

专题: 功能氧化物薄膜新奇物理性质

钴氧化物中晶格与自旋的关联耦合效应研究*

陈盛如¹⁾²⁾ 林珊¹⁾³⁾ 洪海涛¹⁾²⁾ 崔婷¹⁾²⁾ 金桥¹⁾王灿¹⁾²⁾⁴⁾ 金奎娟¹⁾²⁾⁴⁾ 郭尔佳^{1)2)†}

1) (中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物质科学国家研究中心, 北京 100190)

2) (中国科学院大学物理科学学院和材料与光电研究中心, 北京 100049)

3) (橡树岭国家实验室, 材料科学与技术分部, 橡树岭 37831)

4) (松山湖材料实验室, 东莞 523808)

(2023年2月15日收到; 2023年2月28日收到修改稿)

强关联电子体系具有多序参量耦合且极易受到外场高效调控的特性. 钴氧化物 (LaCoO_3) 是一类典型的多铁性 (兼具铁弹性和铁磁性) 氧化物材料, 受到了研究者们广泛和深入的研究. 过去, 针对钴氧化物的研究都集中于应力作用下的铁弹性相变和结构调控方面. 近年来, 研究人员新奇地发现钴氧化物薄膜在张应力作用下发生顺磁到铁磁相转变, 但其根源一直存在较大争议. 部分实验证据表明应力将会导致钴离子价态降低产生自旋态转变, 而另一些研究者认为应力诱导的纳米畴结构会呈现高自旋态的长程有序排列, 才是钴氧化物薄膜铁磁性的主要原因. 本综述主要介绍近几年来钴氧化物薄膜和异质结中自旋与晶格之间关联耦合效应的系列进展. 在保持钴离子价态不变时, 通过薄膜厚度、晶格失配应力、晶体对称性、表面形貌、界面氧离子配位和氧八面体倾转等结构因素诱导钴氧化物薄膜的自旋态可逆转变, 从而形成高度可调的宏观磁性. 进而, 研究者们利用原子级精度可控的薄膜生长技术构筑了单原胞层钴氧化物超晶格, 通过高效的结构调控, 实现了超薄二维磁性氧化物材料. 这些系列进展不仅澄清了强关联电子体系中晶格与自旋等序参量之间的强耦合关系, 而且为实现氧化物自旋电子器件所需的超薄室温铁磁材料提供了优良的候选者.

关键词: 铁磁氧化物, 晶格畸变, 极化中子反射, 自旋态转变, 铁弹相变**PACS:** 75.47.Lx, 68.35.Gy, 61.05.fj, 71.70.Fk**DOI:** 10.7498/aps.72.20230206

1 钴氧化物是充分体现多自由度耦合效应的研究体系

新型量子材料具有极为丰富的物性, 不仅是发现新物理现象和基本规律的载体, 而且引领着未来智造产业的发展, 决定着未来工业应用的布局, 从而不断推进科技发展的历史进程. 随着现代科技的进步, 以硅基半导体为代表的微电子器件面临着存

储单元尺寸、功耗、运算速度等物理瓶颈. 在后摩尔时代中, 人们亟需具有极低功耗、高性能和微型化的多功能器件来满足日益增长的存储和计算需求, 为新型信息功能材料的发现以及器件开发提供了重要契机. 如何深入理解新材料在量子尺寸的物理特性, 掌握关联电子序参量的耦合机理, 发现外场对关键物性的调控规律, 是当前技术革命对物质科学领域提出的核心问题之一. 解决这些问题为相

* 国家重点研发计划青年项目 (批准号: 2020YFA0309100)、国家重点研发计划 (批准号: 2019YFA0308500)、国家自然科学基金联合重点项目 (批准号: U22A20263)、国家自然科学基金原创探索计划 (批准号: 52250308)、国家自然科学基金 (批准号: 11974390)、国家自然科学基金创新研究群体项目 (批准号: 11721404)、中国科学院依托大科学装置开展建制化科研项目、中国科学院先导 B 类项目 (批准号: XDB33030200) 和粤港澳中子散射科学技术联合实验室项目 (批准号: HT-CSNS-DG-CD-0080/2021) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ejguo@iphy.ac.cn

关科学研究提供了新的发展动力和机遇。

多铁性材料^[1-5]是指材料中包含铁电性(或反铁电性),铁磁性(或反铁磁性、亚铁磁性)和铁弹性中的两种及以上的基本性能,是一种电、磁、力学性能完美结合的多功能材料.多铁性材料不但具备单一的铁性(如铁电性、铁磁性、铁弹性),而且可以通过电荷序、自旋序、晶格序的耦合协同作用,产生显著的磁电或磁弹耦合效应.过去二十年来,对于多铁性材料的研究多数都集中于以 BiFeO₃^[6], Cr₂O₃^[7], TbMnO₃^[8] 等为代表的磁电耦合材料.这类材料中的电荷极化和自旋极化极易受到外加电场和磁场的调控并实现两者的耦合.研究发现既可以利用磁场控制其电极矩,也可以利用电场实现自旋翻转.这样的内禀序参量的耦合方式使其可以至少拥有 4 个以上的逻辑态,增加其数据存储的方式,同时兼顾了快速读取/写入和高密度信息存储的要求,避免了器件发热、存储空间局限、摩尔定律等传统电子器件难以克服的瓶颈问题.除了磁电耦合材料之外,磁弹耦合材料^[9-11]也是多铁性材料的重要组成部分.近些年,磁弹耦合材料的发展也逐渐引起了关注,尤其是利用外加应力实现材料磁性的高效调控,为了解物质科学中晶体与自旋的耦合机制提供了理想平台,同时也为发展新型多铁性传感、存储等器件提供了科学依据.过去,基于功能异质结的磁电耦合效应研究,其本质也是一种通过界面应力传递的“磁弹耦合”效应.通过在磁场或者电场作用下的磁致伸缩效应和压电效应,调控层沿外场作用方向发生弹性形变.异质界面将晶格畸变传递至功能层,从而实现宏观磁矩、交换偏置、磁性翻转等高效调控^[12-16].许多年来,相关研究已经成为了多铁性异质结研究的范式,对于揭示产生这些新奇现象的物理机制,增进对不同序参量之间耦合的认识,开发新型器件具有重要作用.过去几十年来,磁弹耦合材料的研究逐渐成为材料科学和凝聚态物质科学研究的热点方向之一,许多新型的磁弹纳米异质结以及有趣的量子物性被相继发现.但是,迄今为止单相铁磁序和铁弹序直接耦合的薄膜材料依然较少,且面临着铁弹弱、磁性强或者磁性弱、铁弹强,甚至有的居里温度远低于室温等科学瓶颈.如何打破这些掣肘,使该领域走向实际应用,设计并实现具有颠覆性的室温磁弹耦合材料,是当前研究人员面临的难题.

