

专题: 功能氧化物薄膜新奇物理性质

## 外场对拓扑相变氧化物薄膜物性的调控研究进展\*

孙雨婷<sup>1)</sup> 李明明<sup>1)</sup> 王玲瑞<sup>1)</sup> 樊贞<sup>2)</sup> 郭尔佳<sup>3)</sup> 郭海中<sup>1)†</sup>

1) (郑州大学物理学院 (微电子学院), 郑州 450052)

2) (华南师范大学华南先进光电子研究院, 广州 510006)

3) (中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190)

(2022年11月26日收到; 2023年3月20日收到修改稿)

钙钛矿型过渡金属氧化物在外场激励下可以通过得失氧离子发生显著的结构拓扑相变, 同时伴随着输运、磁性、光学等物性的巨大变化, 是近年来被重点关注的研究体系, 在固态氧化物燃料电池、氧气传感器、催化活性、智能光学窗口以及神经形态计算器件中具有巨大的应用前景. 本工作回顾了近年来国内外研究小组在拓扑相变氧化物薄膜及其物性调控方面的工作进展, 详细介绍了这类典型薄膜材料在应力场、电场、光场、温度场等外场激励下呈现出的新奇物性, 并讨论了其基本物理机制. 本综述旨在进一步认识此类材料中的电荷、晶格、轨道等量子序之间的微观耦合机制及其与宏观物性的关联, 相关研究有望为基于功能氧化物的高灵敏度、弱场响应的电子器件提供新材料、新途径和新思路.

关键词: 拓扑结构相变, 氧化物薄膜, 氧空位, 外场调控

PACS: 68.35.Rh, 68.37.-d, 61.72.jd, 83.60.Np

DOI: 10.7498/aps.72.20222266

## 1 钙钛矿结构和衍生结构及拓扑相变

尽管现今基于硅基半导体材料的器件在信息工业中占统治地位, 但它们一般需要在较大电场激励下才能实现其功能, 并且响应速度有限. 钙钛矿型过渡金属氧化物具有比硅基半导体材料更复杂的晶体结构、化学配比关系、价态变化以及相图等, 其内部还存在晶格、电荷、自旋、轨道等多个自由度之间的竞争耦合关系, 因此具有更丰富的物理性能 (高温超导、庞磁电阻、重费米、铁电/介电、多铁性、金属-绝缘体相、光电、热电等) 和更大、更快的响应<sup>[1-7]</sup>, 有望用于构建下一代信息存储和逻辑器件<sup>[8]</sup>. 过渡金属氧化物的研究不仅给自旋、电荷、轨道、晶格相互耦合体系赋予了新的意义, 促进了凝聚态物理和

材料科学的交叉融合, 更重要的是促进了关联电子体系的技术应用.

以  $\text{SrFeO}_3$ ,  $\text{SrCoO}_3$ ,  $\text{LaCoO}_3$  为代表的一类钙钛矿结构过渡金属氧化物 ( $\text{ABO}_3$ , 113 相, 如图 1(a) 所示) 通过析氧发生拓扑结构相变, 变成氧空位有序的钙铁石结构 ( $\text{ABO}_{2.5}$ , 225 相, 如图 1(b) 所示). 通过退火、低温、应变、电场等方式, 钙钛矿结构和钙铁石结构可以通过析氧或得氧发生可逆结构相变. 另外, 通过物理或化学方法处理进一步析氧, 钙钛矿结构和钙铁石结构可以转变成无限层结构 ( $\text{ABO}_2$ , 112 相, 如图 1(c) 所示). 最近, 通过得失氧的方式激发拓扑相变来调控过渡金属离子价态以及氧离子的输运行为, 使研究者们对这类拓扑相变材料重新产生了研究兴趣. 这类材料在固态氧化物燃料电池、氧气传感器、催化活性、智能窗口以及神经形态计算器件中有着巨大的潜在应用前景<sup>[9-12]</sup>.

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2021YFA1400204, 2021YFA0718701)、国家自然科学基金 (批准号: 12174347, 11904322, U2032127)、河南省科技厅杰出青年基金 (批准号: 202300410356) 和广州市科技计划 (批准号: 202201000008) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [hguo@znu.edu.cn](mailto:hguo@znu.edu.cn)

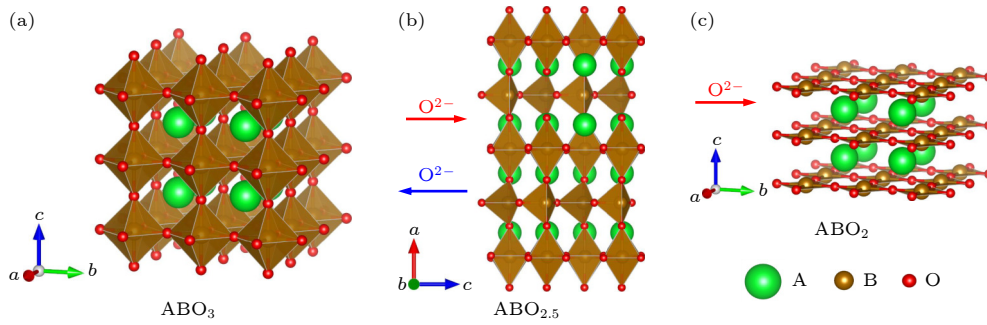


图1 钙钛矿型氧化物基本构型及其衍生结构 (a) 钙钛矿结构  $ABO_3$ ; (b) 钙铁石结构  $ABO_{2.5}$ ; (c) 无限层结构  $ABO_2$

Fig. 1. Perovskite structure and its derived structures: (a) Perovskite  $ABO_3$ ; (b) brownmillerite  $ABO_{2.5}$ ; (c) infinite-layer structure  $ABO_2$ .

钙铁石结构和无限层结构称为钙钛矿结构的衍生结构. 虽然这些衍生结构和钙钛矿有类似的结构框架和拓扑关系, 但是具有不同的晶格/电子结构, 其电子结构、磁性、输运等物理性质存在巨大差异. 例如,  $SrFeO_3$  是立方结构的钙钛矿结构 ( $a = 3.85 \text{ \AA}$ ), 具有螺旋型铁磁性和全温度范围内显示金属性<sup>[13–15]</sup>.  $SrFeO_{2.5}$  是正交结构的钙铁石结构, 在  $c$  轴方向上由  $FeO_6$  八面体和  $FeO_4$  四面体的交替层组成长程有序结构, 呈现为反铁磁莫特型绝缘体<sup>[13]</sup>. 2007 年日本京都大学 Tsujimoto 等<sup>[16]</sup> 报道用  $CaF_2$  氢化物作为强还原剂, 使  $SrFeO_3$  失氧获得了具有正方形平面氧配位的无限层结构的  $SrFeO_2$ .  $SrFeO_2$  是固有的反铁磁绝缘体, 奈尔温度为 473 K. 无限层结构氧化物有着区别于钙钛矿氧化物中的氧八面体配位的鲜明特点的平面配位结构, 使得无限层结构氧化物具有不同的电子结构和物理性质. 最典型的无限层结构材料是  $SrCuO_2$ , 它是由  $CuO_2$  平面反复堆叠组成的高温超导体的母材料<sup>[17]</sup>. 另一个典型材料是无限层镍酸盐, 是一种新型镍基氧化物高温超导材料<sup>[18]</sup>. 很明显, 类似于  $SrCuO_2$  无限层氧化物在寻找新型氧化物高温超导材料中起到重要作用. 最近, 本课题组<sup>[19]</sup> 也通过低温氢化方法, 使钙铁石结构  $SrFeO_{2.5}$  薄膜失去部分氧离子获得了无限层状结构的  $SrFeO_2$  薄膜.

