

多铁性钙钛矿薄膜的氧空位调控研究进展

赵润 杨浩

Oxygen vacancies induced tuning effect on physical properties of multiferroic perovskite oxide thin films

Zhao Run Yang Hao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 156101 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181028

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181028>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I15>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[Nb 掺杂  \$\gamma\$ -TiAl 金属间化合物的电子结构与力学性能](#)

Electronic structure and mechanical properties of Nb-doped  $\gamma$ -TiAl intermetallic compound

物理学报.2017, 66(19): 196101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.196101>

[非掺杂锐钛矿相  \$\text{TiO}\_2\$  铁磁性的第一性原理研究](#)

Ferromagnetism of undoped anatase  $\text{TiO}_2$  based on the first-principles calculations

物理学报.2017, 66(5): 056101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.056101>

[Al 和 O 间隙原子对  \$\alpha\$ - \$\text{Al}\_2\text{O}\_3\$  热力学性质影响的第一性原理计算](#)

Effects of the doping of Al and O interstitial atoms on thermodynamic properties of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ :first-principles calculations

物理学报.2017, 66(1): 016103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.016103>

[Cu 离子注入单晶  \$\text{TiO}\_2\$  微结构及光学性质的模拟研究](#)

A simulation study of structural and optical properties in Cu ions implantation single-crystal rutile

物理学报.2016, 65(20): 206102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.206102>

[阳离子空位磁矩起因探讨](#)

Study on magnetic moment of cation-vacancy

物理学报.2015, 64(17): 176101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.176101>

多铁性: 物理、材料及器件专题

## 多铁性钙钛矿薄膜的氧空位调控研究进展\*

赵润<sup>1)†</sup> 杨浩<sup>2)‡</sup>

1) (苏州科技大学数理学院, 苏州 215009)

2) (南京航空航天大学理学院, 南京 211106)

(2018年5月28日收到; 2018年7月2日收到修改稿)

精确调控  $ABO_3$  钙钛矿结构中氧空位的位置与浓度已被证明可调控多铁性薄膜的不同物理性质, 包括输运特性、光学特性和多铁性质等. 本文回顾了多种典型的多铁性材料, 从氧空位形成机理、氧八面体结构、应变-氧空位关系和具体物性调控效应(多铁、超导和电化学性能)等角度介绍了该体系中氧空位调控效应. 同时依托氧空位调控的最新研究进展, 尤其是对氧空位调控单相材料多铁性质方面工作的分析, 为探索新型磁电功能性材料与器件提供了重要参考.

关键词: 钙钛矿, 多铁性, 氧空位

PACS: 61.72.-y, 61.72.jd, 68.37.-d, 77.55.Nv

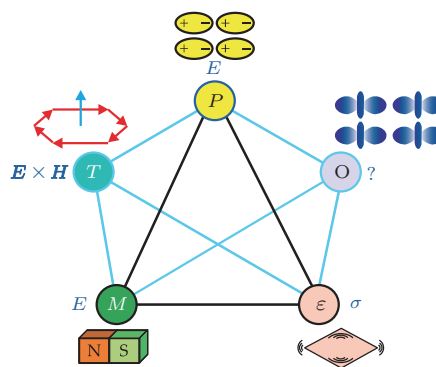
DOI: 10.7498/aps.67.20181028

## 1 引言

多铁性材料是指单一材料中同时存在着两种或两种以上基本铁序, 并且多种基本铁序之间存在着耦合作用, 如图 1 所示<sup>[1]</sup>. 常见的基本铁序包括铁电、铁磁、铁弹和铁环等, 因此这类材料具有新颖的物理机理<sup>[2]</sup>和丰富的物理性质<sup>[3]</sup>, 已成为近期先进功能材料的重要研究领域之一. 过去的 20 年, 多铁性材料在基础研究方面已经取得了大量卓越的成果<sup>[4-10]</sup>. 在环境、能源、医学和微电子等多领域也都有着广泛的应用, 尤其是在传感器、敏感器和信息存储器等电子器件中已取得突破性进展<sup>[11-13]</sup>. 可以预见的是, 多铁性材料仍将是未来基础和应用研究的重要方向之一.

在众多的多铁性材料体系中, 研究最多和最深的仍旧是  $ABO_3$  钙钛矿结构材料体系. 这主要基于以下三点原因. 其一,  $ABO_3$  钙钛矿结构往往都是高对称性立方结构, 其中顶角位置  $A$  位由碱土金

属、碱金属或稀土离子占据,  $AO_{12}$  配位多面体起到框架作用; 此外, 体心位置  $B$  位则常由过渡金属离子占据, 并与其周围的氧离子形成氧八面体  $BO_6$ . 上述钙钛矿结构为后面介绍的丰富物理性质提供了稳定的晶体结构. 其二, 虽然目前国际国内钙钛矿材料研究非常热门, 但是钙钛矿材料的研究范围其实仍是非常有限的. 具体而言, 元素周期表中  $A$  和  $B$  占位的可供选择元素共有 73 种, 那么潜在的

图 1 多铁序及其耦合示意图<sup>[1]</sup>Fig. 1. Interactions in multiferroics<sup>[1]</sup>.

\* 国家自然科学基金(批准号: 11704272, U1632122, 11774172)和中央高校基本科研业务费(批准号: NE2016102, NP2017103)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zr@usts.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: yanghao@nuaa.edu.cn

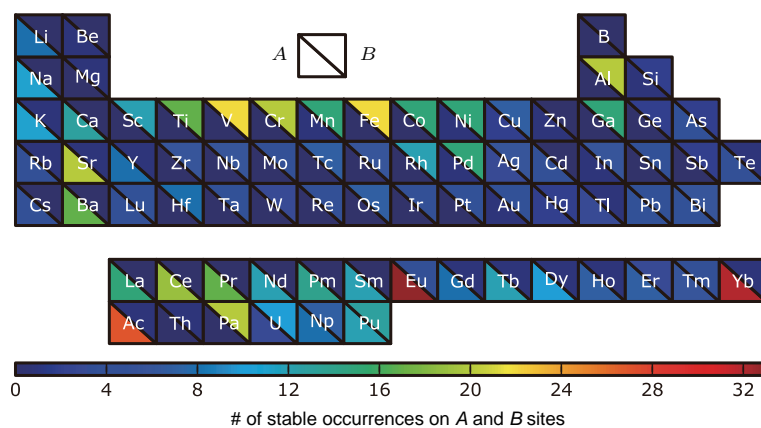


图2 A和B位置的占位元素列表<sup>[14]</sup>

Fig. 2. List of elements considered for the A and B sites<sup>[14]</sup>.

钙钛矿材料种类多达惊人的5329种 ( $73^2 = 5329$ ), 其中大部分材料体系都还没有被发掘. 图2给出了不同元素的A和B占位可能性之高低, 为该材料体系的拓展提供了理论依据<sup>[14]</sup>. 其三, 在如此庞大数量的占位离子中, 既有磁性离子例如Fe, Co和Eu等离子, 也有过渡金属3d, 4d和5d离子. 当不同功能性离子组合到一起, 就会在材料中产生新颖的物理性质与功能特性. 同时, 在组合的过程中A和B位离子具有多样化的电荷配对组态 ( $A^{1+}B^{5+}$ ,  $A^{2+}B^{4+}$ ,  $A^{3+}B^{3+}$  和  $A^{4+}B^{2+}$ ), 这些组态很大程度上影响了材料的电子性质. 因此, 钙钛矿材料在强关联电子研究体系中成为重要的研究对象<sup>[15-20]</sup>.

基于以上所提的钙钛矿材料体系, 实验上通过不同的物理和化学调控手段可进一步改变并获得新颖和丰富的物理性质. 其中常见的物理调控手段包括应变、高压、负压和位错等<sup>[21-25]</sup>, 化学手段则包含掺杂、缺陷控制、氧空位调控以及氟化处理等方式<sup>[26-29]</sup>. 通过对比不同的调控手段, 不难发现这些调控手段都存在着类似的共性, 即借助改变材料晶体结构以实现增强物性的目的. 例如, 在多铁性薄膜材料中最为常见的是水平应变调控, 其主要来源于衬底和薄膜之间的晶格不匹配. 这种晶格畸变导致薄膜的晶体结构发生变化以及对称性降低, 最终达到增强多铁性甚至创造出新的铁序. 典型的例子是EuTiO<sub>3</sub>(ETO)这种多铁性材料, 其多铁基态分别是反铁磁-顺电态. 当ETO薄膜上施加+0.75%的水平张应变时, 发现立方相畸变成为四方相, 并观察到了铁磁-铁电序转变<sup>[30,31]</sup>. 此外, 值得关注的是负压力调控, 当在目标晶格上施加外加负压力时, 晶体结构在三维方向上都得到不同程度

的拉伸作用, 这种变化有利于增强PbTiO<sub>3</sub>纳米线的铁电性和压电性<sup>[32,33]</sup>. 但是不难发现, 以上所提的多种手段往往需要借助外界因素和条件来实现其调控物性的目的. 例如水平应变往往受限于衬底的选择, 掺杂效果则决定于较困难的掺杂精确位置控制.

因此, 本文将关注点回溯到多铁性块材和薄膜的制备过程中, 氧气是直接参与到化学反应和晶体结晶过程当中的. 不同的材料体系需要相对应的生长氧压窗口, 选择合适的氧压条件也是块材烧结和薄膜制备非常重要的步骤之一. 那么在允许的氧压窗口范围内, 适当地调控材料中氧元素含量就会有利于相关物性的调控. 其中在烧结和制备过程中, 能够实现精确地减少材料中氧含量以便获得一定浓度的氧空位. 这些氧空位不仅可以改变晶体结构(主要是通过改变氧离子与周围阳离子的键长以达到降低对称性)<sup>[34,35]</sup>, 而且可以改变能带结构(主要是通过两个额外电子填充能级和氧八面体畸变等方式来实现)<sup>[36,37]</sup>. 在烧结和制备过程中就可同步实现该调控手段, 不仅完成了晶格结构和电子结构的重构过程, 还在一定程度上降低了调控的复杂度. 此外虽然ABO<sub>3</sub>钙钛矿材料体系中A和B位离子可供替换的选择很多, 但是不同体系中恒定不变的则是由O离子组成的氧八面体, 这更说明了氧八面体在此体系中拥有很重要的地位. 已有大量前期工作证明了改变氧空位浓度, 可直接改变包括氧八面体的旋转和倾斜角度等特性<sup>[38-40]</sup>.

综上所述, 作为一种可行且直接的调控手段, 氧空位调控在多铁性薄膜领域中也是极受欢迎的. 本文着重从以下几个方面介绍氧空位调控效应: 首

先通过介绍几种典型的多铁性材料体系, 加深对多铁性薄膜这种研究对象的理解; 其次分别从氧空位形成和测量、氧八面体旋转、应力-氧空位关系和物性调控机理等方面系统地认知氧空位调控效应; 最后结合最新的氧空位调控研究动态, 对其在多铁性体系中物理机理研究和器件性能开发中的潜在应用做出展望.

## 2 多铁性材料

多铁性材料的研究历史可追溯到19世纪初, 丹麦物理学家 H. C. Oersted 最早发现了电磁效应, 即电流边的小磁针会发生偏转. 随后的整个世纪中, 大量物理学家研究和解释了这种电磁作用的现象. 在此过程中, 经典的电磁学理论和电动力学统一理论应运而生. 直到19世纪末, 法国物理学家 Curie [41] 不仅发现了铁磁转变的临界温度(居里温度)且总结出居里抗磁性定律和顺磁性定律, 而且基于对称性理论预测了电场诱导的磁化强度和磁场诱导的电极化. 1954年, 在实验上证实了  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  材料为第一个磁电耦合材料, 随后磁电耦合材料成为世界范围内最热门的研究领域. 1970年, Aizu [42] 总结出铁电、铁磁和铁弹三种性质的共同特点(如畴、回线、相变点附近性质突变等), 并定义了铁序的概念. 但是限于当时的研究水平和自然界中具有多种铁序的单相材料极少, 随后研究热潮快速退去. 直到1994年, 瑞士的 Schmid [43] 明确提出了多铁性材料的新概念, 使得其再次引起了广大科学家的重视. 而在进入21世纪以后, 由于高质量单晶样品的制备、第一性原理计算的出现、薄膜生长技术的发展和高精密度测试手段, 使得多铁性材料再次成为功能材料研究的热点. 下面介绍几种最具代表性的多铁性材料体系.

### 2.1 $\text{BiFeO}_3$

已被研究的  $R\text{FeO}_3$  材料体系很多, 包括  $\text{BiFeO}_3$  (BFO),  $\text{LuFeO}_3$ ,  $\text{YbFeO}_3$  和  $\text{GaFeO}_3$  等, 大量试验工作都证明了这些材料是多铁材料并且存在一定的共性 [44–48]. 此体系的晶体结构大致可分为两种: 正交和六角. 当然正交结构相对于六角结构来说更为稳定, 因此我们要介绍的就是多铁材料中被研究得最多的 BFO 材料. 室温下块材 BFO 晶体是正交钙钛矿结构, 其中氧八面体沿着立

方 [111] 轴发生了旋转, 如图 3 (a) 所示 [49]. 众所周知, BFO 的铁电性来源于 A 位离子  $\text{Bi}^{3+}$  的  $6s^2$  孤电子对(类似于  $d^0$  轨道), 铁电居里温度高达 1103 K; 而其 G 型反铁磁性来源于具有高自旋态的  $\text{Fe}^{3+}$  离子, 反铁磁奈尔温度也达到 643 K [50]. 直到 2003 年, Wang 等 [44] 报道了沉积在  $\text{SrTiO}_3$  (STO) 衬底上的 BFO 外延薄膜剩余极化沿着 [001] 轴高达约  $55 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  (图 3 (b)), 以及约  $0.5\text{--}1.0 \mu\text{B}/\text{Fe}$  的磁化强度.

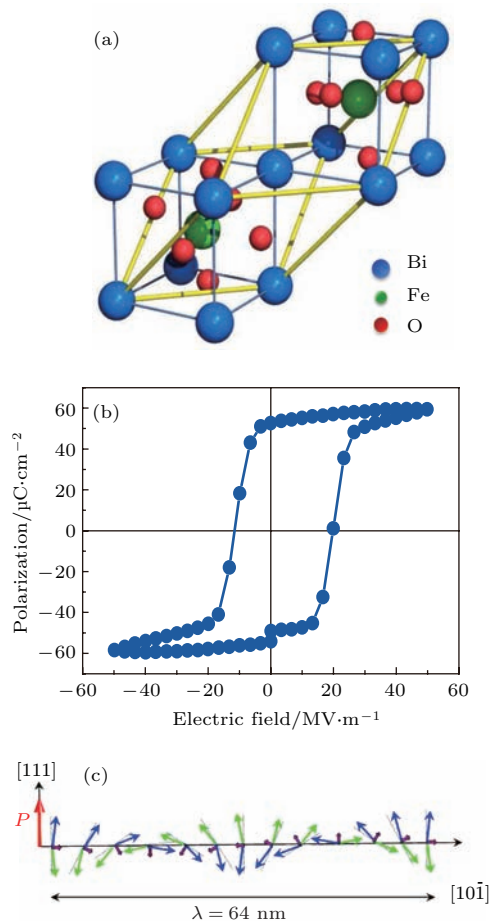


图3 (a) BFO 材料中极化等效轴和倾斜角度的示意图 [49]; (b) 室温条件下沿着 [001] 轴的电滞回线 [44]; (c) 反铁磁序沿  $[10\bar{1}]$  轴旋转的示意图, 周期大约  $64 \text{ nm}$  [51]

Fig. 3. (a) A schematic of the equivalent axes of polarizations and their inclined angles in BFO [49]; (b) a typical room temperature ferroelectric hysteresis measured along the pseudo-cubic [001]-axis [44]; (c) a schematic of the antiferromagnetic circular cycloid along the pseudo-cubic  $[10\bar{1}]$ -axis, whose period is about  $64 \text{ nm}$  [51].

这种室温条件下极化强度和磁化强度极大的特点, 使 BFO 成为随后的十年中研究得最多的多铁性材料. 在此过程中, 探索和获得了大量有趣的实验结果和新颖的物理机理. 首先, 要提到的是 BFO 的磁性来源, 理论上 G 型反铁磁序 (G-AFM)

的最相邻自旋都是反向的, 这样的排列就会导致BFO材料的净磁化强度为零. 此结果与实验结果就不一致了, 实际上通过后续细致的观察发现G型反铁磁排列上还叠加了微小的螺旋倾斜, 旋转的周期大约在62—64 nm, 如图3(c) [51]. 这种变化使得Dzyaloshinskii-Moriya (DM) 交换在薄膜中成为可能, 进而使得BFO薄膜能够测到非零的净磁化强度. 其次, 为了进一步增大BFO材料的极化强度, 水平应变这种调控手段被应用到BFO薄膜的物性改良上. 具体来说, 当BFO薄膜受到水平压应变时, 其晶体结构在面外方向上就会拉伸. 这样的变化使得BFO相由正交结构(R)转变为四方结构

(T),  $c/a$ 值可高达1.27 [52]. 同时, 体心位置的Fe离子就会产生偏心的位置畸变(类比于BaTiO<sub>3</sub>中的d<sup>0</sup>Ti). 这种沿着c轴的Fe—O键长的拉长有利于增强BFO薄膜的极化强度和增大 $c/a$ 比值(图4(a)和图4(b)). 理论和实验上都验证了BFO薄膜的极化强度可提高到约150  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  [53,54]. 2009年, Zeches等 [52] 通过高分辨透射电镜直接观察到了应变的BFO转变为四方结构, 如图4(c)中所标出的T相. 并且这两相还会被外加电场控制而发生翻转, 主要是因为BFO材料中存在着极强的压电效应 [55,56]. 这项发现有望在材料的形变记忆器件和无铅压电器件中得到应用.

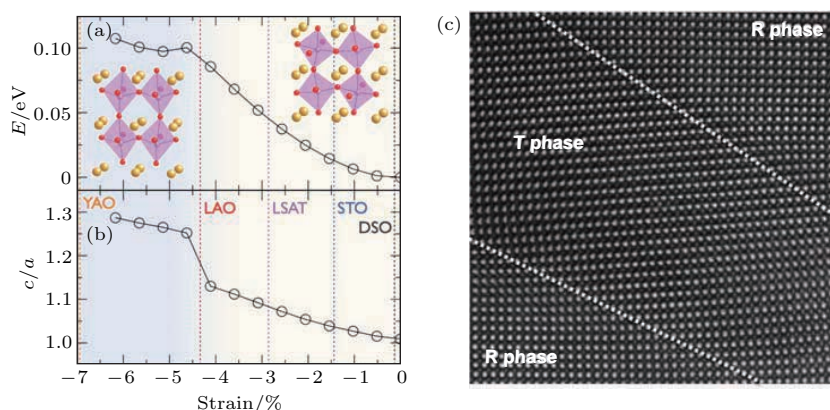


图4 (a) BFO结构能量和(b)  $c/a$ 晶格常数比相对于水平应变强度的变化规律; (c) R和T相界面的高分辨透射电镜图片 [52]

Fig. 4. Evolution of (a) the energy structure and (b) the  $c/a$  lattice parameter ratio of the BFO as a function of in-plane strain; (c) high-resolution TEM image of the boundaries between R and T regions [52].