LaCoO₃ 是一类典型的铁弹性材料.随着温度

的降低, LaCoO₃ 从高温下的顺弹立方相(空间群 $Pm\bar{3}m$) 向铁弹菱方相(空间群 $R\bar{3}c$) 转变(如图 1(a)),铁弹居里温度约为 648 K^[17].图 1(b) 所示为 LaCoO₃ 中自发形成的周期性呈屋顶状的纳米铁弹畴^[18].这种菱方结构的铁弹畴会沿着对角线的晶相拉伸或者压缩,在面内方向形成 (100) 或者 (110) 的结构畴.从表面形貌上看,该类型的畴结构与 LaAlO₃ 中的畴结构十分类似,但区别是 LaCoO₃ 中纳米畴结构会随着外加应力发生铁性变化(即剩余应变),呈现出有趣的力学行为. Vullum 等^[18] 和 Lugovy 等^[19] 先后利用透射电子显微镜和中子散射等手段对 LaCoO₃ 块材中的应力响应、畴结构畸变、弹性形变等进行了细致分析,定量地测量了沿不同晶相的杨氏模量,从微观和宏观两个不同角度进行了铁弹性研究.

此外, LaCoO₃ 也是一类具有丰富的自旋态物理的磁性材料.早在 1967 年, Raccah 和 Goodenough^[17] 深入研究了不同温度下 LaCoO₃ 中钴离子自旋态转化的规律,利用晶体场和能带理论解释局域电子到集体电子的一阶相变.随后 30 年,针对 LaCoO₃ 相关的物性研究一直徘徊不前,将晶体结构和自旋态转变进行关联的研究非常少^[20-22].直到 1997 年,日本科学家 Asai 等^[23] 和 Yamaguchi 等^[24] 分别利用高压技术和红外光谱技术观测到由 Jahn-Teller 效应引起的局域结构畸变与钴离子自旋态息息相关.随后几年,科学家们围绕着 LaCoO₃ 中钴离子的磁矩、激发三重态、轨道有序等相关物理问题展开了系列的研究.随着先进物理研究手段的不断进步,人们不断地认识到热涨落和晶体结构对于钴离子自旋态转变具有重要作用.通过中子散射测量, Radaelli 和 Cheong^[25] 发现居于中间自旋态的钴离子半径(约 0.56 Å) 小于处于高自旋态和低自旋态钴离子的半径(约 0.58 Å).同时,通过化学应力和静水压力作用, Zhou 等^[26] 和 Knížek 等^[27] 分别从实验和理论的两个不同角度揭示了 CoO₆ 八面体几何构型会影响 e_g 轨道有序、晶格场劈裂、轨道带宽等微观因素,对钴离子的自旋态转变起到了至关重要的作用. Vanko 等^[28] 利用变温和变压力下测量的 X 射线吸收谱进一步证实了不同温度下钴离子的自旋态,将晶体结构变化与自旋态转变进行了直接关联. Haverkort 等^[29] 通过测量钴 L 吸收边的 X 射线吸收谱和磁圆二色谱确认了 LaCoO₃ 中存在低自旋基态和电子占据分立能级

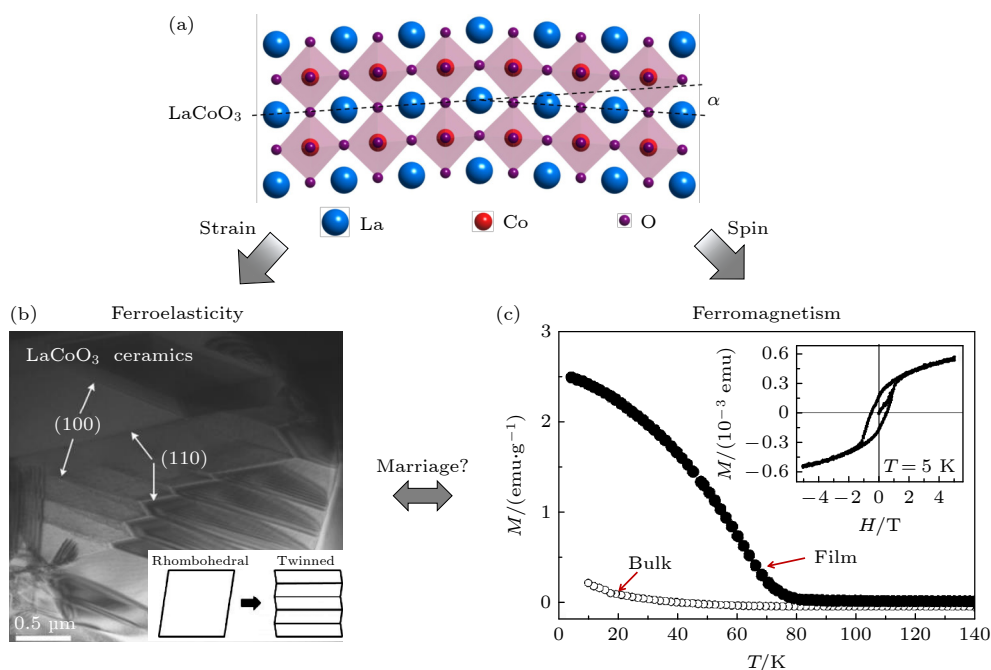


图 1 钴氧化物是典型的铁弹和铁磁共存的多铁性材料 (a) LaCoO_3 的原子结构示意图; (b) LaCoO_3 陶瓷材料中存在不同取向的铁弹畴 [18]; (c) LaCoO_3 的块材 (空心圆圈) 和薄膜 (实心圆圈) 的磁性随温度变化曲线 ($1 \text{ emu/g} = 1 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$), 插图为 LaCoO_3 薄膜在 5 K 时的铁磁回线 [36]

Fig. 1. Lanthanum cobaltites is a typical multiferroic materials with coexistence of ferromagnetism and ferroelasticity: (a) Schematic of atomic structure of LaCoO_3 ; (b) crossing (100) and (110) twins present in the same grain in LaCoO_3 [18]; (c) magnetization vs. temperature curves of LaCoO_3 bulk (open circle) and thin films (solid circle), inset shows the magnetic hysteresis loop at 5 K [36].