研究发现, 相比于  $SrFeO_3$ , 由于高价  $Co^{4+}$  具有更高的吉布斯自由能和更低的氧空位形成能, 因此合成高价  $SrCoO_3$  更具有根本性挑战<sup>[20–22]</sup>. 通过高温退火或电化学氧化还原反应等方法在  $SrCoO_3$  体系也可以实现可逆的拓扑结构相变:  $SrCoO_3 \rightleftharpoons SrCoO_{2.5} + \frac{1}{2}O_2$ <sup>[23–26]</sup>. 此外, Li 等<sup>[27]</sup> 采用低温氢

化方法处理  $SrCoO_{2.5}$  薄膜, 也获得了  $SrCoO_2$  结构, 但其不是无限层状结构的反铁磁结构, 而是一种仅有四面体 (或四足) 构成的方形自旋管状结构 (square (or four-legged) spin tubes composed of tetrahedra). 清华大学于浦课题组<sup>[28]</sup> 通过离子液体用电场来调控  $SrCoO_{2.5}$  薄膜, 发现  $H^+$  离子可以进入  $SrCoO_{2.5}$  晶格中形成一个新的结构相, 即  $HSrCoO_{2.5}$ . 相比于反铁磁绝缘性  $SrCoO_{2.5}$ ,  $HSrCoO_{2.5}$  呈现出一种弱铁磁状态.

一方面, 由于过渡金属氧化物中存在晶格、电荷、自旋和轨道等多重自由度, 这些自由度之间存在很强的相互耦合和竞争关系, 使体系形成一系列能量相近的低能激发态甚至是相互竞争的基态, 很容易受到外场 (电、磁、光、应力、温度、极化等) 的扰动. 另一方面, 过渡金属氧化物薄膜 (薄膜、异质结、多层膜、超晶格等) 由于维度降低, 而相应的特殊电子态被限制在尺度小于电子平均自由程的体系中, 多重自由度之间的关联作用更加明显, 在外场激励下更容易出现奇异的、与体材料的行为特征相关却又截然不同的、新奇的量子态和物理效应, 为外场调控提供了理想的研究平台. 这就为外场调控拓扑相变钙钛矿结构类氧化物薄膜材料的新奇物性带来了无穷机会.

本文回顾了近期国内外科研工作者们用电、光、应力等外场来调控拓扑相变钙钛矿结构类氧化物薄膜材料的新奇光电性能的研究进展, 展现了这类氧化物薄膜材料在外场调控下呈现出许多新奇物性和功能. 对拓扑相变钙钛矿结构类氧化物薄膜的研究拓展了物质科学的研究空间, 同时对新物态的探索和量子临界现象的研究具有重要意义.

## 2 外场调控效应

### 2.1 外延应力调控

应力是凝聚态物理和材料科学中调控晶体场能的主要手段之一. 应力可以改变材料的晶格常数, 可以展开能带中简并的能级, 改变材料的电子结构, 发生轨道重构、自旋-轨道耦合强度改变、电子-声子耦合强度改变等微观机制, 实现诸如金属-绝缘体相变、顺电-铁电相变等宏观物理现象. 因此, 应力是调控氧化物薄膜物性一种非常有效的手段. 外延应力对氧化物薄膜中的氧空位形成能和氧离子迁移能都具有重要影响. 通常认为, 外延拉应力可以有效降低氧空位形成能, 并提高氧离子迁移能, 使其更容易失去氧离子形成氧化物薄膜中的氧空位<sup>[29]</sup>. 反之, 在外延压应力作用下则能够较好地保持化学组分, 不容易形成氧空位. 将这种在衬底施加的拉应力氧空位增多, 但衬底施加的压应力几乎不会改变氧含量的行为称作外延应力对氧化物薄膜中氧离子的非线性调控效应, 这也是研究者们调控功能氧化物薄膜宏观物性的一个共识.

外延应力调控拓扑相变氧化物薄膜物性方面也得到了广泛研究, 特别是在调控氧空位浓度方面更具有优势. 例如, 美国橡树岭国家实验室的 Lee 等<sup>[22]</sup>通过外延应力来调控氧空位浓度, 将  $\text{SrCoO}_x$  从铁磁性金属转变为反铁磁性绝缘体. 通过拉应力产生了额外的氧空位, 将  $\text{SrCoO}_x$  薄膜的析氧反应催化活性提高了一个数量级以上, 其相当于贵金属催化剂 (包括  $\text{IrO}_2$ ) 的催化活性<sup>[29]</sup>. 大应力通常伴随着氧空位形成能的大幅降低, 这阻碍了对其固有性质的直接调控. 清华大学于浦课题组<sup>[30]</sup>采用臭氧退火的方法, 得到了一系列氧化学计量比的  $\text{SrCoO}_3$  薄膜, 其拉应力高达 3.0%, 在应力调控的薄膜中观察到一个稳定的铁磁基态; 有趣的是, 随着拉应力的增大, 诱发了明显的金属-绝缘体相变. 本课题组<sup>[31]</sup>在  $\text{LaAlO}_3$  衬底上采用激光分子束外延技术生长氧空位有序  $\text{SrCoO}_{2.5}$  薄膜, 通过改变薄膜厚度从而改变应力大小来调控的结构特性和能带结构, 发现随着薄膜厚度变厚, 外延应力不断弛豫. 通过第一性原理计算得出  $\text{SrCoO}_{2.5}$  薄膜中由于应力弛豫外部的氧补充进来, 导致氧空位浓度减小, 从而使  $\text{SrCoO}_{2.5}$  能带带隙变大. 此外, 我们用光电子能谱详细研究了不同氧空位浓度下  $\text{SrCoO}_{3-x}$  薄膜<sup>[32]</sup>

和  $\text{SrFeO}_{3-x}$  薄膜的电子结构<sup>[33]</sup>.  $\text{LaCoO}_3$  具有较低的氧空位形成能和较高的离子迁移能. 中国科学院物理研究所郭尔佳等<sup>[34]</sup>发现在保持面内应力不变的情况下,  $\text{LaCoO}_3$  薄膜的磁化强度受到  $\text{LaCoO}_3$  晶格对称性的调控, 即  $\text{LaCoO}_3$  晶格对称性影响  $\text{Co}^{3+}$  离子的自旋态,  $\text{LaCoO}_3$  晶格对称性从四方相变为单斜相时,  $\text{Co}^{3+}$  离子发生中自旋态到高自旋态转变, 从而  $\text{LaCoO}_3$  薄膜的磁化强度增强. 接着, 他们又在  $\text{SrCuO}_2/\text{LaCoO}_3$  超晶格中用无限层结构  $\text{SrCuO}_2$  厚度变化而发生的结构相变来调控近邻  $\text{LaCoO}_3$  层中  $\text{CoO}_6$  氧八面体键长和键角, 调控  $\text{LaCoO}_3$  层的磁性, 并获得了单原胞层厚度、强磁性 ( $\sim 0.5 \mu_B/\text{Co}$ ) 和高居里温度 ( $\sim 75 \text{ K}$ ) 的  $\text{LaCoO}_3$  超薄薄膜, 突破了单原胞层磁性氧化物难以在功能器件中应用的瓶颈<sup>[35]</sup>. 随后, 中国科学院物理研究所郭尔佳和张庆华等<sup>[36]</sup>报道了利用原位球差校正透射电镜技术在  $\text{LaCoO}_x$  超薄薄膜中发现了由不同应力状态下 (压应力和拉应力) 导致的不同的氧离子迁移途径. 他们随后发现在压应力作用下,  $\text{LaCoO}_{2.5}$  薄膜会出现一个全新的结构相 (命名为 X 相), 且该相是具有居里温度为 284 K 的铁磁绝缘体材料. 该发现进一步丰富了钴氧化物的相图, 也揭示了它们在不同应力下的结构演化特征, 为理解钴离子的自旋态和铁磁结构的耦合关系奠定了基础. 这些研究都表明, 外延拉应力会使氧空位增多, 使得 225 相更易形成. 但也存在例外, 最近安徽大学葛炳辉等<sup>[37]</sup>利用原位加热像差校正扫描透射电镜 (STEM) 研究了  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_x$  薄膜在不同晶格失配程度基底上的可逆相变, 在超高真空环境下, 高温还原后  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  转变为  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_{2.5}$ , 冷却至室温后, 拉应力作用下相变的逆过程得到了证实, 而压应力作用下反而保留了  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_{2.5}$ .

