

专题: 功能氧化物薄膜新奇物理性质

自支撑单晶氧化物薄膜的应用研究进展*

彭若波 董国华[†] 刘明[‡]

(西安交通大学电子与信息学部电子科学与工程学院, 电子陶瓷与器件教育部重点实验室, 西安 710049)

(2022年12月14日收到; 2023年1月17日收到修改稿)

随着柔性电子的迅猛发展, 越来越多的新型智能可穿戴电子设备, 逐渐改变人们的生活方式. 同时, 可穿戴器件小型化、柔性化、集成化、低功耗等需求不断提高, 对柔性功能材料的要求越来越高, 特别是亟需具有丰富功能特性的氧化物薄膜材料. 近年来, 随着薄膜生长与剥离技术的进步, 自支撑单晶氧化物薄膜被开发出来. 由于其脱离衬底束缚展现出优异柔性特征的同时, 保持了丰富的磁、电、光、热、力等功能, 在信息存储、智能传感、生物医疗、能源等领域具有广泛的应用前景. 本文从自支撑氧化物薄膜的制备技术出发, 展开介绍了基于铁电、压电、铁磁、金属-绝缘体转变等物理效应的晶体管存储器、能量收集、纳米发电机、应变传感器、储能器件及超导等方面的应用.

关键词: 功能氧化物, 单晶薄膜, 自支撑, 柔性电子器件**PACS:** 85.50.-n, 84.60.-h, 71.30.+h, 81.10.-h**DOI:** 10.7498/aps.72.20222382

1 引言

在过去的几十年中, 柔性电子技术不仅引起了学术界的关注, 柔性电子产业也得到了快速发展. 物联网、可穿戴设备、生物医疗电子等领域对柔性电子的需求也在急速增长^[1-5]. 目前常见的柔性电子器件主要是由柔性有机支撑体和功能体构成, 而传统硅基电子器件的核心功能材料往往是以刚性的功能氧化物或者半导体为主^[6]. 因此, 开发和研究新型柔性功能材料是当前柔性电子领域中的重要课题之一.

功能性氧化物薄膜材料具有(反)铁磁、(反)铁电、压电、多铁性、超导等丰富的磁、电性能及独特的多场耦合特性, 展现出丰富新奇的物性, 在电子器件中承担着核心功能作用. 但是, 传统功能氧化物薄膜受到衬底的限制主要表现在两方面, 其一是氧化物薄膜的晶格通过共价键/离子键被衬底晶

格束缚, 其二外延薄膜晶体取向需与衬底保持一致. 因此, 若能保持高质量外延晶体结构的同时, 摆脱衬底束缚形成自支撑状态下的单晶氧化物薄膜, 对于器件应用来讲最为理想.

自支撑单晶氧化物薄膜可通过一定的技术使功能性氧化物薄膜与衬底分离而获得. 这也意味着自支撑状态的功能氧化物薄膜可以转移至各种不同的衬底上, 使其摆脱氧化物衬底的物理束缚, 同时保持功能性氧化物薄膜材料丰富的磁、电性能以及独特的多场耦合特性, 且具有易集成、轻量化、超柔/超弹的机械特性等优点, 成为近年来柔性电子材料中的研究热点. 目前已报道了诸多自支撑氧化物薄膜, 如钙钛矿结构 BaTiO_3 (BTO)^[7], $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ (PZT)^[8], BiFeO_3 (BFO)^[9] 和尖晶石结构 Fe_3O_4 ^[10], CoFe_2O_4 (CFO)^[11]. 这些自支撑功能氧化物薄膜在表现出其独特功能性的同时, 还表现出柔性、轻质和稳定性好等优点.

随着对薄膜剥离技术的研究, 将功能性氧化物

* 国家重点研发计划 (批准号: 2022YFB3205701)、国家自然科学基金 (批准号: U22A2019, 91964109, 52002310) 和陕西省创新团队支持项目 (批准号: 2021TD-12) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: guohuadong@xjtu.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: mingliu@xjtu.edu.cn

薄膜与衬底分离的方法也得到了发展, 目前主要以湿法刻蚀技术和机械剥离技术为主. 湿法刻蚀技术是在目标薄膜与衬底之间添加牺牲层, 通过湿法刻蚀工艺分离薄膜与衬底, 最后得到自支撑氧化物薄膜, 这是使用较多且效果较好的方法之一, 其中常见的牺牲层有: $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (SAO)^[12], $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO)^[13], $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ^[14] 等. 机械剥离技术主要以激光剥离为主, 激光剥离是将高能激光聚焦到衬底和外延层的界面处, 通过激光逐点扫描瞬间融化外

延缓冲层, 从而使衬底和外延层分离, 其常见的衬底有: 蓝宝石^[15]、云母^[16]、石墨烯^[17] 等.

自支撑功能氧化物薄膜已经被证实, 当它们变成独立状态时, 氧化物薄膜仍能保持良好的热、力、声、电、磁等^[18–23] 性质, 且由于薄膜晶格处于自由状态, 在外应力场作用时具有显著的调控效果. 因此自支撑氧化物薄膜在柔性电子器件应用中具有独特优势. 本文总结了近年来自支撑氧化物薄膜在晶体管存储器、铁电隧道结、纳米发电机、应

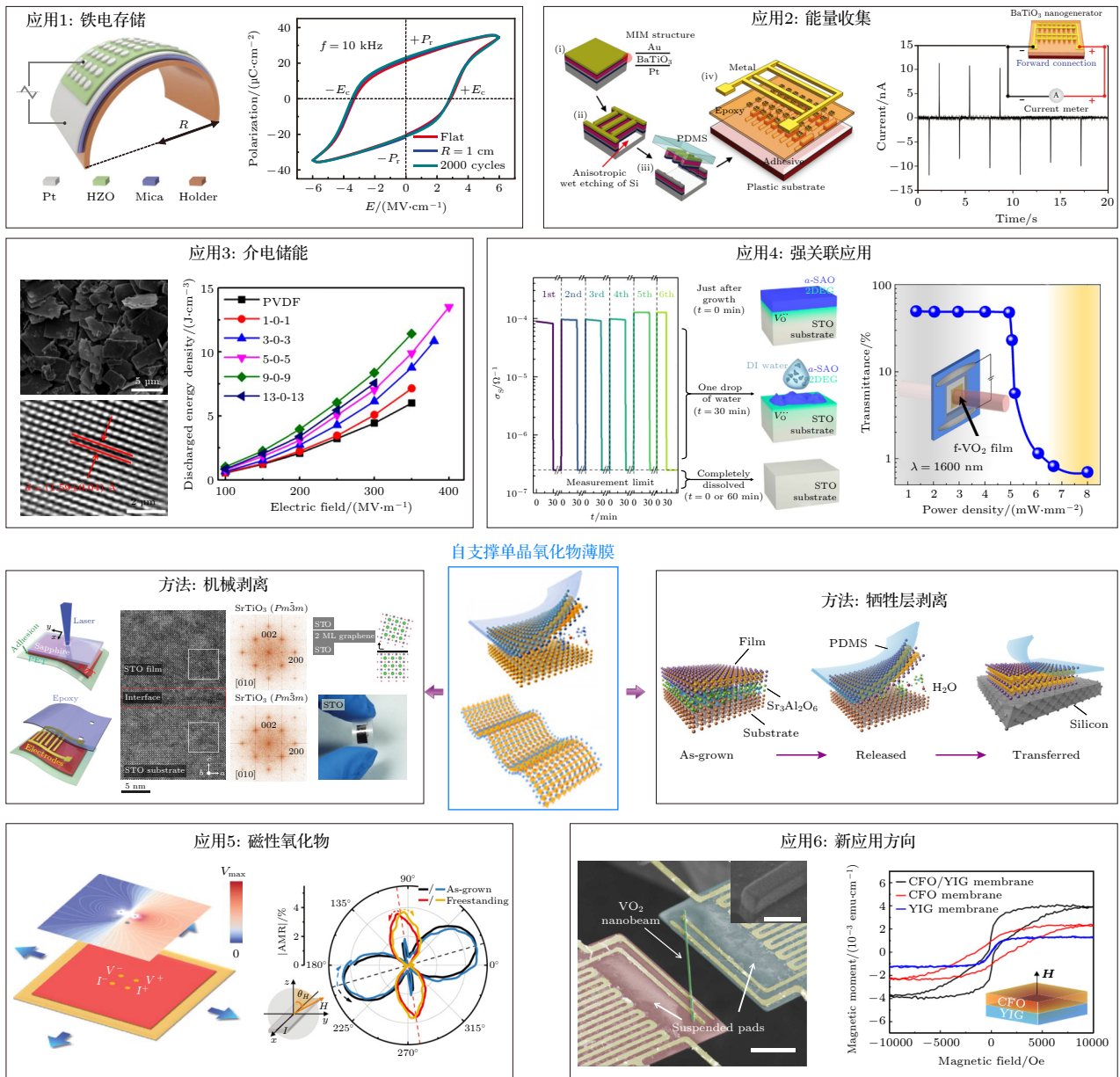


图 1 自支撑单晶氧化物薄膜的剥离制备工艺及应用: 制备工艺包括机械剥离^[17,24] 和湿法牺牲层剥离^[25], 应用方向包括铁电存储^[26]、能量收集^[19]、介电储能^[27]、强关联应用^[28]、磁性氧化物^[29,30] 和新应用方向^[17,31]

Fig. 1. Preparation methods and applications of freestanding single crystal oxide films: Synthesis methods include mechanical exfoliation^[17,24] and wet etching technology^[25], while applications include ferroelectric memory^[26], piezoelectric energy harvester^[19], dielectric energy storage^[27], correlated oxide interface^[28], magnetic oxide device^[29,30] and novel freestanding oxide structure^[17,31].

变传感器、压电谐振器、储能器件、超导、二维电子气、金属-绝缘体过渡、自支撑磁性氧化物、柔性三维屈曲结构、转角贴合等 (图 1) 方面的研究进展。

2 自支撑单晶氧化物薄膜的制备

二维材料的制备技术为材料科学带来了重大而深远的影响. 时至今日, 薄膜生长技术的发展已经历了 200 余年. 传统二维材料, 比如金属、石墨烯及金属氧化物的制备技术和性质研究取得了长足的进步, 然而薄膜和其生长衬底的分离一直是一件具有挑战性的工作. 长久以来, 科研工作者从未停止过对薄膜剥离技术的探索^[16]. 本节将回顾薄膜剥离技术的发展历程, 着重于介绍自支撑单晶氧化物薄膜的制备技术.

2.1 湿法刻蚀技术

湿法刻蚀技术 (wet etching technology) 是目前制备自支撑单晶氧化物薄膜中最有效、应用最广泛的方法^[32], 湿法刻蚀技术的核心是需要薄膜与衬底中间添加牺牲层, 在薄膜沉积完成后使用腐蚀液选择性去除牺牲层以达到分离薄膜与衬底的目的. 这种方法需要牺牲层具备以下特征: 能在特

定衬底上取向外延、允许目标薄膜在其表面取向外延以及能够被腐蚀液选择性去除且不破坏目标薄膜结构^[12]. 为了满足湿法刻蚀的需求, 一个体系中牺牲层材料的选择是有规律可循的, 一般来说, 为了使得目标薄膜在牺牲层材料上取向外延, 牺牲层材料往往与目标材料有着近似的结构; 为了确保外延单晶薄膜的质量, 牺牲层材料与衬底材料、目标薄膜材料的晶格失配也应当控制在一定限度内, 晶格失配过大会影响外延薄膜质量, 甚至无法外延生长; 最后牺牲层必须能被选择性湿法刻蚀, 以保证获得的自支撑薄膜的干净、完整. 典型 ABO_3 型钙钛矿晶胞参数在 0.4 nm 左右, 为了获得高质量的自支撑单晶薄膜, 有必要综合考虑不同基底、牺牲层和薄膜材料的晶格失配, 一般来说, 基底、牺牲层的晶格常数与薄膜材料的晶格常数越接近, 晶格失配越小, 外延出来的单晶薄膜的晶格常数就越接近其块体时的晶格常数, 释放后的残余应力也更小, 缺陷相对更少. 经过科研人员的探索, 一些常见的材料搭配, 例如制备自支撑 BTO 薄膜搭配晶格失配小的 SAO 牺牲层与 $SrTiO_3$ (STO) 衬底, 已经被广泛应用. 其他几种常用的衬底、牺牲层与目标材料的晶格常数可参考图 2. 目前通过湿法刻蚀技术已经成功制备了包括 $PbTiO_3$ ^[33], BTO^[34],

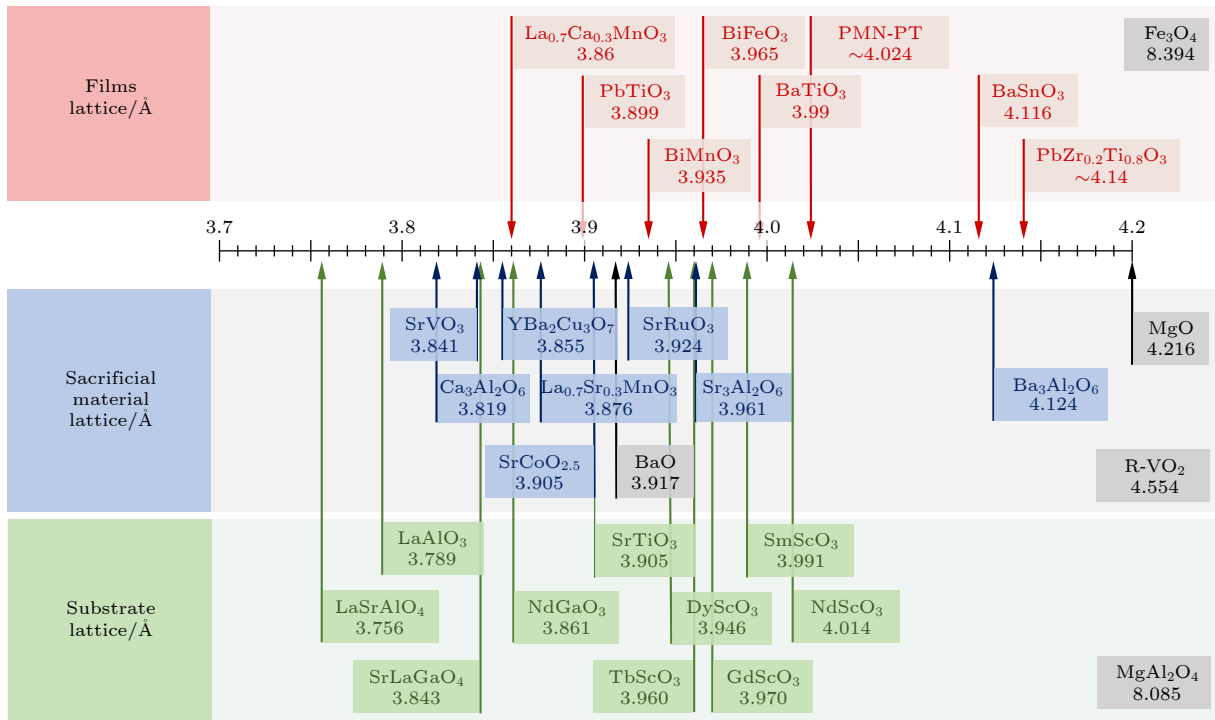


图 2 不同湿法刻蚀材料的晶胞参数对比

Fig. 2. Lattice parameters of materials used in wet etching technology.

STO^[12,25], BFO^[35], Fe₃O₄^[36], LSMO^[12,37], La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃^[29], YBa₂Cu₃O_(7-x)^[38], PZT^[13,39,40] 等在内的一系列自支撑氧化物单晶薄膜。

2016年, Bakaul 等^[13]以 LSMO 单晶薄膜作为牺牲层制备了锆钛酸铅薄膜 (PZT) 自支撑单晶薄膜、多铁性薄膜 (SrRuO₃/BFO/CoFeB/MgO) 和 (CaTiO₃/STO)₆ 超晶格, LSMO 作为钙钛矿型氧化物可以在钙钛矿单晶衬底 STO 上很好地外延生长, 使用 KI + HCl 刻蚀液将 LSMO 牺牲层溶解即可得到自支撑氧化物薄膜。LSMO 牺牲层法为剥离单晶薄膜提供了一个新思路, 拓展了自支撑高质量单晶氧化物薄膜的材料体系。但是溶解 LSMO 需采用酸性刻蚀液, 这要求目标薄膜需要很强的化学稳定性, 而刻蚀液溶解 LSMO 的原理是 Cl 将难溶的 Mn⁴⁺ 还原成易溶的 Mn²⁺, 如果刻蚀得不充分, 目标薄膜上就会残留难溶的 MnO₂^[16], 此问题限制了 LSMO 牺牲层法的应用。开发出新型的可以在中性纯水环境下就能迅速溶解的牺牲层就显得尤为重要。2016年 Lu 等^[12]注意到了在水泥中广泛存在的微溶于水的 Ca₃Al₂O₆, 用 Sr 原子替换 Ca 原子可以使材料在接触水之后快速水解为阳离子与 Al₆O₁₈¹⁸⁻ 环状阴离子, 使得溶解度大幅增大。而 SAO 属于立方晶系, 其晶胞参数大约为最有代表性的钙钛矿型 STO 的 4 倍, 晶格失配较小 ($a_{\text{SAO}} = 15.844 \text{ \AA}$, $4 \times a_{\text{STO}} = 15.620 \text{ \AA}$), 这将有利于在该牺牲层上外延生长高质量的钙钛矿氧化物薄膜。并且 SAO 牺牲层以水作为刻蚀剂, 释放过程中对外延生长的目标薄膜没有损伤, 这些优异特性展现了 SAO 作为牺牲层材料的应用潜力。之后 Lu 等^[12]利用该方法外延生长了自支撑 LSMO 薄膜并成功地将其转移到聚二甲基硅氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS) 薄膜上。图 3(a) 所示为利用柔性 PDMS 转移自支撑单晶薄膜的典型过程^[25], 先将柔性支撑衬底贴附在目标薄膜表面, 之后利用去离子水溶解 SAO 牺牲层释放外延单晶薄膜, 此时外延单晶薄膜就被成功地转移至 PDMS 薄膜上, 然后就可根据实验需求向不同的衬底上转移。SAO 牺牲层剥离法为自支撑单晶氧化物薄膜提供一种简便的、普适的方法, 降低了自支撑单晶氧化物薄膜的制备难度与成本, 同时几乎完全消除了刻蚀溶液对目标薄膜的侵蚀和影响。

SAO, LSMO 作为牺牲层成功制备钙钛矿型氧化物的研究成果引起了广泛影响。采用类似方

法, 2019年 Singh 等^[14]利用 Ba₃Al₂O₆ 作为牺牲层合成了 La 掺杂的 BaSnO₃ 自支撑薄膜, 并且证明了相比于 SAO 牺牲层, 与 La 掺杂的 BaSnO₃ 晶格失配更小的 Ba₃Al₂O₆ 更适合作为牺牲层, 其得到的目标薄膜质量也更高; 2022年, Lu 等^[41]合成了一系列不同化学计量比的 Ca_{1-x}Sr_xAl₂O₆ 薄膜作为牺牲层并成功制备了自支撑 SrRuO₃ 单晶薄膜, 进一步实现了牺牲层晶胞参数的可调。当然, 近年来还有其他种类的氧化物牺牲层也被开发出来用于制备各种自支撑单晶氧化物薄膜, 例如 SrVO₃^[42], YBa₂Cu₃O_(7-x)^[43], SrRuO₃^[37], SrCoO_{2.5}^[30], VO₂^[44], BaO^[45], MgO^[46] 等材料陆续被发掘出来作为牺牲层制备单晶薄膜。湿法刻蚀技术在实操中充分展示了自身的优势, 相关工作层出不穷。