## 2.2 EuTiO<sub>3</sub>和SrMnO<sub>3</sub>

单相材料中铁磁性和铁电性存在着互斥性 [57], 这主要是因为以下两点: 1) 铁电体中过渡金属d轨道上无电子占据(d<sup>0</sup>), 相反铁磁体则需要半满电子占据的非空轨道; 2) 铁电体常表现为绝缘特性(漏电产生的大量载流子会破坏电极化过程), 而大多数铁磁体则表现为金属性(价态变化会导致组分偏析和电子跃迁电导 [58]). 因此自然界常见的多铁性材料多呈现出铁电-反铁磁序. 这是因为反铁磁材料多为绝缘性, 使得两铁序之间不存在导电互斥性. 但是反铁磁物质内部相邻的自旋方向相反, 在宏观上得不到净磁矩, 这在很多实际应用领域就失去了竞争力. 因此需要寻找新的物理机理和调控手段, 使得铁电-铁磁两相在单相材料中共存并能获得更强的磁电耦合效应. 下面要介绍的两种代表性体系分别是ETO和SrMnO<sub>3</sub> (SMO), 这两种典型

的反铁磁材料都能被调控出铁磁性, 甚至能够得到铁电-铁磁体.

首先介绍立方钙钛矿结构的ETO. 室温条件下, 块材ETO属于 $Pm-3m$ 空间点群, 拥有与STO晶体相同的晶格常数( $a = b = c = 3.905 \text{ \AA}$ ) [59,60]. 低温条件下, 块材ETO的基态分别是顺电(PE)和反铁磁态 [61,62]. 具体情况是: 温度低于30 K时, 其介电常数不再随温度降低而发生改变, 表现出典型的量子顺电性 [62]. 由于A位占位离子Eu<sup>2+</sup>的4f轨道上有7个未配对的自旋并且最近邻的Eu<sup>2+</sup>离子的自旋方向都相反, 块材ETO的磁性质为G型反铁磁性(奈尔转变温度为5.5 K) [61]. 此外, 低于奈尔温度和零磁场条件下, 块材ETO的介电常数随着温度降低减小了3.5%; 当外加磁场达到1.5 T时, 介电常数反而增大了7% [63]. 这些实验结果表明ETO材料中磁性和电学性质之间存在着极强的耦合效应. 基于上述一系列实验结果, 可以发现

ETO 材料是作为多铁性调控的理想对象之一。

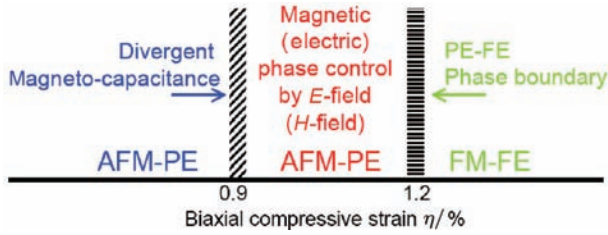


图5 压应变条件下 ETO 材料相图 [30]

Fig. 5. Phase diagram of strained ETO [30].

关于这种材料的多铁性调控效应, 理论物理学家走在了前面, 并给后续实验提供了坚实基础. Fennie 和 Rabe [30] 借助第一性原理计算获得了 ETO 材料中自旋-晶格耦合 (spin-lattice coupling) 的物理图像, 通过红外声子和 Born 效应电荷的能态密度计算, 发现自旋和 TO1 红外声子之间存在着耦合作用. 在此基础之上, 计算了压应变条件下

晶体结构-TO1 声子-Eu 自旋之间的耦合效应, 最终总结了不同压应变强度状态下铁序的变化规律, 如图 5 所示, 当强度大于 +1.2% 时可使得本征的顺电-反铁磁序完全转变为铁电-铁磁序 (FE-FM). 随后大量的实验结果验证了此调控手段 [31,64-67], 其中 Lee 等 [31] 在 (110) DyScO<sub>3</sub> 衬底上沉积的应变 ETO 所展现出来的转变效果最具影响力. 图 6 (a) 给出了光学二次谐波 (second harmonic generation, SHG) 曲线中明显的蝴蝶状特征, 以及图 6 (b) 中薄膜介电常数峰值出现在 250 K 左右. 上述两点证明了应变 ETO 薄膜在低温下表现为铁电性. 同时 2 K 温度的磁光克尔效应 (magneto-optic Kerr effect, MOKE) 测试, 发现薄膜有明显的磁滞现象, 如图 6 (c) 所示. 并且通过磁化强度随温度变化的曲线确定了铁磁居里温度为 4.24 K (图 6 (d)), 此温度接近于上面所提的奈尔温度. 这些磁性测试结果表明应变 ETO 薄膜在低温下表现为铁磁性. 此项工

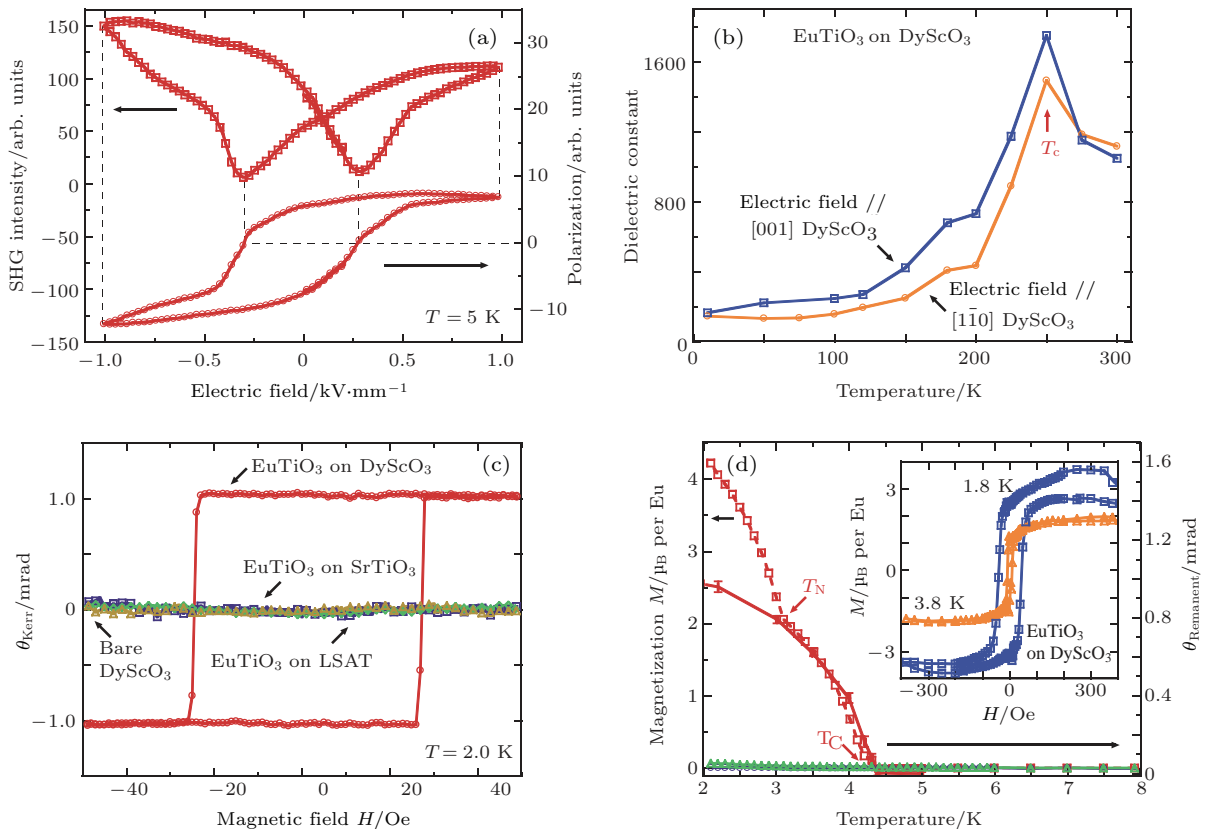


图6 应变 ETO 薄膜的 (a) 5 K 温度下 SHG 电滞回线 (上图) 和电极化强度曲线 (下图); (b) 介电常数随温度变化曲线; (c) 2 K 温度下 MOKE 测试的磁滞曲线; (d) 磁化强度随温度变化曲线, 插图为 1.8 K 和 3.8 K 温度下磁化强度随磁场变化曲线 [31]

Fig. 6. (a) The hysteresis loop (top) and corresponding polarization loop (bottom) for a ETO film on the DyScO<sub>3</sub> substrate at 5 K; (b) the temperature dependence of dielectric constant; (c) the measured magnetic hysteresis loops of ETO thin films on DyScO<sub>3</sub> (red); (d) the temperature dependence of magnetization; inset is the isothermal magnetization hysteresis loops at 1.8 and 3.8 K [31].

作证明了在水平应变作用下, 实现了铁电-铁磁性的 ETO 外延薄膜. 除此之外, 掺杂也是在此材料体系中使用比较多的调控手段 [68–71]. 考虑到面外 Eu 4f 和 Ti 3d 间的超交换作用 (反铁磁性) 强于面内 Eu-Eu 交换作用 (铁磁性), 本征 ETO 材料中反铁磁性占据竞争主导地位 [72,73]. 因此在 B 位掺入不同半径的阳离子 ( $\text{Al}^{3+}$  或  $\text{Ga}^{3+}$ ) 起到了两重调控效果: 其一, 减小 Eu—Ti—Eu 超交换键角以增强铁磁性 [72]; 其二, 增加  $\text{Ti}^{4+}$  离子偏移量以增强铁电性 [74]. 当然 ETO 材料体系中不可忽视的调控手段仍是氧空位调控, 将在下文具体阐述. 此外, 具有磁性的 ETO 材料还被创造性地引入到传统的  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  (LAO/STO) 二维电子气体系中, 实验上界面处插入两层晶胞的铁磁性 ETO 材料以形成非中心对称的 LAO/ETO/STO 二维电子气 [75]. 并在 ETO/STO 界面处测得了电子的自旋极化过程, 来源于 Ti-3d 轨道的巡游电子和磁矩间的磁交换作用.

考虑到 ETO 的磁电性质分别来源于两个不同的占位离子, 这就导致了其磁电耦合非常弱. 因此, 我们将注意力聚焦到另外一种多铁材料 SMO 上. 常见的 SMO 晶体结构包括立方和六角结构, 这里将着重讨论立方相 SMO 的物理性质. 室温的 SMO 块材表现出顺电-G 型反铁磁性, 其中 G 型反铁磁性来源于 Mn-O-Mn 之间的超交换作用 [76], 奈尔转变温度区间为 233–260 K [77,78]. 无论顺电性还是反铁磁性 (零净磁化强度) 在实际器件应用中存在着天然的缺陷. 因此, 自旋-晶格耦合机理再次被理论物理学家所使用, 借助水平应变调控了 SMO 材料多铁性以便获得铁电-铁磁序共存 [76]. 如图 7(a) 所示, 随着应变强度增大, 铁序转变四个过程为 G-AFM/PE → G-AFM/FE → C-AFM/FE → A-AFM/FE → FM/FE. 值得关注的是, 应变 SMO 铁电性来自于磁性  $\text{Mn}^{4+}$  离子的位置畸变 (沿着 [110] 轴方向), 类似于 ETO 材料中非磁性  $\text{Ti}^{4+}$  离子所起的作用. 可以发现驱动磁性和铁电性调控的离子都是  $\text{Mn}^{4+}$  ( $d^3$ ), 这样有利于强磁电耦合效应的出现, 这也是 SMO 材料相对于 ETO 材料所展现出的优势. 基于以上的第一性原理计算结果, Becher 等 [79] 使用脉冲激光沉积 (pulsed laser deposition, PLD) 制备了外延 (001) SMO 薄膜, (001) 取向的衬底  $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$  (LSAT) 提供了 1.7% 的水平张应变. 参照上文理论计算所提的应变强度

范围, 其铁序应转变为反铁磁和铁电序. 图 7(b) 的实验结果验证了此预言的正确性, 400 K 和 250 K 分别对应于铁电和反铁磁转变温度. 最新的研究工作还揭示了氧空位-应力对应关系 [80]、氧空位-磁性质对应关系 [81] 和 (111) 取向应变 SMO 的类 Goldstone 声子模式 [82].

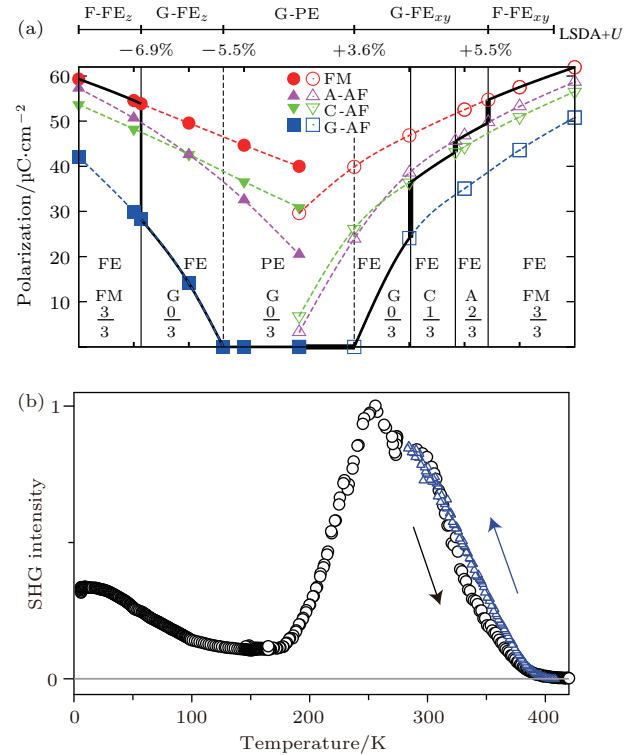


图 7 (a) 应变 SMO 材料的相图, 空心圆和实心圆分别代表氧八面体沿着 [110] 和 [001] 旋转 [76]; (b) 温度变化的 SHG 曲线显示可逆的非中心对称相出现于 400 K [79]

Fig. 7. (a) The phase diagram of strained SMO; open and solid symbols represent structures where  $R$  rotation is along [110] and [001], respectively [76]; (b) the temperature-dependent normalized SHG intensity reveals the reversible emergence of a noncentrosymmetric phase at 400 K [79].

除了研究单相 SMO 薄膜的物理性质, 这种材料还常被应用到超晶格体系中. 由于持有  $\text{Mn}^{4+}$  的 SMO 是一种典型的 G 型反铁磁性绝缘体, 当与包括  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{SrIrO}_3$  和  $\text{LaAlO}_3$  等材料组合成超晶格结构时, 分别表现出负磁阻 [83]、高电子输运 [84] 和界面电子重构 [20,85] 等新颖的物理现象.

### 2.3 $\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_7$

无论是 BFO 还是 ETO 材料中, 晶体结构都存在着一个常见的畸变: 氧八面体旋转或倾斜, 本质上属于反铁畸变 (antiferrodistortion transition, AFD) 的一种 [86]. 这种畸变会在每个 B—O—B 键

长附近形成局域的电偶极子,但是最近邻的电偶极子必定沿着相反的方向,这将压制多铁性材料的极化强度.因此,需要寻找相应的方式去消除钙钛矿材料中反铁性畸变的出现.此时一种较老的材料又回到了人们的视野,这就是1957年Ruddlesden和Popper<sup>[87]</sup>发现的Ruddlesden-Popper (RP)结构的多铁性材料.图8(a)给出了 $A_3B_2O_7$ 的典型结构,从图中可以看到A-O和B-O面不是交替出现的,同时氧八面体 $BO_6$ 还存在两种AFD分别是旋转 $X_2^+$ 和倾斜 $X_3^-$ .当这两种畸变同时存在

时,晶体的空间群转变为极化的 $A2_1am$ ,具体氧八面体旋转的相关内容将在下文展开讨论.最初Benedek和Fennie<sup>[88]</sup>利用第一性原理计算预言了 $Ca_3Ti_2O_7$ 和 $Ca_3Mn_2O_7$ 两种材料的杂化铁电性.相对于传统的铁电体,这种新型的铁电体不能使用常规的朗道理论公式来描述.因此,两位科学家命名这种材料体系为“混合非本征铁电体 (hybrid improper ferroelectric)”.随后大量的实验结果验证了上述理论预言:在单晶 $Ca_3Ti_2O_7$ 材料中,室温下直接观察到了剩余铁电极化为 $8\mu C/cm^2$ 的电滞

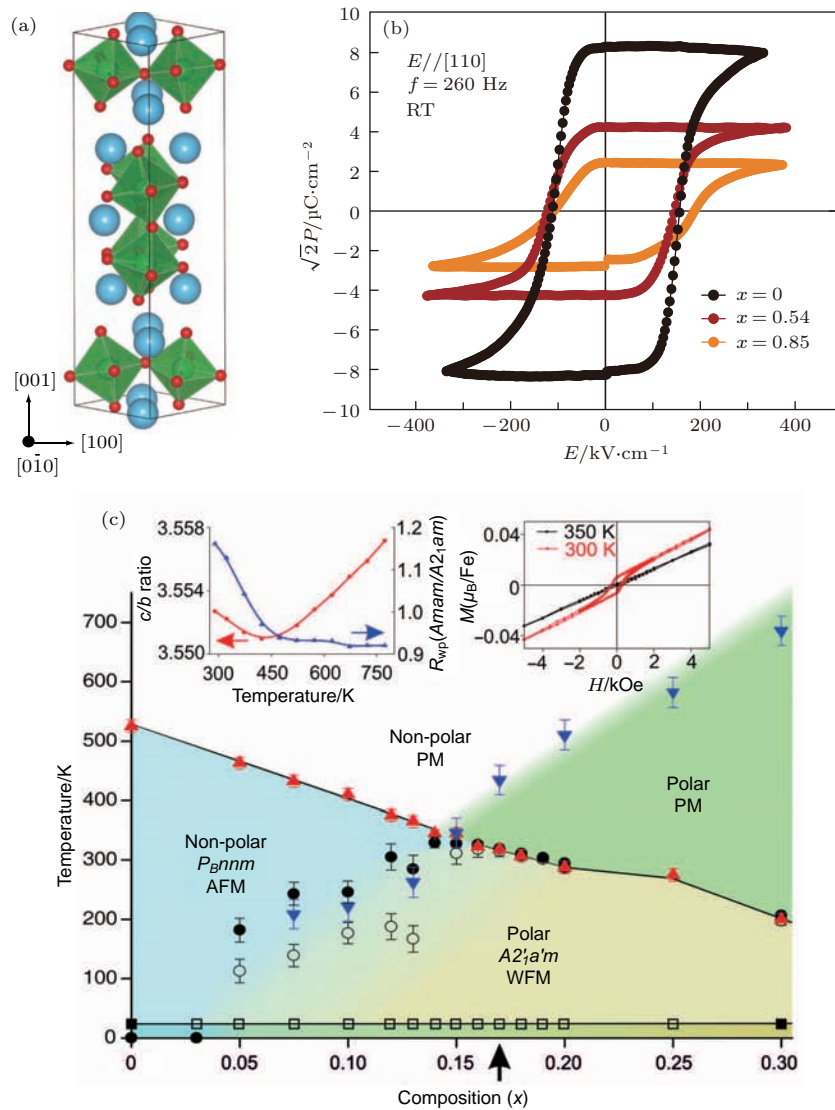


图8 (a) 具有氧八面体旋转和倾斜的 $A_3B_2O_7$ 晶体结构<sup>[88]</sup>; (b) 室温条件下 $Ca_{3-x}Sr_xTi_2O_7$  ( $x = 0, 0.54, 0.85$ ) 单晶的电滞回线<sup>[89]</sup>; (c)  $[1-x](Ca_{0.6}Sr_{0.4})_{1.15}Tb_{1.85}Fe_2O_7-xCa_3Ti_2O_7$  材料体系的相图, 其中包括晶体结构-磁结构-磁化强度-温度等序参量<sup>[92]</sup>

Fig. 8. (a) The crystal structure of  $A_3B_2O_7$  with the octahedra tilting and rotation; (b) electric polarization ( $P$ ) versus electric field ( $E$ ) hysteresis loops of  $Ca_{3-x}Sr_xTi_2O_7$  ( $x = 0, 0.54, 0.85$ ) single crystals at room temperature<sup>[88]</sup>; (c) structural-magnetic phase diagram showing dependence of crystal structure (polarity), magnetic structure, and magnetization on composition and temperature in the series  $[1-x](Ca_{0.6}Sr_{0.4})_{1.15}Tb_{1.85}Fe_2O_7-xCa_3Ti_2O_7$ <sup>[92]</sup>.