外延应力除却调控氧化学计量外, 还可以调整整体系统, 如磁性状态、自旋态或是各种性能等. 例如新南威尔士大学的 Ulrich 等<sup>[38]</sup>在较大的外延拉应力的  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  薄膜中观察到应变诱导铁磁到反铁磁的相变. 美国橡树岭国家实验室的 Lee 等<sup>[39]</sup>使用扫描透射电子显微镜辅以 X 射线和光学光谱研究了不同应变状态下的  $\text{LaCoO}_3$  外延薄膜.  $\text{LaCoO}_3$  薄膜在压应力下,  $\text{Co}^{3+}$  离子处于低自旋态, 不会表现出长程有序的铁磁性. 研究普遍认为这种  $\text{LaCoO}_3$  是一种零自旋的非磁性材料, 但实验中在  $\text{LaCoO}_3$

外延薄膜中观察到了应变松弛行为, 导致微观晶格调制, 产生了一种新的  $\text{Co}^{3+}$  自旋态有序<sup>[39]</sup>. 西南科技大学王海滨等<sup>[40]</sup>发现  $\text{LaCoO}_3$  薄膜的光催化活性与  $\text{Co}^{3+}$  的晶体场劈裂能和  $\text{Co}-\text{O}$  结合能密切相关,  $\text{Co}-\text{O}$  平均键长的增大会降低  $\text{Co}^{3+}$  的晶体场分裂能和  $\text{Co}-\text{O}$  结合能, 并进一步降低带隙能值, 从而提高光催化活性.  $\text{LaCoO}_3$  薄膜的  $ab$  平面上存在双轴压应变会使  $\text{Co}-\text{O}$  键长有不同程度的增大, 从而提高  $\text{LaCoO}_3$  薄膜的光催化活性. 在铁磁绝缘体中, 只存在通过磁子传递的自旋信息的输运而没有电荷的输运, 所以可以显著地降低器件的功耗. 中国科学技术大学陆亚林等<sup>[41]</sup>发现在拉应力下的  $\text{LaCoO}_3$  单晶薄膜是一种罕见的未掺杂钙钛矿铁磁绝缘体, 具有极高的居里温度, 高达 90 K. 外延应力是一种可控调节结构畸变、电子结构等的有效手段, 这会使得过渡金属氧化物的物理性质被局部结构变化所改变.

最近, 本课题组<sup>[19]</sup>在不同的衬底上用激光脉冲沉积方法制备出钙铁石结构  $\text{SrFeO}_{2.5}$  薄膜, 再通过低温氢化方法, 调控钙铁石结构  $\text{SrFeO}_{2.5}$  薄膜发生拓扑结构相变, 获得了无限层状结构的  $\text{SrFeO}_2$

薄膜. 经过拓扑结构相变后, 平面外晶格常数缩小 12%. 并且研究发现, 拉应力下的  $\text{SrFeO}_2$  薄膜呈现出金属特性, 而压应力的样品保持了其块材的绝缘特性 (如图 2 所示). 根据 X 射线线性二色谱的结果, 这种应变调制的电导率可能是由于电子在简并轨道内的重新分布导致的.

## 2.2 光场调控

光场调控的科学探索在时域、频域、灵敏度方面业已取得了令人瞩目的研究成果, 飞秒激光的时域高分辨已成为人类认识微观世界物质内部的能量转移和信息传递过程的重要工具. 超快激光和凝聚态物质相互作用, 可以把激光的能量、动量、自旋等信息转移给凝聚态物质, 引起凝聚态物质的电荷、自旋和晶格等自由度发生超快变化, 发生光致相变、光致磁化或退磁化、光致晶格膨胀等物理现象. 例如 Zhao 等<sup>[42]</sup>发现在激光激励下  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  薄膜上可观测到磁化进动现象, 此现象来源于光生载流子的反铁磁耦合作用而导致的瞬态交换作用调制. 中国科学院物理研究所葛琛等<sup>[43]</sup>在  $\text{BiFeO}_3$  薄膜中发现了一种可翻转的光伏效应. 美国阿贡国

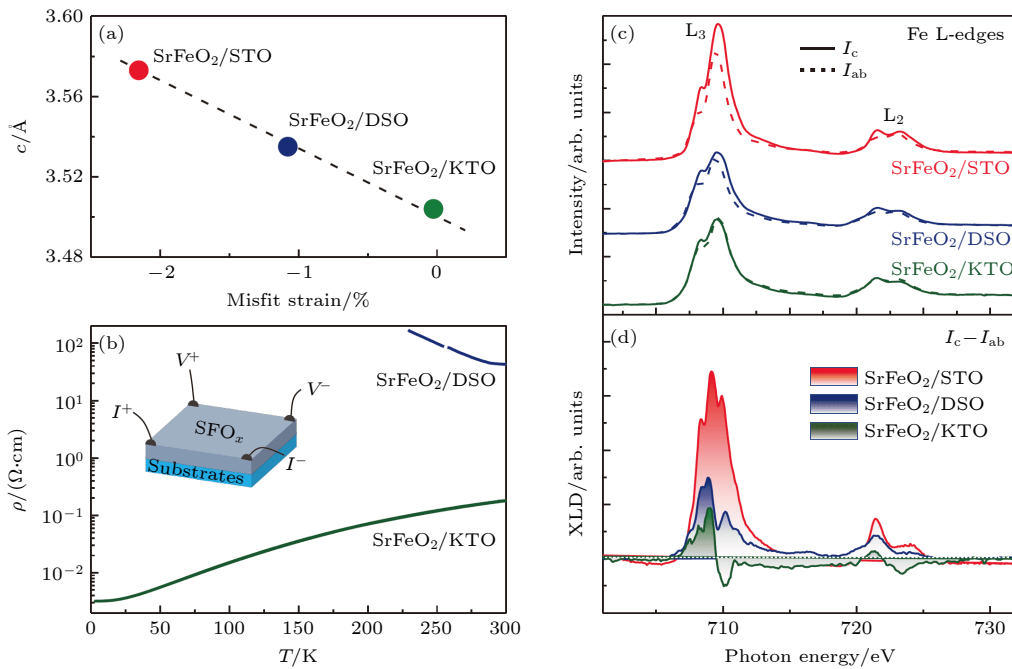


图 2 不同应力情况下  $\text{SrFeO}_2$  薄膜的输运性质和电子结构<sup>[19]</sup>: (a)  $\text{SrFeO}_2$  薄膜面外晶格常数与晶格失配的线性关系; (b) 生长在  $\text{DyScO}_3$  (DSO) 和  $\text{SrTiO}_3$  (STO) 衬底上的  $\text{SrFeO}_2$  膜的  $\rho-T$  曲线; (c) 不同应力衬底上  $\text{SrFeO}_2$  薄膜的 X 光吸收光谱 (XAS), 实线和虚线分别代表光束分别以  $90^\circ$  和  $30^\circ$  入射; (d) 不同衬底上  $\text{SrFeO}_2$  薄膜的 X 射线线性二色性 (XLD)

Fig. 2. Transport properties and electronic states of  $\text{SrFeO}_2$  films<sup>[19]</sup>: (a) The out-of-plane lattice constants of  $\text{SrFeO}_2$  films as a function of the misfit strain; (b)  $\rho-T$  curves of  $\text{SrFeO}_2$  films grown on DSO and STO substrate; (c) XAS and (d) XLD for  $\text{SrFeO}_2$  films grown on various substrates. The solid and dashed lines in (c) represent the XAS measured with X-ray beam aligned with angles of  $90^\circ$  and  $30^\circ$  respect to the sample's surface normal, respectively.

家实验室的研究者们<sup>[44]</sup>发现超快激光能使  $\text{BiFeO}_3$  薄膜的晶格瞬时膨胀 (0.47%), 他们认为这是由于超快光场产生的反压电效应, 即光生载流子导致  $\text{BiFeO}_3$  中退极化场减小而诱发晶格膨胀. 王峻岭教授课题组<sup>[45]</sup>在有机-无机杂化钙钛矿  $\text{MAPbI}_3$  中发现了巨大光致晶格伸缩响应, 这么强的光子-晶格之间耦合效应可能是由光生载流子导致 N 和 I 离子之间的氢键的减弱引起的.