2.2 机械剥离技术

机械剥离 (mechanical exfoliation) 是指通过物理手段分离目标薄膜和衬底, 从而获得自支撑薄膜。与其他剥离方法相比, 机械剥离有希望实现大面积的薄膜转移, 在工业领域展现出广阔的应用前景。然而单晶薄膜在衬底上的外延生长会使目标薄膜和衬底之间形成强化学键, 这使得机械剥离较为困难, 为了更好地实现机械剥离, 科研工作者在实际探索中不断摸索与总结, 下面将介绍几种典型、有效的材料与方法。

激光剥离 (laser lift-off, LLO) 是一种典型的机械剥离方法, 其特征是利用光学系统将高能激光聚焦在目标薄膜与衬底的界面处使其分解, 从而分离目标薄膜与衬底。1998年, Wong 等^[15]围绕 GaN 受到高能激光的照射会分解成 Ga 与 N₂ 的特点设计实验, 把高能激光透过透明蓝宝石衬底聚焦在外延 GaN 薄膜的界面上, 成功分离了厚度为 3 μm 的商用 GaN 薄膜。2014年, Park 等^[24]利用激光剥离法成功将大面积的 PZT 薄膜转移到柔性的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (polyethylene glycol terephthalate, PET) 薄膜上, 实验过程如图 3(b) 所示, 并以此为基础成功制备了柔性纳米发电机。然而激光剥离法的应用有许多限制, 首先其对衬底或目标薄膜的透光率有要求; 其次目标薄膜或衬底至少要有一方能被激光刻蚀; 另外样品表面粗糙度会影响激光透过率, 一般需要先对样品进行抛光处理; 最后目标薄膜在剥离过程中会受到热损伤, 其完整性和表面粗糙度也会受到影响, 因此转移后往往需要

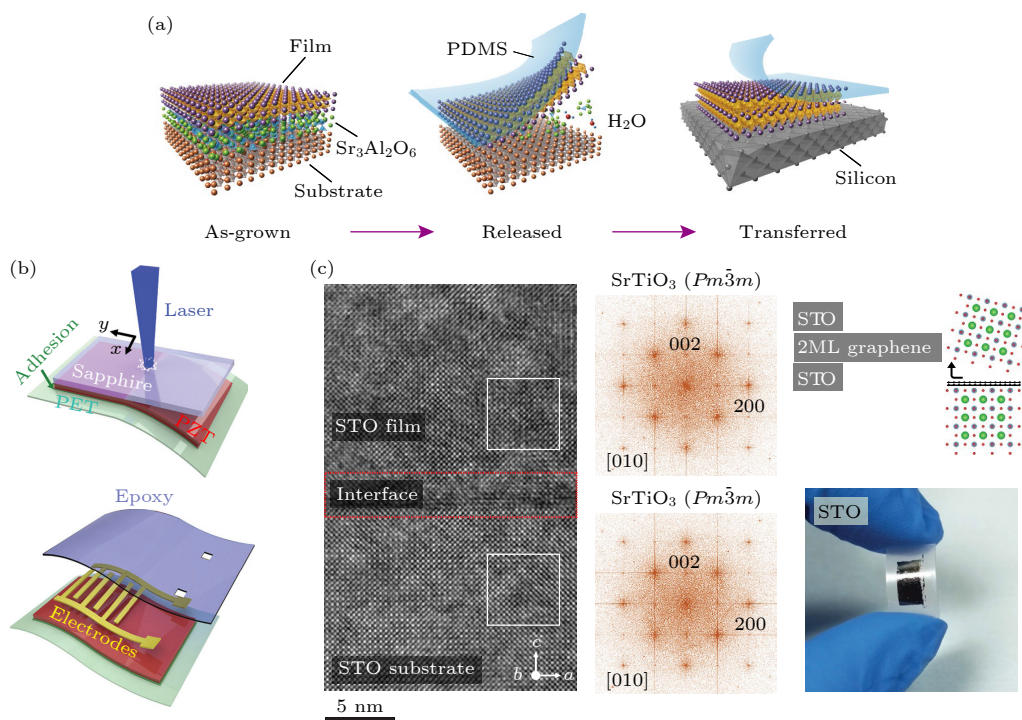


图3 几种自支撑氧化物薄膜的剥离工艺 (a) 湿法刻蚀工艺制备单晶氧化物薄膜^[25]; (b) 激光剥离工艺制备大面积 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 薄膜^[24]; (c) 借助石墨烯中间层的物理剥离工艺制备单晶氧化物薄膜^[17]

Fig. 3. Synthesis methods of freestanding oxide films: (a) Wet etching technology by $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ sacrificial layer to prepare freestanding single crystal oxide film^[25]; (b) laser lift-off method to prepare large area $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ film^[24]; (c) mechanical exfoliation by graphene interlayer to prepare single crystal oxide film^[17].

进行退火处理使薄膜再结晶成平整薄膜的表面. 激光剥离技术受到种种限制使其目前的应用体系有限.

云母是一大类具有单斜结构的层状硅酸盐矿物的统称, 常使用的白云母片具有优异的机械性能^[47]. 最近 Lu 等^[48] 又发现单晶 STO 可以在云母片上沿着特定取向生长, 这证明了云母衬底的应用潜力. 得益于自身优越的机械性能与外延兼容性, 云母在柔性单晶氧化物薄膜领域逐渐成为一个热门的衬底材料. 因此在柔性云母衬底上生长氧化物薄膜, 已有大量的相关报道^[49].

石墨烯也可以用来物理剥离自支撑单晶氧化物薄膜. 2020 年, Kum 等^[17] 利用双层石墨烯成功制得了 STO, CFO, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT) 自支撑单晶薄膜, 在单晶衬底上转移双层石墨烯, 然后远程外延生长氧化物薄膜. 当石墨烯的层数足够少时 (1—2 层), 衬底的原子势场就可以透过石墨烯层从而实现外延生长, 最后利用石墨烯层与层之间相互作用较弱的特点, 可以对目标薄膜进行物理剥离, 得到自支撑单晶氧化物薄膜^[50]. 图 3(c) 是 Kum 等^[17] 以石墨烯层为牺

牲层的原子级电子显微镜照片与示意图, 他们在贴附了双层 (2 monolayers, 2ML) 石墨烯的 STO 衬底外延生长了 STO 层并将外延薄膜成功转移到柔性衬底上. Kum 等^[17] 采用同样的思路利用 SrRuO_3 层剥离了 PMN-PT 薄膜. 利用石墨烯进行物理剥离大大拓宽了制备自支撑薄膜的赛道, 为制备自支撑单晶氧化物薄膜提出了一个可能的方案. 然而这种方法生长高质量外延薄膜的条件苛刻、合成窗口窄, 导致薄膜质量不理想同时难以实现大面积连续的自支撑氧化物薄膜的制备, 这些问题还有待进一步的探索 and 解决.

3 自支撑单晶氧化物薄膜的应用

随着日益发展的器件小型化、柔性化等需求, 功能氧化物薄膜得到了广泛应用. 薄膜生长与剥离技术的进步使自支撑单晶氧化物薄膜能够脱离生长衬底的束缚, 展现出超柔特性及磁、电、光、热、力等功能特征, 实现了各种新颖的应用. 在本节将主要介绍自支撑单晶氧化物薄膜在应用领域的研究进展.

3.1 铁电存储

铁电拓扑结构由于其新颖的特性和令人振奋的应用前景受到了广泛关注,目前在铁电单晶薄膜中已经发现了包括涡旋畴^[51]、泡泡畴^[52]见图4(c)、通量全闭合畴壁^[53]见图4(a)、极化波^[54]见图4(e)、斯格明子^[55]、半子^[56]等复杂的拓扑结构.图4给出了目前在铁电薄膜中发现的拓扑结构的原子级电子显微镜照片.特殊的结构意味着特殊的性能,2012年Balke等^[51]报道了在BFO薄膜涡旋畴中心发现导电率增强的现象,这种导电率增强被认为是来源于涡旋核晶格结构对称性的增强,降低了带隙能;2016年Yadav等^[57]在PbTiO₃/STO超晶格中观察到稳定的涡旋畴见图4(b),2019年,Yadav等^[58]在PbTiO₃/STO超晶格中,利用相场模拟与第一性(第二性)原理模拟做补充的电子显微镜直接观察到稳定的负电容和正电容态的周期阵列,负电容意味着局部电压降与整体施加的偏压相反,对降低电子器件的能耗有重要作用;2019年Das等^[55]

在(PbTiO₃)_n/(STO)_n超晶格中观察到室温下稳定的斯格明子,见图4(d),斯格明子是一种受到拓扑保护的特殊结构,通过外部调控,斯格明子被证明有可能在几种状态之间转换,这赋予了斯格明子保存信息的能力,斯格明子的大小在原子尺度.如果其能实现快速读写,存储密度将是目前主流的存储器件的数倍,并且具有天然非易失性;2022年Han等^[59]进一步利用SAO牺牲层实现了铁电拓扑结构的自支撑,将(PbTiO₃)₂₀/(STO)₁₀双层结构转移到Si片上,并观察到了稳定的铁电斯格明子,证明了铁电拓扑结构可以集成在Si基器件中.通过施加外部电场可以使铁电斯格明子在中心发散型和中心收敛型两种类型中转换,具有应用在非易失性存储器上的潜力.

铁电畴壁(domain walls, DWs)是铁电体内分离不同极化区域的结构.近年来在DWs上发现了导电增强的物理特性,而DWs可以通过外加电场非破坏性的轻易写入、擦除、重写,这使得铁电

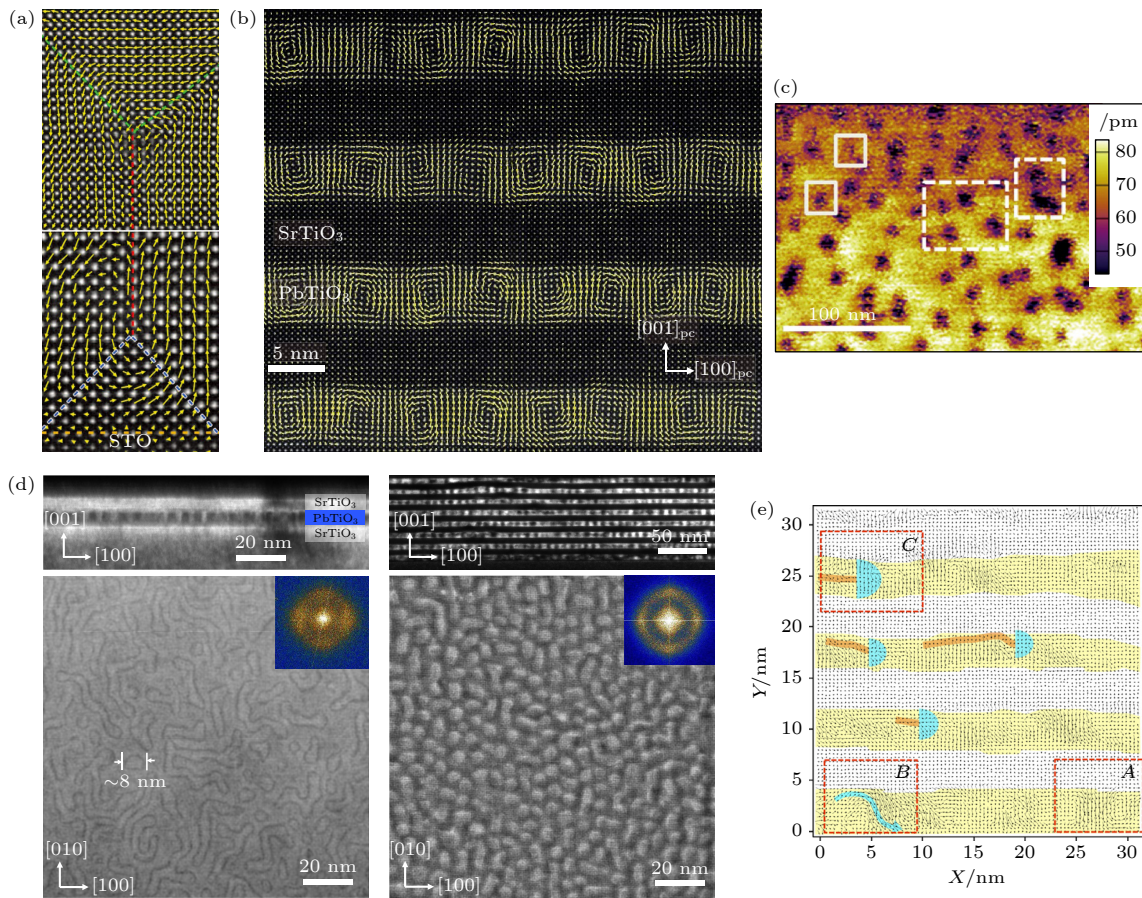


图4 铁电薄膜中的拓扑结构 (a) 通量全闭合畴壁^[53]; (b) 铁电涡旋畴^[57]; (c) 铁电泡泡畴^[52]; (d) 铁电斯格明子^[55]; (e) 极化波^[54]
 Fig. 4. Topology structures in ferroelectric films: (a) Flux-closure domains^[53]; (b) ferroelectric vortex domains^[57]; (c) nanoscale bubble domains^[52]; (d) ferroelectric skyrmions^[55]; (e) dipole waves^[54].

DWs 在高密度和低功耗非易失性存储器中具有巨大的应用潜力. 2022 年 Sun 等^[60] 利用 SAO 水溶性牺牲层将自支撑单晶 BTO 薄膜转移集成到 Si 单晶上, 尝试构建了 DWs 存储器原型器件. 虽然这种结构应用前景广阔, 但是目前实现铁电拓扑结构的一个主要方法是应变工程, 即利用单晶衬底和外延薄膜之间的晶格失配来调节外延单晶薄膜中的应变以实现拓扑结构. 薄膜的释放使外延薄膜失去了单晶衬底对其的夹持作用, 但自支撑单晶薄膜和异质结能否稳定地保持拓扑机构、机械应变对铁电拓扑结构的影响等方面还有待进一步探索.

铁电隧道结 (ferroelectrics tunnel junctions, FTJs), 是由两个电极中间夹着铁电势垒层构成的一种异质结构, 其工作时存在高低两个阻态, 这赋予了铁电隧道结信息存储的能力. 铁电隧道结构成的非易失性存储器被认为是最有竞争力的下一代存储器之一. 铁电隧道结的柔性化也一直受到研究人员的关注, 然而铁电势垒层的合成往往需要数百摄氏度的高温, 在这个温度下常见的柔性衬底不能保持稳定. 近年来, 随着自支撑剥离技术的发展, 为铁电隧道结的柔性化铺平了道路. 2019 年 Luo 等^[61] 利用水溶性 SAO 牺牲层将 BTO/LSMO 双层薄膜

转移到 Si 片与预制了金属电极的柔性 PET 薄膜上, 实现了高质量的柔性铁电隧道结, 器件示意图见图 5(a), 该器件实现了超过 5 的开关比, 并且该 BTO/LSMO 柔性铁电隧道结器件形状变化稳定, 在经历了曲率为 1.5 mm 的 100 次弯曲测试后性能并未下降, 这项工作为柔性和便携式高密度存储器提供了一个可行方案. 使用类似方案 Li 等^[62] 在 2020 年将剥离的 BTO 膜转移到 PEDOT:PSS 聚合物电极上, 制备了以 BTO 为铁电势垒层的 FTJs 见图 5(c), Li 等^[62] 对柔性的 FTJs 进行弯曲测试, 在所有弯曲情况下均可观察到蝶形滞后现象, 并且与平面样品相比, BTO 的矫顽力场随着弯曲曲率的增大而减小, 也同时证明了 BTO 膜具有铁电鲁棒性, 此外还利用 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 表征证明了 BTO 极化方向的函数电势分布与 TER (隧穿电致电阻) 效应非常一致. 铁电隧道结除了有高低两个阻态外, 最近又发现了阻态随着不同电压能连续变化的性质. Zhao 等^[63] 在 2021 年实现了以 BFO 为势垒层的 FTJs 见图 5(b), 该器件在 +0.5 V 偏置电压下, 实现了超过 1000 的高开关比, 并保持在 1×10^4 s 以上, 没有明显衰减, 在 $I-V$ 曲线研究中

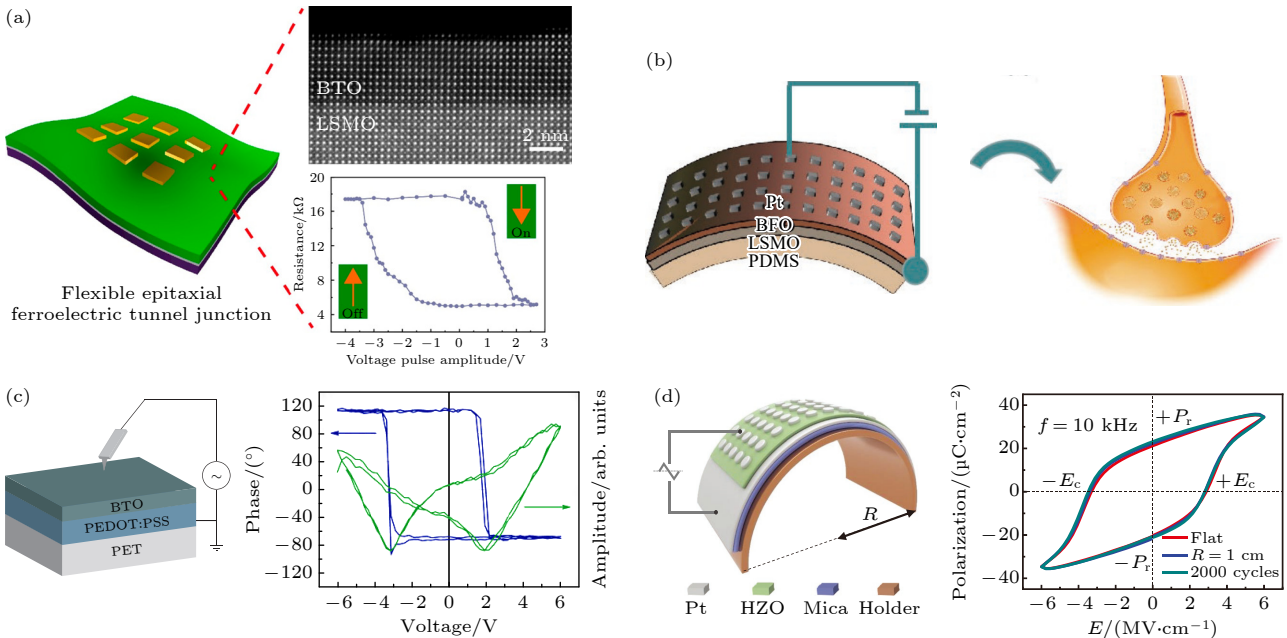


图 5 自支撑单晶氧化薄膜在铁电隧道结和晶体管中的应用 (a) BTO/LSMO 柔性双层薄膜为基础的高质量柔性铁电隧道结^[61]; (b) 柔性 BFO 铁电隧道结与神经突触示意图^[63]; (c) 薄 BTO 层为铁电介质的单层 MoS₂ 场效应晶体管^[62]; (d) 柔性铁电 HZO 电容器^[26]

Fig. 5. Applications of freestanding single crystal oxide films in ferroelectric tunnel junctions and field-effect transistors: (a) BTO/LSMO based flexible ferroelectric tunnel junction^[61]; (b) schematic diagram of BFO ferroelectric tunnel junction based artificial synapse^[63]; (c) monolayer MoS₂ FET with ferroelectric thin BTO layer^[62]; (d) flexible ferroelectric HZO capacitor^[26].