回线(图 8(b)). 并在  $A$  位掺杂 Sr 以降低氧八面体旋转, 进而减弱了材料的铁电性, 这直接证明了 RP 结构的铁电性来源于氧八面体旋转的组合<sup>[89]</sup>. 而在外延  $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7(001)$  薄膜中, 电滞矫顽场仅为 5 kV/cm 左右, 这个数值低于块材的数值, 可能是薄膜中的缺陷导致而非水平应变<sup>[90]</sup>. 除了铁电特性之外, 该体系的磁性质同样值得关注. 在  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$  晶体结构中, 自旋偏离 [100] 轴的变化所产生的 DM 交换作用, 此材料的净磁化强度可达到约  $0.045 \mu_{\text{B}}/\text{Mn}$ <sup>[88]</sup>. 同样中子衍射实验还发现  $\text{PrSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  和  $\text{PrCa}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  等材料的反铁磁转变<sup>[91]</sup>. 显然, 在此 RP 材料的磁性机理中 AFD 再次起到了至关重要的作用, 这也为氧八面体畸变调控磁电耦合效应提供了可能性.

此外, 在  $[1-x](\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{1.15}\text{Tb}_{1.85}\text{Fe}_2\text{O}_7-x[\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7]$  (结构类似于  $\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_7$ ) 体系中, 分别可得到反铁磁性、铁电性和亚铁磁-铁电性的三种状态, 如相图 8(c) 所示<sup>[92]</sup>. 当  $0.13 < x < 0.20$  时, 室温条件下可获得弱铁磁-铁电序共存的状态. 具体来说, 如图 8(c) 插图中  $c/b$  比值随温度变化的曲线确定了铁电转变温度大约在 450 K, 并在 300 K 下测得了磁滞回线. 这些测量结果验证了室温条件下这种材料为铁磁-铁电体. 最后还通过体系中随  $x$  变化的磁电耦合系数, 证实了 RP 体系中磁电耦合的存在. 当然, 自然界中存在的层状类钙钛矿材料种类还很多, 例如 Double-Perovskite, Aurivillius 以及  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  等. 这些材料体系已被证实均具有室温或近室温的多铁性质<sup>[93]</sup>, 这里不再赘述.

### 3 氧空位调控效应

钙钛矿氧化物  $\text{ABO}_3$  的完美化学计量比为 1 : 1 : 3, 这样的比例能够保证晶体结构中两种金属阳离子分别位于顶角和体心位置, 并且体心位置的金属阳离子与周围的氧离子形成氧八面体. 依据上文提到的几种常见多铁性钙钛矿氧化物材料, 无论是占位阳离子还是氧八面体都会影响该材料的基本物理性质. 但是有些材料在室温下所表现出的本征性质例如顺电或者顺磁等, 不利于材料的后续器件应用<sup>[94,95]</sup>. 因此, 大量的调控手段被用于改变材料的本征性质. 常见的方式例如金属阳离子掺杂, 主要改变的是  $A$  位和  $B$  位占位离子的价态

和键长等, 这不是本文介绍的重点. 本文关注的是  $\text{ABO}_{3-\delta}$  晶体结构中组成氧八面体的氧离子变化情况.

#### 3.1 形成和测量

众所周知, 钙钛矿氧化物的氧元素可来自于两个途径: 其一是带有目标金属元素的制备原材料; 其二则是环境提供的氧气. 考虑到一定的金属元素比 ( $A/B$ ), 制备原材料中氧元素的比例同样是确定的且很难发生改变. 实验上如果需要改变材料中氧离子的浓度, 改变制备环境的氧气压是最直接的方法之一. 下面我们以 PLD 制备氧化物薄膜的过程为例来阐述氧空位的形成及其特点, 这也是钙钛矿薄膜最常见的一种制备手段. 该制备过程一般是在真空环境下进行并且可以选择不同的制备氧压, 例如常用范围为  $10^{-6}$ —50 Pa. 在如此之大的压力跨度作用之下, 参与到薄膜沉积反应的氧离子浓度也就不同. 我们以 STO 薄膜同质生长来说明不同氧压条件对氧空位浓度和薄膜沉积的影响. 倘若真空系统在沉积过程中提供足够多的氧气, 理论上原位 STO 薄膜应该具有与衬底 STO(001) 完全一致的晶体结构和晶格常数. 但是在实验上发现随着氧压的降低 STO 薄膜的晶格常数随之增大, 这说明低氧压气氛导致材料中产生了氧空位进而使得其晶体结构发生畸变<sup>[96]</sup>. 因此合适的制备氧压窗口对于薄膜物性的调控至关重要. 相对而言, 有时候需要减少薄膜中氧空位浓度, 在薄膜制备中主要是通过氧气氛下高温后退火来实现的, 例如为了减小铁电  $\text{BaTiO}_3$  薄膜漏电, 常在 450 °C 和 0.5 atm 条件下进行后退火处理<sup>[97]</sup>.

当钙钛矿薄膜中含有氧空位之后, 就需要利用不同的检测手段去表征氧空位的浓度和分布等特征. 首先介绍的是一种最为常见也是最直观的检测手段即透射电子显微镜 (TEM), 随着 TEM 分辨率的不断提高以及更多新组件的加入, 用于测量氧空位的精度和信息量也在不断增加. 2004 年, Muller 等<sup>[98]</sup> 分析了 TEM 测试中低角度暗场信号 (LAADF) 发现, 不同氧压下 ( $5 \times 10^{-7}$  和  $5 \times 10^{-5}$  Torr (1 Torr =  $1.33322 \times 10^2$  Pa)) 连续生长的  $\text{SrTiO}_{3-\delta}$  和  $\text{SrTiO}_3$  两相之间出现了分层现象, 如图 9(a) 所示. 这在当时普遍使用高角度暗场信号 (HAADF) 得不到氧空位信息的状况下, 也算是氧空位测量迈出的非常重要的一步. 后续

大量研究工作借助TEM去测量和分析不同钙钛矿材料中氧空位的特征,这也得益于高分辨TEM(HRTEM)技术的发展<sup>[99]</sup>.随着近年来扫描透射电子显微镜(STEM)技术的迅猛发展,实验上已经可以通过该手段获得更多氧空位的信息<sup>[100–102]</sup>.例如,美国橡树岭国家实验室Borisevich教授课题

组就使用该技术在LaCoO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>超晶格结构中直接观察了氧空位层(图9(b)),具体的位置集聚机理我们将在下文阐述氧空位的分布趋势时给出.我们有理由相信不久的未来随着科技水平的突破,精确测量氧空位带来的晶格畸变将不再是难题.

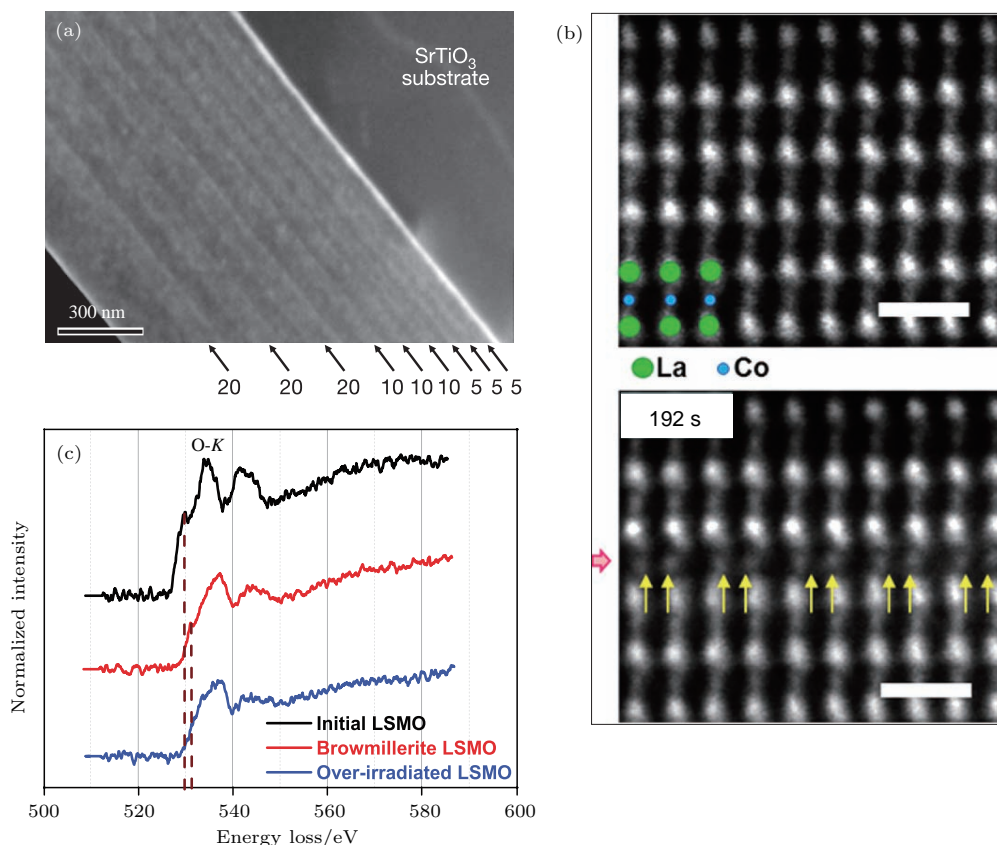


图9 (a) 不同氧含量的STO超晶格的LADDf图<sup>[98]</sup>; (b) 氧空位集聚位于LaCoO<sub>3</sub>的[110]轴处<sup>[101]</sup>; (c) O-K吸收边的STEM-EELS谱<sup>[103]</sup>

Fig. 9. (a) A LAADF image of an oxygen-modulated STO superlattice<sup>[98]</sup>; (b) V<sub>O</sub> ordering in LaCoO<sub>3</sub> observed down the [110] direction<sup>[101]</sup>; (c) STEM-EELS spectra of the O-K edge<sup>[103]</sup>.

当然,除去TEM和STEM这两种电子显微镜的手段,多种光谱也同样被应用到测量氧空位的领域.第一种测量手段就是X射线光电子能谱,其主要是通过测量光电子的束缚能(binding energy)来进行元素的定性和定量分析. O 1s峰常由三部分组成: 530.15, 531.25和532.40 eV,其中531.25 eV位置的部分常代表氧空位<sup>[104]</sup>.因此测量数据中没有该位置的峰则说明材料中氧空位浓度可忽略不计.如果拥有该位置的峰,比较该光电子峰的面积就可以计算得到氧空位浓度.第二种是集成在TEM上的电子能量损失谱(EELS),该技术主要是对截面薄膜微区的元素组成、化学键及电子结构等进行分析.具体测量和分析的是O-K吸收边,其位置大约

在528 eV附近.2014年,Yao等<sup>[103]</sup>通过分析O-K边前区峰位移动的趋势,确定了La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>(LSMO)薄膜中氧空位出现的成因.图9(c)分别给出了钙钛矿(ABO<sub>3</sub>)、钙铁石(ABO<sub>2.5</sub>由适度电子轰击所产生)和类钙钛矿(过度电子束轰击所致)的O-K边前区峰值对比,实验结果表明钙钛矿-钙铁石转变过程中能量损失的增加说明了氧空位的出现,因此可使用其变化趋势来判断材料中是否存在氧空位.当然涉及到的两类相变与氧空位的有序排列相关,具体成因将在下段详细介绍.第三种测量手段是X射线吸收结构谱(XAS),类似于EELS谱中的光电子被目标原子散射所收集到的信息,这种手段同样能够分析样品的元素组成、化学键及

电子结构等结果. 因此使用该手段去测量氧空位时, 同样观察的是  $O-K$  吸收边附近峰值变化的趋势. 这三种光谱手段主要研究的是氧空位浓度问题, 但我们更为关心的是氧空位在材料中具体是如何分布的.

早在 20 世纪 70 年代到 80 年代, 实验研究就观察到氧化物材料中氧空位倾向于有序排列成平面结构<sup>[105,106]</sup>. 谈到氧空位有序排列的问题, 不得不首先提到一类材料就是铁电材料. 早期深入探讨氧空位有序排列成因的出发点就是为了解决铁电材料的疲劳性问题. 2000 年, Scott 和 Dawber<sup>[107]</sup> 就给出了钙钛矿铁电材料疲劳是由于氧空位的二维平面排列所导致的. 该项工作先通过单个缺陷到多个缺陷的晶体结构演变过程, 发现氧空位链常分布在钙钛矿结构的 (101) 面. 再以锆钛酸铅为例分析预言了氧空位平面结构会钉扎住畴壁运动进而使得铁电性能出现疲劳. 随后大量的研究工作不仅证明了氧空位团聚在二维平面上<sup>[108,109]</sup>, 而且还发现上述的平面氧空位会出现在畴壁处, 并给畴壁提供了额外的载流子进而导致畴壁处导电. 例如 2013 年, He 和 Vanderbilt<sup>[110]</sup> 利用第一性原理计算了  $PbTiO_3$  材料中氧空位和  $180^\circ$  畴壁之间的对应关系. 通过计算发现位于畴壁处氧空位的形成能比在块材处的能量要低, 这也就说明氧空位会迁移到畴壁处进而钉扎住畴壁. 2010 年, Seidel 等<sup>[111]</sup> 通过控制 La 掺杂的 BFO 薄膜的生长氧压 (500 Torr 和 100 mTorr) 来引入不同含量的氧空位. 导电原子力显微镜结果发现随着氧压的降低集聚在畴壁处的氧空位数目增加, 具体的表现形式就是畴壁处测得的电流增大了一个数量级. 这些结果都说明氧空位的位置具有一定的规律性.

根据上文所述随着氧空位测量的精度提高和手段更新, 其不仅被用在铁电材料分析中还被应用到了更多的材料体系中. 并在更多合适的材料体系中发现了更详细的氧空位变化规律, 下面我们举三个例子来说明这个问题. 其一是生长在 STO 衬底上的 LSMO 薄膜, Nord 等<sup>[100]</sup> 结合 TEM 和 EELS 等手段测量了面外晶格常数、氧元素  $O-K$  的吸收边和锰离子的价态情况. 分析并发现氧空位主要集聚在 LSMO/STO 的二维界面处并使得 LSMO 的晶体结构转变为钙钛矿结构. 其二是  $LaCoO_3/STO$  超晶格体系, 如图 9(b) 所示, 上图为原位生长的超晶格结构截面 TEM 图, 可以看到清晰的钙钛矿结

构; 下图为借助电子束曝光作用之后的截面 TEM 图. 对比上下两图可以发现晶体结构发生了明显的变化, 分别是 La-La 面外间距拉伸和 Co-Co 面内间距畸变, 这样的晶格变化给出了氧空位有序排列在 [110] 方向上的直接证据. 其三是 LSMO 薄膜中钙钛矿和钙铁石两种结构之间的互换. 上文已经介绍过  $O-K$  边前区结果说明相变使得氧空位浓度增加, 并且根据已知的结论得知此时氧空位的位置应该是二维平面结构. 随后, 利用电子束轰击钙铁石 LSMO 薄膜会使其结构恢复成类钙钛矿结构. 但是在图 9(c) 中可以看到类钙钛矿 LSMO 薄膜的  $O-K$  边前峰与钙铁石的几乎一致, 说明此相变的形成机理是氧空位的有序排列被破坏而非化学计量比的缺失<sup>[103]</sup>. 通过以上三个例子, 不难发现氧空位的有序排列和材料晶体结构之间存在着必然的联系.

### 3.2 氧八面体

在介绍氧八面体具体的变化过程之前, 我们先介绍 AFD 相变. 相对于区域中心的铁电畸变 (例如  $B$  位 Ti 离子的位置畸变), 非极性的 AFD 则产生于区域边界, 例如  $B$  位周围的氧八面体旋转和倾斜<sup>[86]</sup>. 由于铁电畸变方向沿着  $c$  轴方向即氧八面体和阳离子相反移动, 这种变化趋势在宏观上就表现为极性 (图 10(c)). 相反, 无论是氧八面体的旋转还是倾斜过程, 这种变化只能改变材料的晶体结构, 比如立方变为四方, 而得不到净极化强度, 因此这两种变化称为 AFD 相变. 此外在某种特定的材料中, 这两种畸变模式同时存在并且互相竞争, 其中某一畸变占据主导地位时则在基态中表现出其宏观特性. 下面从两种单相材料出发, 简述 AFD 相变的特征. 常被用作沉积衬底的 STO 材料在室温或者高温下具有最稳定的立方晶体结构. 但是在低温条件下 (低于 105 K) 时, 其晶体结构由立方相转变为四方相. 具体的实验现象是比热在 105 K 处出现了峰值, 此反常变化对应于 AFD 相变<sup>[112]</sup>. 与 STO 材料晶格常数一致的 ETO 材料中同样发现了相似的 AFD 相变, 相变温度为 282 K<sup>[113]</sup>. 这两种材料还有另外一个共同点是初始铁电性, 这说明在两种相变的竞争关系中 AFD 相变占据了主导地位, 此结论在 ETO 材料中通过 X 射线衍射仪倒空间测量得到了验证<sup>[114]</sup>. 如图 10(a) 所示, 倒易空间图中  $H-K$  扫描中  $(3/2\ 1/2\ 5/2)$  处的卫星峰代表着氧八面体在面内发生了旋转, 也就是说发生了 AFD 相

变; 图 10(b) 中  $L$  扫描在 (4 4 2) 附近的峰值代表 Ti 离子的位置畸变即反铁电相变 (antiferroelectric). 并在随温度变化的强度曲线中, 发现 AFD 相变的卫星峰直到 285 K 才消失, 这与上面的比热测量结果一致.