本课题组<sup>[46]</sup>在  $\text{LaAlO}_3$  衬底上制备了钙铁石结构的  $\text{SrCoO}_{2.5}$  单晶薄膜. 用超快 XRD 泵浦-探测技术来研究超快激光激发  $\text{SrCoO}_{2.5}$  薄膜导致的晶格动力学过程. 研究发现用超快激光激发,  $\text{SrCoO}_{2.5}$  薄膜的  $c$  轴晶格常数膨胀可以达到 1.12 %, 在同条件下比在  $\text{SrCoO}_3$  薄膜和  $\text{BiFeO}_3$  薄膜中引起的晶格膨胀大两倍, 是已经发现的氧化物中最大的光致晶格膨胀, 称之为超大晶格畸变 (如图 3 所

示). 这是由于  $\text{SrCoO}_{2.5}$  中存在  $c$  轴方向上由  $\text{CoO}_6$  八面体和  $\text{CoO}_4$  四面体的交替层组成的长程有序结构, 光生载流子在  $\text{CoO}_4$  四面体引起的晶格畸变远远大于在  $\text{CoO}_6$  八面体中引起的晶格畸变, 因此在  $\text{SrCoO}_{2.5}$  薄膜中的光致晶格膨胀比缺少氧四面体的钙钛矿结构  $\text{SrCoO}_3$  薄膜和  $\text{BiFeO}_3$  薄膜 (光生载流子产生的反压电效应) 大. 随后, 中国科学院重庆绿色智能技术研究院的黄昱等<sup>[47]</sup>利用 Thomsen 模型与超快 X 射线衍射模拟相结合, 研究了激光激发  $\text{SrCoO}_{2.5}$  薄膜后晶格中应力产生和传播的过程, 揭示了激光激发空间的变化会导致样品热应力特征的改变, 这也是不同厚度样品超快衍射信号存在差异的原因. 此工作有助于理解激光诱导的应变的产生与传播, 为研究光激发钴基钙钛矿材料的超快晶格动力学提供了理论分析的依据.

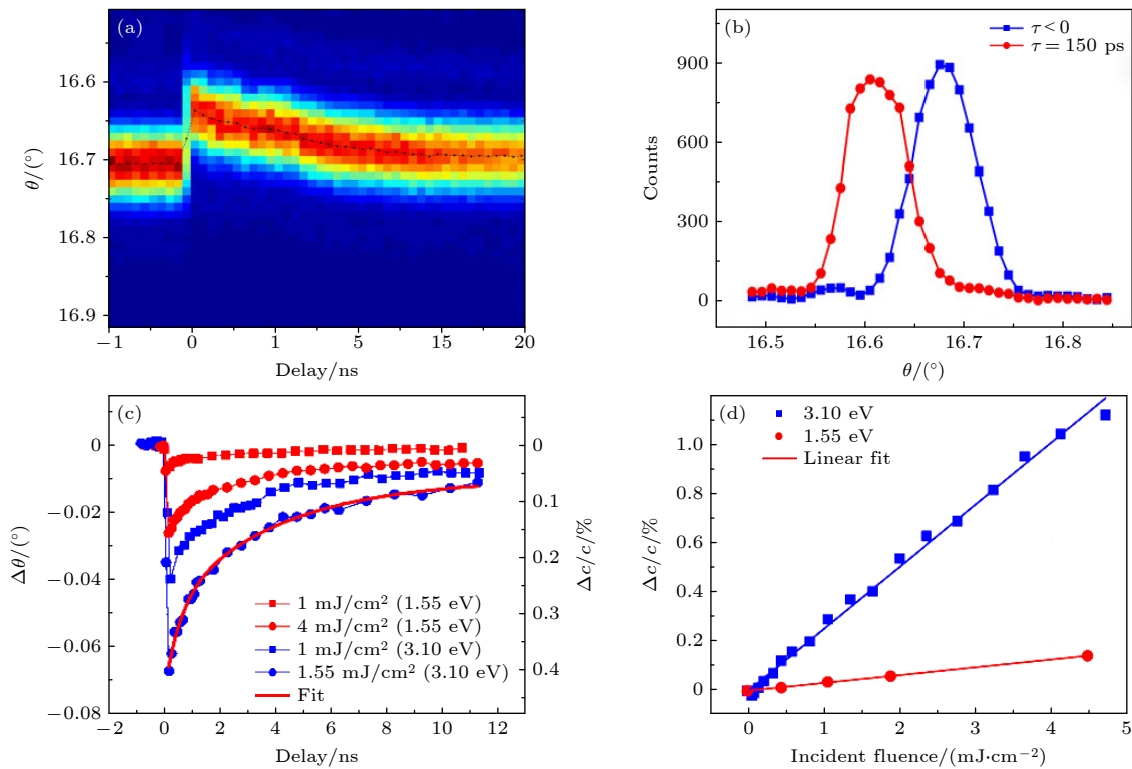


图 3 超快激光激发诱导  $\text{SrCoO}_{2.5}$  薄膜超大晶格膨胀<sup>[46]</sup> (a) 3.1 eV 脉冲激光激发时  $\text{SrCoO}_{2.5}$  薄膜的 (008) 衍射强度分布; (b) 激光激发前后  $\text{SrCoO}_{2.5}$  薄膜 (008) 反射的  $\theta$ - $2\theta$  扫描; (c) 在不同的泵浦注量和光子能量下, 获得的 (008) 峰的角位移和对应的应力与时间的关系曲线, 其中一个根据经验拟合为双指数衰减函数; (d)  $\tau = 150$  ps 时的光致应力与 3.1 eV 和 1.55 eV 脉冲激光激发时入射通量的关系曲线, 并线性拟合数据结果

Fig. 3. Superlarge lattice expansion of  $\text{SrCoO}_{2.5}$  films is induced by ultrafast laser excitation<sup>[46]</sup>: (a) Diffraction intensity distribution upon the excitation of 3.1 eV laser pulses; (b)  $\theta$ - $2\theta$  scans of the  $\text{SrCoO}_{2.5}$  (008) reflection before and after excitation; (c) the extracted angular shift of (008) peak and the corresponding strain as a function of time at different pump fluence and photon energies, one of which is empirically fitted to a biexponential decay function; (d) photoinduced strain at  $\tau = 150$  ps as a function of incident fluence upon excitation of 3.1 eV and 1.55 eV laser pulses, together with a linear fit to the data.

### 2.3 电场调控

电场是调控物性的常用手段, 可以调控材料的输运性质 (导体) 或极化特性 (绝缘体). 电场还可以控制氧化物中氧离子 (或氧空位) 的迁移, 为功能氧化物在氧催化、氧气渗透膜、固态氧化物燃料电池方面的应用提供新的途径, 也为用电场控制氧化物中氧离子的析出或进入诱发拓扑结构相变提供了可能的途径. 例如, 中国科学院物理研究所张庆华等<sup>[48]</sup>用原位扫描透射电子显微镜观察到 SrCoO<sub>2.5-δ</sub> 薄膜中由电场诱导的氧离子迁移和随后晶格结构重建的过程. 对于拓扑结构相变氧化物薄膜 (SrFeO<sub>2.5</sub> 和 SrCoO<sub>2.5</sub>) 材料, 较低的电压激励 (几伏) 就可以产生大电场, 从而就能够触发薄膜中的局部拓扑结构相变<sup>[49–51]</sup>. 中国科学院物理

研究所白雪冬等<sup>[52]</sup>采用原位电场下透射电子显微镜 (TEM) 技术, 观察到局域电场下的 SrFeO<sub>2.5</sub> 区域随着时间演化发生从 SrFeO<sub>2.5</sub> 结构到 SrFeO<sub>2</sub> 结构的动态相变过程 (如图 4 所示). 麻省理工学院电化学界面实验室 Lu 和 Yildiz<sup>[53]</sup>利用电化学势诱导钴酸盐 SrCoO<sub>x</sub> 在钙铁石相 SrCoO<sub>2.5</sub> 和钙钛矿相 SrCoO<sub>3-δ</sub> 之间的相变过程.

