

· 科学论坛 ·

DOI:10.16262/j.cnki.1000-8217.20230210.003

5d 电子材料新奇物性研究中的关键科学问题*

谷 林¹ 张庆华¹ 于 浦² 南天翔³ 张余洋⁴
郝亚楠⁵ 赖一楠⁵ 高鸿钧¹ 南策文^{6**}

1. 中国科学院 物理研究所, 北京 100190
2. 清华大学 物理系, 北京 100084
3. 清华大学 集成电路学院, 北京 100084
4. 中国科学院大学 物理科学学院, 北京 100049
5. 国家自然科学基金委员会 工程与材料科学部, 北京 100085
6. 清华大学 材料学院, 北京 100083

[摘 要] 基于国家自然科学基金委员会第 298 期“双清论坛”, 本文介绍了 5d 电子相关材料的新奇物性以及相关材料体系的研究意义, 从理论、制备、表征、器件四个主要方向回顾了这一研究领域的研究现状以及面临的主要挑战, 并进一步提出了亟需关注和解决的重要基础科学问题和重点研究方向。

[关键词] 功能材料; 5d 电子; 自旋轨道耦合; 凝聚态物理

材料中的新奇物性总是吸引着材料科学、凝聚态物理领域学者们的目光。近些年来, 随着研究的深入, 已经有越来越多 5d 电子相关材料开始进入大家的视野。而大量此类新材料及其特有的新奇物性的问世, 无疑不代表 5d 电子材料是一个值得研究者们重视的研究方向。

5d 电子因其径向分布函数的变化以及较强的自旋轨道耦合 (Spin Orbit Coupling, SOC) 效应, 其性质显著区别于 3d 或是 4d 电子, 为这一大类材料体系中众多新奇物性的出现提供了可能, 其中部分物性甚至为 5d 材料体系所独有。在目前已经发表的研究之中, 众多理论上预言的新奇物性, 如自旋霍尔效应、外尔半金属等, 已经在 5d 电子材料的相关体系中得到了实验的验证。此外, 在 LiOsO_3 这一材料体系中, 铁电金属的概念首次在实验上得以证实。同时, 通过机器学习结合高通量计算的方法, 也预言了 5d 电子材料体系中的部分材料可能具有二维铁电效应等特殊物性, 展现了这一材料体系在探索新



南策文 清华大学材料学院教授, 中国科学院院士, 发展中国家科学院院士。现任清华大学材料科学与工程研究院院长, 兼任国际陶瓷联盟 (ICF) 理事长、中国硅酸盐学会副理事长等。发表学术论文 400 余篇, 出版学术专著 1 部; 获授权国家发明专利 30 项。多次主持召开国际、国内学术会议, 在国际会议做主题报告、邀请报告 50 次。曾获国家自然科学基金二等奖 1 项、省部级奖 3 项、国外奖励 2 项等。



谷林 清华大学材料学院教授, 北京电子显微镜中心主任, 国家杰出青年科学基金获得者。近年来在功能材料原子尺度结构与电子结构研究方面取得系列成果, 发表论文 900 余篇, 包括 *Science* 及 *Nature* 正刊 16 篇, 子刊 90 余篇, 他引 70 000 余次, H 因子 > 140。获得第十六届中国青年科技奖特别奖 (2020); 入选科睿唯安材料科学领域 (2018—2021) 和化学领域 (2019—2021) 全球高被引科学家。

奇物性方面所具有的巨大潜力, 为之后的人工材料设计与合成指出了可能的方向。具有无标度铁电性的 HfO_2 这一类超出了以往理论体系的独特材料,

收稿日期: 2022-01-21; 修回日期: 2022-03-11

* 本文根据第 298 期“双清论坛”讨论的内容整理。

通信作者, Email: cwnan@mail.tsinghua.edu.cn

其性质来源尚待进一步理论上的探索。总结而言,已有的研究足以说明 5d 电子材料是探索新奇物性,拓展认识边界的富矿。

但是,伴随着丰富的新发现一同浮现的,还有科学家们需要面对的诸多挑战。虽然理论预言了诸多新奇物性,但是在电子相对论效应、屏蔽效应, SOC 之上的,凝聚态物理基础理论在近期并未有重大的突破,限制了对材料本质的认识与性能预测。另一方面,5d 电子材料中更加复杂的体系,需要考虑的相互作用增加,使得对材料体系及其性质进行精确的第一性原理计算更加困难。在材料的制备上,虽然可以得到拥有理论预期优异性能的材料,但在如 WS_2 之类的材料中,其性能与理论预言的极限依旧有巨大的差距。如何克服从实际性能向理论极限的壁垒,以及增强对于材料体系的人工调控能力,依然是制备领域需要思考的问题。各类新奇物性的出现同样还伴随着对于表征技术要求的提高。发展对不同性质的针对性探测方法,材料各参量之间的协同观测与关联研究,也将是研究者们面临的重要难题。