接着详细地介绍氧八面体旋转和倾斜的过程. 先介绍模式分类. 常见的模式包括以下三种: 1)  $M_4^-$  模式为氧离子绕着 [001] 轴面内旋转且相邻的旋转方向相反, 如图 10(d) 中的  $AFD_{z0}$ ; 2)  $M_2^+$  模式为氧离子绕着 [001] 轴水平面内旋转且相邻的旋转方向相同, 如图 10(e) 中的  $AFD_{z1}$ ; (3)  $M_5^-$  模式为氧离子绕着 [010] 轴或者 [100] 轴倾斜, 统称为  $AFD_{xy}$ . 为了便于记忆和理解旋转和倾斜过程, 在钙钛矿结构中常使用格雷泽符号 (Glazer's notation) [116]. 如果没有旋转或者倾斜, 晶体结构就是完美的立方结构, 表达式就是  $a^0a^0a^0$  (0 代表没有

发生任何的改变). 上面提到的前两种  $AFD_{z0}$  和  $AFD_{z1}$  的符号分别是  $a^0a^0c^-$  和  $a^0a^0c^+$  (- 和 + 分别代表旋转反向和同向), 两者对应的晶体结构是两种空间群的四方相 ( $I4/mcm$  和  $P4/mbm$ ). 当然在很多其他材料中还存在倾斜的情况, 考虑到两个面外转动轴的可能性, 其过程更为复杂, 例如正交的  $a^-a^-c^+$  和单斜的  $a^-a^-c^-$  等.

考虑到单相钙钛矿的周期性晶格排列导致氧八面体的旋转过程也表现出周期性, 因此宏观上材料表现为非极性, 这在实际器件应用方面是不希望看到的结果. 后续为了改变这种非极性特征, 多种调控手段包括电场和应变等都被利用 [117]. 但是这些调控手段不是本文介绍的重点, 我们仍将侧重于材料本身氧八面体旋转的调控效应. 在介绍具体的实验工作之前, 需要先给出关于铁电畸变和 AFD 耦合的 Landau 理论公式:

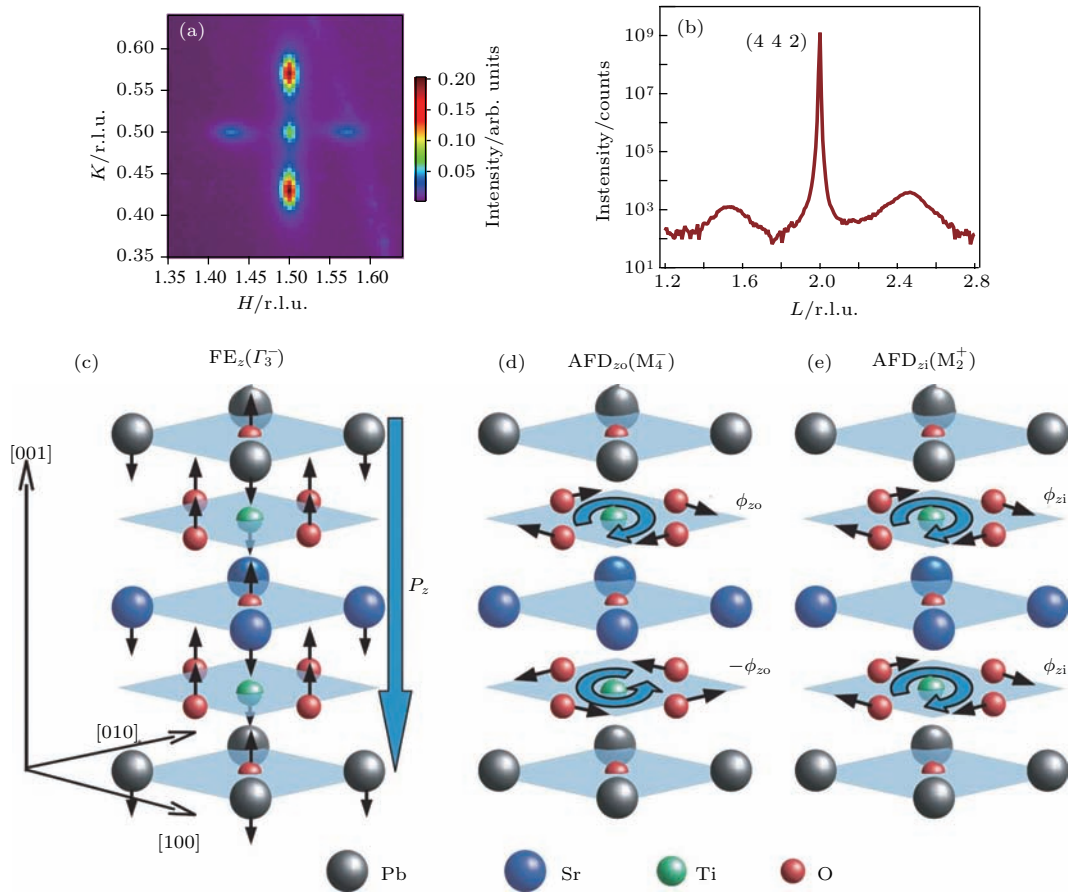


图 10 (a) 倒易空间图中  $H$ - $K$  扫描 (3/2 1/2 5/2) 附近的峰值; (b) 5.2 K 温度处  $L$  扫描在 (4 4 2) 附近的峰值 [114]; (c) 铁电畸变导致了极化强度; (d) 旋转角度为  $\phi_{z0}$  的 AFD 相变 ( $M_4^-$  模式); (e) 旋转角度为  $\phi_{z1}$  的 AFD 相变 ( $M_2^+$  模式) [115]  
 Fig. 10. (a) Reciprocal space map in  $H$ - $K$  of the antiferro distortive octahedral order reflection at (3/2 1/2 5/2); (b)  $L$  scan through the (4 4 2) Bragg reflection and an atomic model of the titanium displacement at 5.2 K [114]; (c)  $FE_z$  giving rise to a polarization  $P_z$ ; (d)  $AFD_{z0}$  ( $M_4^-$  mode) with oxygen rotation angle  $\phi_{z0}$ ; (e)  $AFD_{z1}$  ( $M_2^+$  mode) with oxygen rotation angle  $\phi_{z1}$  [115].

$$\begin{aligned} \Phi = & (T - T_C)(a_{zi}\phi_{zi}^2 + a_{zo}\phi_{zo}^2) + \alpha P_z^2 \\ & - g\phi_{zi}\phi_{zo}P_z + 4\text{th order terms,} \end{aligned}$$

式中  $T_C$  和  $P_z$  分别是相变温度和沿着 [001] 轴的极化强度;  $a_{zi}$ ,  $a_{zo}$ ,  $\alpha$  和  $g$  都是与温度相关的系数;  $\phi_{zo}$  和  $\phi_{zi}$  对应于 AFD<sub>zo</sub> 和 AFD<sub>zi</sub> 两种 AFD 模式的旋转角度. 不同于常规铁电体仅用一阶  $P_z$  确定其铁电性, 在 AFD 体系中最底阶  $P_z$  项是  $-g\phi_{zi}\phi_{zo}P_z$ , 因此需要两种 AFD 模式同时存在才能得到极化强度. 为了实现这种非本征铁电性, 2008 年, Bousquet 等<sup>[115]</sup> 将上述两种 AFD 模式结合在 Pb-TiO<sub>3</sub>/STO 超晶格中, 如图 10(d) 和图 10(e) 所描述的超晶格结构被研究以期抑制 AFD 而增强铁电畸变. 并在实验上选择合适的两相层数比 (2/3), 得到了较高的自发极化强度 ( $\sim 11 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) 和室温介电常数 ( $\sim 600$ ). 这项重要的进步证明了两种 AFD 耦合产生了新的材料基态, 促进了实验上寻找和构造更多合适的超晶格或者界面, 并让此领域再次重视 AFD 研究的重要性.

接下来的研究历程, 在上文已经有所交代. 2011 年, Benedek 和 Fenni<sup>[88]</sup> 阐明了 RP 钙钛矿系列中 Ca<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 材料杂化铁电性的成因. 对比不同晶体结构的特征确定了该材料中存在着两种不同 AFD 模式的耦合, 分别是  $X_2^+$  旋转和  $X_3^-$  倾斜. 根据上文已知, 当材料晶体结构共含有两种 AFD 和一种铁电畸变时, 其极化强度决定于最低阶的  $-g\phi_{zi}\phi_{zo}P_z$  项, 并且两种 AFD 都能达到调控极化强度的目的. 考虑到这种杂化铁电性主要来自于结构畸变, 预言了其相变温度远高于室温可达到 500—600 K, 这是非常吸引人的优势. 但是考虑到 Ca<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 材料的反铁磁奈尔温度只有 115 K, 所以非常可惜的是未能得到室温条件下的磁电材料. 为了验证氧八面体旋转对于杂化铁电性的重要性, Oh 等<sup>[89]</sup> 对比了不同掺杂浓度 Ca<sub>3-x</sub>Sr<sub>x</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ( $x = 0, 0.54, 0.85$ ) 的极化强度, 如图 8(b) 所示. 由于 Ca 和 Sr 的离子直径相差较大, 直径更大的 Sr 离子倾向于占据两层钙钛矿结构 (P) 的体心位置. 随着 Sr 掺杂浓度的增加,  $a^0a^0c^+$  和  $a^-a^-c^0$  角度的减小导致其极化强度的减弱. 该实验结果充分证明了氧八面体畸变过程对于 RP 材料杂化铁电性的重要性.

随之而来的问题就是如何调控氧八面体旋转或者倾斜, 应变仍是最常用的调控手段之一. 具体

的调控效果得一分而为二来分析, 这是因为单相钙钛矿材料中需要抑制氧八面体畸变, 而层状钙钛矿结构中则需要增强这种畸变强度与铁电畸变的耦合. 首先, 我们以 CaMnO<sub>3</sub> 为例来说明单相材料中应力与氧八面体畸变之间的对应关系. Bhattacharjee 等<sup>[118]</sup> 确定了该材料中 AFD 和铁电畸变之间存在着竞争关系, 且在无应力作用下 AFD 占主导, 使得斜方结构具有非极性. 当施加大于 +2% 张应变时, 基态转变为极性可理解为 AFD 受到抑制; 而在压应变的条件下未出现极性转变. 类似的情况在钛酸盐氧化物 ETO 中呈现, Yang 等<sup>[119]</sup> 系统地计算了不同应变强度作用下的晶体结构变化规律: 平衡状态下四方  $I4/mcm$  结构中存在着约 6° 的氧八面体倾斜, 对应于之前提到的 285 K 的四方相变. 在张应变的作用下, 倾斜角度随着应力的增大而减小, 当强度大于 +2% 时主导机理转变为铁电畸变并出现极化强度; 而在压应变作用下倾斜角度表现出增大趋势, 因此需要极大的应变 (-5.4%) 才能使得倾斜消失. 通过锰氧化物和钛氧化物的例子说明, 水平压应变更有利于抑制氧八面体畸变, 进而使得铁电极化占据主导地位.

其次, 我们来探讨层状 RP 材料中氧八面体畸变的应力调控效应. 2016 年, Lu 和 Rondinelli<sup>[120]</sup> 计算发现应变 Ca<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 材料在 (001) 取向上出现了极性 ( $Cmc2_1$ ) 至非极性 ( $Pbcn$ ) 的转变, 如图 11(b) 所示. 这样的转变主要来源于氧八面体受到应变的影响, 图 11(a) 列出了随应变强度变化的三种 AFD 改变趋势. 随着应变强度的增大, 当 AFD 占比 (图 11(c)) 逐渐增大的同时铁电相变-反铁畸变 (FE-AFD) 耦合占比 (图 11(d), 之前提到的  $-g\phi_{zi}\phi_{zo}P_z$  项) 在逐渐减小, 最终导致该材料的晶体结构由极性转变为非极性. 因此在杂化铁电体中应变改变的是 FE-AFD 之间的耦合作用, 当应变增大时减弱了该耦合作用进而抑制了极化强度, 这与之前提到单相材料中的调控效应刚好相反.

综上所述, 在不同晶体结构中氧八面体畸变的过程具有多样性. 单相材料的 FE 和 AFD 之间的竞争关系决定了需要抑制 AFD 作用来实现 FE 增强的目的. 而在层状 RP 材料体系中 FE 和 AFD 之间既存在着耦合作用还存在着竞争关系, 因此这就需要找到最佳的 AFD 模式来增强 FE-AFD 耦合以及抑制单独作用的 AFD 模式.

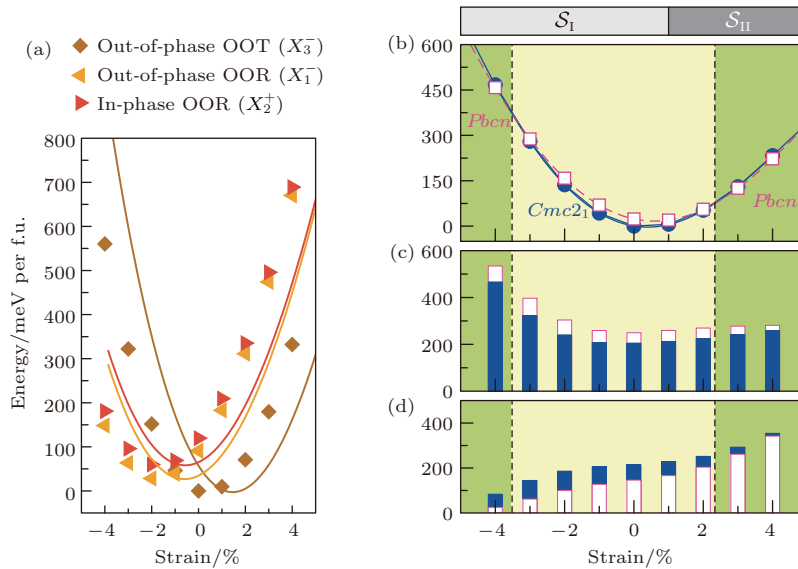


图 11 (a) 随应力变化的  $Q_{X_3^-}$ ,  $Q_{X_1^-}$  和  $Q_{X_2^+}$  模式能量; (b) 随应力变化的  $Cmc2_1$  和  $Pbcn$  相能量; (c) AFD 和 (d) FE(AFE)-AFD 作用相对于  $I4/mmm$  结构的能量对比值 [120]

Fig. 11. (a) Calculated energies versus strain for the  $Q_{X_3^-}$ ,  $Q_{X_1^-}$  and  $Q_{X_2^+}$  modes; (b) stability of the  $Cmc2_1$  and  $Pbcn$  phases with strain; energy contributions from (c) the AFD and (d) FE(AFE)-AFD interaction terms to the energy gains with respect to the  $I4/mmm$  structure, respectively, with strain [120].

### 3.3 应变和氧空位

上文提到氧空位的有序排列和晶体结构之间存在着关联, 那么如果想改变材料中固有的氧空位排列位置, 就需要引入外加因素来进行调控. 我们介绍了晶体结构的改变最直接和最有效的办法就是应变调控, 那么当薄膜受到应力作用的同时, 宏观尺度上氧空位的分布情况是否会发生改变, 也就成为氧空位调控非常重要的一个课题. 在讨论这个话题之前, 需要了解钙钛矿结构中氧离子的位置可区分为面内和面外位置: 具体定义是水平方向上与体心  $B$  离子平行的就是面内氧离子, 与顶角  $A$  离子平行的则是面外氧离子. 2007年, 南京大学 Shu 等 [121] 利用第一性原理计算阐述了金红石  $TiO_2(110)$  表面处应变和氧空位之间的对应关系, 分别指出无应变作用下氧空位分布于材料界面第一层, 3% 张应变则使得面内氧空位增加以及 2% 压应变则使得氧空位远离界面. 这项工作不仅计算了氧空位的形成能, 而且还具体分析了不同应变强度作用下氧空位的位置分布差异. 至此氧空位研究不再局限于氧空位的形成机理, 而是更为细致地对其位置分布展开讨论. 其中最具影响力和代表性的工作当属 2013 年 Aschauer 等 [122] 以  $CaMnO_3$  为研究对象, 系统地预测和计算了应变作用下氧空位的形成过程和排列特征. 图 12 总结出了当受到水平

压应变或张应变时  $ABO_3$  结构的不同变化规律, 除去键长和倾斜的变化规律之外, 确定了阳离子空位 (压应变导致) 和氧空位 (张应变导致) 的形成过程是十分关键的. 其次还发现压应变不能影响氧空位的分布, 反之 4% 张应变能使得氧空位更倾向于面

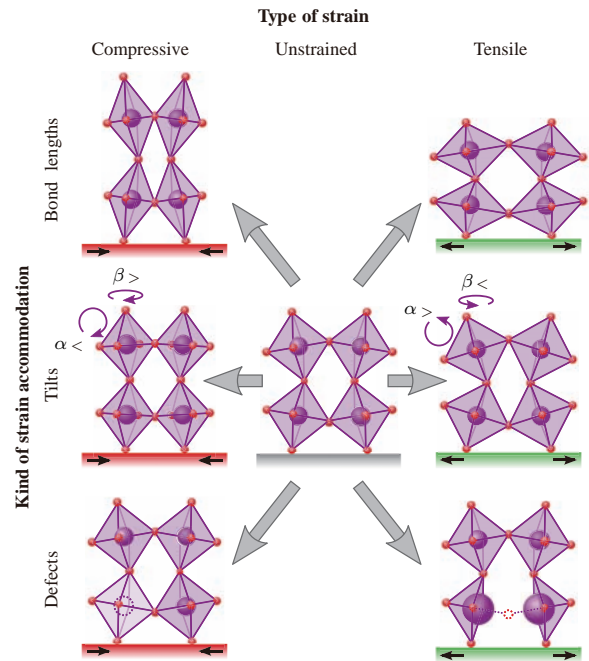


图 12 钙钛矿材料中外延应变调节机理的示意图 [122]

Fig. 12. Schematic illustration of possible mechanisms for epitaxial strain accommodation in perovskites [122].

内分布. 鉴于此项工作的成功, 后续大量的材料体系中氧空位和应变之间的关联性被验证, 包括 STO,  $\text{AMnO}_3$  ( $A = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ) 和  $\text{SrCoO}_3$  等 [123–125]. 众所周知, 应变和材料物性之间存在

着极强的耦合作用. 通过上述的理论工作不难发现, 氧空位作为一种新的调控序参量也能为物性调控所利用, 如图 13(a) 所示. 氧空位如何调控材料物性过程在下文具体介绍.