对 FTJs 施加从 0 到 +10 V 的正 DC 电压的连续 5 次扫描时, 每次扫描后电流增大, 其响应类似于生物突触的突触增强, 之后通过模拟 Zhao 等^[63]证明了通过缩短时间间隔可以增强后脉冲对前脉冲的记忆效果, 因此柔性铁电忆阻器可以显著模拟生物突触功能, 并表现出优异的神经能力. Zhao 等^[63]的工作证明了柔性人工突触可以完全模拟生物突触的激发, 是未来电子器件发展的重要参考. 近几年对柔性铁电隧道结的研究很多, 然而柔性铁电隧道结作为柔性电子器件不仅需要高的开关比和稳定的电阻保持能力, 在实际使用时还需要考虑在反复的机械应变条件下, 器件性能是否能够保持稳定性及非易失性等.

比起传统的存储器, 以铁电薄膜为基础的铁电存储器有着读写速度快、非挥发性、集成度高功耗低、抗辐射能力强等优点. 随着剥离技术的发展, 铁电单晶薄膜在铁电单晶薄膜上的集成更加便利, 同时推动了对柔性铁电存储器的研究^[64]. 铁电场效应晶体管 (ferroelectric field-effect transistors, Fe FET), 作为铁电存储器的典型具有结构简单、非易失性、与集成工艺兼容性好等优点. 2022 年 Puebla 等^[65]将外延生长的衬底上剥离的薄 BTO 层集成为单层 MoS₂ 场效应器件中的铁电介质, 器件显示出的迁移率比标准 SiO₂ 电介质大得多, 并且还观察到电流对栅极电压的鲁棒滞后, 这是由 BTO 的极化特征决定的.

近十年, 铁电性的 HfO₂ 成为了 Fe FET 研究的热点材料. 与钙钛矿型氧化物材料相比, HfO₂ 具有相对较宽的带隙, 显著减小了通过栅极堆叠的寄生漏电流. 大矫顽场与相对较低的介电常数使得即使在几纳米的膜厚下, 也能稳定实现数据存储^[66]; 2022 年 Zhong 等^[26]利用 LSMO 牺牲层, 成功制备了自支撑的 Hf 基氧化物薄膜 Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂(HZO),

并将其转移至柔性衬底上见图 5(d), 对 HZO 薄膜作平面方向的透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM) 测试, 表征了 HZO 多晶畴结构的同时反映了薄膜有良好的均匀性. 在柔性衬底上的 HZO 薄膜进行了曲率为 1 cm 的一系列弯曲实验, 证明了柔性自支撑 HZO 薄膜的稳定性和铁电鲁棒性. Hf 基氧化物薄膜虽然有显著的优点, 但是也存在着唤醒效应、易疲劳等问题. 铁电晶体管存储器作为电子系统和核心部件之一, 近年来得到了广泛的研究, 柔性铁电晶体管存储器的研究更是需要人们深入探索. 表 1 总结了基于铁电隧道结及铁电场效应晶体管的存储器材料及性能参数.

3.2 压电能量收集与传感

随着工业科技的不断进步, 能源问题日益严重, 已经成为了全球性问题. 可再生能源, 例如太阳能、风能、水能已经在新能源领域得到广泛应用. 而在微机电领域, 例如可穿戴器件及植入式医疗设备, 对于具有可持续、自发电、低成本特性的能量来源有着极大的需求. 2006 年, Wang 等^[71,72]提出了压电纳米发电机 (piezoelectric nanogenerator, PENG), 基于 ZnO 材料的压电效应来收集环境机械能, 实现了压电输出和机械信号传感, 开辟了能量转换和应用的新领域.

随着氧化物薄膜工艺的发展, 尤其是对压电复合材料的研 究, 柔性压电纳米发电机的各项指标, 如开路电压、短路电流、负载功率/密度, 以及弯曲耐久性等, 均得到了显著的提升^[73]. 自支撑单晶铁电氧化物薄膜具有的超柔、超弹特性及优异的铁电、压电性能^[34], 对于柔性能量收集器件具有重大的意义, 可将人类活动产生的拉伸、按压、摩擦等机械能转化为电能, 从而实现柔性发电与机械传

表 1 铁电存储器材料及性能参数比较

Table 1. Comparison of ferroelectric films in information storage devices.

存储器件	材料体系	开关电压/V	开关比	保持特性/min	铁电功能层厚度/nm	柔性 文献
FTJs	PVDF	+2/-2	3-10	—	2.2-4.4	是 [67]
	Pt/BTO/LSMO	+2/-3	3	120	3.6	是 [61]
	Pt/PZT/PEDOT:PSS	+3.5/-3	10	—	4.8	是 [62]
	Pt/PZT/SRO/mica	+6/-6	2.4-108	35	—	是 [68]
	Au/Cu/BTO/LSMO/BTO/Si	+3/-2	100	30	2.8	否 [69]
Fe FET	MoS ₂ /BTO/Au/Ti/SiO ₂ /Si	+50/-50	10	—	48	否 [65]
	Pt/ZnO/PZT/SRO/CFO/mica	+6/-6	1.4×10 ⁴	—	180	是 [70]

感. 以典型的钙钛矿型材料 BTO 为例, Park 等^[19] 通过磁控溅射工艺在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上制备了 BTO 薄膜, 并连同插指电极转移至柔性塑料基底上, 制得了高输出性能的纳米发电器件见图 6(a). 当器件被手指按压弯曲变形时, 柔性纳米发电机的输出电压可达 1.0 V, 电流信号可达 26 nA 见图 6(b). 由于 BTO 具有生物相容性, 该成果为植入式医疗设备及可穿戴设备的能源供给提供了可行性依据.

相较于 BTO, PZT 是具有更大压电系数的钙钛矿结构金属氧化物材料. 近年来, PZT 薄膜的制备和改性方面已有大量的研究工作. Park 等^[24] 通

过激光剥离工艺制得了 PZT 薄膜, 并转移至柔性 PET 基底上. 制得的高效率、轻量化的柔性纳米发电机 (图 6(c)), 可以输出达 200 V 的开路电压以及 150 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度 (图 6(d)). 当器件被手指按压弯曲时, 可以点亮 100 个 LED 灯 (图 6(e)), 充分说明了其具有高能量输出的特性. 此外, 在 3000 次重复弯曲测试中仍具有良好的能量收集效果, 验证了自支撑单晶氧化物薄膜在柔性能量收集方面的应用前景. Won 等^[74] 则将 PZT 生长在具有 LaNiO₃(LNO) 缓冲层的柔性金属箔基底上 (图 6(f)), 获得了更低的漏电流 (图 6(g)), 实现了在小尺寸柔性器件上对机械振动能量的收集.

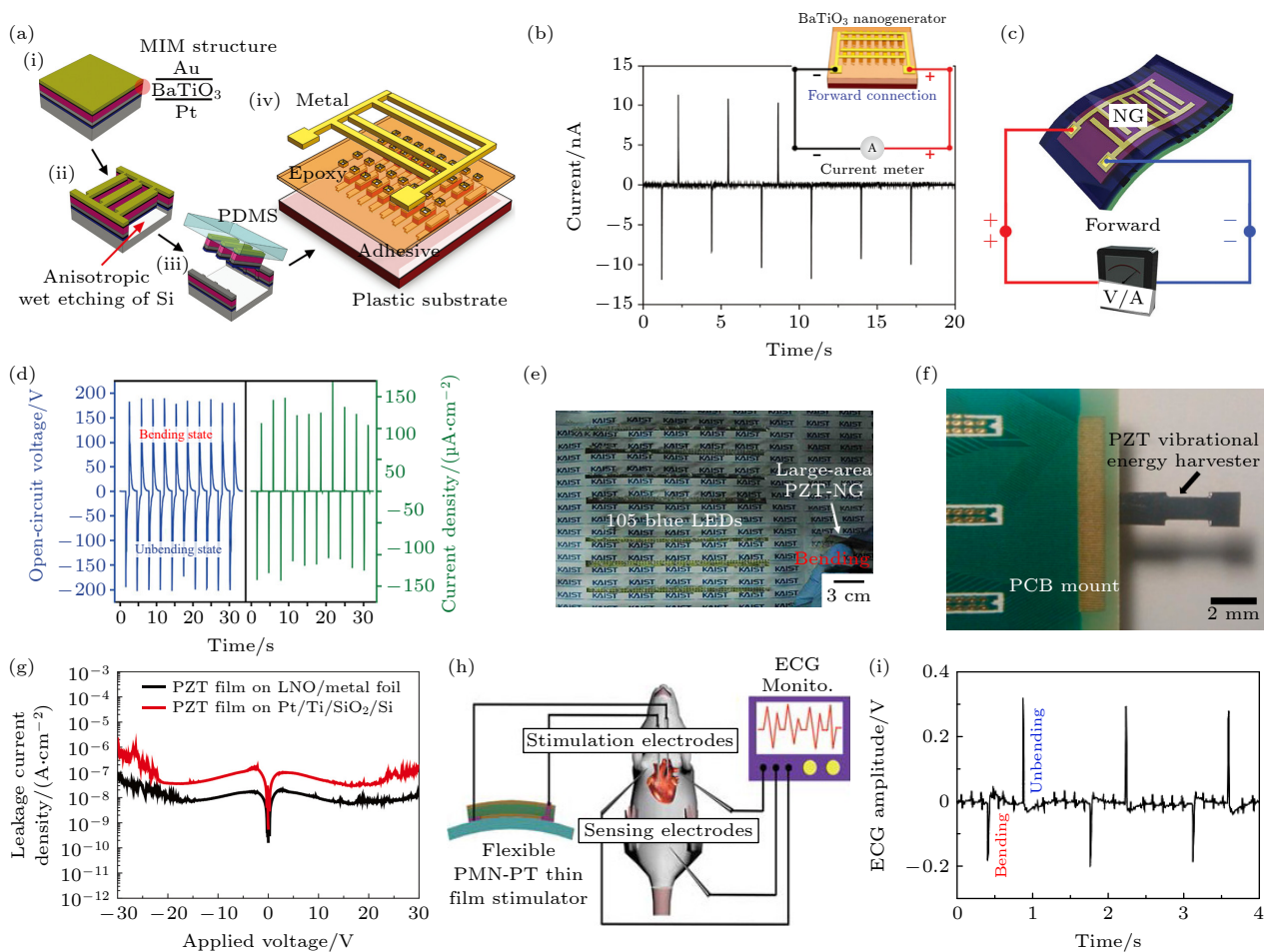


图 6 自支撑单晶氧化物薄膜在能量收集中的应用 (a) BTO 柔性纳米发电机示意图^[19]; (b) BTO 柔性纳米发电机测试结果图^[19]; (c) PZT 柔性纳米发电机结构与测试示意图^[24]; (d) PZT 柔性纳米发电机正向连接电输出结果图^[24]; (e) PZT 柔性纳米发电机点亮 100 个 LED 灯实物图^[24]; (f) PZT 振动能量收集器实物图^[74]; (g) PZT 振动能量收集器漏电流测试结果图^[74]; (h) PMN-PT 柔性能量收集器置于小鼠体内示意图^[75]; (i) PMN-PT 柔性能量收集器刺激小鼠心电图^[75]

Fig. 6. Applications of freestanding single crystal oxide films in energy harvesting: (a) Schematic diagram of BTO flexible nanogenerator^[19]; (b) output current of BTO flexible nanogenerator^[19]; (c) structure and test diagram of PZT flexible nanogenerator^[24]; (d) output voltage and current of PZT flexible nanogenerator with forward connection^[24]; (e) photograph of 100 LEDs turned on by PZT flexible nanogenerator^[24]; (f) photograph of PZT vibration sensor^[74]; (g) leak current test of PZT vibration sensor^[74]; (h) schematic diagram of PMN-PT flexible energy harvester^[75]; (i) ECG of PMN-PT flexible energy harvester used as pacemaker^[75].

收集生物体活动产生的机械能, 实现植入式医疗设备的自供电一直是很有吸引力的应用方向. Hwang 等^[75]将单晶 PMN-PT 从刚性基底上剥离转移至柔性 PET 基底, 制成了柔性能量收集器件, 可以将微小的生物运动和机械形变转化为电能, 输出电压和电流分别可达到 8.2 V 和 145 μ A. 该柔性单晶 PMN-PT 能量收集器在机械弯曲情况下可以点亮 50 个 LED 灯, 且实现对纽扣电池的充电. 研究人员将该器件植入小鼠体内 (图 6(h)), 通过将生物机械能转化为电信号输出, 实现了对心脏肌肉的刺激, 产生的心电图信号见图 6(i), 验证了其实现人工心脏起搏器应用的可行性.

此外, 自支撑单晶氧化物薄膜因其优异的铁电压电特性和环境相容性也被用于传感器领域, 满足

了传感器小型化、可穿戴化及绿色环保的趋势. Li 等^[76]报道了通过 ZnO 湿法牺牲层剥离工艺制备的柔性 VO₂ 薄膜见图 7(a). 通过该工艺制成的柔性应力传感器对外部应变有着显著的电输出响应, 量规系数可高达 1100, 实现了高灵敏度的触觉传感应用. 将该柔性传感器贴于皮肤可以感知脉搏跳动, 从而实现可穿戴的实时健康监测需求 (图 7(b)). Noh 等^[77]使用激光剥离法将生长在蓝宝石刚性基底上的 PZT 薄膜转移至柔性 PI 基底上, 形成了电极/PZT/电极三明治结构的柔性触觉传感器 (图 7(c)). 该传感器可以定位触摸的位置, 以及单次触摸的持续时间见图 7(d) 和图 7(e), 满足了柔性电子器件对高精度、高灵敏度触觉检测的需求.

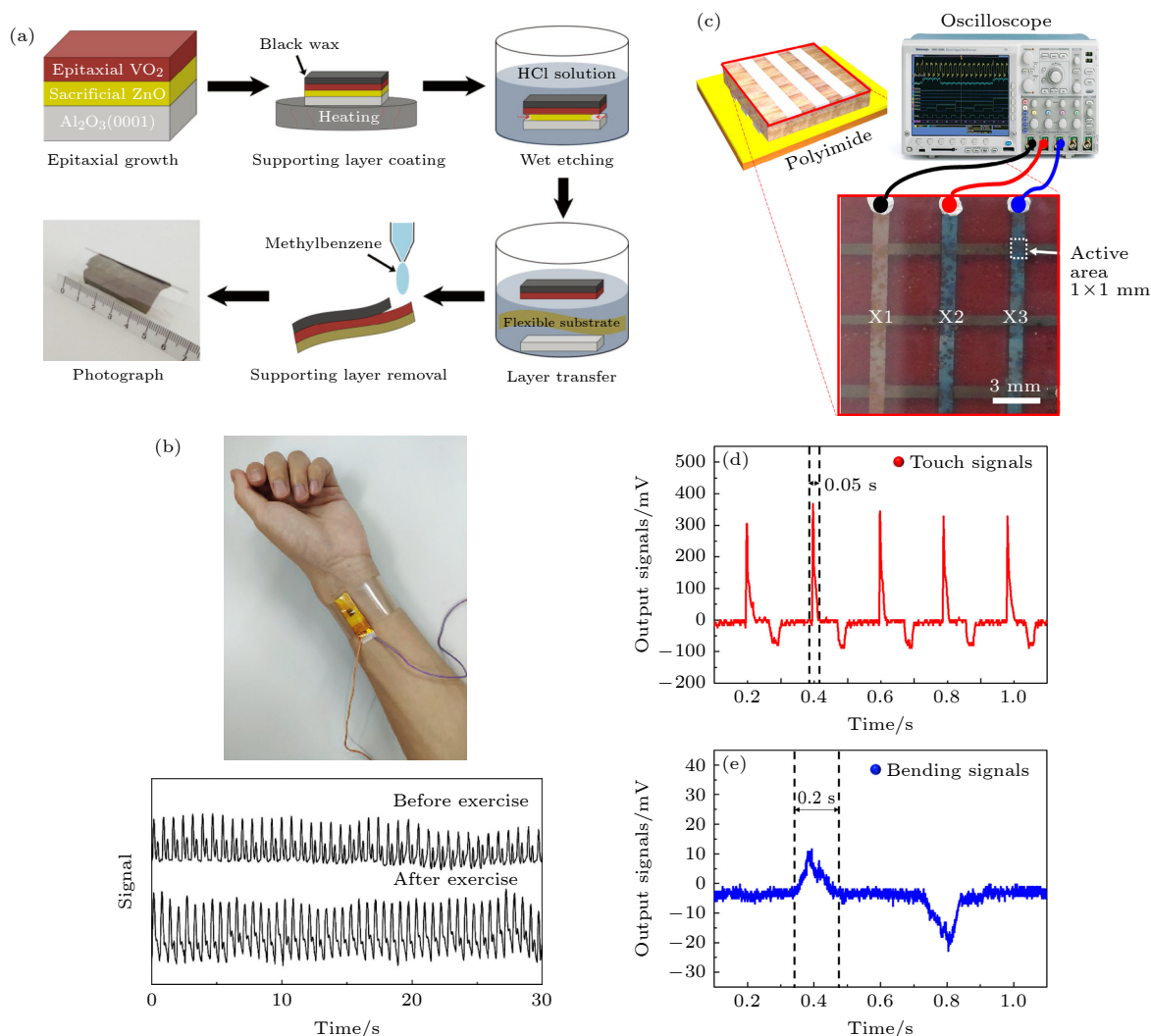


图 7 自支撑单晶氧化物薄膜在传感方面的应用 (a) 以 ZnO 为牺牲层的 VO₂ 的制备工艺^[76]; (b) 身体锻炼前后脉搏传感记录^[76]; (c) PZT 触觉传感器结构示意图^[77]; PZT 触觉传感器在 (d) 触摸和 (e) 弯曲下信号输出^[77]

Fig. 7. Applications of freestanding single crystal oxide films in tactile sensing: (a) Fabrication process of VO₂ using ZnO as the sacrificial layer^[76]; (b) recorded pulses before and after physical exercise^[76]; (c) structure diagram of PZT tactile sensor^[77]; (d) and (e) show output signals of touching and bending from PZT tactile sensor^[77].

表 2 压电能量收集器件的性能比较
Table 2. Comparison of piezoelectric energy harvesting devices.

压电材料	开路电压/V	短路电流/ μA	电流密度/ $(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	功率密度/ $(\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-3})$	文献
PZT film/PET	200	1.5	150	17500	[24]
PMN-PT film/PET	8.2	145	—	—	[75]
BTO film/PU/Plastic	1	0.026	0.19	7000	[19]
TOS-BTO Nanoparticles(Nps) /PVDF	20	—	—	15.6	[78]
PMMA@BTO Nanowires(Nws)/PVDF-TrFE	12.6	1.3	—	0.68	[79]
BTO@HBP@PMMA Nws/PVDF	3.4	0.32	—	—	[80]

得益于先进的氧化物薄膜制备工艺以及压电复合材料的探索, 近年来越来越多的学者致力于实现输出性能更高、应用效果更好的压电能量收集器件. 表 2 总结了部分自支撑单晶压电材料及其他压电复合材料制成的能量收集器件的各项输出性能.