的高自旋态, 同时处于顺磁态的 LaCoO_3 中的磁性主要来源于较大的轨道磁矩. 但是, 对于 LaCoO_3 中混合自旋态的类型和自旋态转变过程一直存在争议. Podlesnyak 等 [30] 通过测量非弹性中子散射结果认为热激发会导致钴离子更容易发生低自旋态到高自旋态的转变, 但是这个结论却与很多理论计算的结果相左. 无论如何, 遗憾的是尽管 LaCoO_3 中钴离子呈现出随温度、压力和磁场变化的丰富自旋态转化, 但是本征 LaCoO_3 块材并没有观测到铁磁性. 虽然 Koehler 和 Wollan [31], Menyuk 等 [32], Thornton 等 [33], Androulakis 等 [34] 先后都观测到 LaCoO_3 块材中出现了铁磁回线, 但都无法给出合理的解释.

2004 年, 美国德克萨斯州立大学的 Yan, Zhou 和 Goodenough [35] 在研究低温下 LaCoO_3 块材的磁性变化时, 发现其在温度小于 85 K 时出现铁磁性. 他们通过系列详细的对比实验, 不仅证实了样品的铁磁性起源于 LaCoO_3 块体颗粒的表面层, 而且该饱和磁矩会随着体/表面积比发生显著改变. 根据当时的实验结果, 他们猜测既有可能是 LaCoO_3 表面层缺氧导致钴离子改变价态, 从而产生高自旋

态的 Co^{2+} 离子, 也有可能是表面层中存在中间自旋态 Co^{3+} 离子, 但是并没有观测到表面铁磁层与 LaCoO_3 块材内层的磁性耦合. 三年后, 德国凯泽斯劳滕大学的 Fuchs 等 [36] 意识到研究体/表面积比对磁性影响的最有效方法是在单晶衬底上生长 LaCoO_3 外延薄膜. 他们惊奇地发现 LaCoO_3 单晶薄膜表现出典型的铁磁性, 居里温度与之前在 LaCoO_3 纳米块材上得到的结果一致, 如图 1(c) 所示. 同时, 非晶态 LaCoO_3 薄膜则表现出类似于块材的磁响应. 他们进一步研究发现铁磁矩随着薄膜厚度几乎线性增大, 这就推翻了 LaCoO_3 表面层是铁磁性起源的结论. 他们认为 LaCoO_3 外延薄膜受到了衬底施加的张应力, 使其原本的菱方晶格变为四方晶格, 从而减小了晶格场劈裂的程度. 晶格畸变更容易稳定较高的自旋态, 使其更倾向于铁磁超交换作用, 因此 LaCoO_3 在低温下表现出铁磁性. 其实, 这个解释也可以用来说明具有表面纳米结构的 LaCoO_3 块材中铁磁性的起源 [37]. 处于表面的晶格更容易发生畸变, 这就相当于单晶衬底施加的应力. 但是, 由于 LaCoO_3 中结构缺陷的影响, 该应力是张应力还是压应力很难确定, 因此研究者在

部分 LaCoO_3 块材中观测到铁磁性, 而其他块材中却没有发现铁磁性. 总之, Fuchs 等^[36] 的实验为 LaCoO_3 单晶薄膜中存在铁磁性提供了确凿证据, 从此开启了这类强关联电子薄膜体系中自旋与晶格耦合效应的相关研究.

2 钴氧化物薄膜中低温铁磁性起源的争议由来已久

自从 Fuchs 等^[36] 在 LaCoO_3 单晶薄膜发现铁磁性以来, 关于 LaCoO_3 的研究大多数都集中于应力对薄膜磁性的影响. 在实验方面, Fuchs 等^[38] 又在一系列不同单晶衬底上外延生长了 LaCoO_3 单晶薄膜, 深入研究了衬底提供的失配应力对磁性的调控. 几乎在同一时间, Doerr 研究组先后利用衬底施加的外延应力^[39] 和压电单晶衬底施加连续可调应力^[40] 对 LaCoO_3 单晶薄膜的磁性进行研究. 两个课题组几乎得到了一致的结论, 即 LaCoO_3 单晶薄膜的铁磁性随着张应力的增大而增大, 而居里温度大致都维持在 85 K 左右, 顺磁态的有效磁矩几乎随着面内晶格常数线性增大. Suzuki 研究组^[41] 反其道行之, 他们在 LaAlO_3 衬底上生长了不同厚度的 LaCoO_3 单晶薄膜, 研究发现衬底施加的压应力会随着厚度的增大而减小, LaCoO_3 薄膜发生应力弛豫, 随之磁性逐渐增强. Fuchs 等^[42] 通过系统的实验也发现了相似的结果. 他们在 $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3)_{0.7}$ (LSAT) 衬底上生长了不同厚度的 LaCoO_3 单晶薄膜, 发现薄膜结构随着厚度增大由四方相逐渐向菱方相转变, 磁性也随之减弱. 在理论方面, Gupta 和 Mahadevan^[43] 利用第一性原理计算系统研究了 LaCoO_3 电子态与晶格应力的关系. 他们发现在 LaCoO_3 单晶薄膜中中间自旋态具有最低的能量, 是决定薄膜铁磁性的主要原因. 此外, Seo 等^[44,45] 根据密度泛函理论计算, 表明 LaCoO_3 薄膜在应力作用下面外方向的 $\text{Co}-\text{O}-\text{Co}$ 键角逐渐增大, 同时伴随着 CoO_6 八面体的对称性从四方相变为正交相. 由此可见, 针对 LaCoO_3 单晶薄膜的研究逐渐成为晶体结构和自旋态物理研究的热点之一, 成为凝聚态物理和材料物理学者们关注的焦点.

十几年来, 许多国内外知名研究组投入了大量的实验和理论计算用于理解 LaCoO_3 中钴离子的自旋态对宏观磁性的影响. 然而, 至今为止, LaCoO_3

单晶薄膜中铁磁性的起源依然存在较大争议, 主要有以下两个观点. 以 Varela 和 Suzuki 等^[46,47] 为代表的研究者认为氧空位在 LaCoO_3 单晶薄膜铁磁性中起决定性作用. 他们利用扫描透射电子显微镜在 LaCoO_3 单晶薄膜中观测到周期性排列的氧空位 (如图 2(a) 所示), 导致薄膜中的钴离子价态从 +3 价态降低到 +2 价态, 宏观表现为弱铁磁性. 图 2(b) 所示为在 LaCoO_3 单晶薄膜中实验测量和理论模拟的电子能量损失谱. 不难发现, 黑色条纹处的确出现了氧离子缺失, 钴离子更倾向于保持 +2 价态. 扫描透射电子显微镜的结果与在 LaCoO_3 单晶薄膜上测量的 X 射线吸收谱的结果吻合, 也表明薄膜中含有一定量的 +2 价钴离子. 然而, 这个结论与之前他们课题组^[48] 利用低温透射电子显微镜观测钴离子价态和相关自旋态的结果有些出入. 在低温下, LaCoO_3 中既没有出现明显的条纹畴, 也没有发生价态改变. 利用第一性原理计算与实验结果对比, 他们证明了热涨落引起的磁性是由于低自旋态到中间自旋态转变的结果. 由此可见, 氧空位引起的高自旋态 Co^{2+} 离子是 LaCoO_3 单晶薄膜中铁磁性起源的解释之一, 但是依然存在一些争论.