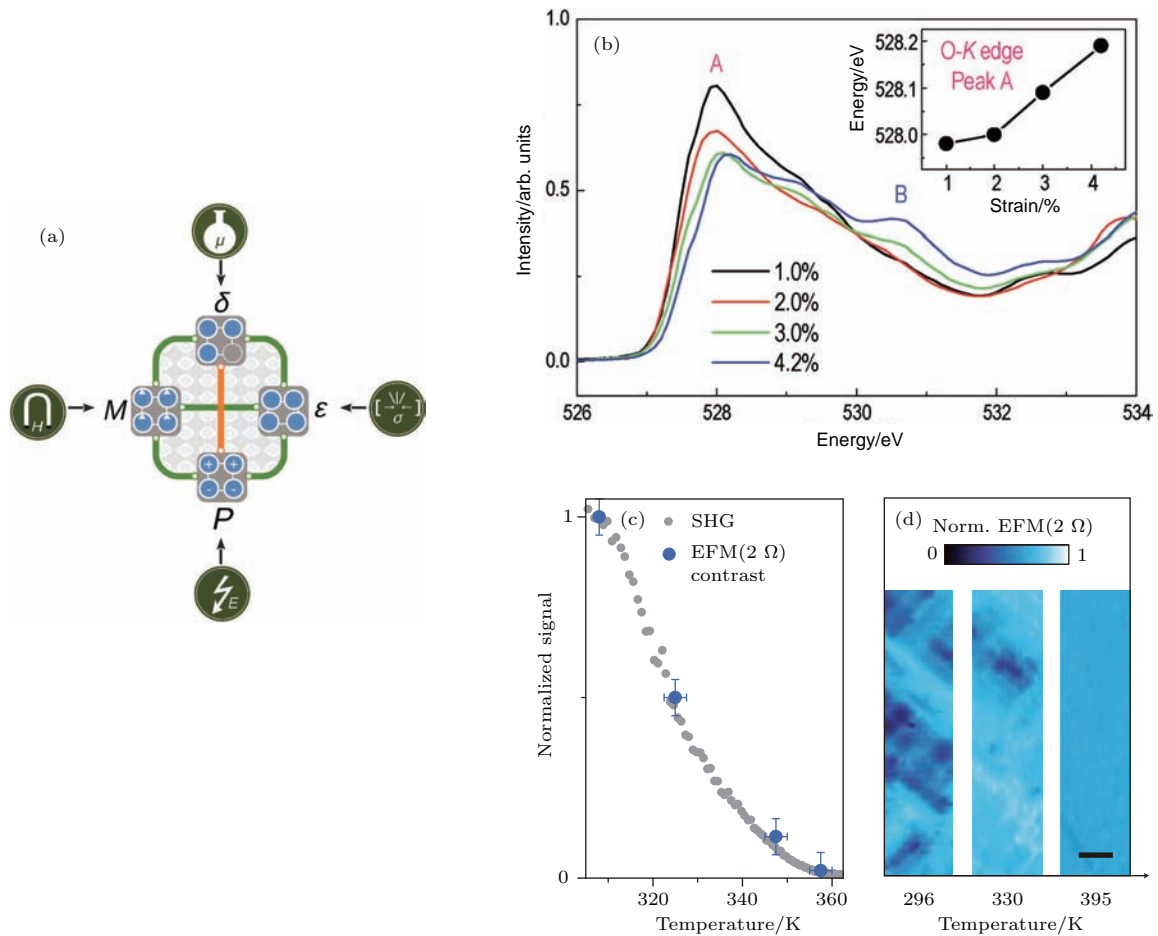


图 13 (a) 应变  $\epsilon$ 、极化  $P$ 、磁性  $M$  和氧空位  $\delta$  之间的耦合 (绿线) 和竞争 (橙线) 作用示意图 [124]; (b) 不同衬底上  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  薄膜 O 元素  $K$  吸收边的 XAS [126]; (c) 随温度变化的 SHG 信号和静电力显微镜数据的对比图; (d) 不同温度处相同区域的静电力显微镜图 [79]

Fig. 13. (a) Schematic illustration of cooperative (green) and competing (orange) behavior between stress  $\epsilon$ , polarization  $P$ , magnetization  $M$ , and oxygen vacancies  $\delta$  [124]; (b) XAS O- $K$  edge of  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  films on the different substrates [126]; (c) comparison between SHG signal and electrostatic force microscopy contrast as a function of temperature; (d) electrostatic force microscopy images of nearby regions taken at different temperatures [79].

随着检测手段升级和精度提高, 在实验上直接或者间接观察到氧空位的产生和分布成为可能. 其中 XAS 常被用来确定氧空位和应变之间的变化规律, 已在  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  [126] 和  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  [127] 等薄膜中使用并得到确认. 不同应变强度条件下 O 元素  $K$  吸收边区域 (526–534 eV) 的峰值变化情况, 可用于说明氧空位含量的变化趋势 (如图 13(b)). 在  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  薄膜中, 图 13(b) 标出的两个 A 和 B 位置分别是完全和部分氧化的状态. 随着应变强度的增大, B 位置的峰值逐渐增强, 与此同时 A 位置

的峰值则逐渐减弱, 这充分说明了张应变使得薄膜的氧空位浓度增加. 同样的氧空位变化规律也在  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  薄膜中被重复. 除了这种测试方法, 我们知道 TEM 可提供高空间分辨率的应变信息, 在此平台上结合 EELS 可获得氧空位调控的信息. 实验上分析 O 元素的边前区和吸收边, 同样确定了  $\text{SrMnO}_{3-\delta}$  薄膜中张应变有利于氧空位浓度的增加 [80]. 此外, Iglesias 等 [128] 通过拟合 Nb-SrTiO<sub>3</sub> 的载流子浓度曲线推导得到氧空位形成焓并对比了不同衬底上氧空位的形成焓差异, 确定了张应变

或者压应变都有利于此体系中氧空位的出现. 上述这些工作都在实验上验证了氧空位形成与应变之间的对应关系. 更加令人振奋的工作是, Becker 等 [79] 结合第一性原理计算和导电 AFM 测量等方法验证了应变调控氧空位分布的过程. 图 13 (c) 和图 13 (d) 对比了  $\text{SrMnO}_{3-\delta}$  结构相变温度附近的氧空位分布情况: 当温度高于居里温度时 (等同于无应变状态), 氧空位均匀分布; 随着温度降低, 结构相变过程 (应变随之增大) 导致氧空位局限于 (100) 或 (010) 取向的畴壁处, 这与理论计算结果相符合. 以上的实验结果直接证明了应变可以精确控制氧空位的分布位置.

### 3.4 物性调控

大量的理论和实验工作证实了多铁材料的丰富性质很大程度上取决于晶体结构中的氧离子. 正如上文所提到的, 氧八面体的形态会影响到材料的电子结构以致相应基态的呈现. 当稳定的氧八面体结构中某个氧离子脱离并形成氧空位, 除了会提供两个额外的电子, 氧空位还常会导致材料化学量比的偏离、金属阳离子价态的变化和晶体结构的相变等. 这一系列的改变都被证实能有效地改善和调控材料的物理性质. 钙钛矿材料的物理性质包括铁电性质、磁性质和其他电学性质等. 下面我们选择

最具代表性的工作来介绍氧空位调控效应的过程和内在机理.

首先, 介绍氧空位对铁电性能的调控过程. 一种典型的材料就是 STO, 其 (001) 取向常被用作沉积氧化物薄膜的衬底 (由于其适中的晶格常数). 此外, 低温条件下由于受到量子扰动的作用, 其表现出初始铁电体 (incipient ferroelectric) 的特性, 即始终维持在量子顺电序 [129]. 2007 年, Kim 等 [130] 在 (001) STO 衬底上制备了含有不同氧空位浓度的  $\text{SrTiO}_{3-\delta}$  薄膜. 利用压电原子力显微镜在室温条件下直接观察到了其铁电畴的翻转, 如图 14 (a) 和图 14 (b) 所给出的相位和振幅图. 同时为了验证  $\text{SrTiO}_{3-\delta}$  薄膜的铁电性, 他们还在不同温度下测量了  $P$ - $V$  曲线, 无论是在低温还是在室温都能获得较好的电滞回线, 说明氧空位的出现导致了  $\text{SrTiO}_{3-\delta}$  薄膜转变为铁电性. 从微观能带结构角度来说, 氧空位会导致 Sr-O-O 缺陷链以致费米能级附近出现局域态, 最终实现了该薄膜的铁电转变 [131].

除去类似的极性材料中的调控效应, 在非极性材料中氧空位同样实现了铁电性调控的目的. 2014 年, Mishra 等 [132] 在  $(\text{LaFeO}_3)_2/(\text{SrFeO}_3)$  超晶格薄膜中观察到了与铁电性相关的极性特征.

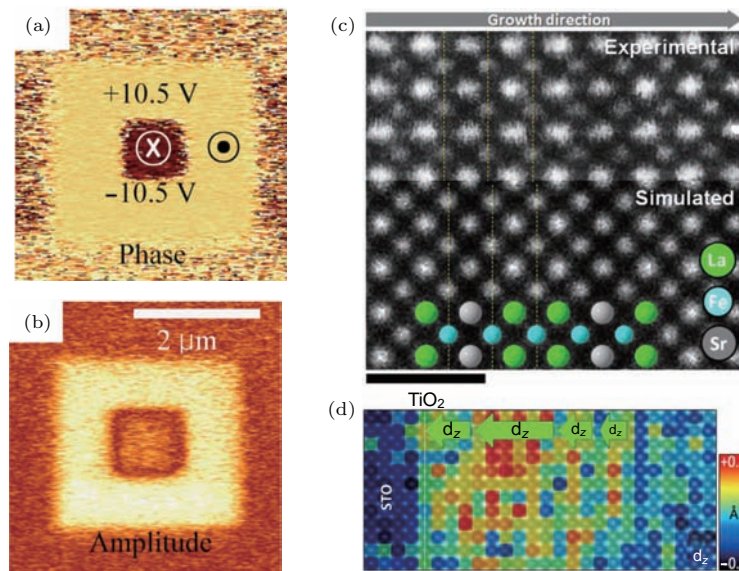


图 14 +10.5 和 -10.5 V 偏压下的压电畴 (a) 相位和 (b) 振幅图 [130]; (c) 超晶格结构的 STEM 图 (上图) 和模拟图 (下图); (d) 沿着面外方向 ( $d_z$ ) 的 Fe 离子分布图 [132]

Fig. 14. (a) Phase and (b) amplitude of the piezoelectric domain after application of +10.5 and -10.5 V bias [130]; (c) STEM image (upper panel) and simulated image (lower panel) of the superlattice structure; (d) Fe cation displacement map obtained along the out-of-plane ( $d_z$ ) direction [132].



常识上来说  $\text{LaFeO}_3$  和  $\text{SrFeO}_3$  这两种材料都不是铁电材料, 因为这两种材料的  $B$  位 Fe 离子不存在位置畸变. 但是, 当两种材料按 2 : 1 比例组成超晶格并在体系中引入了氧空位后, 通过高分辨 STEM 测试发现氧八面体中心 Fe 离子沿着面外方向发生了位移, 如图 14 (c) 和图 14 (d). 该测试结果直接证明了  $\text{LaFeO}_3$  和  $\text{SrFeO}_3$  材料由非极性材料转变为极性材料, 也就意味着这种超晶格薄膜具有了室温铁电性.

接着, 我们讨论氧空位对磁性质的调控过程, 相对而言这方面的工作更为复杂. 众所周知, 钙钛矿材料的磁性质往往决定于  $B$  位离子的价态 (例如  $\text{Fe}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{4+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$  等). 氧空位的介入经常会导致  $B$  位离子价态的改变, 进而诱导出多样的磁性质. 其中一个例子是 2005 年, Ederer 和 Spaldin<sup>[133]</sup> 在计算 BFO 多铁性调控的工作中, 将氧空位作为序参量引入到理论计算中. 计算结果发现 BFO 的磁性质不受应变的影响, 而是受到氧空位的调控. 氧空位会通过改变  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  比例以增大磁化强度数值, 但是很可惜实验上观察到的剩余磁化强度增量很小<sup>[134]</sup>.

而在另外一种锰氧化物体系中, 这种氧空位引起的磁性质变化趋势刚好相反<sup>[135-138]</sup>. 当氧空位浓度不同时, 最直接的改变就是  $\text{Mn}^{4+}$  变为  $\text{Mn}^{3+}$  的离子数目. 伴随着氧空位浓度越大的是  $\text{Mn}^{3+}$  离子越多, 该价态变化会导致锰氧化物磁性质的退化. 在抑制磁性质的过程中, 氧空位起到了三重作用: 1) 氧空位引入的多余电子会抑制铁磁性的  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$  交换作用; 2) 当氧空位破坏氧八面体的对称性时, 局域电子贡献的超交换作用 (反铁磁性) 成为主导的磁性机理并使得其饱和磁化强度降低; 3) 氧空位还会产生氧八面体旋转和局域的结构畸变, 将会减小  $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$  键角进而减弱  $\text{Mn}-\text{O}$  杂化作用. 因此在氧气氛下后退火处理有利于减小氧空位浓度和增强锰氧化物的磁性质. 上面的实验结果说明氧空位并不是对全部磁性材料有益, 这需要深入研究材料的具体晶体结构和价态变化情况.

最后, 我们讨论氧空位对材料其他电学性质的影响. 当然这方面所涉及的领域是最为广泛的, 包括了超导、太阳能电池、电化学器件和基本的电学特性等. 其一是漏电机理问题, 这也是钙钛矿薄膜中最基本的电学性质. 鉴于一个氧空位能够提供两

个额外的载流子, 这部分增加的载流子会直接导致氧化物薄膜漏电流的增大. 但是较大的漏电流常会抑制铁电材料的极化强度和电滞回线, 以及产生载流子隧穿过程甚至损坏功能器件<sup>[4,139]</sup>. 因此, 大量前期研究工作通过减少氧空位浓度以达到降低漏电流的目的, 主要的手段包括氧气氛后退火和构造垂直微结构等<sup>[140-143]</sup>. 在改变氧空位浓度和漏电流密度的同时, 钙钛矿薄膜中主导的漏电机理也在发生变化. 现仍以 BFO 材料为例, (001) 取向的 BFO 外延薄膜表现通过后退火处理消除了大部分氧空位, 并表现出主导漏电机理为 Poole-Frenkel 发射机理 ( $\ln(J/E)-E^{1/2}$  曲线为直线)<sup>[140]</sup>. 当该薄膜中增加了约 10% 的氧空位数量之后, 漏电流密度相对应地增大了两个数量级<sup>[142]</sup>. 与此同时, 其主导漏电机理被证明转变成为 Fowler-Nordheim 隧穿机理 ( $\ln(J/E^2)-1/E$  曲线为直线). 通过上述实验结果直接证明了氧空位浓度会直接影响钙钛矿薄膜的漏电流密度和导电机理.

其二是历史悠久的超导问题, 该研究领域最为关心的是超导转变温度  $T_C$  (材料电阻变为零的温度点). 早期在典型的铜基超导材料钇钡铜氧 ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ) 中已被证明氧空位与其超导性能之间存在着密切的关联. 例如 1987 年, Ourmazd 和 Spence<sup>[144]</sup> 利用 HRTEM 直接观察到了氧空位在该材料中有序排列. 在此基础之上, Cava 等<sup>[145]</sup> 研究了氧空位含量 ( $\delta$ ) 对超导转变温度的影响. 该项实验结果表明随着氧空位浓度的增加,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  材料的超导转变温度在逐渐减小 (由常规的 92 K 迅速下降到 30 K 附近). 不难发现, 这种变化规律与我们所期望的高温超导体是相违背的, 因此铜基氧化物超导体中需要减少甚至消除氧空位以便提高  $T_C$ . 通过该例子再次说明氧空位调控效应需要加载于合适的材料体系之上才能发挥出其功效, 否则只会事倍功半.

最后介绍的也是近期非常热门的研究领域, 即新能源材料, 主要包含了电化学材料和太阳能电池等方面的研究. 先以一种热门电化学材料  $\text{SrCoO}_3$  来说明氧空位对其电化学性质的调控效应, 该材料将在下文最新研究进展中重点介绍. 2013 年, 美国橡树岭国家实验室 Lee 教授课题组<sup>[146]</sup> 开创性地研究了氧空位浓度对  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  薄膜晶体结构和电化学性质的影响. 实验结果表明氧空位可用于调控该材料的晶体结构, 并可在不同晶体结构

之间发生可逆循环过程. 图 15(a) 和图 15(b) 对比可知, 当  $\delta$  为 0.5 时, 该薄膜 ( $\text{SrCoO}_{2.5}$ ) 表现为钙铁石结构; 而  $\delta$  小于 0.125 时, 则  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  薄膜表现为钙钛矿结构. 同时通过变温 X 射线衍射 (XRD) 测试发现此可逆循环过程的本质是氧化还原反应, 如图 15(c) 和图 15(d) 所示. 在真空环境下加热至  $210^\circ\text{C}$ , 薄膜就由  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  相转变为  $\text{SrCoO}_{2.5}$  相, 该过程就等同于还原反应; 而在富氧的环境下加热至  $350^\circ\text{C}$ , 则晶体结构发生了相对应的逆过程, 等同于氧化反应. 该材料的氧化还原反应有两大优势: 1) 反应温区 ( $200\text{--}350^\circ\text{C}$ ) 相对其他材料来说较低; 2) 反应过程所花费的时间很短, 基本在 1 min 之内能够实现逆变过程. 基于以上两点优势, 这种材料成为了高灵敏和低温区电化学传感器和阴极材料的极佳选择之一.

此外, 在有机-无机杂化的叠层太阳能电池中同样也涉及到氧空位调控. 此平面结构中电子传输层由氧化物薄膜组成, 例如  $\text{TiO}_2$  和  $\text{SnO}_2$  等. 无论

是基于物理沉积还是化学制备的基础之上, 常会导致该层中含有不同比例的氧空位. 2016 年, Zhang 等<sup>[147]</sup> 在不同氧压环境 ( $0.02\text{--}1.0$  个大气压) 下, 制备并获得了含有不同氧空位浓度的  $\text{TiO}_2$  电子传输层. 最直观的实验现象就是随着氧空位浓度的增加  $\text{TiO}_2$  层由透明状态转变为蓝色, 这说明氧空位导致了带宽变窄并吸收了可见光中更多的蓝光部分. 接着考虑到氧空位常会聚集在电极/钙钛矿层之间的界面处, 这样的变化规律会导致电子复合的加速, 最终导致出现电滞回线的现象. 但是该回线的现象不利于提高太阳能电池的效率, 因此减少该层中氧空位浓度有利于抑制该电滞回线的出现.

综上, 氧空位调控效应与钙钛矿材料的晶体结构和能带结构之间存在着紧密的联系. 但是并非需要盲目地增加氧空位浓度, 而是需要寻找到合适的氧空位浓度窗口才能调控出最佳的物理性质. 甚至在某些极端的情况下, 需要完全消除掉钙钛矿材料的氧空位, 才有利于发挥器件的优势.