基于柔性薄膜材料的声波谐振器 (flexible film bulk acoustic resonator, FFBAR), 实现了高频电路的柔性化, 且具有体积小、灵敏度高、功耗低等优点, 在传感与通信领域广泛应用. Lee 等^[81] 展示了自支撑 BTO 薄膜与超薄石墨烯结合生成的悬浮压电谐振器 (图 8(a)). BTO/石墨烯谐振器的相位根据 BTO 的极化产生不同偏移 (图 8(b)), 从而将膜片驱动到 $f_0 = \omega_0/(2\pi)$ 以达到基本的机械谐振. 通过不对称的石墨烯电极达到优异的弯曲力矩, 从而在压电层膨胀时驱动异质结构. 该 BTO/石墨烯谐振器在体声波滤波器 (BAW) 模式下的谐振频率可以达到 233 GHz, 满足 6G 通信的要求.

Davidovikj 等^[82] 将外延生长技术合成的 STO 和 SRO 薄膜转移到 Si/SiO₂ 衬底, 制成超薄的纳米机械谐振器, 展示了创建悬浮复合氧化物膜谐振器的可行性. 通过 STO 和 SRO 薄膜纳米鼓谐振器的频率谱 (图 8(c) 和图 8(d)), 发现在较宽频率范围内可以检测到鼓的更高阶共振. 这种纳米鼓谐振器可用于自透射机械器件、悬浮布拉格反射器、双态致动器以及新型热机械和压电传感器等. Lee 等^[83] 报道了自密封 SRO 和 STO 复合氧化物薄膜谐振器, 并且提出了一种基于退火的自密封方法. 通过这种退火方法 (图 8(e)—(h)), STO 薄膜和 Si/SiO₂ 衬底之间的界面刚度 KL 增大了 73.68%, 黏附性改善了 70%. 其中, 界面黏附性的增大是因为在自密封退火期间, SiO₂ 与复合氧化物界面上有氧键的形成. 同时, 该研究工作演示了转移后界面的自密封性, 提供了石墨烯和微机电系统传感器技术的

替代方案.

此外, 在光电传感领域, 氧化镓 (Ga₂O₃) 作为一种新型超宽禁带氧化物半导体材料, 禁带宽度为 4.2—5.1 eV, 处于日盲区 (200—280 nm), 同时具有极高的化学稳定性和热稳定性, 是一种天然的日盲探测材料. Wang 等^[84] 通过图 9(a) 中的合成方法得到了尺寸、厚度可控的自支撑 Ga₂O₃ 薄膜并用于太阳能 UV 光电探测器. 图 9(b) 是 Ga₂O₃ UV 光电探测器的 $I-V$ 曲线图, 表明该光电探测器在 254 nm 紫外光下, 光响应强烈且达到 5×10^{-4} A/W, 光电探测器的光/暗电流比约为 100, 254 nm 光强为 1 mW/cm². 同时, Ga₂O₃ UV 光电探测器具有良好的重复性 (图 9(c))、较低的暗电流和较高的光电导率.

许多研究集中于电催化活性、铁磁性能以及在锂离子电池负极中的应用. 其中 NiCo₂O₄ 因为带隙在 2.1 eV, 使其成为光电探测器中具有应用前景的材料之一. Hu 等^[85] 通过在己烷/水界面上自组装具有六边形形状的 NiCo₂O₄ 制造了光电探测器 (图 9(d)). 当使用能量高于阈值激发能量 ($E_g \approx 2.10$ eV, 589 nm) 的光时 (图 9(e)), 观察到电流增强. 电流的增强归因于入射光激发的电子-空穴对的能量大于带隙, 并且 NiCo₂O₄ 薄膜表面存在氧解吸反应. NiCo₂O₄ 薄膜光电探测器具有高灵敏度、优异的稳定性和快速的响应速度, 该研究验证了氧化物薄膜可以在高频光电检测、光电开关、太阳能电池和场效应晶体管等领域中具有优异的应用前景.

层状三元辉铜矿是最近发现的一类具有引人注目的电学和光电子性质的材料. 三元系统通过不同设计组合的化学计量变化提供了多重自由度, 显示出了更好的带隙可调性, 有利于层状三元材料的光电应用. 其中, 硫化锌镉 (ZnIn₂S₄) 在可见光谱中

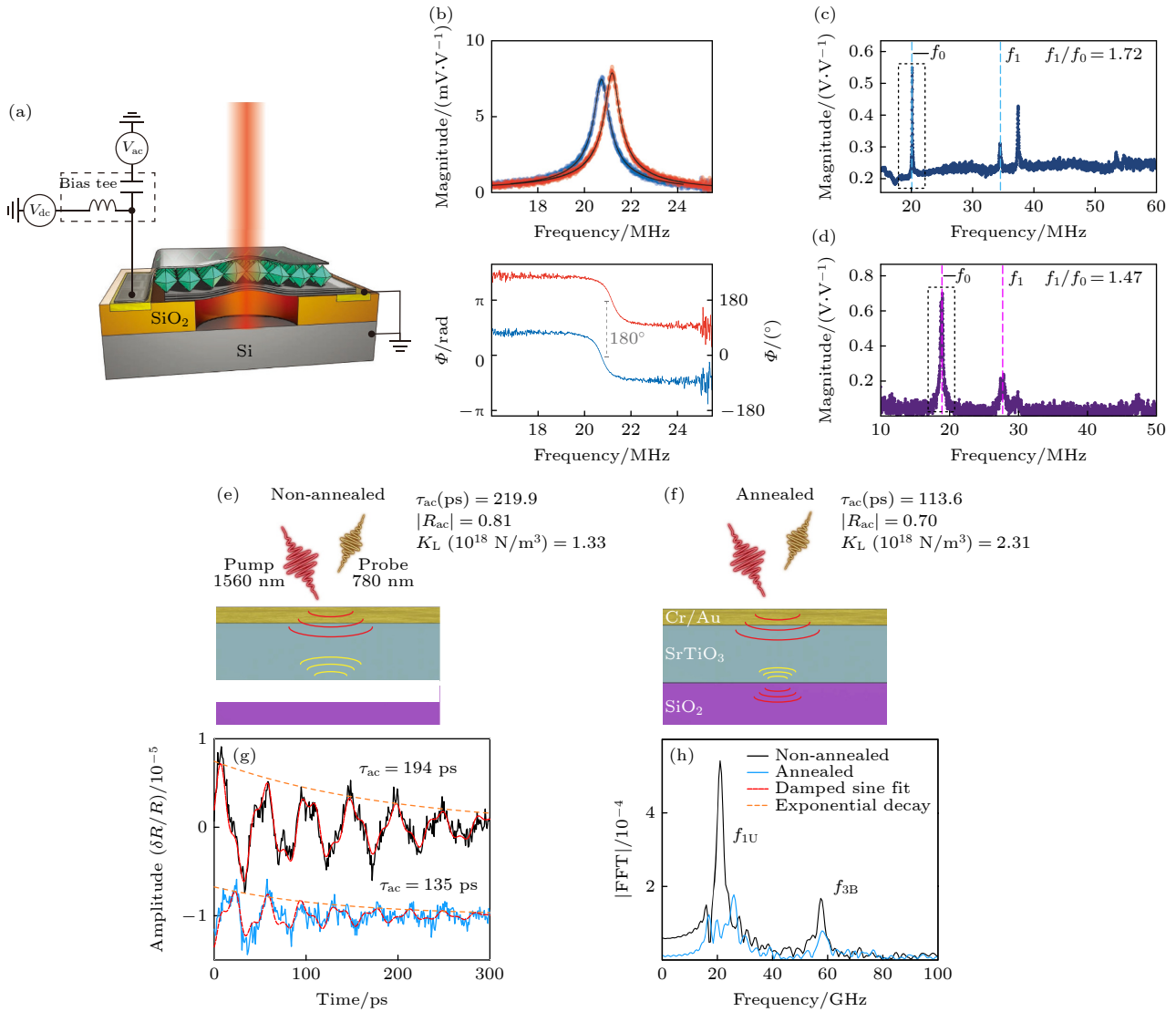


图 8 自支撑单晶氧化薄膜在谐振器中的应用 (a) BTO 薄膜与石墨烯组成的以压电驱动制动的谐振器实验测试示意图^[81]; (b) BTO 薄膜与石墨烯谐振器幅值与相位偏移图^[81]; (c), (d) STO 纳米鼓谐振器谐振模式结果图^[82]; STO 退火前 (e) 和后 (f) 中泵探头测量的截面图^[83]; (g) STO 非退火 (黑色) 和退火 (浅蓝色) 的皮秒超声测量示例^[83]; (h) 对 (g) 中的波进行傅里叶变换^[83]

Fig. 8. Applications of freestanding single crystal oxide films in resonators: (a) Schematic and testing diagram of BTO film and graphene based piezoelectric resonator^[81]; (b) membrane magnitude and phase while sweeping the AC driving frequency^[81]; (c), (d) test result of STO nano-drum resonator^[82]; cross sectional illustration of the pump-probe measurement in (e) nonannealed STO and (f) annealed STO^[83]; (g) examples of picosecond ultrasonic measurements on nonannealed (black) and annealed (light blue) of STO^[83]; (h) Fourier transform of the waves in (g)^[83].

由于具有合适且可调的直接带隙 (1.72—2.48 eV)、良好的光收集能力、优异的化学和机械稳定性等原因被广泛应用. Valdman 等^[86] 制造了高质量的 ZnIn_2S_4 单晶的光电探测器 (图 9(f)). 图 9(g) 是 ZnIn_2S_4 光电探测器在黑暗和照明下测量的 I - V 曲线图, 在 1 V 偏压下电流迅速增至 0.2 mA, 其开/关 (光/暗) 开关比达到 10^6 , 这是分层半导体中报告的最高值. 此外, 光电探测器显示了 173 A/W 的显著响应性和 1.7×10^{12} 琼斯的出色检测率.

ZnIn_2S_4 晶体的高灵敏度和灵活性用于制造了可穿戴设备 (图 9(h)).

自支撑单晶氧化物薄膜, 因其具有优异的电、磁、机械性能以及它们的磁-电-机械相耦合展现出的特性, 以 BTO, VO_2 , PZT, ZnO, Cu_2O , TiO_2 为代表的薄膜材料在能量收集、应力传感、压电谐振等应用方面得到了广泛研究. 自支撑材料提供的超柔超弹、易转移等特点, 使其可以广泛应用于日益发展的柔性电子器件产业中.

3.3 介电储能

与锂离子电池或燃料电池相比,介电储能电容器具有优异的充放电速度(微秒级),使得其功率密度可达 $10^4\text{--}10^5\text{ W/kg}$,目前已广泛应用于电动汽车和脉冲电源等高功率设备^[87,88].目前,商用的介电储能电容器以有机薄膜为主,例如:双轴拉伸聚丙烯,具有高击穿场强和低介电损耗(0.018)的优势,然而低的介电常数限制了其储能性能^[89].因此,研究者们开发出了铁电氧化物/聚合物基复合材料,其不仅保留了聚合物材料的高击穿性能,同时材料的介电常数也得到了大幅提高,这为介电电容

器储能性能的进一步提升提供了有效途径.

由于氧化物和有机物之间的界面对复合材料储能性能的提升起着至关重要的作用,所以研究者们选取了不同维度的氧化物填充到聚合物中,它们分别是零维填料(纳米颗粒)、一维填料(纳米纤维)和二维填料(纳米片)^[90–92].在这些氧化物填料中,二维填料大的横向尺寸和纵横比使其在减少氧化物团聚和抑制导电通路形成方面展现出明显效果^[93].在近期的研究中,Pan等^[27]将铁电单晶纳米片 NaNbO_3 填充到聚偏氟乙烯(PVDF)中,复合材料在 400 MV/m 的电场下储能密度达到

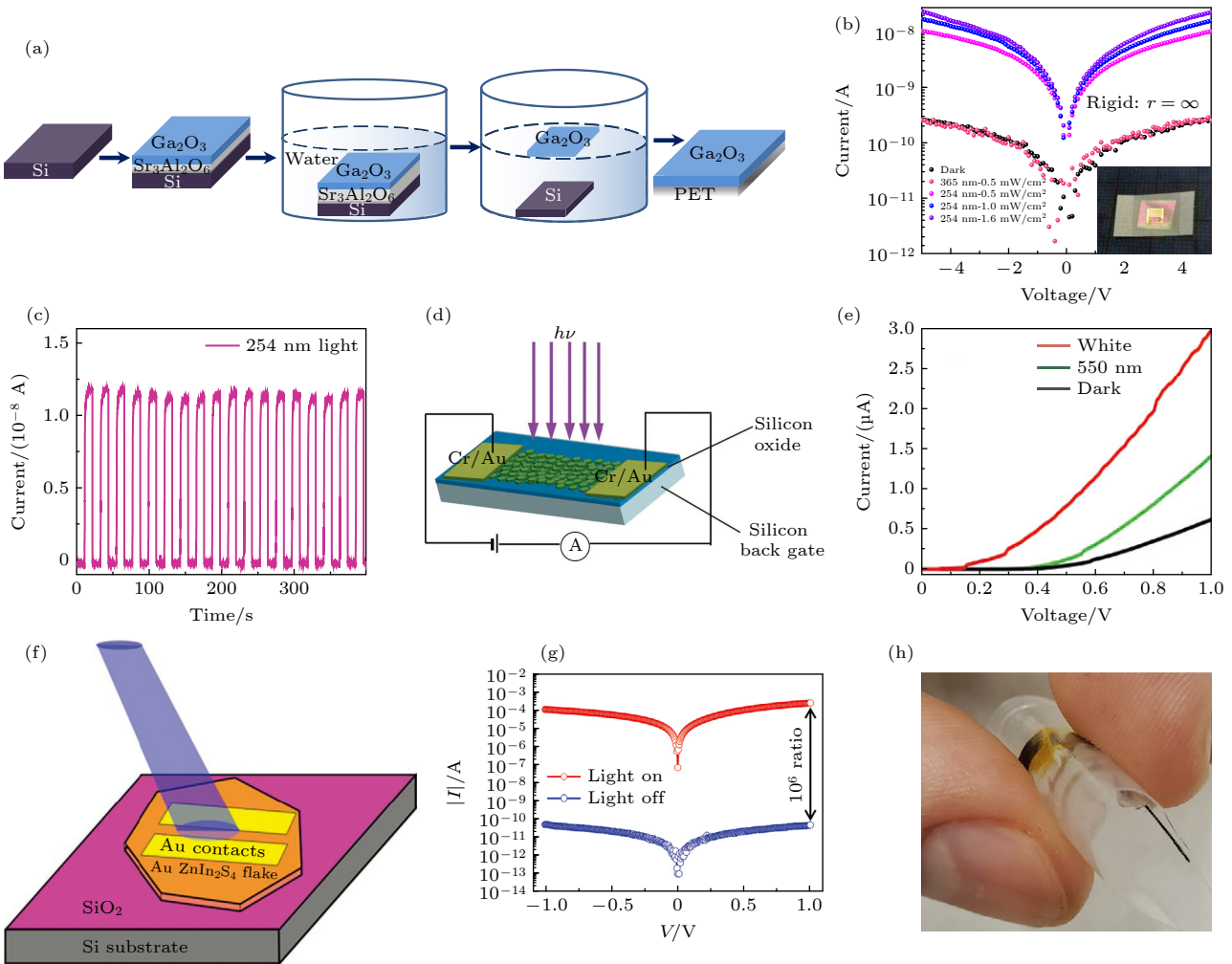


图9 自支撑单晶氧化物薄膜在光电传感中的应用 (a) 自支撑 Ga_2O_3 薄膜的制备工艺图^[84]; (b) 不同光照强度下 Ga_2O_3 光电探测器的 I - V 结果图^[84]; (c) Ga_2O_3 光电探测器 254 nm 光照下的 I - T 曲线^[84]; (d) NiCo_2O_4 光电探测器结构图^[85]; (e) NiCo_2O_4 光电探测器的 I - V 结果图^[85]; (f) ZnIn_2S_4 光电探测器示意图^[86]; (g) ZnIn_2S_4 光电探测器在黑暗和照明下测量的 I - V 曲线^[86]; (h) ZnIn_2S_4 薄膜制成的可穿戴设备^[86]

Fig. 9. Applications of freestanding single crystal oxide films in photoelectric sensing: (a) Schematics of the freestanding Ga_2O_3 films fabrication process^[84]; (b) I - V curve of Ga_2O_3 photodetectors at different light intensity^[84]; (c) I - T curve of Ga_2O_3 photoelectric under 254 nm illumination^[84]; (d) structure diagram of NiCo_2O_4 photodetector^[85]; (e) I - V curve of NiCo_2O_4 photodetector^[85]; (f) schematic diagram of ZnIn_2S_4 photodetector^[86]; (g) I - V curve of ZnIn_2S_4 photodetector under dark and illumination^[86]; (h) photograph of wearable device made of ZnIn_2S_4 films^[86].

13.5 J/cm³ 见图 10(a)—(c). Bao 等^[92] 将带负电单晶纳米片 Ca₂Nb₃O₁₀ 填充到 PVDF 中, 复合材料在 792 MV/m 的电场下储能密度达到 36.2 J/cm³.

然而, 微米级的氧化物纳米片是在有机物中无序排列的, 很难垂直于电场方向排列, 这导致高电场下导电通路绕过纳米片, 进而贯穿整个复合材料. 针对该问题, Wang 等^[94] 利用水溶 SAO 剥离技术, 成功剥离了毫米级 (100) 取向的 BTO 薄膜, 该薄膜具有优异的外延性 (图 10(d)). 通过热压法将该薄膜填充在 PVDF 中 (图 10(e)), 2-2 型复合材料在 120 MV/m 的低电场下储能密度和储能效率分别达到了 1.56 J/cm³ 和 71.2% (图 10(f)), 储能性能明显优于 0-3 型 BTO/PVDF 复合材料. 随后, Wang 等^[95] 使用类似工艺, 成功剥离得到了 (111) 取向的 BTO 薄膜 (图 10(g)), 其最大电位移可达 27.8 μC/cm². 通过将其填充到 PVDF, 成功制备了三明治结构复合材料 (图 10(h)), 该材料的储能性能在 600 MV/m 的电场下分别达到 15.9 J/cm³ 和 65.7% (图 10(i)). 此外, 他们还研究了氧化物薄膜填充层数对储能性能的影响, 发现填充两层 BTO 时复合材料的储能性能最佳, 在 690 MV/m 的电场下储能密度和储能效率分别达到了 20.7 J/cm³ 和 67.3%, 相比于其他 BTO/PVDF 体系的复合材料, 储能性能得到大幅提高. 相场模拟表明 (图 10(j) 和图 10(k)), 填充大尺寸连续的氧化物到有机物中, 可在氧化物层和有机物层之间界面处形成去极化电场, 该电场的方向与外加电场方向相反, 可抑制复合材料内部导电通路的形成, 进而达到提高击穿场强的目的.

填充大尺寸单晶氧化物薄膜到有机物中得到的复合材料是一种全新的结构. 该结构的存在一方面利用单晶氧化物的优异铁电性可以提高复合材料的最大电位移, 同时去极化电场的形成可以提高击穿场强, 两者的协同作用对储能性能的提升十分关键. 如果填充的氧化物单晶具有弛豫特性, 则会进一步降低复合材料的剩余电位移, 可实现储能性能的巨大提高.