针对 LaCoO_3 薄膜中出现铁磁性的第 2 个普遍解释是晶格畸变导致钴离子发生自旋态转变. 过去几年, 很多实验证据表明 LaCoO_3 薄膜中并不存在明显的氧空位, 同时钴离子价态也不会发生改变. 事实上, 许多实验证据表明在高温下生长的 LaCoO_3 薄膜仅在表面几个原子层产生少量的氧空位, 这一方面是由于钴氧化物的氧空位形成能相对较低导致它较容易失去氧离子, 另一方面是表面电荷不连续导致其表面失去部分氧离子来达到电中性. Hamann-Borrero 等^[49] 在 LaCoO_3 表面覆盖一层 LaAlO_3 超薄膜则能够有效地抑制氧空位, X 射线吸收谱中则几乎不存在 Co^{2+} 离子的贡献. 该实验结论一定程度上证明 LaCoO_3 薄膜中的磁性不需要高自旋态的 Co^{2+} 钴离子. 随后, Freeland 和 Merz 等^[50,51] 利用 X 射线吸收谱进一步证实 Co^{2+} 钴离子中同时存在高自旋态和低自旋态的 Co^{3+} 离子, 提出这两种离子之间的超交换作用可能出现铁磁性. Sterbinsky 等^[52] 利用 X 射线吸收精细结构谱解析了 LaCoO_3 薄膜中钴离子和氧离子之间的近邻关系. 他们认为结构畸变会增加钴离子和氧离子之间的原子轨道, 使它们之间的轨道杂化增强,

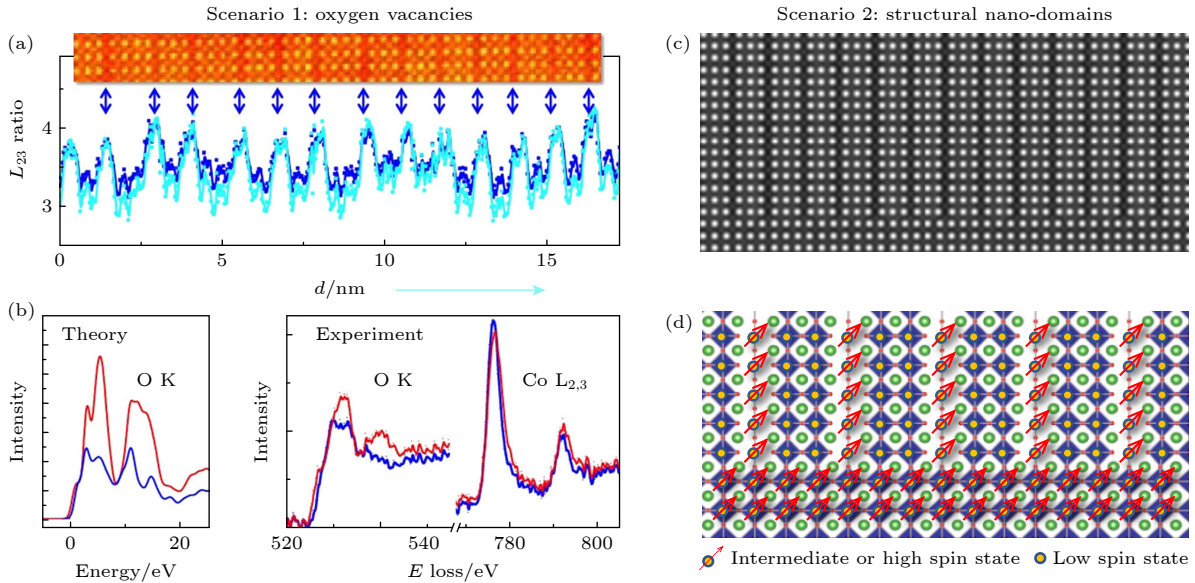


图 2 钴氧化物中铁磁性起源一直争议不断 (a) LaCoO_3 薄膜中黑色条纹处的 Co 离子价态比其他地方的 Co 离子价态较低^[46,47]; (b) 理论模拟和实验测量的氧 K 和钴 L 吸收边电子能量损失谱的对比, 证明黑色条纹处存在氧空位; (c) 实验观测的 LaCoO_3 薄膜中的黑色条纹畴; (d) LaCoO_3 薄膜的原子结构和 Co 自旋分布, 显示纳米畴亦可呈现自旋有序排列^[53]

Fig. 2. Origin of ferromagnetism in cobalt oxides has been controversial: (a) The valence states of Co ions at the black stripes in the LaCoO_3 films are lower than those elsewhere^[46,47]; (b) comparison of the theoretically simulated and experimentally measured electron-energy loss spectra at O K- and Co L-edges, demonstrating the existence of oxygen vacancies at the dark stripes; (c) experimentally observed dark stripe domains in LaCoO_3 films; (d) the corresponding atomic structure and spin state distributions of Co ions in (c), showing that nanodomains can also exhibit spin ordering^[53].

但这与宏观磁性并无关联. 相反, 他们认为应力引起的氧八面体畸变会使电子在轨道上的占据发生改变, 从而使钴离子的自旋态发生改变, 这可能是 LaCoO_3 薄膜中铁磁性的起源. 持相同观点的还有橡树岭国家实验室的 Lee 研究组, 他们通过在不同衬底上生长了 LaCoO_3 薄膜, 观测到规律分布的三倍周期结构畴^[53]. 在张应力下, 畴结构垂直于薄膜与衬底的界面; 当失配应力为压应力时, 畴结构平行于界面. 随后, 他们与 Kwon 等^[54] 合作提出了纳米尺度的自旋态有序的概念, 即两个高自旋中间有两个连续的低自旋态, 这种奇特的自旋态排布形成了 LaCoO_3 薄膜中的铁磁性. 上海科技大学的翟晓芳研究组^[55] 系统测量了在张应力作用下不同厚度的 LaCoO_3 薄膜磁性. 他们从实验和理论计算两个方面都证实了铁磁性与氧空位无关, 且薄膜中氧空位的比例大于 10% 则薄膜磁性完全消失. 此外, 他们课题组利用变温磁力显微镜观测了磁畴随磁场的变化关系^[56]. 这些实验证据直接指出氧空位有序导致 LaCoO_3 薄膜铁磁性的解释可能值得商榷.