同时,不可忽略的是,5d 电子材料的优异性质也带来了独有的应用前景。5d 电子相关材料和合金可被应用于飞机发动机叶片这样的尖端制造业。信息产业中,无论是以 HfO_2 为代表的存储器件,还是以 WS_2 为代表的晶体管材料,均被看作是对应工业领域中下一代材料体系的最有力竞争者。回望过去数十年中伴随着材料科学、凝聚态物理学学科快速发展所涌现出的,已经成为当年人类社会重要物质基础的诸多材料体系,例如作为半导体工业基础的硅材料体系,以及作为能源材料体系重要组成的锂、钠二次电池体系等,这些体系均走过了一条从科学研究到产业化应用,从实验室到工厂的发展道路。而工业界与科学界日益紧密的合作,以及研究机构、企业甚至国家对于这样的发展路线的重视与投入,使得从实验室走向工厂这一流程需要的时间日渐缩短。尽管从研究现状而言,5d 电子材料的数个体系距离投入实际应用尚有距离,但是考虑其巨大的潜力,先期的布局十分必要。进一步考虑到,5d 电子材料有望占据重要地位的部分应用方向,如信息产业,正是我国目前的短板所在,对于这一领域的重视与投入,也就有了更重要的价值,有望成为我国在对应领域补齐短板,甚至实现超越的关键举措。

基于国家自然科学基金委员会(以下简称“自然

科学基金委”)第 298 期“双清论坛”中诸位与会专家学者关于 5d 电子及其新奇物性的报告与讨论,本文将从基础理论、材料制备、实验表征、器件应用四个方面,分别探讨 5d 电子材料相关研究的价值与重要意义,梳理并论述对应领域的发展趋势和面临的挑战,总结并提出亟需关注和解决的重要基础科学问题和重点研究方向。

1 5d 电子的理论认识及新奇物性

位于元素周期表第 6 周期含有 5d 电子的元素,其单质有高密度、高熔点、高强度和高抗腐蚀等物理、化学特性,而相应的化合物则往往表现出拓扑态、重费米子等新奇光电磁物性。因此,本节聚焦于 5d 电子特点、新奇物性及其发展现状等重点问题,从理论认识和新奇物性两个方面出发,探讨了 5d 电子独特作用的内在微观物理机制。

1.1 5d 电子的理论认识

随着原子序数的增加,相对论效应所带来的 5d 电子轨道膨胀和 6s 电子塌缩,使得 6s 轨道和 5d 轨道的轨道能级相近,从而导致 5d 电子可成键数量增多,带来了结构和化学上的机遇,如超硬、超高温稳定性等优异性能。此外,5d 电子的强 SOC 使得能级劈裂产生新电子态,与空间、时间对称性破缺相互作用,带来了自旋霍尔效应^[1]、Rashba 效应^[2]、拓扑表面态^[3]、磁性斯格明子^[4]、外尔半金属^[5]等量子效应和新功能性。

理论研究方面,5d 电子具有 SOC 和关联效应(U)两大优势,使得相关材料具备特殊物性。另一方面,复杂相互作用却会给计算带来挑战,需要同等处理晶体场、U、SOC 等多个关键相互作用量,并需建立多体模型进行求解,而这当中又会遇到 SOC 导致复杂磁构型等难题。因此,亟需发展多体关联体系的计算方法,将单电子能带理论推广到多体关联体系,深入探索强自旋轨道耦合下电子关联相互作用。

在材料研究新范式上,日新月异的计算能力和日趋完善的计算模型使得高通量计算和机器学习等方法相结合将大有用武之地。借助于庞大的计算能力,对于虚拟的材料体系,机器学习模型能够快速优化其材料结构,推测出潜在的功能材料。而后结合高通量计算,对于多种可能的材料进行最终筛选,能够有效减少新材料制备时的试错环节。这种深度挖掘 5d 电子材料的方法,可以从理论上预测 5d 电子新效应和优异性能,指导 5d 新材料探索和原子尺度