3.4 强关联材料应用

强关联氧化物薄膜异质结是近年来固体物理和材料科学的研究热点. 以 LaAlO₃(LAO)/STO 异质结为代表的钙钛矿氧化物异质结展示出新颖的特性. LAO 与 STO 均为钙钛矿结构的宽禁带绝

缘体, 但二者在极性方面差异明显, STO 为电中性, 而 LAO 为极性材料. LAO 与 STO 的异同类类似于传统半导体 GaAs 与 Ge, 它们同样具有相同结构与近似的晶格参数, 但界面处却因极化不连续而存在悬空键. 受此启发, 2004 年, Ohtomo 和 Hwang^[96] 在极化不连续的 LAO/STO 界面发现二维电子气 (two dimensional electron gas, 2DEG), 这是第一次在钙钛矿薄膜界面发现类似现象. 在此之后, 研究者们对强关联氧化物薄膜界面有了新的探索.

基于此, Han 等^[97] 通过在 STO 层上沉积水溶性 SAO 薄膜, 成功获得了界面二维电子气. 与传统的 LAO/STO 异质结界面相比, SAO/STO 界面产生的 2DEG 在潮湿室温环境下会逐渐消失, 这是由于 SAO 具有水溶性, Al 引起的氧空位消失, 会被水分子里的氧原子所填满. 应用这种异质结构成的可擦除器件, 可以在去离子水的作用下实现结构的可调控, 前后状态如图 11(a) 和图 11(b) 所示. 图 11(c) 中最右边表明了 3 种状态: 1) 最初 SAO 生长在基底表面; 2) 当滴加一滴去离子水时表面逐渐发生变化; 3) 经过 60 min 后, SAO 完全溶解, 基底变得绝缘. 功能性 SAO 层通过接触水分子实现结构的可擦除, 然后通过重新生长功能层实现重建, 这就实现了电子器件的高利用效率. 除此之外, 基于 STO 的薄膜异质结结构还具有超导特性. Erlandsen 等^[98] 使用 Si/SiO₂ 作为衬底, 构建了自支撑 LAO/STO 薄膜, 在低于约 0.2 K 条件下, 发现了其具有超导特性. 如图 11(d) 所示, 自支撑薄膜器件展现出金属导电特性, 温度降低后电阻降低, 而当温度降至亚开尔文区域时见图 11(e), 电阻降低至接近于 0, 展现出了超导状态.

强关联氧化物薄膜的另一种典型材料是二氧化钒 (VO₂). Morin^[99] 于 1959 年首次发现该材料在室温附近下具有金属-绝缘体 (M-I) 转变特性. M-I 转变是指伴随材料能带结构或费米能级改变而发生的金属相到绝缘相的一种转变. 在转变温度附近, 材料的电阻率会发生突变, 其电学、光学和磁学性能也伴随着发生突变. 由于 VO₂ 转变温度 (约 68°C) 接近室温, 其金属-绝缘体转变特性的应用, 如电开关、温控传感、光学器件等, 在近些年得到了广泛的研究. 晶圆级尺寸的自支撑 VO₂ 薄膜对异质材料器件的集成具有重大意义, 然而刻蚀晶圆级尺寸的 VO₂ 薄膜需要很长的时间, 且薄膜在酸性或碱性刻蚀液中会遭到破坏. Ma 等^[28] 采用纳

米微孔渗透-刻蚀 (NPE) 技术, 缓冲氧化物刻蚀溶液通过 VO_2 薄膜表面的纳米微孔快速渗透, 去除了 VO_2/SiO_2 界面, 实现了 6 min 内完成晶圆级自支撑 VO_2 薄膜的制备 (图 11(f)), 这远短于传统刻

蚀所消耗的时间. 这种方法所制得的自支撑薄膜保持了其原始的金属-绝缘体转变特性, 并且可转移到其他衬底上 (图 11(g)), 在太赫兹调制器 (图 11(h)) 等应用场景下展现出优异性能.

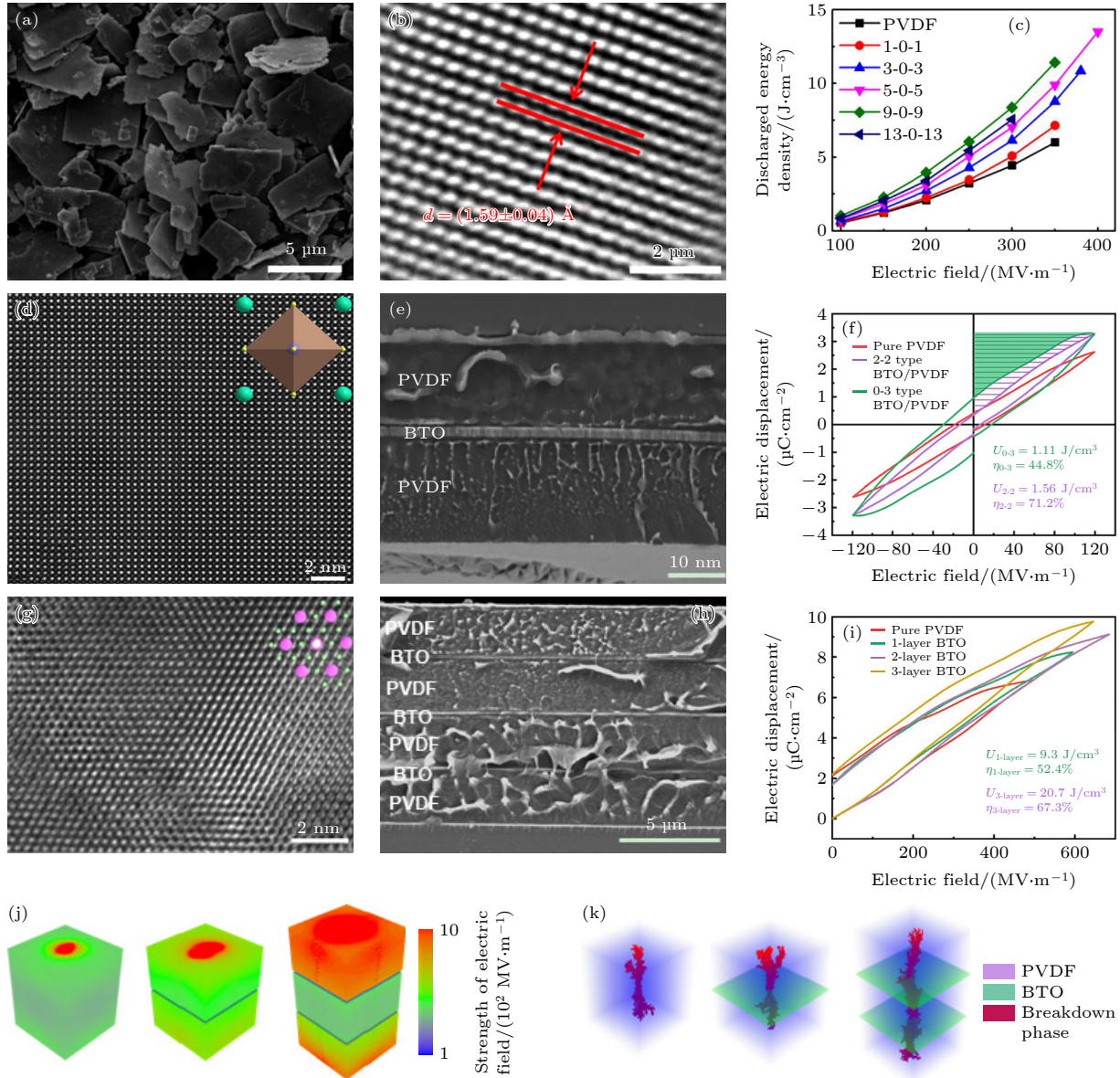


图 10 自支撑单晶氧化物薄膜在介电储能中的应用 (a) NaNbO_3 纳米片 SEM 图^[27]; (b) NaNbO_3 纳米片高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 图^[27]; (c) NaNbO_3 纳米片/PVDF 储能性能^[27]; (d) 自支撑 (100) 取向 BTO 薄膜扫描透射电子显微镜 (STEM) 图^[94]; (e) (100) 取向 BTO/PVDF 复合材料 SEM 图^[94]; (f) (100) 取向 BTO/PVDF 复合材料电滞回线^[94]; (g) 自支撑 (111) 取向 BTO 薄膜 HRTEM 图^[95]; (h) (111) 取向 BTO/PVDF 复合材料 SEM 图^[95]; (i) (111) 取向 BTO/PVDF 复合材料电滞回线^[95]; (j) (111) 取向 BTO/PVDF 复合材料电场分布图^[95]; (k) (111) 取向 BTO/PVDF 复合材料击穿路径图^[95]

Fig. 10. Applications of freestanding single crystal oxide films in dielectric energy storage: (a) SEM diagram of NaNbO_3 nano sheet^[27]; (b) high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) diagram of NaNbO_3 nano sheet^[27]; (c) energy storage performance of NaNbO_3 nano chips/PVDF^[27]; (d) scanning transmission electron microscopy (STEM) diagram of freestanding (100) oriented BTO films^[94]; (e) (100) SEM diagram of orientated BTO/PVDF composite^[94]; (f) (100) hysteresis loop of orientated BTO/PVDF composites^[94]; (g) HRTEM of freestanding (111) orientated BTO films^[95]; (h) (111) SEM diagram of orientated BTO/PVDF composites^[95]; (i) (111) orientated BTO/PVDF composite hysteresis loop^[95]; (j) (111) electric field distribution diagram of orientated BTO/PVDF composites^[95]; (k) (111) breakdown path diagram of orientated BTO/PVDF composites^[95].

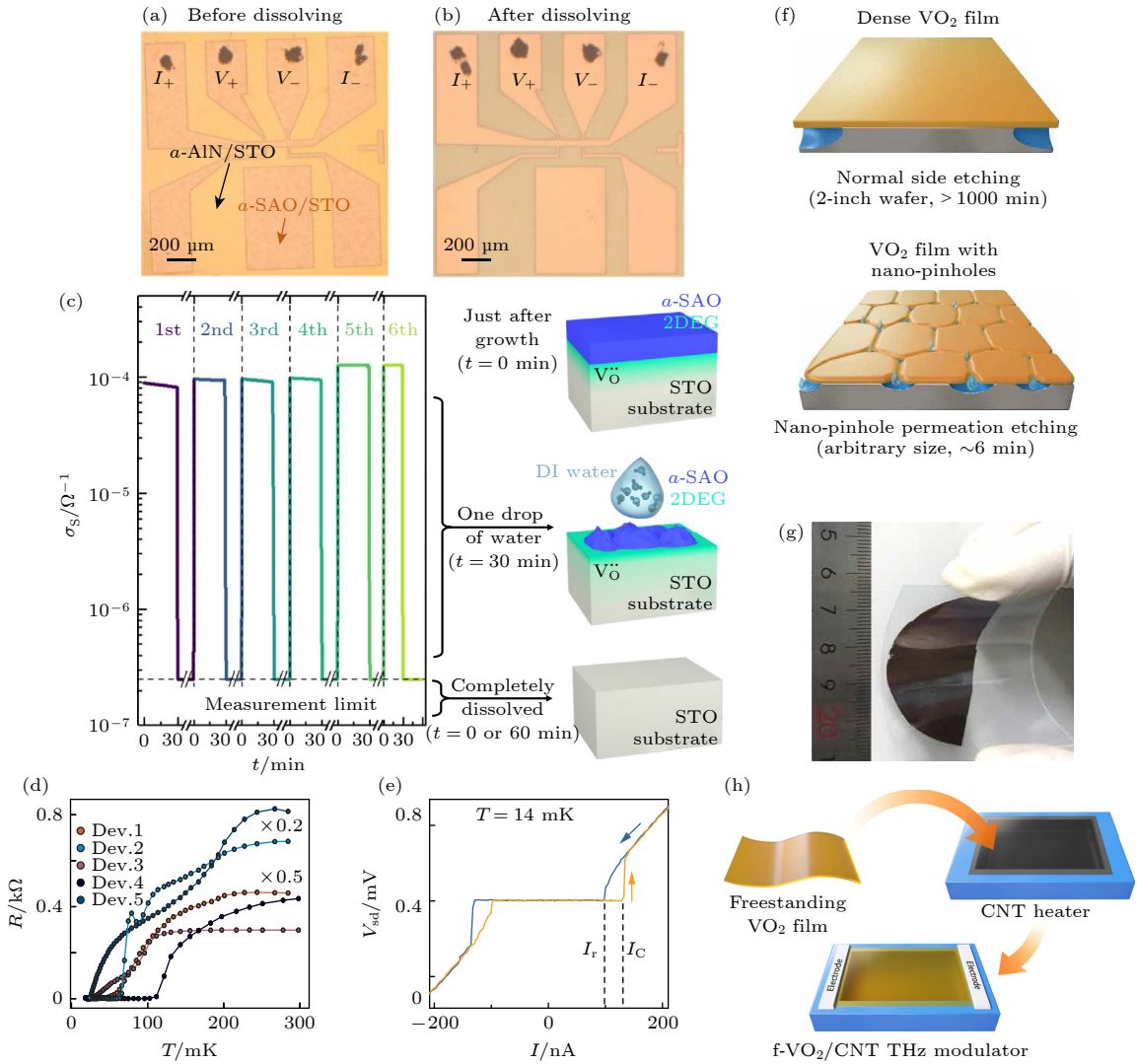


图 11 自支撑单晶氧化薄膜在强关联体系中的应用 (a), (b) 去离子水擦除功能性 SAO 层前后的 SAO/STO 异质层^[97]; (c) 滴加去离子水后 SAO 表面变化示意图及对应导电测试图^[97]; (d) LAO/STO 薄膜低温状态的超导跃迁^[98]; (e) LAO/STO 薄膜 Dev.4 的 V - I 曲线^[98]; (f) VO_2 薄膜工艺的示意图^[28]; (g) 自支撑态下柔性 VO_2 薄膜实物图^[28]; (h) VO_2 薄膜制备 THz 调制器^[28]

Fig. 11. Applications of freestanding single crystal oxide films in strong correlation system: (a), (b) SAO/STO heterogeneous layer before and after DI water resolving functional structure^[97]; (c) DI water drop affecting SAO layer and its conductivity change^[97]; (d) superconducting transitions of VO_2 film at low-temperature regime^[98]; (e) V - I curve of LAO/STO film Dev.4^[98]; (f) schematic diagram of fabrication of VO_2 film^[28]; (g) photograph of flexible freestanding VO_2 film^[28]; (h) preparation of THz modulator by VO_2 thin films^[28].

3.5 自支撑磁性氧化物

铁磁氧化物具有丰富的物理特性, 在自旋电子器件、微波器件、传感器件等领域都有广泛的应用. 自支撑薄膜制备技术的发展使得铁磁薄膜不再依赖衬底上的外延, 并且自支撑状态使得对薄膜通过弯曲、面内拉伸等方式施加应力成为可能, 这些都推进了铁磁氧化物薄膜新功能特性的研究.

LSMO 因其优异的磁性和电子特性成为磁阻器件的理想材料. 然而外延生长阻碍了 LSMO 在柔性磁阻器件中的应用. Zhang 等^[100] 利用无序相关的

自旋极化隧道效应在 LSMO/云母异质结结构中诱导了大的低场磁电阻 (low-field magnetoresistance, LFMR) 效应, 并利用物理黏贴的方法将 LSMO 转移至 3M 胶带上. 该柔性 LSMO 薄膜在超小磁场 (0.1 T) 下的磁阻高达 16%, 是传统 LSMO 薄膜的 80 倍见图 12(a). 此外, 研究人员还演示了柔性 LSMO 薄膜中稳定的非易失性及多值存储功能 (图 12(b)), 为未来的可穿戴电阻式存储设备应用提供了思路. 交换偏置是高密度数据存储、自旋阀和高频磁器件开发的核心. 由于柔性电子的兴起, 如何在高屈曲条件下保持交换偏置成为了一个重

要问题. Jin 等^[101]实现了具有良好机械耐久性的柔性自支撑 LSMO/BFO 薄膜的强交换偏置. 研究表明, 应变会一定程度影响交换偏置的强度, 但饱和磁化强度和交换偏置场在 1000 次弯曲循环后得到了很好的保留 (图 12(c)). Huang 等^[102]制备了 LSMO:NiO 自支撑纳米复合薄膜, 其表现出的交换偏置效应, 在经过多次弯曲过程后没有出现下降的现象. 上述稳定存在的自支撑结构的交换偏置为

制造先进的柔性自旋电子设备打下基础.

诸多铁磁氧化物已被证实在剥离后具有一定的柔性特征, 例如 BFO^[35], BiMnO₃^[103], Fe₃O₄^[36], LaMnO₃(LMO)^[104] 等. 研究人员不但表征了转移前后的磁性能, 还进一步面向柔性电子学的应用, 将磁性氧化物薄膜转移至柔性材料上进行弯曲状态下的性能测试. An 等^[36]制备了强磁性的高质量自支撑单晶 Fe₃O₄ 薄膜, 其具有的高度柔韧性可使

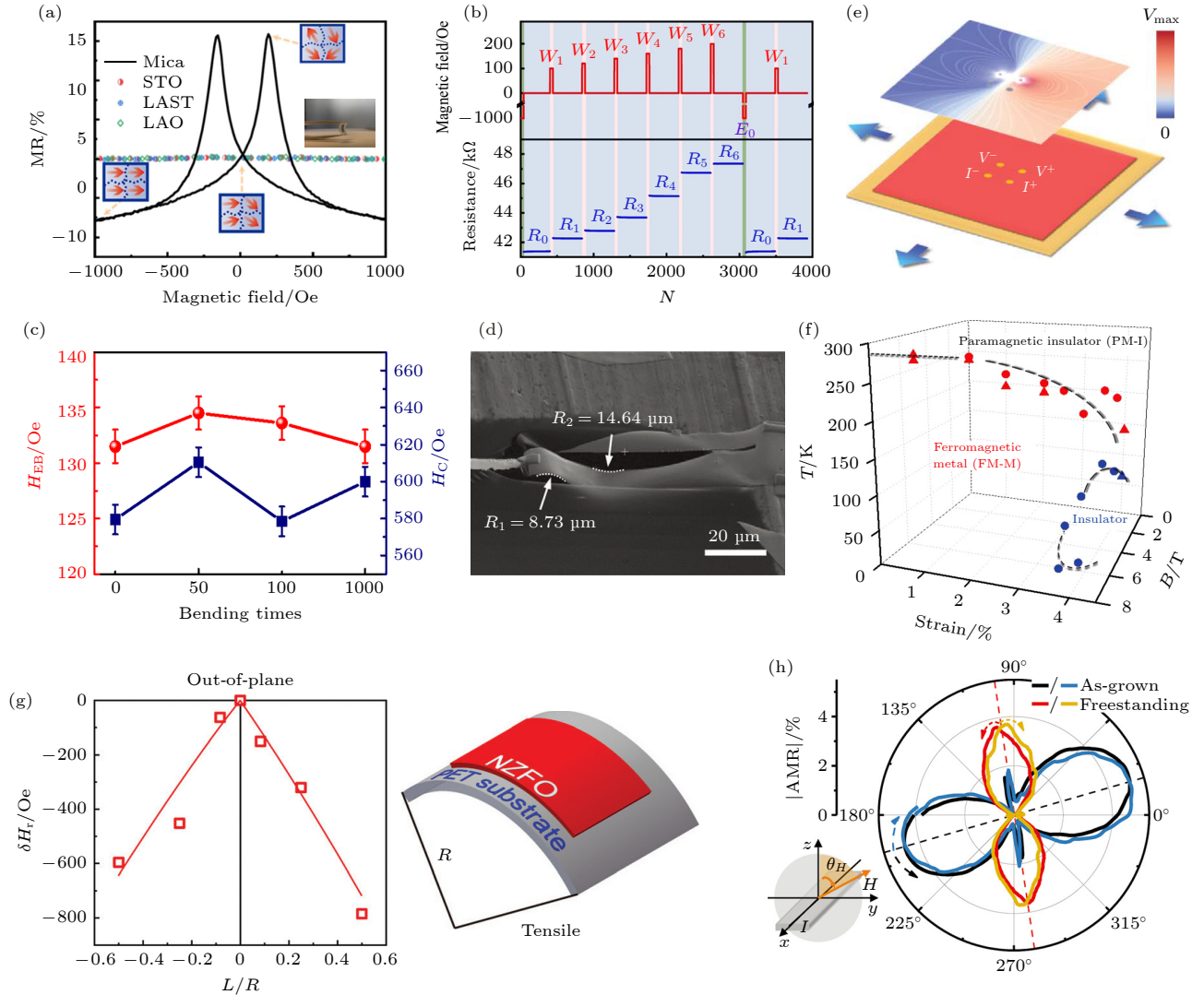


图 12 自支撑单晶磁性氧化物的器件应用与功能性研究 (a) 云母及其他衬底上生长 LSMO 薄膜的磁阻曲线 (15 K 下)^[100]; (b) 10 K 下自支撑 LSMO 薄膜的写入 (W)、读取 (R) 与擦除 (E) 过程^[100]; (c) 自支撑 LSMO/BFO 薄膜交换偏置场 (HEB) 与矫顽场 (HC) 随弯曲次数变化曲线^[101]; (d) Fe_3O_4 薄膜原位弯曲的 SEM 照片^[36]; (e), (f) LCMO 薄膜的双轴拉伸 (8% 应变) 示意图以及双向应变 LCMO 膜的相图^[29]; (g) 自支撑 NZFO 薄膜的弯曲示意图以及不同曲率下 NZFO 薄膜的铁磁共振场变化量^[106]; (h) 转移前后 SRO 薄膜面内磁阻各向异性的对比图^[44]

Fig. 12. Applications and functional research of freestanding single crystal magnetic oxide devices: (a) Magnetoresistance curves of LSMO films grown on mica and other substrates (at 15 K)^[100]; (b) write (W), read (R) and erase (E) processes of freestanding LSMO films at 10 K^[100]; (c) curves of exchange bias field (HEB) and coercive field (HC) of freestanding LSMO/BFO film with bending times^[101]; (d) SEM photographs of *in situ* bending of Fe_3O_4 films^[36]; (e), (f) schematic diagram of biaxial stretching (8% strain) of LCMO film and phase diagram^[29]; (g) schematic diagram of the bending NZFO film and the change in the ferromagnetic resonance field at different curvatures^[106]; (h) in-plane magnetic resistance anisotropy of SRO film before and after transfer^[44].