除了对薄膜的晶体结构进行精确表征以外, Sterbinsky 和 Yokoyama 等^[57,58] 利用非弹性共振

软 X 射线散射揭示了应力作用下 LaCoO_3 薄膜中的电子结构, 定量给出了高自旋态和低自旋态之间的比例以及自旋序-轨道序之间形成的超结构等, 甚至提出 LaCoO_3 薄膜中可能不一定是铁磁性, 而是亚铁磁性. 与此同时, 晶体结构对自旋态转化的影响也得到了理论计算的支持. Rondinelli 和 Spaldin^[59] 依据密度泛函理论指出应力引起的晶格常数的变化可能不足以稳定非零自旋态, 而改变氧八面体旋转可能稳定 LaCoO_3 薄膜中较高自旋态. 这些仅在薄膜中才存在的晶格畸变往往很难通过在块体材料中施加化学应力和静水压力等技术来实现, 也是 LaCoO_3 薄膜铁磁性有别于块体顺磁性的主要原因.

综上所述, LaCoO_3 薄膜中低温铁磁性的起源仍然有不少的争议, 如何彻底排除薄膜中氧空位对不同价态钴离子自旋态的影响, 如何利用丰富的表面表征手段系统地研究不同晶格畸变对钴电子态和自旋态的影响, 如何利用铁弹性材料的晶格参数调控钴氧化物的自旋态甚至宏观磁性, 是目前该材料体系亟待解决的关键科学问题, 也是本文接下来探讨的重点问题.

3 钴氧化物中铁磁序受晶格畸变的高效调控

上文详细介绍了 LaCoO_3 的研究历史、研究进展以及薄膜中低温铁磁性存在的争议等. 本节主要综述在 LaCoO_3 薄膜的晶格畸变与自旋态转变方面的系列研究进展. 通过改变 LaCoO_3 薄膜的厚度、晶格失配应力、晶格剪切应力、晶体对称性、表面形貌、界面构型以及氧八面体构型等不同的影响因素, 观测到 LaCoO_3 薄膜中电子态的变化, 并与其宏观磁性进行对比, 建立了自旋与晶格之间的直接关联, 揭示了其中蕴含的丰富物理图像.

3.1 薄膜厚度对钴氧化物结构和铁磁性的影响

在薄膜物理的研究范式中, 改变薄膜厚度是研究薄膜物性变化最简单和直接的方式. 利用脉冲激光沉淀技术, Li 等^[60] 制备了不同厚度 (5 原胞层至 120 原胞层) 的 LaCoO_3 薄膜. 为了避免表面氧

空位的影响, 他们在 LaCoO_3 表面覆盖了 5 原胞层的 SrTiO_3 超薄膜. 如图 3(a) 所示, 薄膜衍射峰旁的劳厄振荡十分明显, 证明其仍然保持良好的单晶性, 没有产生其他杂相. 通过测量这些系列薄膜的倒异空间矢量图, 他们发现 LaCoO_3 薄膜面内晶格常数保持不变, 即被衬底的晶格束缚, 其张应力保持为 2.5%.

图 3(b) 所示为不同厚度 LaCoO_3 薄膜的宏观磁性随磁场的变化. 他们发现当薄膜厚度超过 10 原胞层时, LaCoO_3 薄膜表现出典型的铁磁性特征, 即非零的矫顽场和饱和磁矩等. 从磁性测量的结果来看, LaCoO_3 薄膜的磁性存在顺磁和铁磁信号两者叠加. 图 3(c) 所示为饱和磁矩随薄膜厚度的变化关系. 宏观磁性随薄膜厚度呈现非线性变化. 当薄膜厚度为 30 原胞层时, LaCoO_3 薄膜的饱和磁矩达到最大. 由于薄膜的晶格失配应力保持一致, Li 等^[60] 猜测其晶格对称性可能随厚度发生变化. 利用反射式光学二次谐波技术^[61], 他们进一步测量了不同厚度 LaCoO_3 薄膜的非线性光学系数, 如图 3(d) 所示. 不难看出, 宏观磁性的变化趋势与

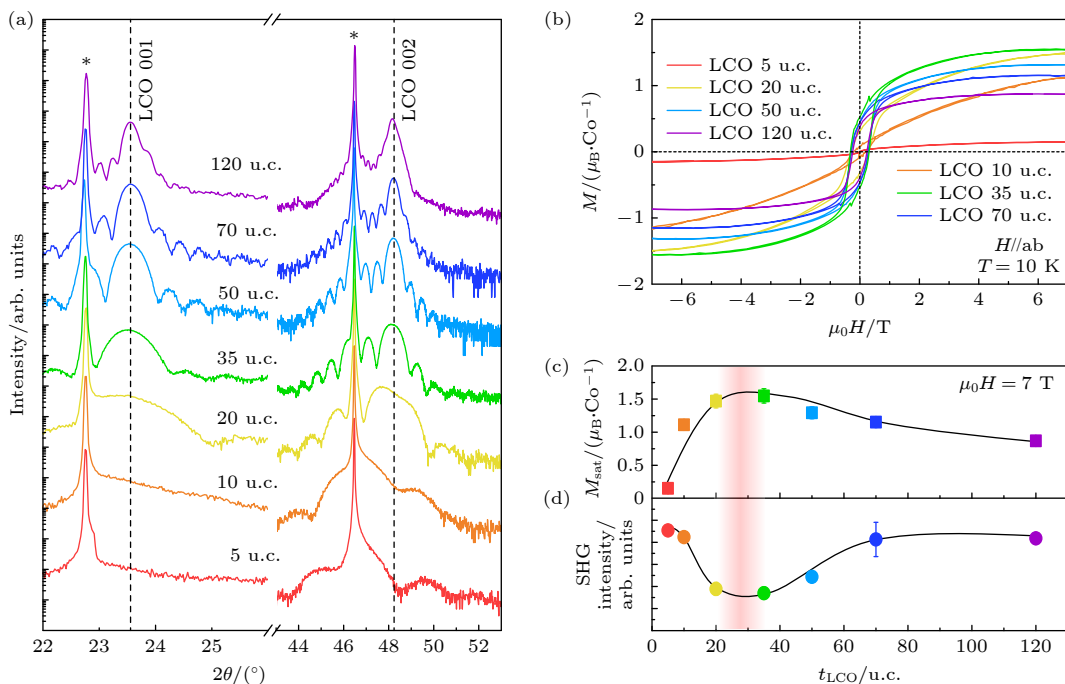


图 3 不同厚度 LaCoO_3 薄膜的结构和磁性表征 (a) 不同厚度 LaCoO_3 薄膜的 X 射线衍射结果; (b) 不同厚度 LaCoO_3 薄膜在 10 K 时的铁磁回线; (c) LaCoO_3 薄膜的饱和磁矩 (M_{sat}) 随薄膜厚度的变化关系; (d) 非线性光学二次谐波信号随薄膜厚度的变化关系^[60]

Fig. 3. Structural and magnetic characterization of LaCoO_3 films with different thicknesses: (a) X-ray diffraction curves of LaCoO_3 films with different thicknesses; (b) magnetic hysteresis loops of LaCoO_3 films with different thicknesses at 10 K; (c) the saturation magnetic moment (M_{sat}) of the LaCoO_3 film as a function of film thickness; (d) second harmonic generation signal of nonlinear optics as a function of film thickness^[60].