构筑。不过,在 5d 电子的理论方面还存在诸多未明之处,仍需要计算、实验方面的工作,为相关理论的突破夯实基础,从而进一步厘清 5d 电子的独特作用。

1.2 5d 电子材料的新奇物性

5d 电子的轨道在实空间更加延展,具有相对较弱的关联作用、相对较强的晶体场和更强的自旋轨道耦合,三者相互竞争并与对称性破缺相互作用,衍生出丰富的新奇量子特性和广阔的应用场景。

铁电性方面,Pb 和 Bi 等的弱轨道杂化和 6s 孤对电子状态导致晶格和电荷的自发极化,使其具有优异的铁电性能和难以替代性,在铁电/压电器件方面得到广泛的应用。但 5d 和 6s 电子的复杂性也给如何解释电子行为与优异铁电性之间的直接关联增加了极大的难度,仍需更多的实验和理论证据深层次揭露构效关系。Hf 基铁电体具有无标度铁电性和 CMOS 工艺兼容等优势,有望推动信息存储与处理技术的变革,但存在唤醒效应、疲劳失效、窗口不均一等难题。LiOsO₃ 在结构转变温度以下时,晶体结构的对称中心在结构相变过程中消失,但在结构相变前后,LiOsO₃ 始终表现出良好的金属性^[6]。这一实验发现首次证实了“铁电金属”的概念,还表明金属与绝缘体中结构转变的机制并非截然不同,仍需进一步研究。W 基范德瓦尔斯层状材料在二维铁电性的探索中表现优异,具有稳定的结构和极高的理论迁移率,并且还是二维体系中难得的 p 型半导体材料,可实现双极性调控^[7]。而且,其量子限域效应结合强自旋轨道耦合预期会形成更多新奇物性。

拓扑物态方面,5d 电子材料中的复杂电子行为正是拓扑物态的来源。例如,在 Ir 氧化物中,第一性原理计算表明,通过改变 Ir 原子上的电子关联强度 U,可使得该体系在费米能级附近存在外尔点;随着 U 逐渐增强,外尔点之间会逐渐靠近并发生湮灭,导致绝缘相^[8]。Ta 的砷化物作为可以稳定存在的非磁性非中心对称的 Weyl 半金属,可用于观测 Weyl 电子态及其特有的物理特性。在 Hf 和 W 等化合物中发现大能隙二维拓扑绝缘体并首次实现了三维量子霍尔效应等,表明 5d 拓扑材料在实现拓扑磁性、拓扑超导、拓扑关联等新奇拓扑物态方面具有极大潜力^[9]。

稀土发光领域,稀土镧是元素周期表第 6 周期中第 1 个含有 5d 电子的元素。除了特征的 4f 电子,镧系元素 La、Ce、Gd 和 Lu 均具有 5d¹ 电子,部

分镧系元素在离子状态也具有 5d¹ 电子,因此,稀土材料是典型的 5d 电子材料。以 Eu²⁺、Ce³⁺ 为代表的稀土离子会产生特征的 5d-4f 跃迁发射,即在激发态的 1 个 5d 电子在返回 4f 基态时产生荧光发射,这一物性也属于 5d 电子的直接效应。由于 5d 电子结构容易受其周围原子环境的影响,这类稀土发光材料呈现出可调变性的发光光谱,可满足新型显示、红外信息探测等新一代信息技术领域的应用。5d-4f 电子跃迁发射可调变性的发光光谱,对于解决新型显示、信息探测等国家重大需求具有重要意义。

在自旋轨道矩方面,自旋轨道耦合是将自旋运动与轨道运动联系起来最重要的桥梁,它使得人们可以用电学和光学方法来灵活地控制自旋。基于自旋轨道耦合这一基本物理原理发展而来的自旋轨道转矩,由于能够有效地控制磁存储单元的磁矩,就可以用来翻转磁化方向,进而可作磁记忆存储方面的应用。在 5d 氧化物体系中,我们可以通过材料生长控制磁化方向从而实现零磁场 SOT 的翻转,而且这样的翻转可以抵抗更高的外磁场干扰,具有更好的耐用性。

尽管 5d 电子材料具有众多的新奇物性和广阔的应用前景,但多数新奇物性的发现和调控处于早期阶段,而且其中与 5d 电子相关的物理机制尚无定论,5d 电子材料制备还面临诸多难题。需要研究探索如何紧密结合理论预测、材料制备和实验测量,找出 5d 电子的共性规律,为颠覆性技术的开发奠定物理和材料基础。