弯曲半径小至 $7.18 \mu\text{m}$, 扭转角大至 122° (图 12(d)). 当转移到 PDMS 支撑层时, Fe_3O_4 薄膜可以在不影响其磁化强度的情况下发生大角度弯曲, 显示出其强大的柔性. 此外, 柔性自支撑的 BTO-CFO 1-2 型异质外延纳米复合结构也被成功制备 [105]. 其不仅能够实现小至 $4.23 \mu\text{m}$ 的弯曲半径, 还可以自发弯曲成卷状. 综上所述, 对各类性能稳定的柔性铁磁氧化物薄膜的大规模、高质量的制备, 使得自支撑铁磁氧化物在多铁器件以及柔性电子领域中具有较大的应用前景.

由于磁性氧化物晶格结构与性能的高度耦合, 应力调控一直是器件开发的研究热点. 不同于传统的依赖柔性衬底或压电材料的应力加载方式, 自支撑状态允许通过弯曲、面内拉伸的方式对磁性氧化物薄膜加载应变, 进而催生了许多对其性能的调控. 对薄膜直接施加应变始终是一个实验难题, Hong 等 [29] 首次实现了纳米级 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 膜中的均匀极端拉伸应变, 其单轴应变超过 8%, 双轴应变超过 5%. 单轴和双轴应变以明显不同的应变值抑制铁磁金属, 从而产生可以被磁场熄灭的绝缘体 (图 12(e) 和图 12(f)). 这种高度可调的应变膜方法为设计和操纵相关电子态提供了广泛的机会. 相较于直接施加应变, 弯曲是更为简单的应力施加方式. Yao 等 [106] 利用自支撑单晶 NiZn -尖晶石铁氧体的高柔韧性, 实现了对柔性 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NZFO) 外延薄膜磁性的显著机械调控 (图 12(g)). 在双磁子散射效应的贡献下, 实现了 2027 Oe ($1 \text{ Oe} = 10^3/(4\pi) \text{ A/m}$) 的巨大铁磁共振场 FMR 场位移, 这些研究结果表明自支撑外延铁氧体薄膜在柔性射频/微波等领域存在较大的应用前景.

外延剥离往往伴随着晶体生长中外延应变的释放, 进而可造成剥离后材料的晶格结构发生略微变化. 此外, 当自支撑磁性氧化物薄膜厚度减小至几纳米时, 表面能以及原子扩散等作用的影响开始出现, 进一步影响了原子排布. 这些效应造成的材料结构的变化使得自支撑磁性氧化物薄膜磁各向异性出现显著变化. 且这类变化来源于剥离技术及自支撑状态本身, 这为器件开发提供了可能.

Peng 等 [44] 以 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 作为牺牲层, 通过大范围的外延应变和不同的晶体取向实现了高质量的自支撑铁磁 SrRuO_3 薄膜. 他们发现外延应变导致 (001)pc 取向的 SrRuO_3 样品的磁各向异性发生明显变化, 易磁轴发生了 66° 的偏转由接近面外方

向转换为接近面内方向 (图 12(h)), 这为柔性自旋电子器件的开发提供了新的选择. Lu 等 [107] 的研究发现, 当自支撑 LMO 薄膜厚度减小到 4 nm 时, Mn 的化合价从薄膜内部的 +3 价变化到由于水溶解过程而发生大量氢渗透的表面处的大约 +2 价. 因此, 磁易轴从平面内切换到平面外, 进而在面内及面外方向都表现出了软铁磁性. 这种小矫顽力场和弱磁各向异性的结合使得软铁磁薄膜对于需要轻松切换自旋方向的纳米级器件十分有用.

3.6 自支撑氧化物的新应用方向

3.6.1 自支撑单晶氧化物新颖结构的应用

平面刻蚀、自组装以及纳米卷曲技术是制备多种新颖纳米结构的有利方法. 这些新奇的纳米、微米甚至毫米尺度的结构, 例如纳米线、纳米条带、管状结构、弹簧结构、褶皱等, 结合了特殊的结构特性与薄膜材料本身的优异性能, 这使得其相关研究对现代材料科学、微电子学、光学以及生物科学领域都有重大影响.

基于氧化锌 [108]、氧化钒的多种结构已被成功应用于微执行器、温度传感器、气体传感器以及光学共振等领域. 目前已有纳米束、纳米带、管状结构、弹簧等多种 VO_2 结构被成功应用于执行器的设计, 典型的是温度驱动 VO_2/Cr 的双层微悬臂梁的弯曲 [109,110]. 研究证实, 基于单晶 VO_2 纳米束的双层微悬臂梁执行器具有高振幅 (大于双晶长度) 和高速 (在空气中大于 4 kHz , 在水中大于 60 Hz) 的驱动特征, 并且可在集成结构中实现更为复杂的抓取功能 [111] 见图 13(a) 和图 13(b). 此外, 借助 Au 金属层的应力补偿, 研究人员还实现了 $\text{VO}_2/\text{Cr}/\text{Au}$ 微悬臂梁的正负曲率切换, 进一步完善了执行器功能 [112,113]. 然而依赖环境温度的驱动不能实现局部结构的精准控制, 为此研究人员将具备优异吸热性与导电性的碳纳米管 (CNT) 与 VO_2 悬臂梁结合, 实现了高速 (超过 100 H)、精准、稳定 (超过 10^6 次) 的光热驱动 [114]. 进一步与不同手性的单壁碳纳米管 (SWNT) 薄膜的波长选择性吸收特性相结合, 将 VO_2 执行器速度提高了 2 倍的同时功耗降低了约 50% [115]. 另一方面, 借助纳米卷曲技术, 更复杂的结构也被应用于执行器设计中. 研究人员制备了一系列可控直径的 VO_2 微管 [116], 微管结构的卷起过程是可逆的, 其可通过相变恢复, 且在此

过程中产生的压缩应变会降低 VO_2 材料的相变温度, 据此研究人员制备了具有低驱动能量和大位移的管状微致动器装置. 在相似的工艺下, 由 VO_2 中的金属绝缘体相变驱动的微型双晶片弹簧具有强大的扭转驱动功能^[117]. 研究证实, 其不但可承受超过一百万次循环的可逆扭转运动而不发生退化, 并

且转速可高达约 2×10^5 r/min, 振幅为每毫米长度 500° , 功率密度高达约 39 kW/kg, 见图 13(c). 近年来, 复杂的 VO_2/Cr 三维屈曲结构及温度诱导的形貌变化机制从弹性能量的角度被揭示出来, 由此产生了一系列具备两种稳态可切换的执行器、开关与天线器件^[118].

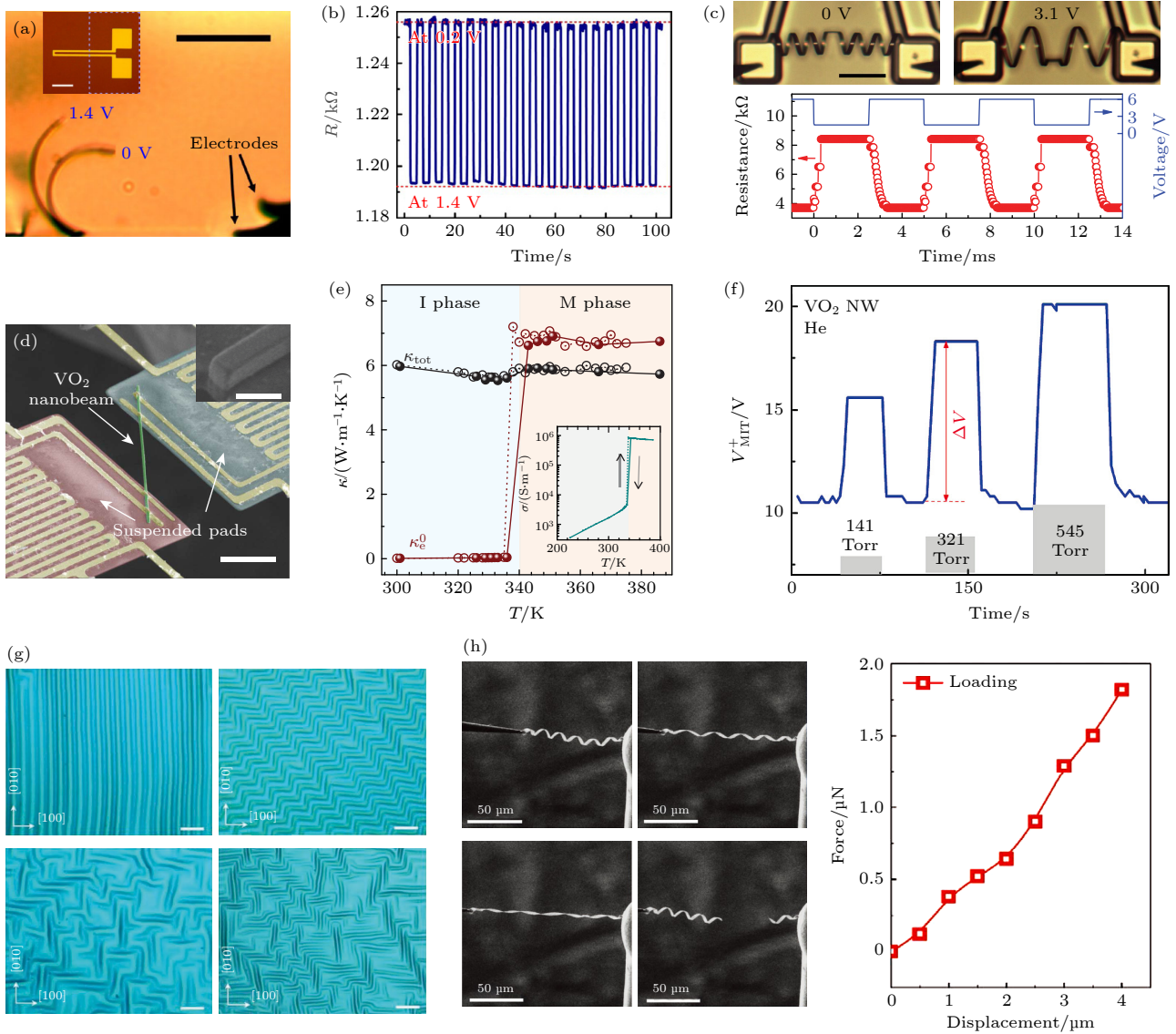


图 13 自支撑单晶氧化物新颖结构的应用 (a) 通过焦耳热激活的微加热器执行器的侧视图^[111]; (b) 施加方波电压时执行器的电阻^[111]; (c) 电压驱动 VO_2 弹簧伸缩以及电阻变化^[117]; (d) 温度门控热整流装置的扫描电子显微镜 (SEM) 图像^[31]; (e) VO_2 纳米束的测量总热导率 (k_{tot}) 和预期电子热导率的依赖性^[31]; (f) 自加热 VO_2 微带状传感器对三种不同压力氦气脉冲的响应^[121]; (g) 各种 BTO 褶皱 (平行、锯齿形和马赛克) 的光学显微镜图像^[123]; (h) LSMO/BTO 纳米弹簧在拉伸过程中的原位 SEM 照片以及机械力与位移的关系^[124]

Fig. 13. Applications of novel freestanding single crystal oxides structures: (a) Side view of a microheater actuator activated by Joule heat^[111]; (b) the resistance of the actuator when a square wave voltage is applied^[111]; (c) the voltage-driven deformation of the VO_2 spring, accompanied by a change in resistance^[117]; (d) SEM of a temperature-gated thermal rectifier device consisting of two floating pads bridged by a VO_2 nanobeam^[31]; (e) dependence of measured total thermal conductivity (k_{tot}) and expected electron thermal conductivity nanobeams^[31]; (f) response of self-heating VO_2 microstrip sensors to helium pulses at three different pressures^[121]; (g) light microscopic images of various BTO wrinkles (parallel, zigzag, and mosaic) at a scale of $20 \mu\text{m}$ ^[123]; (h) *in situ* SEM of LSMO/BTO nanospring during stretching and mechanical force function determined by displacement^[124].

VO₂ 金属-绝缘体相变导致的电学/光学特性的奇异变化为制备温度或气体传感器提供了可能^[31,118–121]. 其中, 基于纳米线、纳米条的横梁结构是最为典型的器件结构. 例如, 使用光束的温度门控热整流装置^[31] (图 13(d)), 可通过检测环境温度主动调节不对称热流. 其具备两种可切换状态, 可以通过全局加热来调节. 在“整流器”状态下, 可实现高达 28% 的热整流; 在“电阻器”状态下, 热整流受到显著抑制 (<1%). 此外, 通过观察沿着 VO₂ 纳米束移动的金属绝缘体畴壁能够直接地、定量地确定单个纳米线的局部温度、吸收的光功率和热导率 (图 13(e))^[31]. 结合掺杂与电阻率温度变化系数的测量, 可以进一步拓宽温度传感器的工作范围^[120]. 另外, 对于气体传感器, 主要通过改变结构过渡区域纳米线的温度, 或者使用 Pd 纳米颗粒修饰, 使 VO₂ 与 Pd 上解离的原子氢作用, 来使其电导对气体环境的分子组成、压力和温度的微小变化十分敏感 (图 13(f)), 进而实现气体探测的功能^[121,122].

近年来, 随着 Dong 等^[34] 首次发现外延 BTO 薄膜具有超弹、超柔特性, 一系列具备柔性的复杂氧化物薄膜相继被研究人员制备出来. 这不仅打破了复杂氧化物本身脆性、易碎的限制, 也为基于自支撑薄膜的多种新奇结构的开发提供了可能. 通过预应力的 PDMS 转移方法制备的形貌可控的周期性褶皱结构由于其优异的延展性与特殊的表面结构 (图 13(g)) 在柔性电子领域具有重大应用前景^[123]. 此外, 在产生最大应变梯度的褶皱的峰和谷处观察到的增强的压电性和优异的弹性以及极化与应变/应变梯度之间的相关耦合, 为铁电材料的理论研究提供了优异的平台. 湿法刻蚀技术的应用同样也带来了纳米卷曲技术在复杂氧化物薄膜中的应用. Dong 等^[124] 开发了一种基于自支撑 LSMO/BTO 异质结构中的晶格失配来制备具有内置应变的自组装、外延、铁电纳米弹簧的方法. 研究发现, 这些 LSMO/BTO 纳米弹簧可以来回拉伸或压缩至其几何极限, 表现出具有完全恢复能力的超伸缩性 (图 13(h)), 这种微纳结构可用于纳米操纵器、纳米电机、纳米开关、传感器和能量收集器等领域.

3.6.2 自支撑单晶氧化物薄膜的堆叠整合

将具有不同材料和取向的自支撑氧化物薄膜组装成具有异质界面的人工堆叠技术, 长期以来一直是新物理效应研究以及新型电子器件开发的基

础, 例如二维材料的范德瓦耳斯异质结构^[125]. 作为薄膜材料的关键结构的自由度、堆叠以及扭转角, 长久以来一直受限于外延异质的整合. 然而外延剥离技术的成熟使得制造基于自支撑薄膜的人工单晶氧化物堆叠的异质结构成为可能. 该类结构可以跨越广泛的复杂氧化物晶体结构与取向, 具有传统 2D 材料不具备的功能. 同时, 由于摆脱了衬底的束缚, 人工整合制备的磁电异质结的驱动电压大大降低, 这为低功耗设备开发提供了可能.

借助牺牲层技术, 研究人员目前已经成功制备了包括薄膜/沉积复合、薄膜/衬底复合以及薄膜/薄膜复合等在内的多种复合多铁异质结. Lindemann 等^[126] 在剥离的 PMN-PT 薄膜上沉积 Ni 形成薄膜 PMN-PT/Ni 异质结构, 并在 3 V 偏压下实现了 90° Ni 磁化旋转, 这远小于块体 PMN-PT 约 100 V 的电压, 实现了全薄膜异质结构中的低压磁电 (magnetoelectric, ME) 耦合. Pesquera 等^[37] 将 (001) 取向的自支撑 LSMO 薄膜与 (011) 取向的 PMN-PT 压电衬底结合, 借助应变在非相干异质界面的良好传输, 实现了磁各向异性的可重复性的和非易失性的电转换. Kum 等^[17] 进一步发展出一种通用的将具备不同晶体取向的钙钛矿、尖晶石和石榴石晶体结构的自支撑薄膜复合的方法, 不但在人工 CFO/PMN-PT 异质结中实现了 5—10 V 低电压驱动的应变传输 (图 14(a) 和图 14(b)), 还进一步演示了通过 CFO/YIG 薄膜的整合实现两者磁化特征的复合 (图 14(c)). 然而由于牺牲层溶解过程存在溶剂的污染与残留, 以及转移过程中产生的机械损伤, 具备原子平整界面的异质整合成为研究热点. 魔角石墨烯等二维材料的相干整合预示着相干界面强烈的电子相互作用, 尤其是 3D 轨道电子, 能给氧化物提供新的自由度, 产生丰富的奇异相^[127]. 受此启发, Li 等^[127] 将自支撑 STO 与 CGO 以特定扭曲角交替堆叠, 证实了通过控制堆叠顺序以及具有原子尖锐界面的组成层之间的扭曲角来定制氧化物堆叠 (图 14(d) 和图 14(e)), 并且观察到扭转角相关的氧离子的示踪扩散系数 (图 14(f)). Shen 等^[128] 通过扭转两层 STO 外延薄膜观察到不同扭转角直接形成的原子级的不同莫尔图案 (图 14(g) 和图 14(h)). 上述方法开辟了用于制造人工 3D 氧化物堆叠异质结构的途径, 为开发具备复杂氧化物晶体结构与奇异功能的氧化物异质结提供了指导.