这种在局部电场下的局部的拓扑结构相变伴随着输运性质的巨大变化, 被称为阻变效应, 可用于开发阻变存储 (RRAM) 器件. 相比于其他新型存储如铁电存储 (FRAM)、磁存储 (MRAM) 和相变存储 (PCRAM), 阻变存储更适用于构建人工突触和神经网络. 阻变存储拥有如下特点和优势: 能耗低、速度快, 可实现多态存储; 结构简单, 可直

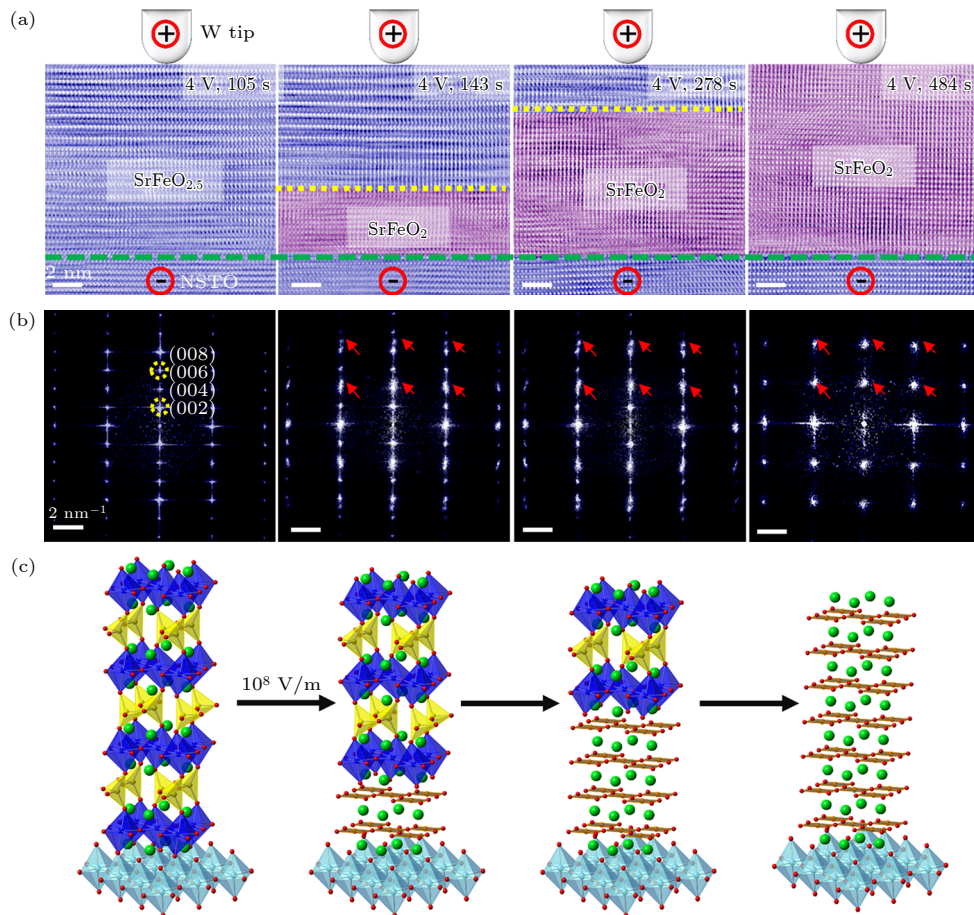


图 4 实时观察电场调控下形成无限层 SrFeO<sub>2</sub> 的演化过程<sup>[52]</sup> (a) 加电场不同时间下的高分辨率 TEM 图像显示 SrFeO<sub>2</sub> 的逐层转变过程; (b) 图 (a) 电镜图对应的快速傅里叶变换图, SrFeO<sub>2.5</sub> 的 (002) 和 (006) 衍射点用黄色虚线圆圈标记, 新形成的 SrFeO<sub>2</sub> 衍射点由红色箭头标记; (c) 对应于图 (a) 中 TEM 图所展示的 SrFeO<sub>2.5</sub> 到 SrFeO<sub>2</sub> 相变过程的结构示意图

Fig. 4. Real-time tracking of the electrically controlled formation of infinite-layer SrFeO<sub>2</sub> and its atomic process<sup>[52]</sup>: (a) Time-lapse high-resolution TEM images showing the further layer-by-layer transition to SrFeO<sub>2</sub> under the electric field; (b) the corresponding fast Fourier transform (FFT) of the TEM images in (a), the (002) and (006) diffraction spots in SrFeO<sub>2.5</sub> are marked by dashed yellow circles. The newly formed diffraction spots of SrFeO<sub>2</sub> were marked by the red arrows; (c) structure illustration of the phase transition from SrFeO<sub>2.5</sub> to SrFeO<sub>2</sub> corresponding to the TEM images in (a).

接构建 crossbar 形成神经网络. 本课题组详细研究了由拓扑结构相变氧化物薄膜构造的阻变器件以及在多态存储方面的应用<sup>[54-56]</sup>. 以  $\text{SrFeO}_{2.5}$  为模型系统, 直接观察到钙钛矿相  $\text{SrFeO}_3$  纳米细丝在 ON 状态时由钙铁石相  $\text{SrFeO}_{2.5}$  基体形成并延伸, 在 OFF 状态时断裂, 明确揭示了丝状阻变的机制(如图 5 所示). 纳米细丝直径约为 10 nm, 使  $\text{Au}/\text{SrFeO}_x/\text{SrRuO}_3$  阻变器件的横向尺寸缩至 100 nm 范围以内. 这些纳米器件表现出良好的阻变性能, 包括高达约  $10^4$  的开/关比、超过  $10^5$  s 的保留时间和长达  $10^7$  次循环的耐久度. 这项研究极大地促进了对过渡金属氧化物中拓扑结构相转变的阻变机制的理解, 同时也证明了这些材料在高密度阻变存储器中的应用潜力. 随后, 我们又改变器件的结构, 制备了  $\text{SrFeO}_3$ (基体)/ $\text{SrFeO}_{2.5}$ (界面层)/ $\text{SrRuO}_3$  界面型阻变器件<sup>[56]</sup>. 与导电细丝型器件不同, 界面型器件由于拓扑相变被局限在界面附近, 因而不需要电铸, 并表现出双向连续的电导变化, 使其成为神经元和模拟突触的候选器件. 之后, 利用前述导电细丝型器件和界面型器件分别构建了突触和神

经元单元, 进一步构建了全忆阻脉冲神经网络, 实现了高准确率的无监督图像识别<sup>[57]</sup>.