2 5d 电子材料的原子尺度精准构筑及调控

高质量材料是材料科学研究的基石。对于 5d 过渡金属氧化物的新物相设计、可控制备和物性调控等重点问题,5d 电子材料原子尺度构筑和有效调控方式,可以概括为以下三个方面:

2.1 超晶格及界面耦合构筑 5d 人工晶体

异质结和异质界面通过界面耦合和重构可以突破单相材料限制,提供调控 5d 材料电荷、轨道的新方案。在激光分子束外延生长的非对称界面的 Sr₂IrO₄/SrTiO₃ 超晶格,空间反演和时间反演对称性的同时破缺给界面带来了 Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用,从而创造出了自旋序和极化序的强耦合,并诱导出了磁电相变^[10]。拓展异质结的材料体系,寻找及合成新的 5d 电子氧化物材料,为人工设计新型量子体系提供了思路,推动发掘新奇物性、实现新

功能。

2.2 阴离子有序性构筑设计新物相

以氧空位有序为代表的阴离子有序性构筑可同时对电荷和对称性进行调控,是新物相设计的重要方向。例如,在原位真空退火压应力作用下的 LaCoO_3 薄膜中,氧离子被诱导脱出并形成交叉排列的氧空位有序,实现了居里温度约为 284 K 的近室温绝缘铁磁特性的 $\text{LaCoO}_{2.5}$ 薄膜^[11]。因此,可以尝试借鉴层状氧空位有序结构在高温超导性中的关键作用,利用阴离子有序性构筑调控 5d 过渡金属氧化物的电荷、自旋、轨道和晶体场,最终助力实现 5d 过渡金属氧化物中磁性、金属性和极化的关联统一。

2.3 电场选择性离子嵌入调控氧化物物相和功能

5d 过渡金属氧化物的电子掺杂是一个难点问题。传统化学掺杂和应力调控的幅度有限,所以需要探索电场选择性地控制离子嵌入来调控 5d 过渡金属氧化物能带的方法,打破元素固溶度壁垒,实现有效电子掺杂。在 SrIrO_3 和 $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{MnO}_3$ 单胞交替的超晶格中,电场调控能够诱导出现两种晶相之间可逆的室温相变,产生了 7% 的晶格变化以及化学、电学、磁学、光学等物性的显著变化^[12]。这种通过氧离子和质子的可逆交换而实现的相变,在传统的氧化物、固溶体中很难观测到。所以,发展纳米精度的离子调控手段,并引入多离子调控策略,有助于构建新型电、磁学相图并实现新功能设计与探索。

3 5d 电子材料的多维度高精度表征

作为实验研究中不可或缺的重要部分,对材料结构和物性的多维度与高精度表征无疑是解开 5d 电子材料新奇物性起源的关键。针对 5d 元素及其独特的电子结构,需要综合应用多种已有的表征手段,并且尝试针对性开发新的表征方法,以期达到从更多角度、以更高精度获取有价值的实验数据,为理论研究、材料设计等提供数据支撑与对照,也为此后这一类材料的工程应用打下良好而稳固的基础。本文中讨论的表征主要分为以下两个方面:

3.1 大科学装置在 5d 电子轨道和自旋态探测中的作用

近年来,随着大科学装置相关理论、设计与建造的持续推进,以及使用大科学装置进行材料表征相关研究成果的大量发表,大科学装置在众多学科研究中所起到的独特作用已为学界所公认。因此,

在 5d 电子材料的相关研究中,同样应当重视其在电子轨道、自旋态、电子自旋轨道耦合等与物性的关联探测中所具有的独特潜力。在这一领域之后的研究之中,可以考虑依托国内外中子、同步辐射等大科学装置,开发新一代电磁光多模态、高时空分辨率结构—动力学—物性综合表征平台,以期得到常规实验室表征手段所难以获取或是无法获取的高精度、高质量、高价值实验数据。