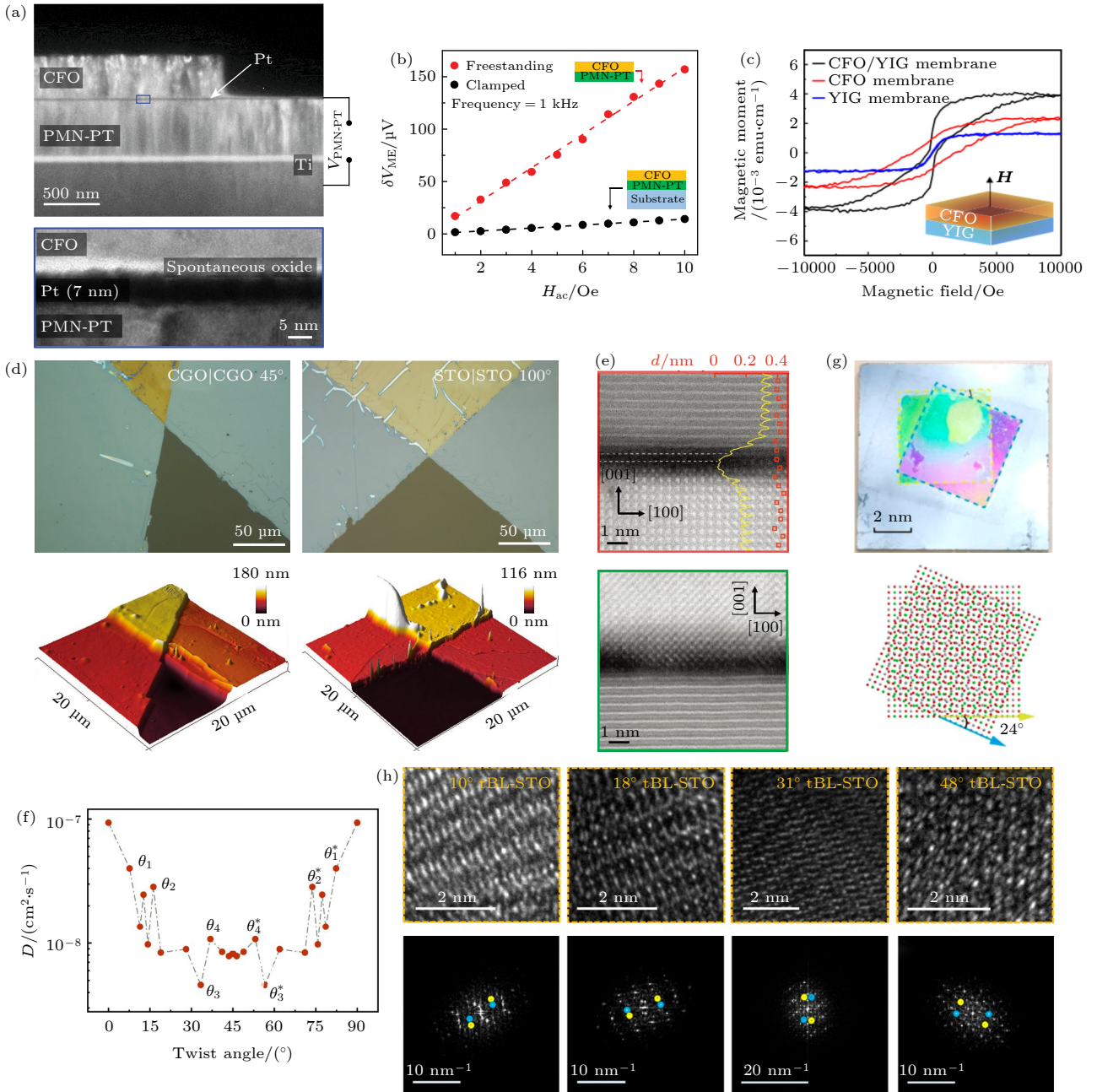


图 14 自支撑单晶氧化物薄膜的堆叠整合 (a) CFO/PMN-PT 膜异质结构的横截面 TEM 图像^[17]; (b) 由交流磁场强度诱导的 PMN-PT (δV_{ME}) 两端的感应电压^[17]; (c) 在室温下测量的 CFO 膜、YIG 膜和 CFO/YIG 异质结构的面外磁滞回曲线^[17]; (d) 扭曲角为 45° 和 100° 的 CGO/CGO 双层与 STO/STO 双层薄膜的光学显微镜图像^[127]; (e) 10° 扭转角堆叠的 STO/STO 界面的原子分辨率高角环形暗场扫描透射 (HAADF-STEM) 图像^[127]; (f) STO/STO 异质结构氧离子的示踪扩散系数 (D^*) 与扭转角的关系^[127]; (g) 硅片上以 24° 扭转角堆叠 STO 膜的光学图像与示意图^[128]; (h) tBL-STO 薄膜的莫尔条纹 HRTEM 图像和快速傅里叶变换晶格分析^[128]

Fig. 14. Stacking and twisting of freestanding single crystal oxide films: (a) Cross-sectional TEM image of the CFO/PMN-PT heterostructure^[17]; (b) the induced voltage across the PMN-PT (δV_{ME}) induced by the AC magnetic field^[17]; (c) out-of-plane magnetization curves of CFO, YIG, and CFO/YIG heterostructures at room temperature^[17]; (d) optical microscope images of CGO/CGO bilayer and STO/STO bilayer films with a twist angle of 45° and 100°^[127]; (e) atomic resolution High-Angle annular dark-field STEM image of STO/STO interface stacked at 10° twist angle^[127]; (f) the dependence of oxygen ions tracer diffusion coefficient (D^*) and twist angle of STO/STO heterostructure^[127]; (g) optical images and schematics of STO films stacked at a 24° twist angle on silicon wafers^[128]; (h) HRTEM images of moiré stripes of tBL-STO film analysis and the corresponding fast Fourier transformed results^[128].

4 总结与展望

柔性电子材料凭借其柔软、轻薄、便携等特点,在多功能与高集成度的柔性电子器件中处于核心材料的地位. 而自支撑柔性单晶功能氧化物作为柔性电子材料的一个关键分支,在未来柔性电子领域中将扮演重要角色. 目前人们已经能够利用物理剥离、湿法刻蚀等方法制备具有电、磁、光、声、热等丰富功能特性的高质量自支撑氧化物薄膜,这将为开发信息存储器、传感器、能量收集/存储器等柔性电子器件提供重要的材料支撑.

本文从铁电存储器、压电纳米发电机、压力传感器、介电储能器件、光电子器件及新型人工微结构等方面总结了近期的研究进展. 自支撑铁电单晶薄膜展现出的拓扑结构、自发极化及导电畴壁等特征,在以隧道结或晶体管为核心结构的非易失性存储器中起到了关键作用. 自支撑压电薄膜由于其不受衬底束缚,可以在压电效应和挠曲电效应的协同作用下表现出优异的能量收集能力和灵敏的压力传感. 自支撑介电氧化物薄膜优异的耐击穿性以及高的介电特性在柔性介电储能性能中发挥出明显优势,有效提升了器件的击穿场强以及器件储能密度. 随着氧化物薄膜从衬底上被剥离下来,自支撑状态的薄膜不仅能表现出自身优异的功能特性,还拥有良好的柔性/弹性特征,因此在设计新型人工异质结、三维弹性屈曲结构等方面具有得天独厚的优势.

尽管自支撑单晶氧化物薄膜的制备和应用都得到了大量学者的关注和研究,但目前仍然面临着一些问题: 1) 大面积、结构完整的自支撑单晶氧化物薄膜的剥离和转移技术仍有待改进,目前氧化物薄膜转移中易破碎、不平整等问题仍未彻底解决; 2) 具有优异柔性/弹性特征的氧化物薄膜体系较为稀缺,大多数功能氧化物在自支撑状态时仍然表现出一定的脆性、易碎的特征; 3) 在新型柔性电子器件中引入自支撑氧化物薄膜时,仍然受到材料体系的限制,因此在开发和研究具备各种功能特性的自支撑氧化物薄膜方面仍有巨大的发展空间.

参考文献

- [1] Yao G, Kang L, Li J, Long Y, Wei H, Ferreira C A, Jeffery J J, Liu Y, Cai W B, Wang X D 2018 *Nat. Commun.* **9** 5349
- [2] Kohlstedt H, Mustafa Y, Gerber A, Petraru A, Fitsilis M, Meyer R, Böttger U, Waser R 2005 *Microelectron. Eng.* **80** 296
- [3] Kim J, Son D, Lee M, Song C Y, Song J K, Koo J H, Lee D J, Shim H J, Kim J H, Lee M, Hyeon T, Kim D H 2016 *Sci. Adv.* **2** e1501101
- [4] Long Y, Wei H, Li J, Yao G, Yu B, Ni D L, Gibson A L, Lan X L, Jiang Y D, Cai W B, Wang X D 2018 *ACS Nano* **12** 12533
- [5] Baek S H, Park J, Kim D M, Aksyuk V A, Das R R, Bu S D, Felker D A, Lettieri J, Vaithyanathan V, Bharadwaja S S, Bassiri-Gharb N, Chen Y B, Sun H P, Folkman C M, Jang H W, Kreft D J, Streiffer S K, Ramesh R, Pan X Q, Trolhier-Mckinstry S, Schlom D G, Rzechowski M S, Blick R H, Eom C B 2011 *Science* **334** 958
- [6] Guo Q L, Zhang M, Di Z F, Huang G S, Mei Y F 2016 *Sci. China Phys. Mech.* **46** 97 (in Chinese) [郭庆磊, 张苗, 狄增峰, 黄高山, 梅永丰 2016 *中国科学: 物理学 力学 天文学* **46** 97]
- [7] Elangovan H, Barzilay M, Seremi S, Cohen N, Jiang Y Z, Martin L W, Ivry Y 2020 *ACS Nano* **14** 5053
- [8] Bakaul S R, Kim J, Hong S, Cherukara M J, Zhou T, Stan L, Serrao C R, Salahuddin S, Petford-Long A K, Fong D D, Holt M V 2020 *Adv. Mater.* **32** 1907036
- [9] Shi Q W, Parsonnet E, Cheng X X, Fedorova N, Peng R C, Fernandez A, Qualls A, Huang X X, Chang X, Zhang H R, Pesquera D, Das S, Nikonov D, Young I, Chen L Q, Martin L W, Huang Y L, Íñiguez J, Ramesh R 2022 *Nat. Commun.* **13** 1110
- [10] Hou W X, Yao M T, Qiu R B, Wang Z C, Zhou Z Y, Shi K Q, Pan J Y, Liu M, Hu J F 2021 *J. Alloy. Compd.* **887** 161470
- [11] Salles P, Guzmán R, Zanders D, Quintana A, Fina I, Sánchez F, Zhou W, Devi A, Coll M 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 12845
- [12] Lu D, Baek D J, Hong S S, Kourkoutis L F, Hikita Y, Hwang H Y 2016 *Nat. Mater.* **15** 1255
- [13] Bakaul S R, Serrao C R, Lee M, Yeung C W, Sarker A, Hsu S L, Yadav A K, Dedon L, You L, Khan A I, Clarkson J D, Hu C M, Ramesh R, Salahuddin S 2016 *Nat. Commun.* **7** 10547
- [14] Singh P, Swartz A, Lu D, Hong S S, Lee K, Marshall A F, Nishio K, Hikita Y, Hwang H Y 2019 *ACS Appl. Electron. Mater.* **1** 1269
- [15] Wong W S, Sands T, Cheung N W 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 599
- [16] Chiabrera F M, Yun S, Li Y, Dahm R T, Zhang H W, Kirchert C K R, Christensen D V, Trier F, Jespersen T S, Pryds N 2022 *Annalen der Physik* **534** 2200084
- [17] Kum H S, Lee H, Kim S, Lindemann S, Kong W, Qiao K, Chen P, Irwin J, Lee J H, Xie S, Subramanian S, Shim J, Bae S H, Choi C, Ranno L, Seo S, Lee S, Bauer J, Li H, Lee K, Robinson J A, Ross C A, Schlom D G, Rzechowski M S, Eom C B, Kim J 2020 *Nature* **578** 75
- [18] Wang Q, Gao N, Zhang T Y, Yao G, Pan T S, Gao M, Lin Y 2020 *Mater. Rep.* **34** 01014 (in Chinese) [王倩, 高能, 张天垚, 姚光, 潘泰松, 高敏, 林媛 2020 *材料导报* **34** 01014]
- [19] Park K I, Xu S, Liu Y, Hwang G T, Kang S J, Wang Z L, Lee K J 2010 *Nano Lett.* **10** 4939
- [20] Yao G, Ji Y D, Liang W Z, Gao M, Zheng S L, Wang Y, Li H D, Wang Z M, Chen C L, Lin Y 2017 *Nanoscale* **9** 3068
- [21] Yao G, Gao M, Ji Y D, Liang W Z, Gao L, Zheng S L, Wang Y, Pang B, Chen Y B, Zeng H Z, Li H D, Wang Z M, Liu J S, Chen C L, Lin Y 2016 *Sci. Rep.* **6** 34683

- [22] Lin Y, Feng D Y, Gao M, Ji Y D, Jin L B, Yao G, Liao F Y, Zhang Y, Chen C L 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 3438
- [23] Hilton D J, Prasankumar R P, Fourmaux S, Cavalleri A, Brassard D, El Khakani M A, Kieffer J C, Taylor A J, Averitt R D 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 226401
- [24] Park K I, Son J H, Hwang G T, Jeong C K, Ryu J, Koo M, Choi I, Lee S H, Byun M, Wang Z L, Lee K J 2014 *Adv. Mater.* **26** 2514
- [25] Ji D X, Cai S H, Paudel T R, Sun H Y, Zhang C C, Han L, Wei Y F, Zang Y P, Gu M, Zhang Y, Gao W P, Huyan H X, Guo W, Wu D, Gu Z B, Tsymbal E Y, Wang P, Nie Y F, Pan X Q 2019 *Nature* **570** 87
- [26] Zhong H, Li M Q, Zhang Q H, Yang L H, He R, Liu F, Liu Z H, Li G, Sun Q C, Xie D G, Meng F Q, Li Q, He M, Guo E J, Wang C, Zhong Z C, Wang X Q, Gu L, Yang G Z, Jin K J, Gao P, Ge C 2022 *Adv. Mater.* **34** 2109889
- [27] Pan Z B, Liu B H, Zhai J W, Yao L M, Yang K, Shen B 2017 *Nano Energy* **40** 587
- [28] Ma H, Xiao X, Wang Y, Sun Y F, Wang B L, Gao X Y, Wang E Z, Jiang K L, Liu K, Zhang X P 2021 *Sci. Adv.* **7** eabk3438
- [29] Chen Z Y, Wang B Y, Goodge B H, Lu D, Hong S S, Li D F, Kourkoutis L F, Hikita Y, Hwang H Y 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 060801
- [30] Lee D K, Park Y, Sim H, Park J, Kim Y, Kim G Y, Eom C B, Choi S Y, Son J 2021 *Nat. Commun.* **12** 5019
- [31] Lee S, Hippalgaonkar K, Yang F, Hong J W, Ko C, Suh J, Liu K, Wang K, Urban J J, Zhang X, Dames C, Hartnoll S A, Delaire O, Wu J Q 2017 *Science* **355** 371
- [32] Zhang Y, Ma C R, Lu X L, Liu M 2019 *Mater. Horiz.* **6** 911
- [33] Han L, Fang Y H, Zhao Y Q, Zang Y P, Gu Z B, Nie Y F, Pan X Q 2020 *Adv. Mater. Interfaces* **7** 1901604
- [34] Dong G H, Li S Z, Yao M T, Zhou Z Y, Zhang Y Q, Han X, Luo Z L, Yao J X, Peng B, Hu Z Q, Huang H B, Jia T T, Li J Y, Ren W, Ye Z G, Ding X D, Sun J, Nan C W, Chen L Q, Li J, Liu M 2019 *Science* **366** 475
- [35] Peng B, Peng R-C, Zhang Y-Q, Dong G H, Zhou Z Y, Zhou Y, Li T, Liu Z J, Luo Z L, Wang S H, Xia Y, Qiu R B, Cheng X X, Xue F, Hu Z Q, Ren W, Ye Z G, Chen L Q, Shan Z W, Min T, Liu M 2020 *Sci. Adv.* **6** eaba5847
- [36] An F, Qu K, Zhong G, Dong Y Q, Ming W, Zi M, Liu Z, Wang Y, Qi B, Ding Z, Xu J, Luo Z L, Gao X S, Xie S H, Gao P, Li J Y 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2003495
- [37] Pesquera D, Khestanova E, Ghidini M, Zhang S, Rooney A P, Maccherozzi F, Riego P, Farokhipoor S, Kim J, Moya X, Vickers M E, Stelmashenko N A, Haigh S J, Dhesi S S, Mathur N D 2020 *Nat. Commun.* **11** 3190
- [38] Hong S S, Gu M Q, Verma M, Harbola V, Wang B Y, Lu D, Vailionis A, Hikita Y, Pentcheva R, Rondinelli J M, Hwang H Y 2020 *Science* **368** 71
- [39] Qi Y, Jafferis N T, Lyons K J, Lee C M, Ahmad H, Mcalpine M C 2010 *Nano Lett.* **10** 524
- [40] Qi Y, Kim J, Nguyen T D, Lisko B, Purohit P K, Mcalpine M C 2011 *Nano Lett.* **11** 1331
- [41] Lu Z X, Yang Y J, Wen L J, Feng J T, Lao B, Zheng X, Li S, Zhao K N, Cao B S, Ren Z L, Song D S, Du H C, Guo Y Y, Zhong Z C, Hao X F, Wang Z M, Li R W 2022 *npj Flex. Electron.* **6** 9
- [42] Bourlier Y, Bérini B, Frégnaux M, Fouchet A, Aureau D, Dumont Y 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 8466
- [43] Chang Y W, Wu P C, Yi J B, Liu Y C, Chou Y, Chou Y C, Yang J C 2020 *Nanoscale Res. Lett.* **15** 172
- [44] Peng H N, Lu N P, Yang S Z, Lyu Y J, Liu Z W, Bu Y F, Shen S C, Li M Q, Li Z L, Gao L, Lu S C, Wang M, Cao H, Zhou H, Gao P, Chen H H, Yu P 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2111907
- [45] Takahashi R, Lippmaa M 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 25042
- [46] Zhang Y, Shen L K, Liu M, Li X, Lu X L, Lu L, Ma C R, Chen A P, Huang C W, Chen L, Jia C L 2017 *ACS Nano* **11** 8002
- [47] Guo M, Yang C, Gao D, Li Q, Zhang A, Feng J, Yang H, Tao R, Fan Z, Zeng M, Zhou G F, Lu X B, Liu J M 2020 *J. Mater. Sci. Technol.* **44** 42
- [48] Lu L, Dai Y Z, Du H C, Liu M, Wu J Y, Zhang Y, Liang Z S, Raza S, Wang D W, Jia C L 2020 *Adv. Mater. Interfaces* **7** 1901265
- [49] Liu J D, Feng Y, Tang R J, Zhao R, Gao J, Shi D N, Yang H 2018 *Adv. Electron. Mater.* **4** 1700522
- [50] Lee S A, Hwang J Y, Kim E S, Kim S W, Choi W S 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 3246
- [51] Balke N, Winchester B, Ren W, Chu Y H, Morozovska A N, Eliseev E A, Huijben M, Vasudevan R K, Maksymovych P, Britson J, Jesse S, Kornev I, Ramesh R, Bellaiche, Chen L Q, Kalinin S V 2012 *Nat. Phys.* **8** 81
- [52] Zhang Q, Xie L, Liu G Q, Prokhorenko S, Nahas Y, Pan X Q, Bellaiche L, Gruverman A, Valanoor N 2017 *Adv. Mater.* **29** 1702375
- [53] Tang Y L, Zhu Y L, Ma X L, Borisevich A Y, Morozovska A N, Eliseev E A, Wang W Y, Wang Y J, Xu Y B, Zhang Z D, Pennycook S J 2015 *Science* **348** 547
- [54] Lu L, Nahas Y, Liu M, Du H C, Jiang Z J, Ren S P, Wang D W, Jin L, Prokhorenko S, Jia C L, Bellaiche L 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 177601
- [55] Das S, Tang Y L, Hong Z, Gonçalves M P, Mccarter M R, Klewe C, Nguyen K X, Gómez-Ortiz F, Shafer P, Arenholz E, Stoica V A, Hsu S L, Wang B, Ophus C, Liu J F, Nelson C T, Saremi S, Prasad B, Mei A B, Schlom D G, Íñiguez J, García-Fernández P, Muller D A, Chen L Q, Junquera J, Martin L W, Ramesh R 2019 *Nature* **568** 368
- [56] Wang Y J, Feng Y P, Zhu Y L, Tang Y L, Yang L X, Zou M J, Geng W R, Han M J, Guo X W, Wu B, Ma X L 2020 *Nat. Mater.* **19** 881
- [57] 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, Chen D, Vishwanath A, Minor A M, Chen L Q, Scott J F, Martin L W, Ramesh R 2016 *Nature* **530** 198
- [58] Yadav A K, Nguyen K X, Hong Z J, García-Fernández P, Aguado-Puente P, Nelson C T, Das S, Prasad B, Kwon D, Cheema S, Khan A I, Hu C M, Íñiguez J, Junquera J, Chen L Q, Muller D A, Ramesh R, Salahuddin S 2019 *Nature* **565** 468
- [59] Han L, Addiego C, Prokhorenko S, Wang M Y, Fu H Y, Nahas Y, Yan X X, Cai S H, Wei T Q, Fang Y H, Liu H Z, Ji D X, Guo W, Gu Z B, Yang Y R, Wang P, Bellaiche L, Chen Y F, Wu D, Nie Y F, Pan X Q 2022 *Nature* **603** 63
- [60] Sun H Y, Wang J R, Wang Y S, Guo C Q, Gu J H, Mao W, Yang J F, Liu Y W, Zhang T T, Gao T Y, Fu H Y, Zhang T J, Hao Y F, Gu Z B, Wang P, Huang H B, Nie Y F 2022 *Nat. Commun.* **13** 4332
- [61] Luo Z D, Peters J J P, Sanchez A M, Alexe M 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 23313
- [62] Li R N, Xu Y M, Song J M, Wang P, Li C, Wu D 2020 *Appl. Phys. Lett.* **116** 222904
- [63] Zhao Z, Abdelsamie A, Guo R, Shi S, Zhao J H, Lin W N, Sun K X, Wang J W, Wang J L, Yan X B, Chen J S 2022