电场控制离子液体门控已成为一种有吸引力的控制材料性能的手段, 不仅通过成熟的静电电荷调制, 而且通过其固有的电化学效应通过离子转移诱导相变. 如清华大学于浦等<sup>[28]</sup> 利用电场控制离子液体门控通过离子转移诱导相变, 展示了  $\text{SrCoO}_{2.5}$ ,  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  和  $\text{HSrCoO}_{2.5}$  可逆的、非易失性的、电场控制的相变.  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  是一种良好的金属, 而  $\text{SrCoO}_{2.5}$  和  $\text{HSrCoO}_{2.5}$  都是绝缘体, 但这 3 种状态在温度场的刺激下, 电阻率也表现了不同的现象,  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  随着温度的升高电阻变大, 而  $\text{SrCoO}_{2.5}$  和  $\text{HSrCoO}_{2.5}$  则相反. 后续又使用碱或酸溶液作为电解质, 施加电压后能以非常快速的方式触发从  $\text{SrCoO}_{2.5}$  到  $\text{SrCoO}_3$  的相变, 使我们对复杂氧化物的拓扑取向相变有了新的认识<sup>[58]</sup>. 通过电场控制离子转移, 材料可以从一种晶体相转变为另一种晶体相, 这一过程可用于电池、智能 windows 和燃料电池等应用. 山东大学胡季帆等<sup>[59]</sup> 通过离子液体门控, 由于氧离子的长距离迁移, 40 nm 厚的铁磁  $\text{SrCoO}_3$  薄膜

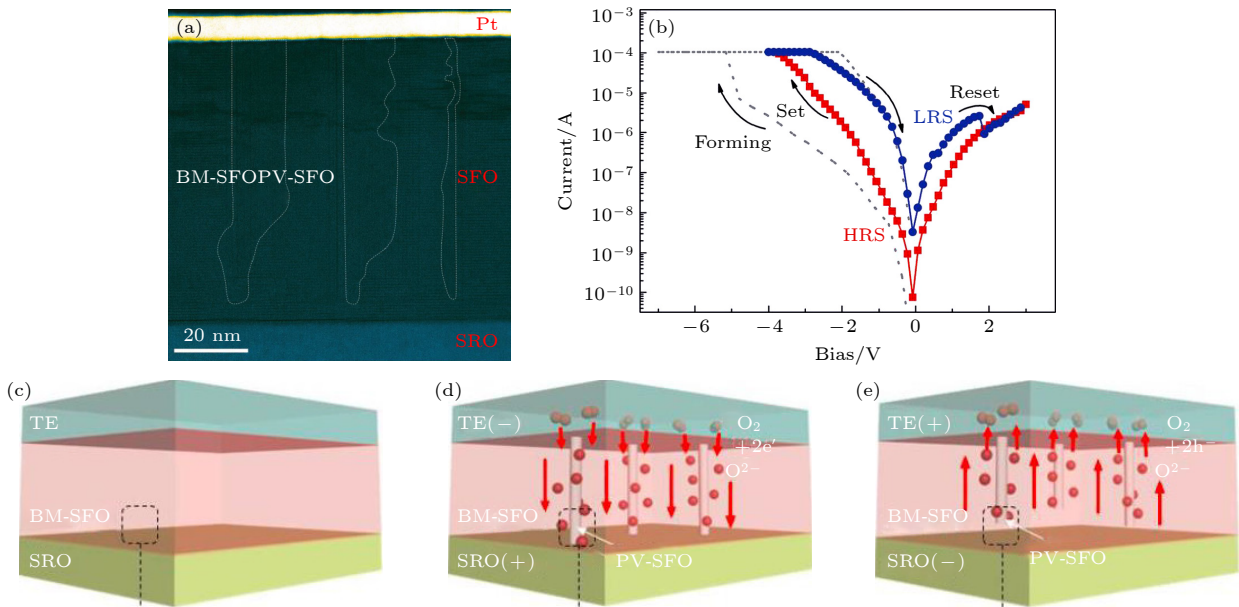


图 5  $\text{SrFeO}_{2.5}$  基阻变器件的微观机制和细丝模型的示意图 (a) 加电场状态下  $\text{SrFeO}_{2.5}$  薄膜的透射电子显微镜暗场图像, 显示一些典型的  $\text{SrFeO}_3$  纳米丝产生并沿电场方向延伸几乎穿过整个  $\text{SrFeO}_{2.5}$  薄膜; (b)  $\text{Pt}/\text{SrFeO}_{2.5}/\text{SrRuO}_3$  阻变器件的  $I$ - $V$  特性显示了典型的双极电阻开关行为. 细丝模型的示意图: (c) 初始状态下  $\text{SrFeO}_{2.5}$  膜; (d) 电场下  $\text{SrFeO}_3$  相的导电细丝的形成; (e) 以及复位后  $\text{SrFeO}_3$  相的导电细丝断裂的示意图<sup>[54]</sup>

Fig. 5. Micromechanics of the  $\text{SrFeO}_{2.5}$  based resistance switching devices and filamentary resistance switching mechanism<sup>[54]</sup>: (a) STEM-HAADF image of the  $\text{SrFeO}_{2.5}$  film in the electroformed state, showing some typical  $\text{SrFeO}_3$  nanofilaments almost extending through the  $\text{SrFeO}_{2.5}$  matrix; (b) typical  $I$ - $V$  characteristics showing bipolar resistive switching behavior with an electroforming process of the  $\text{Pt}/\text{SrFeO}_{2.5}/\text{SrRuO}_3$  devices. Schematics illustrating of (c) the pristine  $\text{SrFeO}_{2.5}$  film with the  $\text{SrFeO}_{2.5}$  matrix, (d) the formation of  $\text{SrFeO}_3$  conductive filaments after the electroforming, and (e) the rupture of  $\text{SrFeO}_3$  conductive filaments after the reset.

可以完全转变为反铁磁  $\text{SrCoO}_{2.5}$  相. 通过修改外部电压的大小,  $\text{SrCoO}_{2.5}$  可以显示与表面垂直或平行的有序氧空位平面. 此工作不仅提供了一种通过生成功能有序缺陷来控制反铁磁自旋的新方法, 而且揭示了离子液体门控下氧骨架旋转对氧空位形成的影响.

### 3 总结和展望

本综述回顾了近年来拓扑结构相变氧化物材料的性质及用外场调控其性质的相关工作. 在外场包括应力场、电场、光场、温度场等作用下, 拓扑结构相变氧化物薄膜呈现许多新奇的物性, 并在清洁能源、存储、传感、类脑器件等领域展示出重要的应用前景. 尽管国内外许多课题组对拓扑相变氧化物薄膜及由外场调控诱导的新奇物性和功能进行了深入研究, 但是还有更多的物理现象和功能等待研究者们去发现, 例如: 如何建立薄膜中应力与电荷、晶格、轨道等量子序之间的微观耦合机制与宏观量子性质的关系? 在光场激励下拓扑相变氧化物薄膜诱导出新奇物态的物理机制是什么? 如何理解和操控光致非平衡态过程? 如何实现电场下氧离子定量精准调控, 从而使实现拓扑相变及阻变效应更加可控? 是否可以实现原子级精准的高端制造等问题亟待解决. 为了未来能实现外场对氧化物薄膜新奇物性的调控效应的实际应用, 必须深入理解不同序参量之间的相互耦合与协同作用, 理解外场对晶格、电荷、自旋、轨道等多重自由度的调控的机制, 并且对其进行深入的研究. 我们期待后续有更优秀的成果在这个领域产生.

### 参考文献

[1] Kroemer H 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 783  
 [2] Moreo A, Yunoki S, Dagotto E 1999 *Science* **283** 2034  
 [3] Haberman H U 2007 *Mater. Today* **10** 34  
 [4] Ohtomo A, Hwang H Y 2004 *Nature* **427** 423  
 [5] Guo H Z, Wang J O, He X, Yang Z Z, Zhang Q H, Jin K J, Ge C, Zhao R Q, Gu L, Feng Y Q, Zhou W J, Li X L, Wan Q, He M, Hong C H, Guo Z Y, Wang C, Lu H B, Ibrahim K, Meng S, Yang H, Yang G Z Z 2016 *Adv. Mater. Interfaces* **3** 1500753  
 [6] Wang X S, Zhou L, Li M X, Luo Y, Yang T Y, Wu T L, Li L X, Jin K J, Guo E J, Wang L F, Bai X D, Zhang W F, Guo H Z 2020 *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **63** 297011  
 [7] Heber J 2009 *Nature* **459** 28  
 [8] Maekawa S, Tohyama T, Barnes S E, Ishihara S, Koshibae W, Khaliullin G 2004 *Physics of Transition Metal Oxides*