3.2 5d 电子材料的原子尺度结构表征及功能探测

在众多的实验室表征手段中,高时空分辨和谱学探测方法均为研究中最常用的手段,为探测与理解 5d 电子材料局域原子结构、电荷、轨道和自旋与功能性关联提供了重要的信息。而近年来各类表征手段的发展以及表征精度的提高则无疑为 5d 电子材料的研究打开了新的大门。扫描探针技术及其实验平台的发展,使得在研究中,能够在纳米甚至原子尺度实现对于电子结构、畴结构以及功能的表征,使以原子分辨探测 5d 电子材料新奇物性的研究成为可能^[13-15]。例如在 Bi_2WO_6 这一铁电材料中,对其表面实现了原子结构的直接观测,并进一步在这一材料的表面观测到了负微分电导^[16],即传统所说的负电阻现象,而这一现象与铁电性质的共存提供了新的研究角度。此外,在这一材料体系中还探测到了电导率相比同类其他材料 1 000 倍的提升^[17]。在电子显微学的领域,则需要思考如何有效建立构效关系这一问题。对于电荷动态分布的探测,现有局域电荷探测方法存在着时空分辨率难以兼顾、难以进行动态观测、存在干扰使信号分离困难、探测精度有限等局限性。这些问题有望通过同轴电子全息的方法,通过波函数重构方法加以解决。而对于涉及电荷动力学行为以及超快过程探测的相关问题,则可以通过发展超快电镜这一特殊表征手段得到对应的解决方案,以期在电荷动态分布成像中实现超快时间分辨能力、低干扰电荷本征分布探测以及对环境与外场下动态响应过程的探测。对于材料的局域磁性探测方面,现有的本征磁探测方法在原理上均难以达到原子级的分辨率,而电子涡旋探测则被认为是原子尺度磁性探测的潜在解决方案。

由此可见,针对 5d 电子材料,开发新的超高分辨探测手段(谱学技术、电子显微技术、扫描探针技术等),发展电荷、轨道、自旋序参量的微观尺度协同测量与表征方法,以阐明各序参量间的耦合机理,构建微观结构与宏观性能间的直接关联具有极其重要

的价值。

4 5d 电子材料的器件应用

总体上,5d 电子材料大都具有高介电、高迁移率和强自旋轨道耦合的特点,这些独特的特性使与 5d 电子材料相关的体系有望成为下一代低功耗、高速度逻辑/存储等重要器件设计的基础。当今这一类信息器件已经成为人类社会不可或缺的组成部分,对于这一类材料的研究,其重要性是不言而喻的。本文将在以下部分讨论三类代表性器件应用:

4.1 基于 Hf 基氧化物的高介电与铁电材料及原型信息器件

信息存储相关器件是信息系统的重要基石,与此相关的科学技术更是世界上各个国家在信息领域综合国力竞争的制高点。存储器自问世发展至今,传统材料工艺体系面临着存储速度鸿沟、功耗高、趋近存储密度物理极限等重大问题,已经逐步偏离摩尔定律的预测。

基于剩余极化存储信息的铁电存储器具有低功耗、抗辐射的优势,在近 30 年来已在部分领域得到应用,但依然存在无法突破物理极限、无法解决存储鸿沟、无法与超大规模集成电路工艺兼容的难题。2011 年发现的具有铁电性的 HfO_2 材料可以同时突破这三大难题,因而受到了科学界以及工业界的极大重视,被认为将会引领未来铁电存储器发展的方向。在问世之后仅仅不到 10 年时间,国际上已经突破了 HfO_2 铁电薄膜与存储器件工艺,研制出了对应的铁电存储单元和阵列,并在此基础上进一步突破了与外围读写电路制备温度不兼容的问题, HfO_2 基铁电存储芯片研制成功。

然而唤醒效应、疲劳失效、窗口不均一等难题制约了其走向应用的步伐,根本原因在于缺乏对其反常铁电性的科学本质认识。这类材料中的诸多关键科学问题仍亟待解决。首先,反常 Hf 基铁电材料薄膜的物理本质和理论体系尚待探索及建立^[18],须建立有效的理论,方可进一步指引材料的调控直至应用;在表征上,由于表征手段存在缺陷,缺乏铁电相结构和畴结构的直接证据;在这一材料的调控规律上,铁电性与厚度^[19]、应力^[20]、掺杂^[21]、氧空位^[22, 23]、界面^[24]等均存在关联,如何在可控条件下制备 Hf 基铁电薄膜材料仍是较大难题;最后,这一类铁电存储器件的设计理论也需要发展。

考虑到现有主流存储器与相关技术被外国垄断,我国相关器件大部分依赖进口的状况,研制与发展下一代信息存储器件对于我国具有重大的战略价值与意义。需要加强 Hf 基氧化物薄膜材料与存储器件基础研究,探索其铁电和介电特性的微观机理,并实现 Hf 基氧化物的可控制备,为解决先进芯片技术瓶颈提供理论指导和技术支撑。

4.2 W 系二维材料范德华异质结晶体管电子器件

与上部分类似,随着晶体管电子器件及其制作工艺的发展与芯片集成度的提高,传统晶体管材料开始面临越来越多的问题,如 Si、Ge 性能衰减、界面电荷散射严重等。而随着晶体管工艺发展到 5nm 水平,工艺的复杂性开始显著提升,更小尺度的工艺发展面临较大挑战。