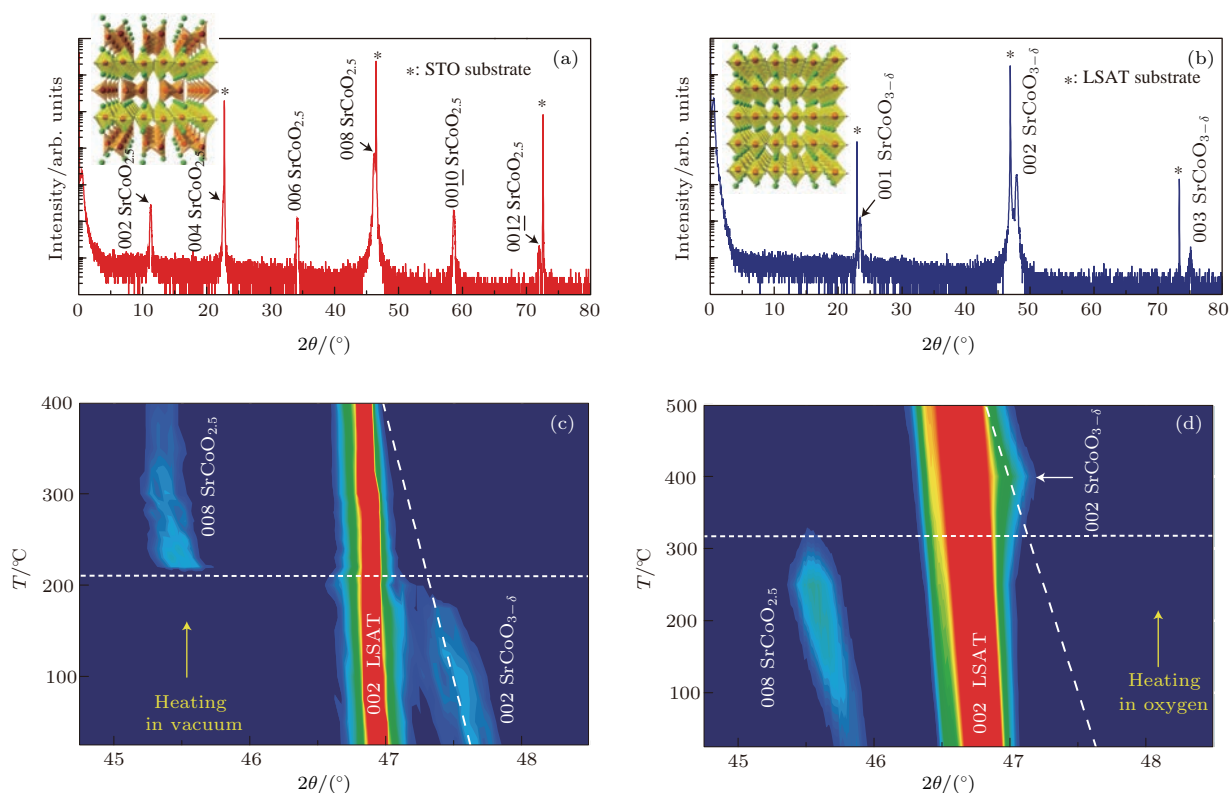


图 15 (a) 钙铁石  $\text{SrCoO}_{2.5}$  和 (b) 钙钛矿  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  的 XRD 图; 实时随温度变化的 XRD  $\theta$ - $2\theta$  图清晰地表明 (c) 真空中  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ - $\text{SrCoO}_{2.5}$  转变 (还原反应), (d) 氧气中  $\text{SrCoO}_{2.5}$ - $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  转变 (氧化反应)<sup>[146]</sup>

Fig. 15. XRD scans of (a) a brownmillerite  $\text{SrCoO}_{2.5}$  film and (b) a perovskite  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  film. Real-time temperature-dependent XRD  $\theta$ - $2\theta$  scans clearly revealing (c) the  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ - $\text{SrCoO}_{2.5}$  transition (reduction) in vacuum and (d) the  $\text{SrCoO}_{2.5}$ - $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  transition (oxidation) in oxygen<sup>[146]</sup>.

## 4 最新研究动态

### 4.1 界面物性

考虑到氧空位倾向于二维平面排列, 薄膜和衬底之间或者薄膜微结构之间的界面往往能够获得丰富的物理性质. 下面我们结合最新的研究进展来说明氧空位对于界面物性的重要性, 这其中包括了氧离子输运和二维空穴气.

首先介绍氧化还原反应过程中最为关键的一个问题——氧离子输运问题, 尤其是在氧化催化剂和固态燃料电池中. 虽然上文介绍的氧空位测量方法中, 透射电子显微镜能够直接观察到氧空位的空间分布, 但是输运问题具有动态特点, 因此传统的TEM测量就不再适用. 2017年, 中国科学院物理研究所 Zhang 等<sup>[148]</sup>构造了如图 16(a) 所示的特殊

纳米微结构, 从而使得在截面电镜测量的同时能够给 SrCoO<sub>2.5</sub> 薄膜施加特定数值的电压. 对比了不同外加电压条件下近邻 Sr-Sr 之间的距离, 发现外加电场诱导 SrCoO<sub>2.5</sub> 薄膜中产生了氧空位; 以及当电压由 0.4 V 增加到 1.5 V 时, 氧空位  $\delta$  值由 0.24 变为 0.41. 同时通过图 16(b) 截面电镜图发现大于 1.5 V 时 SrCoO<sub>2.5- $\delta$</sub>  薄膜的晶体结构发生了畸变, 出现了沿着 (110) 方向的对称微结构. 此外, 对比了图 16(c)—(e) 中的明场信号, 半占据和全占据的信号证明了 SrO 层不仅是氧空位产生的初始位置, 还是氧离子输运的扩散通道. 此项研究在实验上直接观察到了电场改变材料晶体结构的过程, 并证明了该晶体结构畸变的起因是氧空位的出现, 类似的电学-电化学-力学的耦合机理可推广到更多的电化学反应材料和器件中.

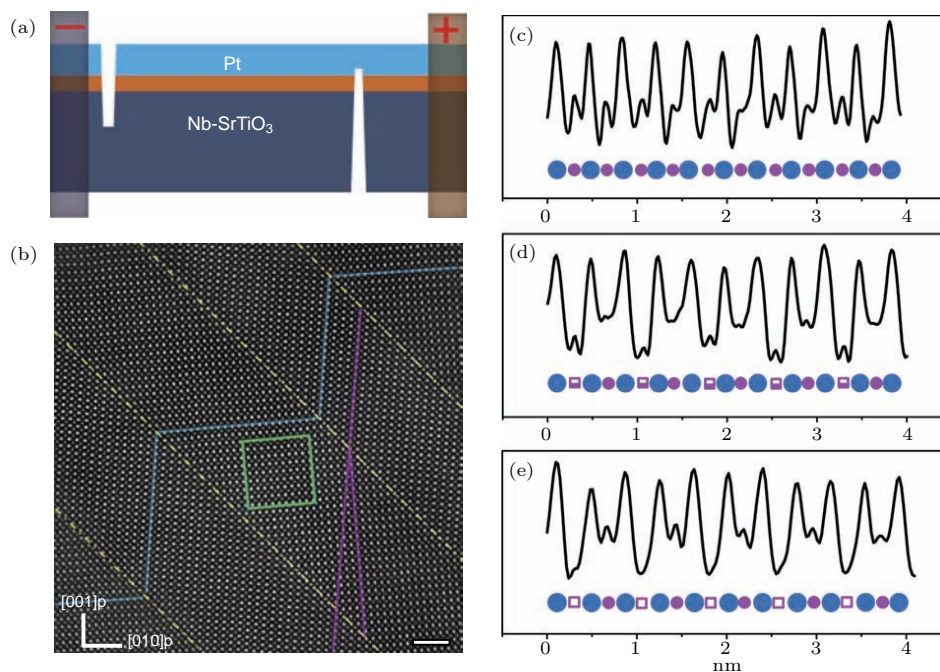


图 16 (a) 集成外加电场的 TEM 制样示意图; (b) 周期性纳米对称结构 SrCoO<sub>2.5- $\delta$</sub>  的 HAADF 图; (c) 钙铁石结构、(d) 低电阻状态和 (e) 1 V-低电阻状态下的 ABF 密度图<sup>[148]</sup>

Fig. 16. (a) The experimental setup of applying an electric field normal to the film in a TEM; (b) HAADF images of NSCO with periodic nano-twin structures; the ABF images intensities for the (c) pristine state, (d) LRS and (e) 1 V-LRS<sup>[148]</sup>.

接下来讨论非常引人关注的二维空穴气 (two-dimensional hole gas, 2DHG) 问题. 相对于我们已熟知的二维电子气 (two-dimensional electron gas, 2DEG) 及其丰富的物理性质<sup>[149-153]</sup>, 两种表面电子气最大的区别点在于界面处集聚载流子的

不同. 其中 2DEG 的载流子是电子, 因此该界面常被称为 n 型界面. 而相对的 2DHG 的载流子为空穴, 其界面则为 p 型界面. 2018 年, Lee 等<sup>[154]</sup>在 STO/LAO/STO 的特殊异质结构中实现和验证了 2DHG. 如图 17(a) 所示, 该结构中处理的 STO

衬底与LAO薄膜之间的下界面是常规的n型界面, 而与STO薄膜和LAO薄膜之间的上界面则为p型界面. 此外通过霍尔测量确定了上述结果, 并确定了上下界面的载流子分别是空穴和电子(图17(b)). 为了深入探索上界面的2DHG形成机理, 实验上通过阴极发光光谱测量了氧空位随薄膜深度的变化规律. 具体的分布趋势总结在图17(c)中, 在STO衬底中氧空位浓度随深度增加而大幅增加; 而在顶层STO薄膜中氧空位含量

极低(低于衬底的值), 并且随深度变化无明显改变(图17(d)). 这样的氧空位浓度分布趋势, 说明2DHG需要在界面处大幅减少氧空位浓度(维持在一个较低的量级之上), 这与2DEG的调控机理刚好相反. 考虑到该实验中LaAlO<sub>3</sub>薄膜的厚度, 如果后续实验适当减小该层厚度, 在这样的异质结中同时出现的2DHG和2DEG可形成电子空穴耦合现象, 进而寻找到更为丰富的物理性质也是大有希望的.

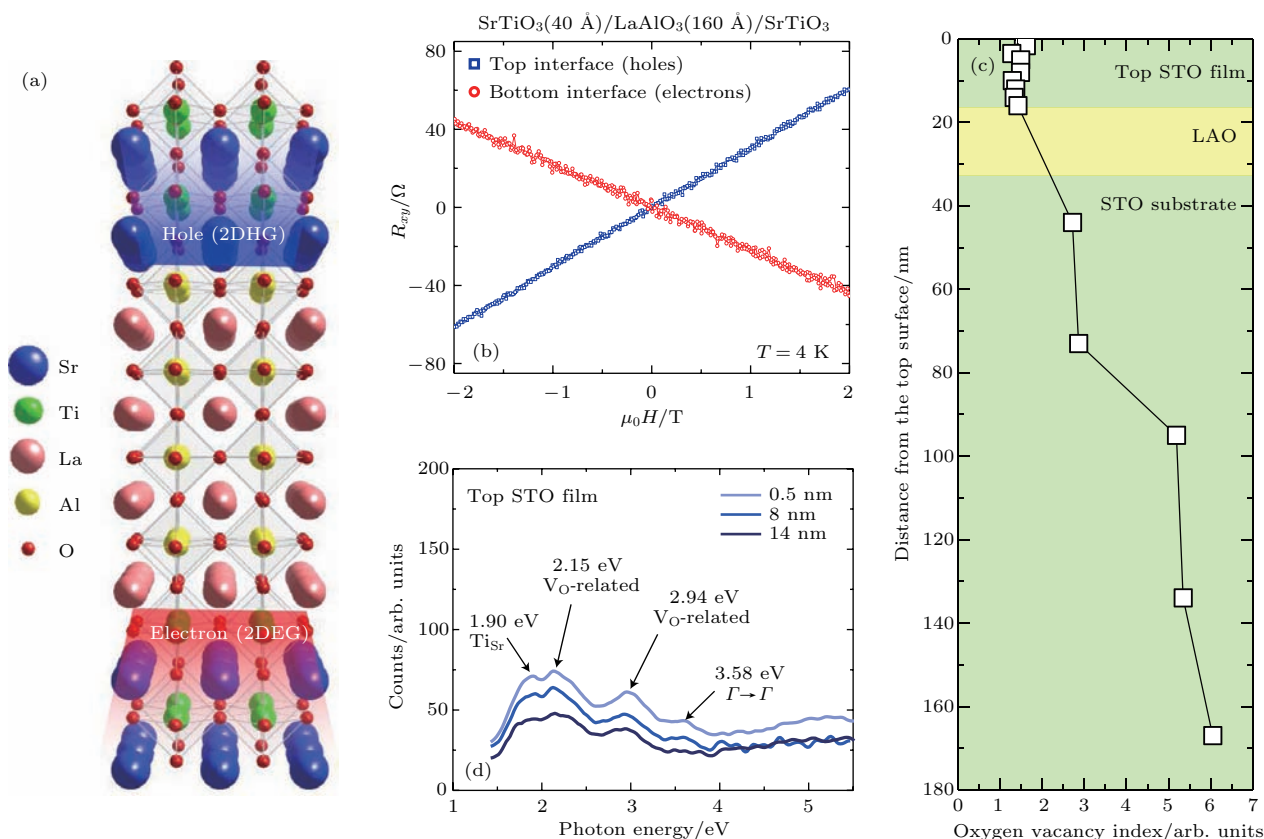


图17 (a) 氧化物异质结的电子重构示意图; (b) 4 K条件下上下界面处的霍尔测量结果; (c) 氧空位浓度随深度的变化趋势; (d) 顶层STO薄膜的阴极发光光谱数据<sup>[154]</sup>

Fig. 17. (a) Schematics that depict the electronic reconstruction across the oxide heterostructure; (b) Hall resistance versus magnetic field for the top and bottom interfaces at 4 K; (c) profile of the oxygen-vacancy index across the interfaces; (d) the representative CLS data in the top STO film<sup>[154]</sup>.

## 4.2 多铁性质调控

氧空位是否能够同时调控多种铁序进而形成强磁电耦合效应已成为该领域的热门课题之一. 根据相关的晶体结构和多铁机理, 不难发现钙钛矿氧化物中钛酸盐和锰酸盐是最佳的调控对象, 这是因为B位Ti<sup>4+</sup>和Mn<sup>4+</sup>离子直接影响到材料的磁性和铁电性. 这里以钛酸盐中的ETO为例, 尽管早在2011年已有理论工作者预言氧空位可调控出铁磁序<sup>[155]</sup>. 但是这方面的实验工作进展很慢,

主要是因为氧空位的引入趋向于改变Eu离子的价态而非所需的Ti价态<sup>[156]</sup>. 2017年, 南京航空航天大学Li等<sup>[157,158]</sup>通过A位掺杂半数Ba离子制备了(001) Eu<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>TiO<sub>3-δ</sub> (EBTO<sub>3-δ</sub>)薄膜以期固定Eu<sup>2+</sup>价态, 并在制备过程中改变沉积氧压以保证薄膜中氧空位含量浓度的不同. 图18(a)给出了明显的磁滞回线, 其铁磁居里温度约为1.85 K, 这些都说明EBTO<sub>3-δ</sub>薄膜的磁性由反铁磁性转变为铁磁性. 具体的磁性调控机理如下: 随着氧空

位浓度的增加, EBTO<sub>3-δ</sub> 薄膜中 Ti<sup>4+</sup> (3d<sup>0</sup>) 离子转变为 Ti<sup>3+</sup> (3d<sup>1</sup>) 的数目逐渐增加, 这部分位于费米能级附近的 3d<sup>1</sup> 态与 Eu<sup>2+</sup> 4f<sup>7</sup> 态之间的杂化作用就会导致材料的铁磁关联(图 18 (c)). 同时, 通过 STEM 测定了此薄膜中 Ti 离子的位置畸变, 这种

畸变增强了铁电性能, 并且发现铁电居里温度随着氧空位含量的增加而升高, 如图 18 (b) 所示. 此工作直接证明了氧空位能够同时调控单相材料里面的多种基本铁序, 未来极有可能应用到相关薄膜器件的实际应用中.

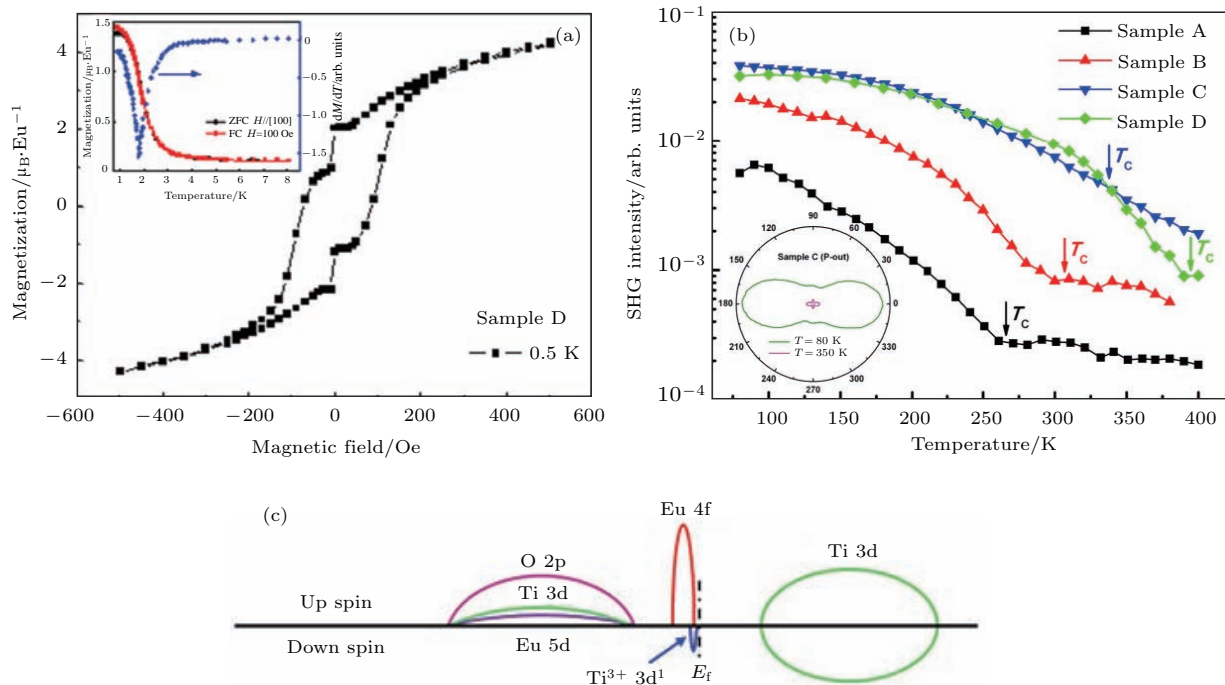


图 18 (a) EBTO<sub>3-δ</sub> 薄膜的磁滞回线; (b) 不同温度条件下样品 A—D 的 SHG 曲线; (c) EBTO<sub>3-δ</sub> 薄膜的能带图<sup>[157]</sup>  
 Fig. 18. (a) Magnetic hysteresis loops for the EBTO<sub>3-δ</sub>; (b) SHG intensity as a function of temperature for samples A to D; (c) band diagram of the EBTO<sub>3-δ</sub> <sup>[157]</sup>.

### 4.3 双离子调控三态相变

以上的讨论都是基于沉积过程中引入氧空位的基础之上, 受限于传统物理沉积方法, 此过程往往需要高温高压的苛刻沉积条件. 因此如何在室温条件下产生氧空位已成为急需攻克的技术瓶颈, 这就需要寻找到新的制备方式以丰富材料物性的调控思路.