(Vol. 144) (Berlin, Heidelberg: Springer) pp167–239  
 [9] Mou X, Tang J S, Lyu Y J, Zhang Q T, Yang S Y, Xu F, Liu W, Xu M H, Zhou Y, Sun W, Zhong Y N, Gao B, Yu P, Qian H, Wu H Q 2021 *Sci. Adv.* **7** eabh0648  
 [10] Kim Y M, He J, Biegalski M D, Ambaye H, Lauter V, Christen H M, Pantelides S T, Pennycook S J, Kalinin S V, Borisevich A Y 2012 *Nat. Mater.* **11** 888  
 [11] Wang Z, Huang H M, Guo X 2021 *Adv. Electron. Mater.* **7** 2001243  
 [12] Ge C, Liu C X, Zhou Q L, Zhang Q H, Du J Y, Li J K, Wang C, Gu L, Yang G Z, Jin K J 2019 *Adv. Mater.* **31** 1900379  
 [13] Gallagher P K, MacChesney J B, Buchanan D N E 1964 *J. Chem. Phys.* **41** 2429  
 [14] Takeda T, Yamaguchi Y, Watanabe H 1972 *J. Phys. Soc. Jpn.* **33** 967  
 [15] Lebon A, Adler P, Bernhard C, Boris A V, Pimenov A V, Maljuk A, Lin C T, Ulrich C, Keimer B 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 037202  
 [16] Tsujimoto Y, Tassel C, Hayashi N, Watanabe T, Kageyama H, Yoshimura K, Takano M, Ceretti M, Ritter C, Paulus W 2007 *Nature* **450** 1062  
 [17] Siegrist T, Zahurak S M, Murphy D W, Roth R S 1988 *Nature* **334** 231  
 [18] Li D F, Lee K, Wang B Y, Osada M, Crossley S, Lee H R, Cui Y, Hikita Y, Hwang H Y 2019 *Nature* **572** 624  
 [19] Chen S, Zhao J L, Jin Q, Lin S, Chen S R, Yao H B, Wang J O, Fan Z, Guo E J, Guo H Z 2021 *Sci. Chin. Phys. Mech. Astron.* **64** 287711  
 [20] Jeon 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  
 [21] Agrawal P, Guo J, Yu P, Hébert C, Passerone D, Erni R, Rossell M D 2016 *Phys. Rev. B* **94** 104101  
 [22] Petrie J R, Mitra C, Jeon H, Choi W S, Meyer T L, Reboredo F A, Freeland J W, Eres G, Lee H N 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 1564  
 [23] Nemudry A, Rudolf P, Schöllhorn R 1996 *Chem. Mater.* **8** 2232  
 [24] Zhang K H L, Sushko P V, Colby R, Du Y, Bowden M E, Chambers S A 2014 *Nat. Commun.* **5** 4669  
 [25] Jeon H, Choi W S, Freeland J W, Ohta H, Jung C U, Lee H N 2013 *Adv. Mater.* **25** 3651  
 [26] Lu Q Y, Huberman S, Zhang H, Song Q C, Wang J Y, Vardar G, Hunt A, Waluyo I, Chen G, Yildiz B 2020 *Nat. Mater.* **19** 655  
 [27] Li H B, Kobayashi S, Zhong C, Namba M, Cao Y, Kato D, Kotani Y, Lin Q, Wu M, Wang W H, Kobayashi M, Fujita K, Tassel C, Terashima T, Kuwabara A, Kobayashi Y, Takatsu H, Kageyama H 2021 *J. Am. Chem. Soc.* **143** 17517  
 [28] Lu N P, Zhang P F, Zhang Q H, Duan Z, Li Z L, Wang M, Yang S Z, Yan M Z, Arenholz E, Zhou S Y, Yang W L, Gu L, Nan C W, Wu J, Tokura Y, Yu P 2017 *Nature* **546** 124  
 [29] Petrie J R, Jeon H, Barron S C, Meyer T L, Lee H N 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 7252  
 [30] Wang Y J, He Q, Ming W M, Du M H, Lu N P, Cafolla C, Fujioka J, Zhang Q H, Zhang D, Shen S C, Lyu Y J, N'Diaye A T, Arenholz E, Gu L, Nan C W, Tokura Y, Okamoto S, Yu P 2020 *Phys. Rev. X* **10** 021030  
 [31] Zhao J L, Guo H Z, He X, Zhang Q H, Gu L, Li X L, Jin K J, Ge C, Luo Y, He M, Long Y W, Wang J O, Qian H J, Wang C, Lu H B, Yang G Z, Ibrahim K 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 10211

- [32] Zhao J L, Luo Y, Wang J O, Qian H J, Liu C, He X, Zhang Q H, Huang H Y, Zhang B B, Li S F, Guo E J, Ge C, Yang T Y, Li X L, He M, Gu L, Jin K J, Ibrahim K, Guo H Z 2019 *Sci. China. Mater.* **62** 1162
- [33] Zhao J L, Chen K H, Li S E, Zhang Q H, Wang J O, Guo E J, Qian H J, Gu L, Qian T, Ibrahim K, Fan Z, Guo H Z 2022 *J. Phys. Condens. Matter* **34** 064001
- [34] Li S S, Wang J O, Zhang Q H, Roldan M A, Shan L, Jin Q, Chen S R, Wu Z, Wang C, Ge C, He M, Guo H Z, Gu L, Jin K J, Guo E J 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 114409
- [35] Li S S, Zhang Q H, Lin S, Sang X H, Need R F, Roldan M A, Cui W J, Hu Z Y, Jin Q, Chen S, Zhao J L, Wang J O, Wang J S, He M, Ge C, Wang C, Lu H B, Wu Z P, Guo H Z, Tong X, Zhu T, Kirby B, Gu L, Jin K J, Guo E J 2021 *Adv. Mater.* **33** 2001324
- [36] Zhang Q H, Meng F Q, Gao A, Li X Y, Jin Q, Lin S, Chen S R, Shang T T, Zhang X, Guo H Z, Wang C, Jin K J, Wang X F, Su D, Gu L, Guo E J 2021 *Nano Lett.* **21** 10507
- [37] Hu K J, Zhang X Y, Chen P F, Lin R J, Zhu J L, Huang Z, Du H F, Song D S, Ge B H 2022 *Mater. Today Phys.* **29** 100922
- [38] Callori S J, Hu S, Bertinshaw J, Yue Z J, Danilkin S, Wang X L, Nagarajan V, Klose F, Seidel J, Ulrich C 2015 *Phys. Rev. B* **91** 140405
- [39] Choi W S, Kwon J, Jeon H, Hamann-Borrero J E, Radi A, Macke S, Sutarto R, He F Z, Sawatzky G A, Hinkov V, Kim M, Lee H N 2012 *Nano Lett.* **12** 4966
- [40] Zhang Y P, Liu H F, Hu H L, Xie R S, Ma GH, Huo J C, Wang H B 2018 *Roy. Soc. Open Sci.* **5** 171376
- [41] Meng D C, Guo H L, Cui Z Z, Ma C, Zhao J L, Lu J B, Xu H, Wang Z C, Hu X, Fu Z P, Peng R R, Guo J H, Zhai X F, Brown Gail J, Knize R, Lu Y L 2018 *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **115** 2873
- [42] Zhao H B, Talbayev D, Ma X, Ren Y H, Venimadhav A, Li Q, Lüpke G 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 207205
- [43] Ge C, Jin K J, Zhang Q H, Du J Y, Gu L, Guo H Z, Yang J T, Gu J X, He M, Xing J, Wang C, Lu H B, Yang G Z 2016 *ACS Appl. Mater. Interface* **8** 34590
- [44] Wen H, Chen P, Cosgriff M P, Walko D A, Lee J H, Adamo C, Schaller R D, Ihlefeld J F, Dufresne E M, Schlom D G, Evans P G, Freeland J W, Li Y L 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 037601
- [45] Zhou Y, You L, Wang S W, Ku Z L, Fan H J, Schmidt D, Rusydi A, Chang L, Wang L, Ren P, Chen L F, Yuan G L, Chen L, Wang J L 2016 *Nat. Commun.* **7** 11193
- [46] Zhang B, He X, Zhao J L, Yu C, Wen H, Meng S, Bousquet E, Li Y, Ge C, Jin K J, Tao Y, Guo H Z 2019 *Phys. Rev. B* **100** 144201
- [47] Liu X, Huang Y, Mao J Y, Chen L M 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 186202 (in Chinese) [刘旭, 黄昱, 毛婧一, 陈黎明 2021 物理学报 **70** 186202]
- [48] Zhang Q H, He X, Shi J N, Lu N P, Li H B, Yu Q, Zhang Z, Chen L Q, Morris B, Xu Q, Yu P, Gu L, Jin K J, Nan C W 2017 *Nat. Commun.* **8** 104
- [49] Acharya S K, Nallagatla R V, Togibasa O, Lee B W, Liu C, Jung C U, Park B H, Park J Y, Cho Y, Kim D W, Jo J, Kwon D H, Kim M, Hwang C S, Chae S C 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 7902
- [50] Tambunan T, Parwanta K J, Acharya S K, Lee B W, Jung C U, Kim Y S, Park B H, Jeong H, Park J Y, Cho M R, Park Y D, Choi W S, Kim D W, Jin H, Lee S, Song S J, Kang S J, Kim M, Hwang C S 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 063507
- [51] Li H B, Lu N P, Zhang Q H, Wang Y, Feng D, Chen T, Yang S, Duan Z, Li Z, Shi Y, Wang W, Wang W H, Jin K, Liu H, Ma J, Gu L, Nan C, Yu P 2017 *Nat. Commun.* **8** 2156
- [52] Zhu L, Gao L, Wang L F, Xu Z, Wang J L, Li X M, Liao L, Huang T T, Huang H L, Ji A L, Lu N P, Cao Z X, Li Q, Sun J R, Yu P, Bai X D 2021 *Chem. Mater.* **33** 3113
- [53] Lu Q Y, Yildiz B 2016 *Nano Lett.* **16** 1186
- [54] Tian J J, Wu H J, Fan Z, Zhang Y, Pennycook S J, Zheng D F, Tan Z W, Guo H Z, Yu P, Lu X B, Zhou G F, Gao X S, Liu J M 2019 *Adv. Mater.* **31** 1903679
- [55] Tian J J, Zhang Y, Fan Z, Wu H J, Zhao L, Rao J J, Chen Z H, Guo H Z, Lu X B, Zhou G F, Pennycook S J, Gao X S, Liu J M 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 21883
- [56] Rao J J, Fan Z, Hong L Q, Cheng S L, Huang Q C, Zhao J L, Xiang X P, Guo E J, Guo H, Hou Z P, Chen Y, Lu X B, Zhou G, Gao X S, Liu J M 2021 *Mater. Today Phys.* **18** 100392
- [57] Chen K H, Fan Z, Rao J J, Li W J, Wang D M, Li C J, Zhong G K, Tao R Q, Tian G, Qin M H, Zeng M, Lu X B, Zhou G F, Gao X S, Liu J M 2022 *J. Materiomics* **8** 967
- [58] Lu S C, Yin F, Wang Y J, Lu N P, Gao L, Peng H N, Lyu Y J, Long Y W, Li J, Yu P 2022 *Adv. Funct. Mater.* **33** 2210377
- [59] Cui B, Huan Y, Hu J F 2020 *J. Phys. Condens. Matter* **32** 344001