作为传统晶体管材料的潜在替代者之一,二维半导体材料具有诸多优势,例如具有无悬挂键的表面,其范德华异质结界面无短沟道效应,界面散射效应弱等^[25]。在这一系列材料之中,5d 过渡金属硫族化合物过渡金属硫族化合物(5d Transition Metal Dichalcogenides, 5d-TMDs)因具有更小的有效质量、更高的迁移率、丰富的稳定相结构及物性、更大的禁带宽度和能带调控范围等优势成为重点研究方向。而在 5d-TMDs 中,目前最为集成电路业界所看好的沟道材料 WS_2 ,其重要的优点包括极高的理论载流子迁移率^[26]、同功耗下更快的开关速度^[27]、与硅基工艺兼容性较好等。但其走向实用仍需要克服一些挑战,一是制备上的问题,生长过程中不易控制晶格缺陷、接触界面晶格破坏严重^[28];二是金属—半导体接触对化学性能的影响^[29]。

因此,发展 W 系 TMDs 材料高质量合成、晶格相结构调控及性能表征方法,探究高迁移率、高态密度材料性能调控方法仍是科学研究的重点;而研究降低接触电阻的金属半导体接触新方法,研制低功耗高性能的新原理器件,建立与硅技术融合发展的二维半导体器件设计构筑新范式,则有助于科研成果向产业转化。

4.3 基于自旋轨道矩作用的高性能自旋电子学器件

互补金属氧化物半导体(Complementary Metal Oxide Semiconductor, CMOS)系列材料的发展同样是当今信息化社会的重要基础之一,但其发展中带来的算力、性能/功耗收益已经开始出现大幅变缓的迹象。为了解决这一问题,利用自旋状态进行信息

存储和计算的自旋电子器件被认为是极有潜力的重要技术路径。

在这一技术路径中,自旋轨道矩磁随机存储器(Spin Orbit Torque Magnetic Random Access Memory, SOT-MRAM)具有高速度、高效率、高稳定性等优点^[30]。但这一器件的传统候选材料存在着大电阻导致功耗较高^[31]、自旋极化方向受限等重要问题。而5d过渡金属氧化物由于高SOT效率、垂直自旋极化、新器件架构等优点,有望进一步降低器件的写入功耗,成为发展SOT-MRAM的理想材料体系^[32-34]。

总体而言,相关的5d材料尚在研究的早期阶段,需要进一步探索具有更高SOT效率5d过渡金属氧化物的理论设计方法,并进一步开发高SOT效率的5d过渡金属氧化物,将其与多铁磁电材料的耦合实现下一代逻辑器件,后续也还需研究这一类材料与CMOS工艺集成的相关问题。

5 未来5~10年5d电子材料发展方向及资助重点

通过上述5d电子材料中的关键基础科学问题的讨论和总结,不难认识到,5d电子材料体系已经得到越来越广泛的研究关注,而且也将会成为基础研究的重点方向之一。得益于先进的理论体系、精准的材料构筑、综合全面的材料表征、卓越的器件应用四个方面的协同发展,5d电子材料研究领域自上而下的发展趋势可窥一斑。但不能忽视的是,由于5d电子的特殊性和复杂性,5d电子材料从理论到应用都有未明之处。因此,在未来5—10年期间,需要针对5d材料的关键问题,跨学科组织优势科研力量,并深化物理、材料、信息等多学科交叉,提升5d电子材料学研究水平,推动5d电子材料领域发展。

此次双清论坛与会专家经过研讨,凝练出了5d电子材料研究的重大关键科学问题,建议未来5~10年期间应重点资助如下四个方向以及相关的若干重要科学问题:

