: chuwazhang@nuaa.edu.cn)*

The recent discovery of sliding ferroelectricity in van der Waals (vdW) materials has attracted tremendous interest owing to its potential for miniaturizing functional devices with atomic thicknesses. However, the practical applications of this intriguing property are largely hindered by its inherently small electric polarization resulting from weak vdW coupling between the component layers. Using boron nitride (BN) multilayers as a prototype, our *ab initio* calculations demonstrate that vertical pressure can substantially enhance sliding ferroelectricity. Specifically, a moderate pressure of 4.63 GPa can increase the electric polarization by 125.58% in bilayers and 104.79% in trilayers. Furthermore, when the multilayers are bent, the ferroelectricity can be further coupled with flexoelectricity to yield an amplified net polarization. Notably, the pressure-enhanced electric polarization of ferroelectricity can narrow the band gap of bent BN multilayers without requiring an external electric field. These findings present sliding ferroelectricity as a novel degree of freedom for manipulating electromechanical coupling in vdW materials.

sliding ferroelectricity, vertical pressure, hexagon boron nitride multilayers, mechanical-electrical coupling

PACS: 77.80.-e, 73.21.Ac, 77.22.Ej, 73.22.-f, 62.20.Qp

doi: [10.1360/SSPMA-2023-0318](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2023-0318)