SPECIAL TOPIC—Novel physical properties of functional oxide thin films

# Research progress of control of physical properties of topological phase change oxide films by external field\*

Sun Yu-Ting<sup>1)</sup> Li Ming-Ming<sup>1)</sup> Wang Ling-Rui<sup>1)</sup>Fan Zhen<sup>2)</sup> Guo Er-Jia<sup>3)</sup> Guo Hai-Zhong<sup>1)†</sup>1) (*School of Physics and Microelectronics, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China*)2) (*South China Academy of Advanced Optoelectronics, South China Normal University, Guangzhou 510006, China*)3) (*Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics and Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

( Received 26 November 2022; revised manuscript received 20 March 2023 )

## Abstract

Perovskite transition-metal oxides can undergo significant structural topological phase transition between perovskite structure, brownmillerite structure, and infinite-layer structure under the external field through the gain and loss of the oxygen ions, accompanied with significant changes in physical properties such as transportation, magnetism, and optics. Topotactic phase transformation allows structural transition without losing the crystalline symmetry of the parental phase and provides an effective platform for utilizing the redox reaction and oxygen diffusion within transition metal oxides, and establishing great potential applications in solid oxide fuel cells, oxygen sensors, catalysis, intelligent optical windows, and neuromorphic devices. In this work, we review the recent research progress of manipulating the topological phase transition of the perovskite-type oxide films and regulating their physical properties, mainly focusing on tuning the novel physical properties of these typical films through strong interaction between the lattice and electronic degrees of freedom by the action of external fields such as strain, electric field, optical field, and temperature field. For example, a giant photoinduced structure distortion in SrCoO<sub>2.5</sub> thin film excited by photons is observed to be higher than any previously reported results in the other transition metal oxide films. The SrFeO<sub>2</sub> films undergo an insulator-to-metal transition when the strain state changes from compressive state to tensile state. It is directly observed that perovskite SrFeO<sub>3</sub> nanofilament is formed under the action of electric field and extends almost through the brownmillerite SrFeO<sub>2.5</sub> matrix in the ON state and is ruptured in the OFF state, unambiguously revealing a filamentary resistance switching mechanism. Utilizing *in situ* electrical scanning transmission electron microscopy, the transformation from brownmillerite SrFeO<sub>2.5</sub> to infinite-layer SrFeO<sub>2</sub> under electric field can be directly visualized with atomic resolution. We also clarify the relationship between the microscopic coupling mechanism and the macroscopic quantum properties of charges, lattices, orbits, spin, etc. Relevant research is expected to provide a platform for new materials, new approaches and new ideas for developing high-sensitivity and weak-field response electronic devices based on functional oxides. These findings about the topological phase transition in perovskite oxide films can expand the research scope of material science, and have important significance in exploring new states of matters and studying quantum critical phenomena.

**Keywords:** topological phase transition, oxide films, oxygen vacancies, tuning by external field**PACS:** 68.35.Rh, 68.37.-d, 61.72.jd, 83.60.Np**DOI:** 10.7498/aps.72.20222266

\* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant Nos. 2021YFA1400204, 2021YFA0718701), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12174347, 11904322, U2032127), the Science and Technology Department Fund for Distinguished Young Scholars of Henan Province, China (Grant No. 202300410356), and the Science and Technology Program Project of Guangzhou, China (Grant No. 202201000008).

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



## 外场对拓扑相变氧化物薄膜物性的调控研究进展

孙雨婷 李明明 王玲瑞 樊贞 郭尔佳 郭海中

### Research progress of control of physical properties of topological phase change oxide films by external field

Sun Yu-Ting Li Ming-Ming Wang Ling-Rui Fan Zhen Guo Er-Jia Guo Hai-Zhong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 096801 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20222266

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222266>

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

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 多铁性钙钛矿薄膜的氧空位调控研究进展

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

物理学报. 2018, 67(15): 156101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181028>

#### 电极材料及偏压极性对氧化物介质击穿行为的影响及机制

Effects of electrode materials and bias polarities on breakdown behaviors of oxide dielectrics and their mechanisms

物理学报. 2021, 70(8): 087302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201262>

#### Ni/ZnO/BiFeO<sub>3</sub>/ZnO多层膜中磁场调控的电阻开关效应

Resistance switching effect regulated by magnetic field in Ni/ZnO/BiFeO<sub>3</sub>/ZnO multilayers

物理学报. 2022, 71(18): 187303 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220609>

#### 铋层状氧化物单晶薄膜多铁性研究进展

Research progress of multiferroicity in Bi-layered oxide single-crystalline thin films

物理学报. 2018, 67(15): 157702 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181159>

#### 基于Au/TiO<sub>2</sub>/FTO结构忆阻器的开关特性与机理研究

Resistive switching characteristics and resistive switching mechanism of Au/TiO<sub>2</sub>/FTO memristor

物理学报. 2018, 67(15): 157302 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180425>

#### 铁基超导中拓扑量子态研究进展

Research progress of topological quantum states in iron-based superconductor

物理学报. 2018, 67(20): 207101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181455>