5.1 5d电子新型量子态的探索及其物性效应

5d电子材料适用的多体关联体系计算方法发展;高通量计算驱动的新型量子态材料穷举;反常铁电性、拓扑物态等新奇物性的结构溯源;新奇物性关联元素的关键作用阐明。

5.2 5d电子材料的原子尺度精准构筑及调控

5d电子高质量二维材料的通用制备;人工超晶格构筑的精细调控与材料拓展;缺陷、对称性、晶格取向等参数的精确调控。

5.3 多自由度的微观尺度协同测量与表征

序参量间的耦合机理阐明;微观结构与宏观性能间的直接关联关系构建;基于大科学装置的高时空分辨率结构—物性综合表征平台。

5.4 低功耗高性能5d电子材料信息器件开发与应用

Hf基氧化物、W系二硫化物纳米器件组装设计;自旋轨道耦合驱动的自旋电子学器件开发;硅基芯片适配的二维半导体器件设计。

6 结语

含有5d电子的元素及其组成的化合物具有出色的物性和新奇的物态,对于科学研究和工业应用都有举足轻重的作用。尽管这一领域仍面临着复杂电子行为的挑战,但该领域出色的科学家们正在理论、材料、表征、器件等领域不断取得进展。通过对该领域的战略规划与资助布局,我国有望能取得一批高水平的研究成果并培养形成一支高水平的5d材料研究团队,促进该领域多个主流方向的有机融合和相互促进。在面向国家重大需求上,解决5d电子材料应用中卡脖子环节的关键科学问题,推动产业落地;在基础科学前沿,可以探索5d电子材料强自旋轨道耦合所带来新效应及物理本质,在科技革新潮流中抢占先机。

参 考 文 献

- [1] Chen YL, Analytis JG, Chu JH, et al. Experimental realization of a three-dimensional topological insulator, Bi_2Te_3 . *Science*, 2009, 325(5937): 178—181.
- [2] Stranks SD, Plochocka P. The influence of the Rashba effect. *Nature Materials*, 2018, 17(5): 381—382.
- [3] Fang C, Lu L, Liu JW, et al. Topological semimetals with helicoid surface states. *Nature Physics*, 2016, 12(10): 936—941.
- [4] Ding B, Li Z, Xu G, et al. Observation of magnetic skyrmion bubbles in a van der waals ferromagnet Fe_3GeTe_2 . *Nano Letters*, 2020, 20(2): 868—873.

- [5] Su B, Song Y, Hou Y, et al. Strong and tunable electrical anisotropy in type-II weyl semimetal candidate WP_2 with broken inversion symmetry. *Advanced Materials* (Deerfield Beach, Fla), 2019, 31(44): e1903498.
- [6] Shi YG, Guo YF, Wang X, et al. A ferroelectric-like structural transition in a metal. *Nature Materials*, 2013, 12(11): 1024—1027.
- [7] Yang H, Kim SW, Chhowalla M, et al. Structural and quantum-state phase transitions in van der Waals layered materials. *Nature Physics*, 2017, 13(10): 931—937.
- [8] Wan XG, Turner AM, Vishwanath A, et al. Topological semimetal and Fermi-arc surface states in the electronic structure of pyrochlore iridates. *Physical Review B*, 2011, 83(20): 205101.
- [9] Weng HM, Fang C, Fang Z, et al. Weyl semimetal phase in noncentrosymmetric transition-metal monophosphides. *Physical Review X*, 2015, 5: 011029.
- [10] Liu X, Song WJ, Wu M, et al. Magnetoelectric phase transition driven by interfacial-engineered Dzyaloshinskii-Moriya interaction. *Nature Communications*, 2021, 12: 5453.
- [11] Zhang QH, Gao A, Meng FQ, et al. Near-room temperature ferromagnetic insulating state in highly distorted $LaCoO_{2.5}$ with CoO_3 square Pyramids. *Nature Communications*, 2021, 12: 1853.
- [12] Yi D, Wang YJ, van't Erre OMJ, et al. Emergent electric field control of phase transformation in oxide superlattices. *Nature Communications*, 2020, 11: 902.
- [13] Zhang Y, Liu J, Dong Y, et al. Strain-driven dzyaloshinskii-moriya interaction for room-temperature magnetic skyrmions. *Physical Review Letters*, 2021, 127(11): 117204.
- [14] Lu J, Si L, Zhang Q, et al. Defect-engineered dzyaloshinskii-moriya interaction and electric-field-switchable topological spin texture in $SrRuO_3$. *Advanced Materials* (Deerfield Beach, Fla), 2021, 33(33): e2102525.
- [15] Zhang YL, et al. Deterministic reversal of single magnetic *Vortex* circulation by an electric field. *Science Bulletin*, 2020, 65(15): 1260—1267.
- [16] Song CY, Mao HC, Yang YB, et al. Atomic-scale characterization of negative differential resistance in ferroelectric Bi_2WO_6 . *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(2): 2105256.
- [17] Yang Y, Mao H, Wang J, et al. Large switchable photoconduction within 2D potential well of a layered ferroelectric heterostructure. *Advanced Materials*, 2020, 32(37): e2003033.
- [18] Lee HJ, Lee M, Lee K, et al. Scale-free ferroelectricity induced by flat phonon bands in HfO_2 . *Science*, 2020, 369(6509): 1343—1347.
- [19] Cheema SS, Kwon D, Shanker N, et al. Enhanced ferroelectricity in ultrathin films grown directly on silicon. *Nature*, 2020, 580(7804): 478—482.
- [20] Estandía S, Dix N, Gazquez J, et al. Engineering ferroelectric $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ thin films by epitaxial stress. *ACS Applied Electronic Materials*, 2019, 1(8): 1449—1457.
- [21] Starschich S, Boettger U. An extensive study of the influence of dopants on the ferroelectric properties of HfO_2 . *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(2): 333—338.
- [22] Ryu TH, Min DH, Yoon SM. Comparative studies on ferroelectric switching kinetics of sputtered $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ thin films with variations in film thickness and crystallinity. *Journal of Applied Physics*, 2020, 128(7): 074102.
- [23] Zhou Y, Zhang YK, Yang Q, et al. The effects of oxygen vacancies on ferroelectric phase transition of HfO_2 -based thin film from first-principle. *Computational Materials Science*, 2019, 167: 143—150.
- [24] Zhang Y, Fan Z, Wang D, et al. Enhanced ferroelectric properties and insulator-metal transition-induced shift of polarization-voltage hysteresis loop in VO_x -capped $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ thin films. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(36): 40510—40517.
- [25] Manzeli S, Ovchinnikov D, Pasquier D, et al. 2D transition metal dichalcogenides. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2(8): 17033.
- [26] Cheng L, Liu Y. What limits the intrinsic mobility of electrons and holes in two dimensional metal dichalcogenides? *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(51): 17895—17900.
- [27] Sebastian A, Pendurthi R, Choudhury TH, et al. Benchmarking monolayer MoS_2 and WS_2 field-effect transistors. *Nature Communications*, 2021, 12: 693.
- [28] Balasubramanyam S, Merckx MJM, Verheijen MA, et al. Area-selective atomic layer deposition of two-dimensional WS_2 nanolayers. *ACS Materials Letters*, 2020, 2(5): 511—518.