2017年, 清华大学 Yu 课题组<sup>[159]</sup> 创造性地将物性调控与电化学方式结合起来, 实现了室温条件下电场控制 SrCoO<sub>x</sub> 薄膜材料三相转变进而调控出多样化的光、电和磁等物理性质. 如图 19 所示, 通过负电压控制离子液体 DEME-TFSI, 诱导 O<sup>2-</sup> 离子进入 SrCoO<sub>2.5</sub> 相随之填充氧空位形成 SrCoO<sub>3</sub> 相; 再翻转电压可发生上述的相变逆过程. 反之, 在离子液体上先加正电压再翻转电压, 则 H<sup>+</sup> 离子的注入和脱离过程可实现 SrCoO<sub>2.5</sub> 相和

HSrCoO<sub>2.5</sub> 相之间的互相转换. 在此非易失性相变的基础之上, 不仅 SrCoO<sub>x</sub> 材料晶体结构发生了变化, 而且此材料的光、电和磁等物理性质也展现出多样性. 从图 20 (a) 可知, 当 O<sup>2-</sup> 离子和 H<sup>+</sup> 离子分别增加时, 材料的透光率可分别达到减弱和增强的要求. 这种电压连续调控材料透光特性的手段有望集成到智能窗户等智能应用上. 另一方面, 弱铁磁绝缘性 HSrCoO<sub>2.5</sub>、反铁磁绝缘性 SrCoO<sub>2.5</sub> 和铁磁金属性 SrCoO<sub>3-δ</sub> (图 20 (b) 和图 20 (c)) 之间的相互转换完全取决于注入电压的正负, 实验结果还表明在不同温度区间三相的磁性质也发生了明显改变. 尤其值得注意的是, 图 20 (d) 中室温下 SrCoO<sub>2.5</sub> 相表现为反铁磁性而另外两相则为顺磁性, 那么通过电压控制可使得此材料体系中反铁磁序表现出“开”和“关”的状态. 目前来看, 这种全新的调控手段在磁电和自旋器件中有着极强的应用前景.

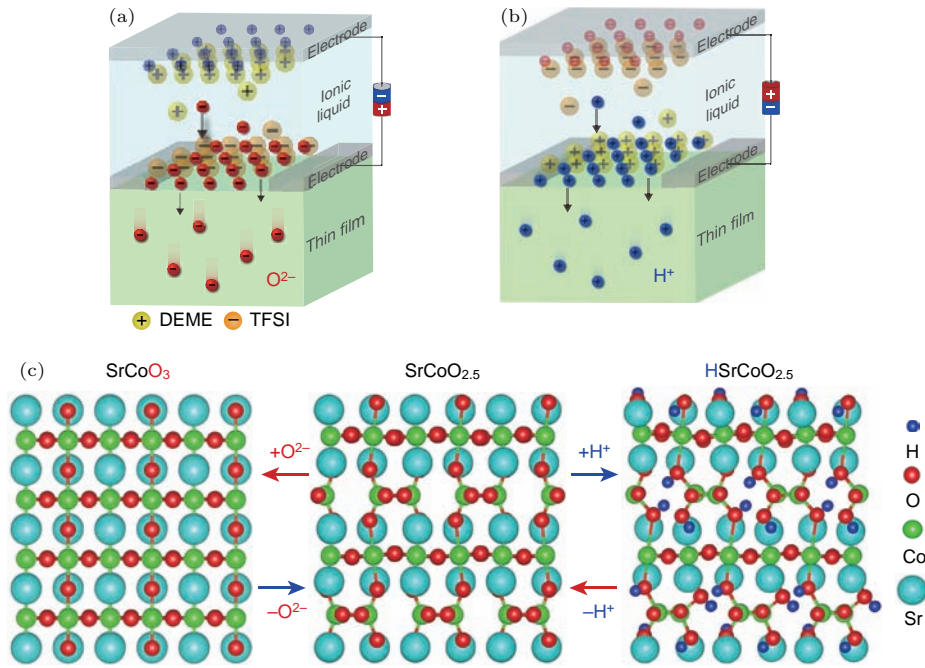


图 19 离子液体注入可用于薄膜材料中引入 (a)  $O^{2-}$  或 (b)  $H^+$  离子; (c) 电场控制双离子转换过程中,  $SrCoO_{2.5}$  材料的相变示意图 [159]

Fig. 19. Ionic liquid gating can be used to induce the insertion of (a)  $O^{2-}$  or (b)  $H^+$  ions into a thin film material; (c) reversible phase transformation of  $SrCoO_{2.5}$  through an electric-field-controlled, dual-ion ( $O^{2-}$  and  $H^+$ ) switch [159].

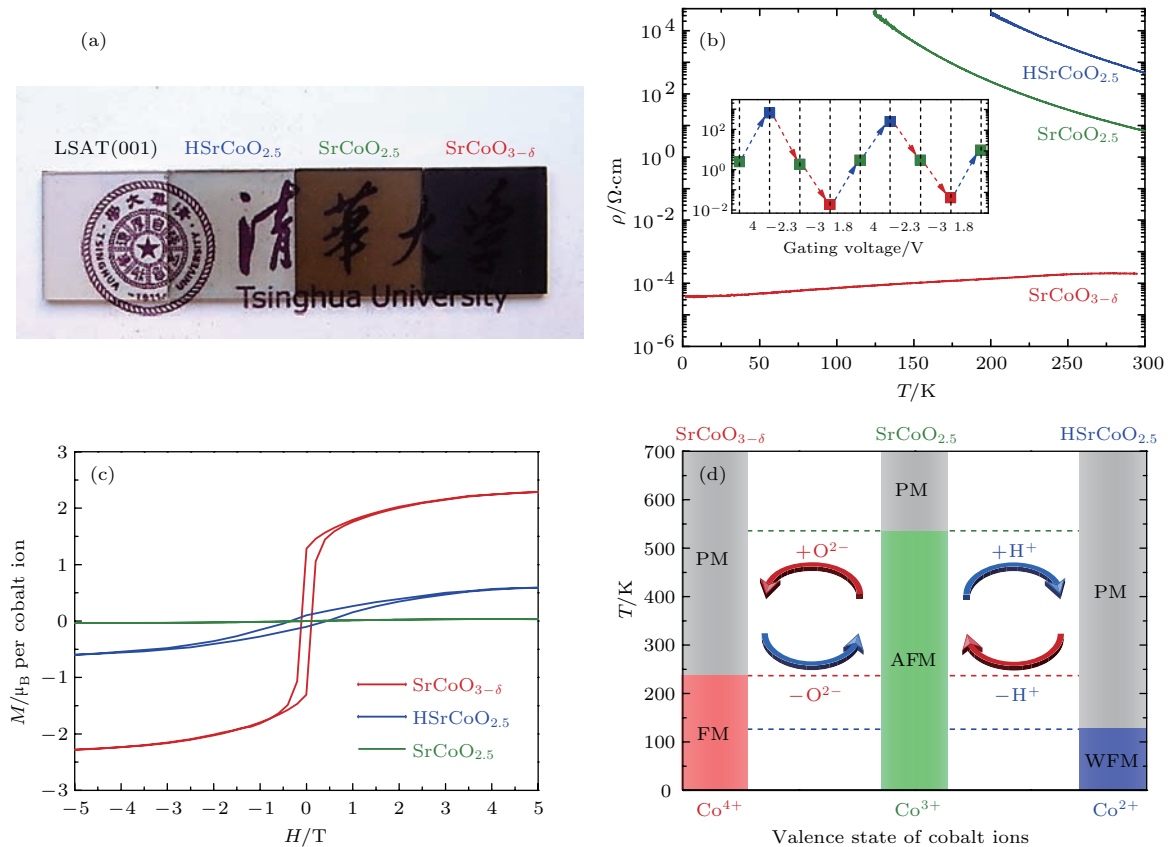


图 20 (a)  $HSrCoO_{2.5}$ ,  $SrCoO_{2.5}$  和  $SrCoO_{3-\delta}$  薄膜的照片; (b) 三相随温度变化的电阻曲线; (c) 三相的面内磁滞回线; (d) 不同温区的磁电效应示意图 [159]

Fig. 20. (a) Optical photographs of thin films of  $HSrCoO_{2.5}$ ,  $SrCoO_{2.5}$  and  $SrCoO_{3-\delta}$ ; (b) temperature dependence of electrical resistivity for the three phases; (c) in-plane magnetic hysteresis loops for the three phases; (d) magneto-electric effects in different temperature regions [159].

同一期《Nature》上特意刊登了Ramanathan教授<sup>[160]</sup>撰写的评论文章,其中着重提到了这种开创性物性调控手段的优点:1)驱动离子转移的方式是电场而非额外的热能,这使得整个调控过程能在室温环境中实现;2)离子液体中很小的驱动电流使得此过程中能耗降到了最低.随后这一重大突破加速了采用这种创新手段来调控材料的各种功能性.例如,通过低电场控制离子液体,在FeCoB/Ru/FeCoB等多层结构中调控了Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida间接交换<sup>[161]</sup>;在La<sub>0.74</sub>Sr<sub>0.26</sub>MnO<sub>3</sub>和WO<sub>3</sub>薄膜上分别获得了快速翻转的铁磁性<sup>[162]</sup>和金属-绝缘转变<sup>[163]</sup>;验证了WO<sub>3</sub>基场效应晶体管中薄膜金属特性源自于氧空位<sup>[164]</sup>.

## 5 结 论

近十年来,在多铁性钙钛矿材料体系中关于氧空位调控效应的理论研究和实验研究都有了快速的发展,这也得益于先进的纳米技术和测量手段.目前,研究者们已对氧空位调控机理有了更为深入的理解和认识,并在多领域开始使用了该调控手段.但是,如何精确控制多铁性薄膜材料中氧空位调控效应,以及如何将调控手段应用到实际微电子器件上,仍然存在着很多技术上的难题.这也将是该研究领域后续必须关注的重要问题.

## 参考文献

- [1] Spaldin N A, Cheong S W, Ramesh R 2010 *Phys. Today* **63** 38
- [2] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F 2006 *Nature* **442** 759
- [3] Ma J, Hu J, Li Z, Nan C W 2011 *Adv. Mater.* **23** 1062
- [4] Ramesh R, Spaldin N A 2007 *Nat. Mater.* **6** 21
- [5] Mannhart J, Schlom D G 2010 *Science* **327** 1607
- [6] Zubko P, Gariglio S, Gabay M, Ghosez P, Triscone J M 2011 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **2** 141
- [7] Martin L W, Schlom D G 2012 *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **16** 199
- [8] Yadav A K, Nelson C T, Hsu S L, Hong Z, Clarkson J D, Schlepütz C M, Damodaran A R, Shafer P, Arenholz E, Dedon L R, Chen D, Vishwanath A, Minor A M, Chen L Q, Scott J F, Martin L W, Ramesh R 2016 *Nature* **530** 198
- [9] Mundy J A, Brooks C M, Holtz M E, Moyer J A, Das H, Rébola A F, Heron J T, Clarkson J D, Disseler S M, Liu Z, Farhan A, Held R, Hovden R, Padgett E, Mao Q, Paik H, Misra R, Kourkoutis L F, Arenholz E, Scholl A, Borchers J A, Ratcliff W D, Ramesh R, Fennie C J, Schiffer P, Muller D A, Schlom D G 2016 *Nature* **537** 523
- [10] Dong S, Liu J M, Cheong S W, Ren Z 2015 *Adv. Phys.* **64** 519
- [11] Wen Z, Li C, Wu D, Li A, Ming N 2013 *Nat. Mater.* **12** 617
- [12] Lee C H, Orloff N D, Birol T, Zhu Y, Goian V, Rocas E, Haislmaier R, Vlahos E, Mundy J A, Kourkoutis L F, Nie Y, Biegalski M D, Zhang J, Bernhagen M, Benedek N A, Kim Y, Brock J D, Uecker R, Xi X X, Gopalan V, Nuzhnyy D, Kamba S, Muller D A, Takeuchi I, Booth J C, Fennie C J, Schlom D G 2013 *Nature* **502** 532
- [13] Fang Y W, Gao Y C, Gong S J, Duan C G 2013 *Prog. Phys.* **33** 382 (in Chinese) [方跃文, 高永超, 龚士静, 段纯刚 2013 物理学进展 **33** 382]
- [14] Emery A A, Wolverson C 2017 *Sci. Data* **4** 170153
- [15] Hwang H Y, Iwasa Y, Kawasaki M, Keimer B, Nagaosa N, Tokura Y 2012 *Nat. Mater.* **11** 103
- [16] Calder S, Garlea V O, McMorro D F, Lumsden M D, Stone M B, Lang J C, Kim J W, Schlueter J A, Shi Y G, Yamaura K, Sun Y S, Tsujimoto Y, Christianson A D 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 257209
- [17] Yan B, Jansen M, Felser C 2013 *Nature Phys.* **9** 709
- [18] Chen Y, Lu Y M, Kee H Y 2015 *Nat. Commun.* **6** 6593
- [19] Jiang Y C, Liu G Z, Gao J, Wang J F 2016 *Phys. Rev. B* **94** 245310
- [20] Zhong Z, Hansmann P 2017 *Phys. Rev. X* **7** 011023
- [21] Sun Y, Thompson S E, Nishida T 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 104503
- [22] Schlom D G, Chen L Q, Fennie C J, Gopalan V, Muller D A, Pan X, Ramesh R, Uecker R 2014 *MRS Bull.* **39** 118
- [23] Schlom D G, Fennie C J 2015 *Nat. Mater.* **14** 969
- [24] Zhu X, Chen X X, Liu G Z, Gao J, Jiang Y C 2017 *J. Suzhou Univ. Sci. Tech. (Nat. Sci.)* **34** 25 (in Chinese) [朱霞, 陈晓霞, 刘国珍, 高炬, 姜昱丞 2017 苏州科技大学学报(自然科学版) **34** 25]
- [25] Yin Y Y, Wang X, Deng H S, Zhou L, Dai J H, Long Y W 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 030201 (in Chinese) [殷云宇, 王潇, 邓宏芑, 周龙, 戴建洪, 龙有文 2017 物理学报 **66** 030201]
- [26] Cheng S, Li M, Deng S, Bao S, Tang P, Duan W, Ma J, Nan C, Zhu J 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 3589
- [27] Copie O, Varignon J, Rotella H, Steciuk G, Boullay P, Pautrat A, David A, Mercey B, Ghosez P, Prellier W 2017 *Adv. Mater.* **29** 1604112
- [28] Xu K, Lu X Z, Xiang H 2017 *npj Quantum Mater.* **2** 1
- [29] Kobayashi Y, Yoshihiro T, Kageyama H 2018 *Ann. Rev. Mater. Res.* **48** 303
- [30] Fennie C J, Rabe K M 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 267602
- [31] Lee J H, Fang L, Vlahos E, Ke X, Jung Y W, Kourkoutis L F, Kim J W, Ryan P J, Heeg T, Roeckerath M, Goian V, Bernhagen M, Uecker R, Hammel P C, Rabe K M, Kamba S, Schubert J, Freeland J W, Muller D A,

- Fennie C J, Schiffer P, Gopalan V, Johnston-Halperin E, Schlom D G 2010 *Nature* **466** 954
- [32] Wang J, van Wylie Eerd B, Sluka T, Sandu C, Cantoni M, Wei X K, Kvasov A, McGilly L J, Gemeiner P, Dkhil B, Tagantsev A, Trodahl J, Setter N 2015 *Nat. Mater.* **14** 985
- [33] Kvasov A, McGilly L J, Wang J, Shi Z, Sandu C S, Sluka T, Tagantsev A K, Setter N 2016 *Nat. Commun.* **7** 12136
- [34] Yao L, Inkinen S, van Dijken S 2017 *Nat. Commun.* **8** 14544
- [35] Wang Y, Cai C, Li L, Yang L, Zhou Y, Zhou G 2016 *AIP Adv.* **6** 095113
- [36] Picozzi S, Ma C, Yang Z, Bertacco R, Cantoni M, Cattoni A, Petti D, Brivio S, Ciccacci F 2007 *Phys. Rev. B* **75** 094418
- [37] Chunlan M, Zhongqin Y, Silvia P 2006 *J. Phys.: Condens. Matter* **18** 7717
- [38] Akamatsu H, Kumagai Y, Oba F, Fujita K, Tanaka K, Tanaka I 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 1864
- [39] Shi Y, Bork A H, Schweiger S, Rupp J L M 2015 *Nat. Mater.* **14** 721
- [40] Xu T, Shimada T, Araki Y, Wang J, Kitamura T 2016 *Nano Lett.* **16** 454
- [41] Curie P 1894 *J. Phys. Theor. Appl.* **3** 393
- [42] Aizu K 1970 *Phys. Rev. B* **2** 754
- [43] Schmid H 1994 *Ferroelectrics* **162** 317
- [44] Wang J, Neaton J B, Zheng H, Nagarajan V, Ogale S B, Liu B, Viehland D, Vaithyanathan V, Schlom D G, Waghmare U V, Spaldin N A, Rabe K M, Wuttig M, Ramesh R 2003 *Science* **299** 1719
- [45] Jeong Y K, Lee J H, Ahn S J, Jang H M 2012 *Chem. Mater.* **24** 2426
- [46] Mukherjee S, Roy A, Auluck S, Prasad R, Gupta R, Garg A 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 087601
- [47] Disseler S M, Borchers J A, Brooks C M, Mundy J A, Moyer J A, Hillsberry D A, Thies E L, Tenne D A, Heron J, Holtz M E, Clarkson J D, Stiehl G M, Schiffer P, Muller D A, Schlom D G, Ratcliff W D 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 217602
- [48] Kuo C Y, Hu Z, Yang J C, Liao S C, Huang Y L, Vasudevan R K, Okatan M B, Jesse S, Kalinin S V, Li L, Liu H J, Lai C H, Pi T W, Agrestini S, Chen K, Ohresser P, Tanaka A, Tjeng L H, Chu Y H 2016 *Nat. Commun.* **7** 12712
- [49] Heron J T, Schlom D G, Ramesh R 2014 *Appl. Phys. Rev.* **1** 021303
- [50] Teague J R, Gerson R, James W J 1970 *Solid State Commun.* **8** 1073
- [51] Lebeugle D, Colson D, Forget A, Viret M, Bataille A M, Gukasov A 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 227602
- [52] Zeches R J, Rossell M D, Zhang J X, Hatt A J, He Q, Yang C H, Kumar A, Wang C H, Melville A, Adamo C, Sheng G, Chu Y H, Ihlefeld J F, Erni R, Ederer C, Gopalan V, Chen L Q, Schlom D G, Spaldin N A, Martin L W, Ramesh R 2009 *Science* **326** 977
- [53] Kwi Young Y, Dan R, Takeshi K, Minoru N, Masanori O 2004 *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** L647
- [54] Ricinchi D, Yun K Y, Okuyama M 2006 *J. Phys.: Condens. Matter* **18** L97
- [55] Zhang J X, Xiang B, He Q, Seidel J, Zeches R J, Yu P, Yang S Y, Wang C H, Chu Y H, Martin L W, Minor A M, Ramesh R 2011 *Nat. Nanotech.* **6** 98
- [56] Sando D, Yang Y, Bousquet E, Carrétéro C, Garcia V, Fusil S, Dolfi D, Barthélémy A, Ghosez P, Bellaiche L, Bibes M 2016 *Nat. Commun.* **7** 10718
- [57] Hill N A 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 6694
- [58] Farheen A, Gadipelly T, Singh R 2017 *AIP Con. Proc.* **1832** 040019
- [59] McGuire T R, Shafer M W, Joenk R J, Alperin H A, Pickart S J 1966 *J. Appl. Phys.* **37** 981
- [60] Chien C L, DeBenedetti S, Barros F D S 1974 *Phys. Rev. B* **10** 3913
- [61] Lee J H, Ke X, Podraza N J, Kourkoutis L F, Heeg T, Roeckerath M, Freeland J W, Fennie C J, Schubert J, Muller D A, Schiffer P, Schlom D G 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 212509
- [62] Goian V, Kamba S, Hlinka J, Vaněk P, Belik A A, Kolo-diaznyy T, Petzelt J 2009 *Eur. Phys. J. B* **71** 429
- [63] Katsufuji T, Takagi H 2001 *Phys. Rev. B* **64** 054415
- [64] Ryan P J, Kim J W, Birol T, Thompson P, Lee J H, Ke X, Normile P S, Karapetrova E, Schiffer P, Brown S D, Fennie C J, Schlom D G 2013 *Nat. Commun.* **4** 1334
- [65] Petrović A P, Kato Y, Sunku S S, Ito T, Sengupta P, Spalek L, Shimuta M, Katsufuji T, Batista C D, Saxena S S, Panagopoulos C 2013 *Phys. Rev. B* **87** 064103
- [66] Li Z G, Zhao R, Li W, Wang H, Yang H, Song Y I 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 162904
- [67] Bussmann H A, Roleder K, Stuhlhofer B, Logvenov G, Lazar I, Soszyński A, Koperski J, Simon A, Köhler J 2017 *Sci. Rep.* **7** 40621
- [68] Rushchanskii K Z, Kamba S, Goian V, Vaněk P, Savinov M, Prokleška J, Nuzhnyy D, Knížek K, Laufek F, Eckel S, Lamoreaux S K, Sushkov A O, Ležaič M, Spaldin N A 2010 *Nat. Mater.* **9** 649
- [69] Akahoshi D, Horie H, Sakai S, Saito T 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 172407
- [70] Jiang Y C, Gao J 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 081104
- [71] Li W, Gu J, He Q, Zhang K H L, Wang C, Jin K, Wang Y, Acosta M, Wang H, Borisevich A Y, MacManus-Driscoll J L, Yang H 2018 *Appl. Phys. Lett.* **112** 182906
- [72] Akamatsu H, Kumagai Y, Oba F, Fujita K, Murakami H, Tanaka K, Tanaka I 2011 *Phys. Rev. B* **83** 214421
- [73] Geng Y, Lee J H, Schlom D G, Freeland J W, Wu W 2013 *Phys. Rev. B* **87** 121109
- [74] Harrington S A, Zhai J, Denev S, Gopalan V, Wang H, Bi Z, Redfern S A T, Baek S H, Bark C W, Eom C B, Jia Q, Vickers M E, MacManus-Driscoll J L 2011 *Nature Nanotech.* **6** 491
- [75] Kan D, Aso R, Sato R, Haruta M, Kurata H, Shimakawa Y 2016 *Nat. Mater.* **15** 432
- [76] Lee J H, Rabe K M 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 207204
- [77] Chmaissem O, Dabrowski B, Kolesnik S, Mais J, Brown D E, Kruk R, Prior P, Pyles B, Jorgensen J D 2001 *Phys. Rev. B* **64** 134412