薄膜非线性光学系数的变化趋势一致. 因此, Li 等^[60]认为当 LaCoO_3 薄膜厚度较小时, 受到衬底张应力的作用, 其晶格对称性为四方相 (空间点群为 $P4mm$); 当薄膜厚度不断增大, 虽然应力并不发生明显弛豫, 但其晶格对称性逐渐过渡为类似于块体的对称性, 即菱方相 (空间点群为 m). 因此, 微弱的晶格对称性变化导致其宏观磁性呈现规律的变化. 他们猜测, 当薄膜厚度为无限厚时, 即达到宏观块材尺度, LaCoO_3 的宏观磁性几乎消失, 呈现顺磁性特征.

3.2 晶格失配应力对钴氧化物铁磁性的影响

除了改变薄膜厚度之外, 另一个直接的晶格调控手段是改变衬底施加晶格失配应力^[62]. 通常情况下, 氧化物薄膜在 $\pm 3\%$ 左右的晶格失配应力下

能够获得良好的外延生长. 施加更大的失配应力会导致薄膜中出现较多的缺陷, 破坏完整的晶格结构, 出现多晶相甚至杂相. 这将使宏观物性与结构之间的耦合关系更加复杂. Guo 等^[63]在 7 种不同晶格常数的单晶衬底上生长了 25 原胞层厚度的 LaCoO_3 薄膜. 如图 4(a) 所示, 薄膜与衬底之间的晶格失配应力调控范围从大约 -1.5% (压应力) 到 4.2% (张应力). 除了在 LaSrAlO_4 和 GdScO_3 衬底上生长的 LaCoO_3 薄膜发生了部分晶格弛豫外, 其他单晶衬底与薄膜之间保持良好的共格外延关系 (图 4(b)). 通过超导量子干涉仪测量 LaCoO_3 薄膜的宏观磁性, 可以得到饱和磁矩与晶格失配应力之间的关系, 如图 4(c) 所示. 由于部分单晶衬底呈现较强的顺磁性, 超导量子干涉仪的磁性信号饱和,

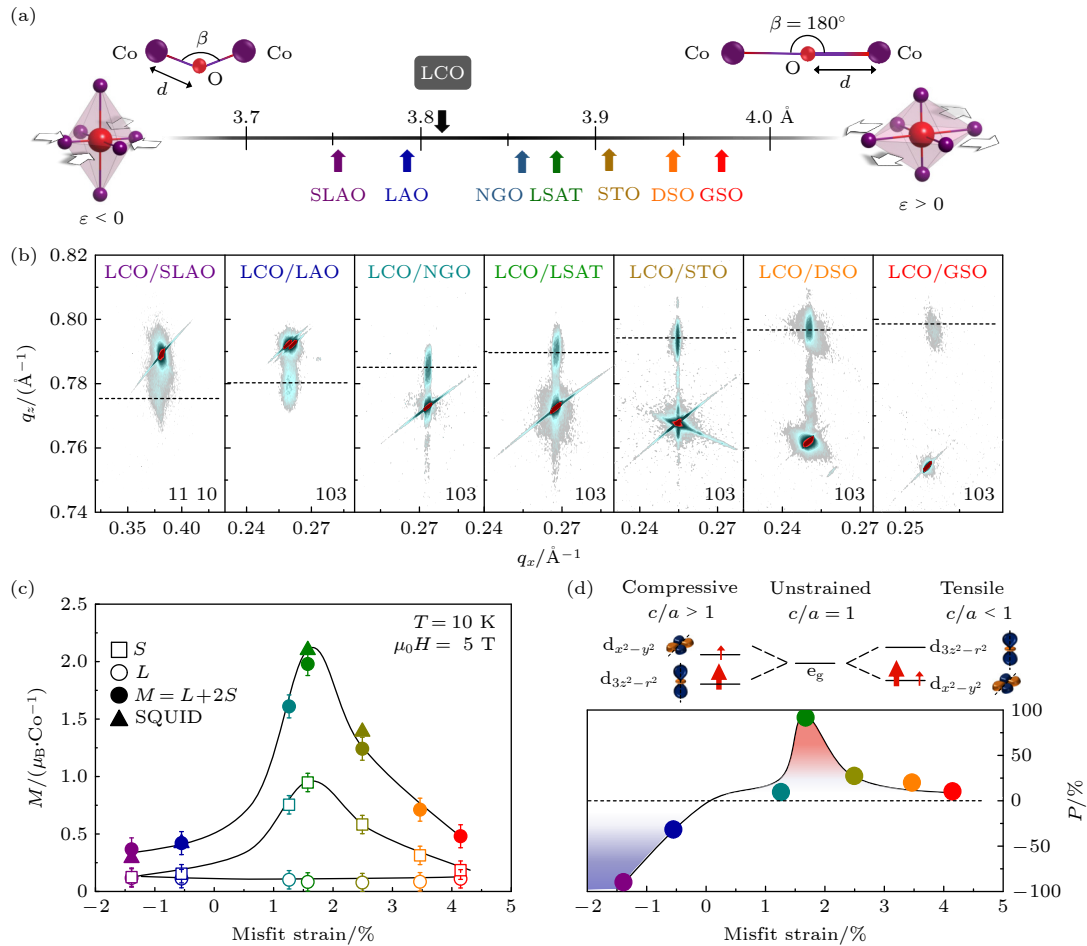


图 4 不同晶格失配应力下 LaCoO_3 薄膜的结构和磁性表征 (a) LaCoO_3 与不同衬底的晶格常数对比示意图; (b) 不同衬底上外延 LaCoO_3 薄膜的倒易空间矢量图; (c) LaCoO_3 薄膜的饱和磁矩随应力的变化关系; (d) LaCoO_3 薄膜的轨道极化率随应力的变化关系^[63].