- [29] Liu M, Wei S, Shahi S, et al. Enhanced carrier transport by transition metal doping in WS_2 field effect transistors. *Nanoscale*, 2020, 12(33): 17253–17264.
- [30] Gambardella P, Miron IM. Current-induced spin-orbit torques. *Philosophical Transactions Series A, Mathematical, Physical, and Engineering Sciences*, 2011, 369(1948): 3175–3197.
- [31] Zhu LJ, Ralph DC, Buhrman RA. Maximizing spin-orbit torque generated by the spin Hall effect of Pt. *Applied Physics Reviews*, 2021, 8(3): 031308.
- [32] Witczak-Krempa W, Chen G, Kim YB, et al. Correlated quantum phenomena in the strong spin-orbit regime. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 2014, 5: 57–82.
- [33] Rondinelli JM, Spaldin NA. Structure and properties of functional oxide thin films: insights from electronic-structure calculations. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla)*, 2011, 23(30): 3363–3381.
- [34] Manipatruni S, Nikonov DE, Lin CC, et al. Scalable energy-efficient magnetoelectric spin-orbit logic. *Nature*, 2019, 565(7737): 35–42.

Key Scientific Issues in the Research of Novel Physical Properties of 5d Electronic Materials

Lin Gu¹ Qinghua Zhang¹ Pu Yu² Tianxiang Nan³ Yuyang Zhang⁴
Yanan Hao⁵ Yinan Lai⁵ Hongjun Gao¹ Cewen Nan^{6*}

1. *Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190*
2. *Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084*
3. *School of Integrated Circuits, Tsinghua University, Beijing 100084*
4. *College of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049*
5. *Department of Engineering and Material Sciences, National Natural Science Foundation of China, Beijing 100083*
6. *School of Materials, Tsinghua University, Beijing 100083*

Abstract Based on the 298th “Shuangqing Forum” of the National Natural Science Foundation of China, this paper introduces the novel physical properties of 5d electronic-related materials and the research significance of related material systems and reviews the research status and main challenges in this research field from the four main directions of theory, preparation, characterization and devices. It further puts forward important basic scientific issues and key research directions that need to be paid attention to and solved.

Keywords functional materials; 5d electronics; spin-orbit coupling; condensed matter physics

(责任编辑 刘敏 张强)

* Corresponding Author, Email: cwnan@mail.tsinghua.edu.cn