- [78] Sondenå R, Ravindran P, Stølen S, Grande T, Hanfland M 2006 *Phys. Rev. B* **74** 144102
- [79] Becher C, Maurel L, Aschauer U, Lilienblum M, Magén C, Meier D, Langenberg E, Trassin M, Blasco J, Krug I P, Algarabel P A, Spaldin N A, Pardo J A, Fiebig M 2015 *Nature Nanotech.* **10** 661
- [80] Agrawal P, Guo J, Yu P, Hébert C, Passerone D, Erni R, Rossell M D 2016 *Phys. Rev. B* **94** 104101
- [81] Wang F, Zhang Y Q, Bai Y, Liu W, Zhang H R, Wang W Y, Li S K, Ma S, Zhao X G, Sun J R, Wang Z H, Wang Z J, Zhang Z D 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 052403
- [82] Marthinsen A, Griffin S M, Moreau M, Grande T, Tybell T, Selbach S M 2018 *Phys. Rev. Mater.* **2** 014404
- [83] Nakao H, Sudayama T, Kubota M, Okamoto J, Yamasaki Y, Murakami Y, Yamada H, Sawa A, Iwasa K 2015 *Phys. Rev. B* **92** 245104
- [84] Okamoto S, Nichols J, Sohn C, Kim S Y, Noh T W, Lee H N 2017 *Nano Lett.* **17** 2126
- [85] Hou F, Cai T Y, Ju S, Shen M R 2012 *ACS Nano* **6** 8552
- [86] Lines M E, Glass A M 1977 *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Oxford: Oxford University Press)
- [87] Ruddlesden S N, Popper P 1958 *Acta Crystallograph.* **11** 54
- [88] Benedek N A, Fennie C J 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 107204
- [89] Oh Y S, Luo X, Huang F T, Wang Y, Cheong S W 2015 *Nat. Mater.* **14** 407
- [90] Li X, Yang L, Li C F, Liu M F, Fan Z, Xie Y L, Lu C L, Lin L, Yan Z B, Zhang Z, Dai J Y, Liu J M, Cheong S W 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 042901
- [91] Deng G, Sheptyakov D, Pomjakushin V, Medarde M, Pomjakushina E, Conder K, Kenzelmann M, Studer A J, Gardner J S, McIntyre G J 2016 *J. Appl. Phys.* **119** 214102
- [92] Pitcher M J, Mandal P, Dyer M S, Alaria J, Borisov P, Niu H, Claridge J B, Rosseinsky M J 2015 *Science* **347** 420
- [93] Zhang D L, Chen Z W, Huang W C, Li X G 2017 *J. Chin. Ceramic Soc.* **45** 1707 (in Chinese) [张大龙, 陈志伟, 黄伟川, 李晓光 2017 硅酸盐学报 **45** 1707]
- [94] Shao K, Han H, Zhang W, Wang C Y, Guo Y L, Ren C L, Huai P 2017 *Chin. Phys. B* **26** 097101
- [95] Guan L, Tan F, Jia G, Shen G, Liu B, Li X 2016 *Chin. Phys. Lett.* **33** 087301
- [96] Tarsa E J, Hachfeld E A, Quinlan F T, Speck J S, Eddy M 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 490
- [97] Xing J, Jin K J, Lu H, He M, Liu G, Qiu J, Yang G 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 071113
- [98] Muller D A, Nakagawa N, Ohtomo A, Grazul J L, Hwang H Y 2004 *Nature* **430** 657
- [99] Balasubramanian G 2018 *Advances in Nanomaterials: Fundamentals, Properties and Applications* (Cham: Springer International Publishing) pp97–133
- [100] Nord M, Vullum P E, Moreau M, Boschker J E, Selbach S M, Holmestad R, Tybell T 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 041604
- [101] Jang J H, Kim Y M, He Q, Mishra R, Qiao L, Biegalski M D, Lupini A R, Pantelides S T, Pennycook S J, Kalinin S V, Borisevich A Y 2017 *ACS Nano* **11** 6942
- [102] Moon E J, He Q, Ghosh S, Kirby B J, Pantelides S T, Borisevich A Y, May S J 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 197204
- [103] Yao L, Majumdar S, Äkäsloppolo L, Inkinen S, Qin Q H, van Dijken S 2014 *Adv. Mater.* **26** 2789
- [104] Fan H B, Yang S Y, Zhang P F, Wei H Y, Liu X L, Jiao C M, Zhu Q S, Chen Y H, Wang Z G 2007 *Chin. Phys. Lett.* **24** 2108
- [105] Grenier J C, Darriet J, Pouchard M, Hagenmuller P 1976 *Mater. Res. Bull.* **11** 1219
- [106] Grenier J C, Pouchard M, Hagenmuller P 1981 *Ferrites-Transitions Elements Luminescence* (Berlin: Heidelberg) pp1–25
- [107] Scott J F, Dawber M 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3801
- [108] Woodward D I, Reaney I M, Yang G Y, Dickey E C, Randall C A 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 4650
- [109] Cuong D D, Lee B, Choi K M, Ahn H S, Han S, Lee J 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 115503
- [110] He L, Vanderbilt D 2003 *Phys. Rev. B* **68** 134103
- [111] Seidel J, Maksymovych P, Batra Y, Katan A, Yang S Y, He Q, Baddorf A P, Kalinin S V, Yang C H, Yang J C, Chu Y H, Salje E K H, Wormeester H, Salmeron M, Ramesh R 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 197603
- [112] Salje E K H, Gallardo M C, Jiménez J, Romero F J, Cerro J d 1998 *J. Phys.: Condens. Matter* **10** 5535
- [113] Bussmann H A, Köhler J, Kremer R K, Law J M 2011 *Phys. Rev. B* **83** 212102
- [114] Kim J W, Thompson P, Brown S, Normile P S, Schlueter J A, Shkabko A, Weidenkaff A, Ryan P J 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 027201
- [115] Bousquet E, Dawber M, Stucki N, Lichtensteiger C, Hermet P, Gariglio S, Triscone J M, Ghosez P 2008 *Nature* **452** 732
- [116] Glazer A 1972 *Acta Crystallograph. Section B* **28** 3384
- [117] Schlom D G, Chen L Q, Eom C B, Rabe K M, Streiffer S K, Triscone J M 2007 *Ann. Rev. Mater. Res.* **37** 589
- [118] Bhattacharjee S, Bousquet E, Ghosez P 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 117602
- [119] Yang Y, Ren W, Wang D, Bellaiche L 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 267602
- [120] Lu X Z, Rondinelli J M 2016 *Nat. Mater.* **15** 951
- [121] Shu D J, Ge S T, Wang M, Ming N B 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 116102
- [122] Aschauer U, Pfenninger R, Selbach S M, Grande T, Spaldin N A 2013 *Phys. Rev. B* **88** 054111
- [123] Al-Hamadany R, Goss J P, Briddon P R, Mojarad S A, O'Neill A G, Rayson M J 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 224108
- [124] Marthinsen A, Faber C, Aschauer U, Spaldin N A, Selbach S M 2016 *MRS Commun.* **6** 182
- [125] Cazorla C 2017 *Phys. Rev. Appl.* **7** 044025
- [126] Petrie Jonathan R, Mitra C, Jeon H, Choi Woo S, Meyer Tricia L, Reboredo Fernando A, Freeland John W, Eres G, Lee Ho N 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 1564

- [127] Chandrasena R U, Yang W, Lei Q, Delgado-Jaime M U, Wijesekera K D, Golalikhani M, Davidson B A, Arenholz E, Kobayashi K, Kobata M, de Groot F M F, Aschauer U, Spaldin N A, Xi X, Gray A X 2017 *Nano Lett.* **17** 794
- [128] Iglesias L, Sarantopoulos A, Magén C, Rivadulla F 2017 *Phys. Rev. B* **95** 165138
- [129] Zhong W, Vanderbilt D 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 2587
- [130] Kim Y S, Kim D J, Kim T H, Noh T W, Choi J S, Park B H, Yoon J G 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 042908
- [131] Kim Y S, Kim J, Moon S J, Choi W S, Chang Y J, Yoon J G, Yu J, Chung J S, Noh T W 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 202906
- [132] Mishra R, Kim Y M, Salafranca J, Kim S K, Chang S H, Bhattacharya A, Fong D D, Pennycook S J, Pantelides S T, Borisevich A Y 2014 *Nano Lett.* **14** 2694
- [133] Ederer C, Spaldin N A 2005 *Phys. Rev. B* **71** 224103
- [134] Béa H, Bibes M, Barthélémy A, Bouzehouane K, Jacquet E, Khodan A, Contour J P, Fusil S, Wyczisk F, Forget A, Lebeugle D, Colson D, Viret M 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 072508
- [135] Ouyang S, Wang C, Liu G, He M, Jin K, Dang Z, Lü H 2008 *Sci. China Ser. G: Phys. Mech. Astron.* **51** 232
- [136] Chen X, Liu G, Zhu X, Qiu J, Yao J, Zhao M, Jiang Y, Zhao R, Gao J 2016 *Sci. China Ser. G: Phys. Mech. Astron.* **59** 1
- [137] Yang Y Y, Gao J 2016 *J. Suzhou Univ. Sci. Tech. (Nat. Sci.)* **33** 45 (in Chinese) [杨媛媛, 高炬 2016 苏州科技大学学报(自然科学版) **33** 45]
- [138] Guo H, Wang Jo, He X, Yang Z, Zhang Q, Jin K J, Ge C, Zhao R, Gu L, Feng Y, Zhou W, Li X, Wan Q, He M, Hong C, Guo Z, Wang C, Lu H, Ibrahim K, Meng S, Yang H, Yang G 2016 *Adv. Mater. Interf.* **3** 1500753
- [139] Li P, Xu Y T 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 217701 (in Chinese) [栗苹, 许玉堂 2017 物理学报 **66** 217701]
- [140] Pabst G W, Martin L W, Chu Y H, Ramesh R 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 072902
- [141] Yang H, Wang H, Zou G F, Jain M, Suvorova N A, Feldmann D M, Dowden P C, DePaula R F, MacManus-Driscoll J L, Taylor A J, Jia Q X 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 142904
- [142] Yang H, Wang Y Q, Wang H, Jia Q X 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 012909
- [143] Zhao R, Li W, Chen A, Zhang W, Yang J, Liang Y, Tang R, Wang H, Yang H 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 072907
- [144] Ourmazd A, Spence J C H 1987 *Nature* **329** 425
- [145] Cava R J, Batlogg B, Chen C H, Rietman E A, Zahurak S M, Werder D 1987 *Nature* **329** 423
- [146] Jeen H, Choi W S, Biegalski M D, Folkman C M, Tung I C, Fong D D, Freeland J W, Shin D, Ohta H, Chisholm M F, Lee H N 2013 *Nat. Mater.* **12** 1057
- [147] Zhang F, Ma W, Guo H, Zhao Y, Shan X, Jin K, Tian H, Zhao Q, Yu D, Lu X, Lu G, Meng S 2016 *Chem. Mater.* **28** 802
- [148] Zhang Q, He X, Shi J, Lu N, Li H, Yu Q, Zhang Z, Chen L Q, Morris B, Xu Q, Yu P, Gu L, Jin K, Nan C W 2017 *Nat. Commun.* **8** 104
- [149] Ohtomo A, Hwang H Y 2004 *Nature* **427** 423
- [150] Thiel S, Hammerl G, Schmehl A, Schneider C W, Mannhart J 2006 *Science* **313** 1942
- [151] Liu G Z, Qiu J, Jiang Y C, Zhao R, Yao J L, Zhao M, Feng Y, Gao J 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 031110
- [152] Liu G, Lei Q, Wolak M A, Li Q, Chen L Q, Winkler C, Sloppy J, Taheri M L, Xi X 2016 *J. Appl. Phys.* **120** 085302
- [153] Liu G, Qiu J, Jiang Y, Zhao R, Gao J 2018 *Mater. Res. Express* **5** 046308
- [154] Lee H, Campbell N, Lee J, Asel T J, Paudel T R, Zhou H, Lee J W, Noesges B, Seo J, Park B, Brillson L J, Oh S H, Tsymbal E Y, Rzchowski M S, Eom C B 2018 *Nat. Mater.* **17** 231
- [155] Wu T Y, Cao H X, Lang F 2011 *International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF/PFM) and 2011 International Symposium on Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials* Vancouver, BC, Canada, July 24–27, 2011 pp1–3
- [156] Zhao R, Li W W, Chen L, Meng Q Q, Yang J, Wang H, Wang Y Q, Tang R J, Yang H 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 102901
- [157] Li W, He Q, Wang L, Zeng H, Bowlan J, Ling L, Yarotski D A, Zhang W, Zhao R, Dai J, Gu J, Shen S, Guo H, Pi L, Wang H, Wang Y, Velasco-Davalos I A, Wu Y, Hu Z, Chen B, Li R W, Sun Y, Jin K, Zhang Y, Chen H T, Ju S, Ruediger A, Shi D, Borisevich A Y, Yang H 2017 *Phys. Rev. B* **96** 115105
- [158] Li W, Zhao R, Wang L, Tang R, Zhu Y, Lee J H, Cao H, Cai T, Guo H, Wang C, Ling L, Pi L, Jin K, Zhang Y, Wang H, Wang Y, Ju S, Yang H 2013 *Sci. Rep.* **3** 2618
- [159] Lu N, Zhang P, Zhang Q, Qiao R, He Q, Li H B, Wang Y, Guo J, Zhang D, Duan Z, Li Z, Wang M, Yang S, Yan M, Arenholz E, Zhou S, Yang W, Gu L, Nan C W, Wu J, Tokura Y, Yu P 2017 *Nature* **546** 124
- [160] Ramanathan S 2017 *Nature* **546** 40
- [161] Yang Q, Wang L, Zhou Z, Wang L, Zhang Y, Zhao S, Dong G, Cheng Y, Min T, Hu Z, Chen W, Xia K, Liu M 2018 *Nat. Commun.* **9** 991
- [162] Molinari A, Hahn H, Kruk R 2018 *Adv. Mater.* **30** 1703908
- [163] Wang M, Shen S, Ni J, Lu N, Li Z, Li H B, Yang S, Chen T, Guo J, Wang Y, Xiang H, Yu P 2017 *Adv. Mater.* **29** 1703628
- [164] Kalhori H, Coey M, Abdolhosseini Sarsari I, Borisov K, Porter S B, Atcheson G, Ranjbar M, Salamati H, Stamenov P 2017 *Sci. Rep.* **7** 12253

SPECIAL TOPIC — Multiferroicity: Physics, materials, and devices

# Oxygen vacancies induced tuning effect on physical properties of multiferroic perovskite oxide thin films\*

Zhao Run<sup>1)†</sup> Yang Hao<sup>2)‡</sup>

1) (College of Mathematics and Physics, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

2) (College of Science, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, China)

( Received 28 May 2018; revised manuscript received 2 July 2018 )

## Abstract

By controlling the position and concentration of oxygen vacancies, the relevant physical properties of the multiferroic  $ABO_3$  perovskite thin film can be modulated, including electric, optical and multiferroic properties. In this paper, we briefly review the various typical multiferroics. The details of oxygen vacancies are introduced, including the formation mechanism, oxygen octahedral structure, relationship between strain and oxygen vacancy, and specific tuning effect on the physical properties (multiferroic, superconductivity and electrochemical behavior). The latest research progress of the oxygen vacancies induced tuning effect, especially in the field of the multiferroic, provides valuable reference for exploring novel magnetoelectric functional materials and devices.

**Keywords:** perovskite, multiferroic, oxygen vacancy

**PACS:** 61.72.-y, 61.72.jd, 68.37.-d, 77.55.Nv

**DOI:** [10.7498/aps.67.20181028](https://doi.org/10.7498/aps.67.20181028)

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11704272, U1632122, 11774172) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (Grant Nos. NE2016102, NP2017103).

† Corresponding author. E-mail: [zr@usts.edu.cn](mailto:zr@usts.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [yanghao@nuaa.edu.cn](mailto:yanghao@nuaa.edu.cn)