Fig. 4. Structural and magnetic characterization of LaCoO_3 thin films under different misfit strains: (a) Schematic diagram comparing the lattice constants of LaCoO_3 and different substrates; (b) reciprocal space maps of epitaxial LaCoO_3 thin films on different substrates; (c) variation of saturation magnetic moment of LaCoO_3 films with misfit strain; (d) orbital susceptibility of LaCoO_3 film as a function of stress^[63].

很难得到完整的磁滞回线. 因此, 他们还测量了薄膜中的磁性元素钴 L 吸收边的 X 射线磁圆二色谱, 利用 sum rule^[64] 计算可以得到钴离子的原子磁矩以及自旋/轨道磁矩对原子总磁矩的贡献.

不难看出, 宏观磁性随晶格失配应力呈现明显的非线性变化规律. 当薄膜处于压应力状态时, 磁矩较小; 当薄膜处于张应力时, 磁矩逐渐增大. 当薄膜的张应力为 1.5% 时, 薄膜的饱和磁矩达到约 $2 \mu_B/\text{Co}$. 随着张应力继续增大, 薄膜饱和磁矩随之减小. 晶格对磁性的非线性调控在其他关联电子材料中并不常见. 为了掌握 LaCoO_3 薄膜中的电子态分布, Guo 等^[63] 系统测量了不同晶格失配应力下 LaCoO_3 薄膜中钴离子 L 吸收边的 X 射线线偏振吸收谱. 如图 4(d) 所示, 当薄膜处于压应力时, 薄膜沿面外晶格方向拉伸, $d_{3z^2-r^2}$ 轨道的能量下降, 电子更倾向于占据 $d_{3z^2-r^2}$ 轨道. 反过来, 当薄膜处于张应力时, 薄膜在双轴应力作用下沿着面内的方向拉伸, $d_{x^2-y^2}$ 面内轨道的能量降低, 电子倾向于占据 $d_{x^2-y^2}$ 轨道. 他们通过 sum rule 进一步计算了不同应力状态下 LaCoO_3 薄膜的轨道极化率. 当 LaCoO_3 薄膜生长在 SrLaAlO_4 衬底上时, 电子几乎只占据 $d_{3z^2-r^2}$ 轨道, 而 $d_{x^2-y^2}$ 轨道几乎为空态, 此时大部分的电子都占据在 t_{2g} 轨道上. 当薄膜受到压应力时, Co-O-Co 键角被压缩小于 180° , 此时钴离子自旋态更倾向于低自旋态, 仅少数电子处于中自旋态, 因此宏观磁性较小. 当薄膜处于张应力时, Co-O-Co 键角慢慢增大. 由于 Co-O 键的键长为 1.93 \AA , 因此当 LaCoO_3 薄膜生长在 LSAT 衬底 (晶格常数为 3.87 \AA) 上时, Co-O-Co 键角达到 180° . 此时, 薄膜处于高自旋态, 呈现较大的宏观磁矩. 随着薄膜失配应力的进一步增大, Co-O 键长继续拉伸, 则钴离子自旋态降低, 随之宏观磁矩减小.

由此可见, 晶格失配应力对钴离子自旋态和宏观磁性能够进行高效调控, 呈现出非线性的变化规律. 从微观上看, 钴离子的电子态受到了两个关键因素的影响, 即 Co-O 键长和 Co-O-Co 键角.

3.3 晶体对称性/剪切应力对钴氧化物铁磁性的影响

晶体对称性对于薄膜物性的改变也是十分重要的研究内容^[65]. 通常情况下, 在相同晶体对称性的材料 (例如立方相或者四方相), 进行外延薄膜生

长时, 薄膜的对称性不会发生改变, 仅受到晶格失配应力的作用. 然而, 若将菱方相材料 (例如 LaCoO_3) 生长在立方相的 SrTiO_3 衬底上时, LaCoO_3 薄膜会受到张应力和剪切应力的共同作用^[66]. LaCoO_3 块材是菱方相, 其也可以看成是赝立方结构. 因此, 当 LaCoO_3 薄膜在 SrTiO_3 衬底上生长时, 靠近衬底的薄膜界面受到很强的剪切应力, 晶格结构表现为四方相 (图 5(a)). 当薄膜厚度逐渐增大, 薄膜中远离界面的区域表现为趋近于块体的单斜相 (而非菱方相), 如图 5(b) 所示. 当然, 如果薄膜足够厚, 薄膜中晶格失配应力和剪切应力都完全弛豫时, 薄膜则呈现为与块体晶体对称性一致的菱方相. 图 5(c) 中显示了夹在 SrTiO_3 衬底和覆盖层之间的大约 35 原胞层 LaCoO_3 薄膜的扫描透射电子显微镜图. 从电子显微镜结果来看, 靠近 SrTiO_3 的薄膜界面层中没有黑色的条纹, 而远离界面的薄膜中央部分存在规则黑色的条纹, 且间隔为 3 倍周期. 通过 X 射线反射谱和极化中子反射谱, Guo 等^[66] 同时得到薄膜中原子密度和原子磁矩随厚度的分布, 如图 5(c) 中的插图所示. 从两者的厚度分布来看, 薄膜中界面层的原子密度高于薄膜中央区域的原子密度, 但是其磁性却小于中央区域的磁性. 这是由于薄膜界面和薄膜中央区域的晶格对称性不同导致的晶格畸变程度不同产生的影响. 为了证实晶格结构畸变对磁性的影响, 他们通过测量原位高压条件下该样品的极化中子反射谱. 实验结果表明, 随着压力的逐渐增大, 薄膜中间区域的原子密度逐渐增至与界面层的原子密度相当, 同时薄膜中间区域的原子磁矩逐渐减小. 施加静水压力相当于对薄膜施加各向同性的压应力, 钴氧八面体整体收缩, 导致 Co-O 键长减小, 因此钴离子自旋态更倾向于占据较低自旋态. 这个结果与过去测量的受到压应力作用的 LaCoO_3 薄膜弱磁性是一致的^[53,63]. 因此, 他们在实验中利用原位中子反射技术能够给出磁性分布与晶格畸变之间关系的最直接证据, 建立了两者的直接关联.