- Nano Res.* **15** 2682
- [64] Li H L, Wang R P, Han S T, Zhou Y 2020 *Polym. Int.* **69** 533
- [65] Puebla S, Pucher T, Rouco V, Sanchez-Santolino G, Xie Y, Zamora V, Cuellar F A, Mompean F J, Leon C, Island J O, Garcia-Hernandez M, Santamaria J, Munuera C, Castellanos-Gomez A 2022 *Nano. Lett.* **22** 7457
- [66] Mulaosmanovic H, Breyer E T, Dinkel S, Beyer S, Mikolajick T, Slesazek S 2021 *Nanotechnology* **32** 502002
- [67] Tian B B, Wang J L, Fusil S, Liu Y, Zhao X L, Sun S, Shen H, Lin T, Sun J L, Duan C G, Bibes M, Barthelémy A, Dkhil B, Garcia V, Meng X J, Chu J H 2016 *Nat. Commun.* **7** 11502
- [68] Hou P F, Yang K X, Ni K K, Wang J B, Zhong X L, Liao M, Zheng S Z 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 5193
- [69] Lu D, Crossley S, Xu R J, Hikita Y, Hwang H Y 2019 *Nano Lett.* **19** 3999
- [70] Ren C L, Zhong G K, Xiao Q, Tan C B, Feng M, Zhong X L, An F, Wang J B, Zi M F, Tang M K, Tang Y, Jia T T, Li J Y 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1906131
- [71] Wang Z L, Song J H 2006 *Science* **312** 242
- [72] Wang Z L, Jiang T, Xu L 2017 *Nano Energy* **39** 9
- [73] Bi Y Q 2020 *M. S. Thesis* (Beijing: Beijing Jiaotong University) (in Chinese) [毕亚琪 2020 硕士学位论文 (北京: 北京交通大学)]
- [74] Won S S, Seo H, Kawahara M, Glinsek S, Lee J, Kim Y, Jeong C K, Kingon A I, Kim S H 2019 *Nano Energy* **55** 182
- [75] Hwang G T, Park H, Lee J H, Oh S, Park K I, Byun M, Park H, Ahn G, Jeong C K, No K, Kwon H, Lee S G, Joung B, Lee K J 2014 *Adv. Mater.* **26** 4880
- [76] Li X X, Yin Z G, Zhang X W, Wang Y, Wang D G, Gao M L, Meng J H, Wu J L, You J B 2019 *Adv. Mater. Technol.* **4** 1800695
- [77] Noh M S, Kim S, Hwang D K, Kang C Y 2017 *Sensors Actuat. A-Phys.* **261** 288
- [78] Li H, Lim S 2022 *Nanomaterials* **12** 2910
- [79] Shi K M, Chai B, Zou H Y, Shen P Y, Sun B, Jiang P K, Shi Z W, Huang X Y 2021 *Nano Energy* **80** 105515
- [80] Zhao B B, Chen Z X, Cheng Z F, Wang S, Yu T, Yang W D, Li Y 2022 *ACS Appl. Nano Mater.* **5** 8417
- [81] Lee M, Renshof J R, Van Zeggeren K J, Houmes M J A, Lesne E, Šiškins M, Van Thiel T C, Guis R H, Van Blankenstein M R, Verbiest G J, Caviglia A D, Van Der Zant H S J, Steeneken P G 2022 *Adv. Mater.* **34** 2204630
- [82] Davidovikj D, Groenendijk D J, Monteiro A M R V L, Dijkhoff A, Afanasiev D, Šiškins M, Lee M, Huang Y, Van Heumen E, Van Der Zant H S J, Caviglia A D, Steeneken P G 2020 *Commun. Phys.* **3** 163
- [83] Lee M, Robin M P, Guis R H, Filippozzi U, Shin D H, Van Thiel T C, Paardekooper S P, Renshof J R, Van Der Zant H S J, Caviglia A D, Verbiest G J, Steeneken P G 2022 *Nano Lett.* **22** 1475
- [84] Wang X, Wu Z P, Cui W, Zhi Y S, Li Z P, Li P G, Guo D Y, Tang W H 2019 *Chin. Phys. B* **28** 017305
- [85] Hu L F, Wu L M, Liao M Y, Fang X S 2011 *Adv. Mater.* **23** 1988
- [86] Valdman L, Mazánek V, Marvan P, Serra M, Arenal R, Sofer Z 2021 *Adv. Opt. Mater.* **9** 2100845
- [87] Wang G, Lu Z L, Li Y, Li L H, Ji H F, Feteira A, Zhou D, Wang D W, Zhang S J, Reaney I M 2021 *Chem. Rev.* **121** 6124
- [88] Li Q, Yao F Z, Liu Y, Zhang G Z, Wang H, Wang Q 2018 *Annu. Rev. Mater. Res.* **48** 219
- [89] Wu S, Li W P, Lin M R, Burlingame Q, Chen Q, Payzant A, Xiao K, Zhang Q M 2013 *Adv. Mater.* **25** 1734
- [90] Li Q, Liu F H, Yang T N, Gadinski M R, Zhang G Z, Chen L Q, Wang Q 2016 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **113** 9995
- [91] Zhang Y, Zhang C H, Feng Y, Zhang T D, Chen Q G, Chi Q G, Liu L Z, Li G F, Cui Y, Wang X, Dang Z M, Lei Q Q 2019 *Nano Energy* **56** 138
- [92] Bao Z W, Hou C M, Shen Z H, Sun H Y, Zhang G Q, Luo Z, Dai Z Z, Wang C M, Chen X W, Li L B, Yin Y W, Shen Y, Li X G 2020 *Adv. Mater.* **32** 1907227
- [93] Shen X, Zheng Q B, Kim J K 2021 *Prog. Mater. Sci.* **115** 100708
- [94] Wang T, Peng R C, Dong G H, Du Y J, Zhao S S, Zhao Y N, Zhou C, Yang S, Shi K Q, Zhou Z Y, Liu M, Pan J Y 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 17849
- [95] Wang T, Peng R C, Peng W, Dong G H, Zhou C, Yang S, Zhou Z Y, Liu M 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2108496
- [96] Ohtomo A, Hwang H Y 2004 *Nature* **427** 423
- [97] Han K, Hu K G, Li X, Huang K, Huang Z, Zeng S W, Qi D C, Ye C, Yang J, Xu H, Ariando A, Yi J B, Lü W M, Yan S S, Wang X R 2019 *Sci. Adv.* **5** eaaw7286
- [98] Erlandsen R, Dahm R T, Trier F, Scuderi M, Di Gennaro E, Sambri A, Reffeldt Kirchert C K, Pryds N, Granozio F M, Jespersen T S 2022 *Nano Lett.* **22** 4758
- [99] Morin F J 1959 *Phys. Rev. Lett.* **3** 34
- [100] Zhang C, Ding S S, Qiao K M, Li J, Li Z, Yin Z, Sun J R, Wang J, Zhao T Y, Hu F X, Shen B G 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 28442
- [101] Jin C, Zhu Y M, Han W Q, Liu Q, Hu S X, Ji Y J, Xu Z D, Hu S B, Ye M, Chen L 2020 *Appl. Phys. Lett.* **117** 252902
- [102] Huang J J, Zhang D, Liu J C, Wang H Y 2022 *Mater. Res. Lett.* **10** 287
- [103] Jin C, Zhu Y M, Li X W, An F, Han W Q, Liu Q, Hu S X, Ji Y J, Xu Z D, Hu S B, Ye M, Zhong G K, Gu M, Chen L 2021 *Adv. Sci.* **8** 2102178
- [104] Yao H B, Jin K J, Yang Z, Zhang Q H, Ren W N, Xu S, Yang M W, Gu L, Guo E J, Ge C, Wang C, Xu X L, Zhang D X, Yang G Z 2021 *Adv. Mater. Interfaces* **8** 2101499
- [105] Zhong G K, An F, Qu K, Dong Y Q, Yang Z Z, Dai L Y F, Xie S H, Huang R, Luo Z L, Li J Y 2022 *Small* **18** 2104213
- [106] Yao M T, Li Y J, Tian B, Mao Q, Dong G H, Cheng Y X, Hou W X, Zhao Y N, Wang T, Zhao Y F, Jiang Z D, Liu M, Zhou Z Y 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 17099
- [107] Lu Q W, Liu Z W, Yang Q, Cao H, Balakrishnan P, Wang Q, Cheng L, Lu Y L, Zuo J M, Zhou H, Quarterman P, Muramoto S, Grutter A J, Chen H H, Zhai X F 2022 *ACS Nano* **16** 7580
- [108] Wang Z L 2009 *Mater. Sci. Eng. R* **64** 33
- [109] Cao J B, Fan W, Zhou Q, Sheu E, Liu A W, Barrett C, Wu J 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 083538
- [110] Wang K, Cheng C, Cardona E, Guan J Y, Liu K, Wu J Q 2013 *ACS Nano* **7** 2266
- [111] Liu K, Cheng C, Cheng Z T, Wang K, Ramesh R, Wu J Q 2012 *Nano Lett.* **12** 6302
- [112] Dong K C, Lou S, Choe H S, Liu K, You Z, Yao J, Wu J Q 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 023504
- [113] Dong K C, Choe H S, Wang X, Liu H L, Saha B, Ko C, Deng Y, Tom K B, Lou S, Wang L T, Grigoropoulos C P, You Z, Yao J, Wu J Q 2018 *Small* **14** 1703621
- [114] Ma H, Hou J W, Wang X W, Zhang J, Yuan Z Q, Xiao L, Wei Y, Fan S S, Jiang K L, Liu K F 2017 *Nano Lett.* **17** 421
- [115] Wang T Y, Torres D, Fernández F E, Green A J, Wang C, Sepúlveda N 2015 *ACS Nano* **9** 4371

- [116] Tian Z, Xu B R, Hsu B, Stan L, Yang Z, Mei Y F 2018 *Nano Lett.* **18** 3017
- [117] Liu K, Cheng C, Suh J, Tang-Kong R, Fu D Y, Lee S, Zhou J, Chua L O, Wu J Q 2014 *Adv. Mater.* **26** 1746
- [118] Tian Z, Xu B R, Wan G C, Han X M, Di Z F, Chen Z, Mei Y F 2021 *Nat. Commun.* **12** 509
- [119] Cheng C, Fu D Y, Liu K, Guo H, Xu S G, Ryu S G, Ho O, Zhou J, Fan W, Bao W, Salmeron M, Wang N, Grigoropoulos C P, Wu J Q 2015 *Adv. Opt. Mater.* **3** 336
- [120] Lee S W, Cheng C, Guo H, Hippalgaonkar K, Wang K, Suh J, Liu K, Wu J Q 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 4850
- [121] Strelcov E, Lilach Y, Kolmakov A 2009 *Nano Lett.* **9** 2322
- [122] Baik J M, Kim M H, Larson C, Yavuz C T, Stucky G D, Wodtke A M, Moskovits M 2009 *Nano Lett.* **9** 3980
- [123] Dong G H, Li S Z, Li T, Wu H J, Nan T X, Wang X H, Liu H X, Cheng Y X, Zhou Y Q, Qu W B, Zhao Y F, Peng B, Wang Z G, Hu Z Q, Luo Z L, Ren W, Pennycook S J, Li J, Sun J, Ye Z G, Jiang Z D, Zhou Z Y, Ding X D, Min T, Liu M 2020 *Adv. Mater.* **32** 2004477
- [124] Dong G H, Hu Y, Guo C Q, Wu H J, Liu H X, Peng R B, Xian D, Mao Q, Dong Y Q, Zhao Y N, Peng B, Wang Z G, Hu Z Q, Zhang J W, Wang X Y, Hong J W, Luo Z L, Ren W, Ye Z G, Jiang Z D, Zhou Z Y, Huang H B, Peng Y, Liu M 2022 *Adv. Mater.* **34** 2108419
- [125] Liu Y, Huang Y, Duan X F 2019 *Nature* **567** 323
- [126] Lindemann S, Irwin J, Kim G Y, Wang B, Eom K, Wang J J, Hu J M, Chen L Q, Choi S Y, Eom C B, Rzechowski M S 2021 *Sci. Adv.* **7** eabh2294
- [127] Li Y, Xiang C, Chiabrera F M, Yun S, Zhang H W, Kelly D J, Dahm R T, Kirchert C K R, Cozannet T E L, Trier F, Christensen D V, Booth T J, Simonsen S B, Kadkhodazadeh S, Jespersen T S, Pryds N 2022 *Adv. Mater.* **34** 2203187
- [128] Shen J Y, Dong Z G, Qi M Q, Zhang Y, Zhu C, Wu Z P, Li D F 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 50386

SPECIAL TOPIC—Novel physical properties of functional oxide thin films

Research progress of applications of freestanding single crystal oxide thin film*

Peng Ruo-Bo Dong Guo-Hua[†] Liu Ming[‡]

(Electronic Materials Research Laboratory, Key Laboratory of the Ministry of Education, School of Electronic Science and Engineering, Faculty of Electronic and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(Received 14 December 2022; revised manuscript received 17 January 2023)

Abstract

Flexible electronics have aroused great interest of researchers because of their wide applications in information storage, energy harvesting and wearable device. To realize extraordinary functionalities, freestanding single crystal oxide thin film is utilized due to its super elasticity, easy-to-transfer, and outstanding ferro/electric/magnetic properties. Using the state-of-art synthesis methods, functional oxide films of various materials can be obtained in freestanding phase, which eliminates the restrictions from growth substrate and is transferable to other flexible layers. In this work, we first introduce wet etching and mechanical exfoliation methods to prepare freestanding single crystal oxide thin film, then review their applications in ferroelectric memory, piezoelectric energy harvester, dielectric energy storage, correlated oxide interface, and novel freestanding oxide structure. The recent research progress and future outlooks are finally discussed.

Keywords: functional oxide, single crystal thin film, freestanding, flexible electronics

PACS: 85.50.-n, 84.60.-h, 71.30.+h, 81.10.-h

DOI: 10.7498/aps.72.20222382

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2022YFB3205701), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. U22A2019, 91964109, 52002310), and the Innovation Team Support Project of Shaanxi Province, China (Grant No. 2021TD-12).

[†] Corresponding author. E-mail: guohuadong@xjtu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: mingliu@xjtu.edu.cn



自支撑单晶氧化物薄膜的应用研究进展

彭若波 董国华 刘明

Research progress of applications of freestanding single crystal oxide thin film

Peng Ruo-Bo Dong Guo-Hua Liu Ming

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 098502 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20222382

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222382>

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

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>

溶胶-凝胶法制备氧化锡基薄膜及薄膜晶体管的研究进展

Research progress of tin oxide-based thin films and thin-film transistors prepared by sol-gel method

物理学报. 2020, 69(22): 228102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200653>

用于触觉感知的自供能可拉伸压电橡胶皮肤电子器件

Stretchable self-powered epidermal electronics from piezoelectric rubber for tactile sensing

物理学报. 2020, 69(17): 178701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200664>

柔性磁性薄膜材料与器件研究进展

Research progress of flexible magnetic films and devices

物理学报. 2022, 71(9): 097503 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212354>

柔性基周期性厚度梯度薄膜的应变效应

Strain effects of periodic thickness-gradient films on flexible substrates

物理学报. 2021, 70(1): 016801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201008>

镨掺杂铟镓氧化物薄膜晶体管的低频噪声特性分析

Analysis of low frequency noise characteristics of praseodymium doped indium gallium oxide thin film transistor

物理学报. 2021, 70(16): 168501 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210368>