晶体对称性对薄膜结构的影响还体现在晶体的表面形貌, 即表面的几何结构. 通常情况下, 为了获得薄膜高质量的单原胞层平整的生长, SrTiO_3 单晶衬底往往会通过化学腐蚀的方法去除表面的 SrO 后, 形成只有 TiO_2 截止面的台阶状表面. 如果衬底的斜切方向沿着特定的晶相, 那么台阶的走向将会严格平行于这个晶相. LaCoO_3 块材具有天

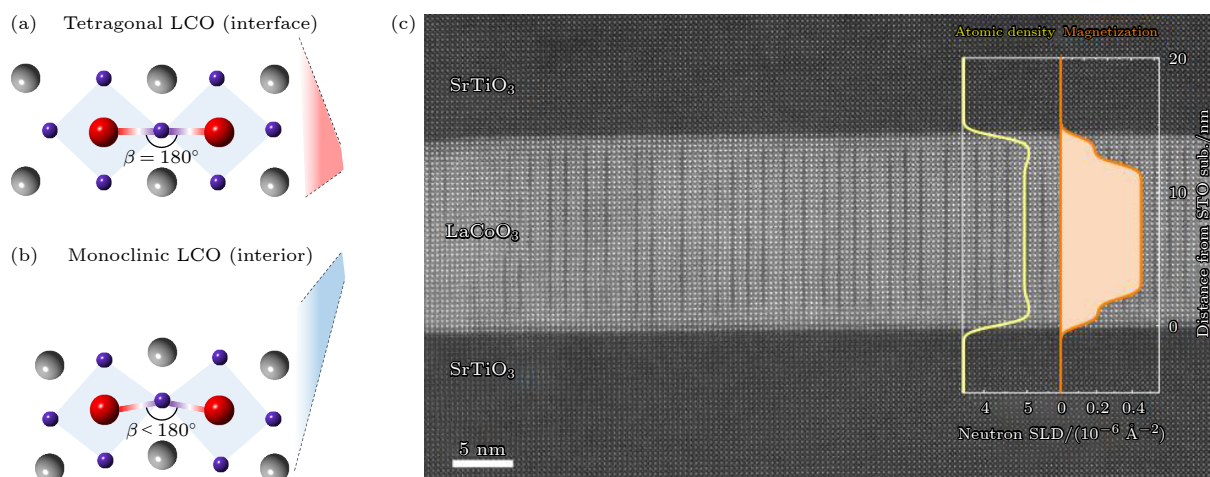


图 5 LaCoO_3 薄膜的磁性和结构随厚度的变化关系 (a) LaCoO_3 薄膜的界面呈现四方晶体结构; (b) LaCoO_3 薄膜的内部呈现单斜晶体结构; (c) $\text{SrTiO}_3/\text{LaCoO}_3$ 双层薄膜的高分辨透射电子显微镜图, 插图显示了薄膜的原子密度和磁矩随厚度的变化关系^[66]

Fig. 5. Magnetic properties and structure of LaCoO_3 films as a function of film thickness: (a) The interface of the LaCoO_3 thin film presents a tetragonal crystal structure; (b) the interior of the LaCoO_3 film presents a monoclinic crystal structure; (c) high-resolution transmission electron microscope (TEM) image of $\text{SrTiO}_3/\text{LaCoO}_3$ bilayer film, the inset shows the atomic density and magnetic moment of the film as a function of thickness^[66].

然的菱方相结构, 其薄膜中剪切应力弛豫后会形成具有屋顶状铁弹畴结构. Guo 等^[67] 在沿着特定晶相斜切方向的 SrTiO_3 衬底上生长了 LaCoO_3 薄膜. 表面形貌和 X 射线衍射的结构测量结果表明, LaCoO_3 薄膜具有特殊的成对的铁弹畴 (图 6(a)). 它的结构畴形成方向沿着表面台阶形成的晶相, 呈现周期性变化. 利用 X 射线 Phi 扫描, 他们发现铁弹畴周期呈现 180° 对称 (图 6(b)), 即严格的镜面对称, 具有典型的一维的铁弹畴特性. 相比而言, SrTiO_3 单晶衬底由于其立方结构, 则不具有一维的铁弹畴, 而是各向同性的铁弹畴. 此外, 他们还观测到铁弹畴的密度, 即铁弹畴宽度, 随着斜切角的增大逐渐减小, 但是一维铁弹畴的特性不会随着斜切角改变. 另一种形成一维铁弹畴的方法是利用天然的 NdGaO_3 单晶具有的正交结构^[68]. 在 NdGaO_3 单晶中, 面内晶格常数沿着 $[010]$ 和 $[100]$ 两个赝立方晶相有很大差异. 这种特殊的表面形貌导致 LaCoO_3 薄膜生长时易形成一维铁弹畴. 此外, LSAT 衬底由于成分复杂, 无法像 SrTiO_3 衬底一样腐蚀出规则的台阶. 在 LSAT 衬底上生长的 LaCoO_3 薄膜畴结构则会分别沿着平行 $[100]$ 和 $[010]$ 的两个晶相, 形成棋盘状铁弹畴. 总之, 以上实验结果表明, 表面结构会导致 LaCoO_3 薄膜中出现规则的人工可调的铁弹畴结构.

表面形貌诱导的一维畴结构或者棋盘状畴结构对于 LaCoO_3 薄膜的宏观磁性产生很大的影响.

研究结果 (图 6(d)) 表明, 当面内磁场沿着铁弹畴的方向时, 其磁响应更大; 当面内磁场垂直于铁弹畴的方向时, 其磁性响应相对更小. 同样地, 从磁性随温度的变化规律来看, 当面内磁场沿着铁弹畴时, LaCoO_3 薄膜表现为正常的铁磁特征的变化趋势; 当面内磁场垂直于铁弹畴时, 虽然在居里温度点磁性增大, 但是到大约 60 K, 磁性增大的趋势放缓, 变成了线性增大. 通过测量 LaCoO_3 薄膜转角面内磁性, Guo 等发现磁性的变化规律与一维铁弹畴结构的周期性完全一致^[67]. 在低温下, 磁性变化比较明显, 随着温度的升高, 磁性变化减小. 同样的结果, 他们在 NdGaO_3 单晶衬底上生长的 LaCoO_3 薄膜中也观察到了受到一维铁弹畴结构调制的宏观磁性. 这些系列结果证明了铁弹畴与铁磁畴之间的耦合关系, 佐证了晶体结构对于宏观磁性的调制作用^[67].

3.4 氧离子配位对钴氧化物铁磁性的影响

氧化物界面的氧离子构型对于氧化物中过渡金属离子的价态, 轨道耦合强弱以及晶格畸变程度等具有显著影响. 改变界面处氧离子构型就需要选择不同于 ABO_3 钙钛矿型的氧化物作为界面调控层. 以 SrCuO_2 ^[69] 为代表的一类氧化物具有非常独特的结构相变. SrCuO_2 块体具有四方相结构, 面外晶格常数为 3.4 \AA , 面内晶格常数为 3.9 \AA . 因此, SrCuO_2 能够外延生长在 SrTiO_3 衬底上.

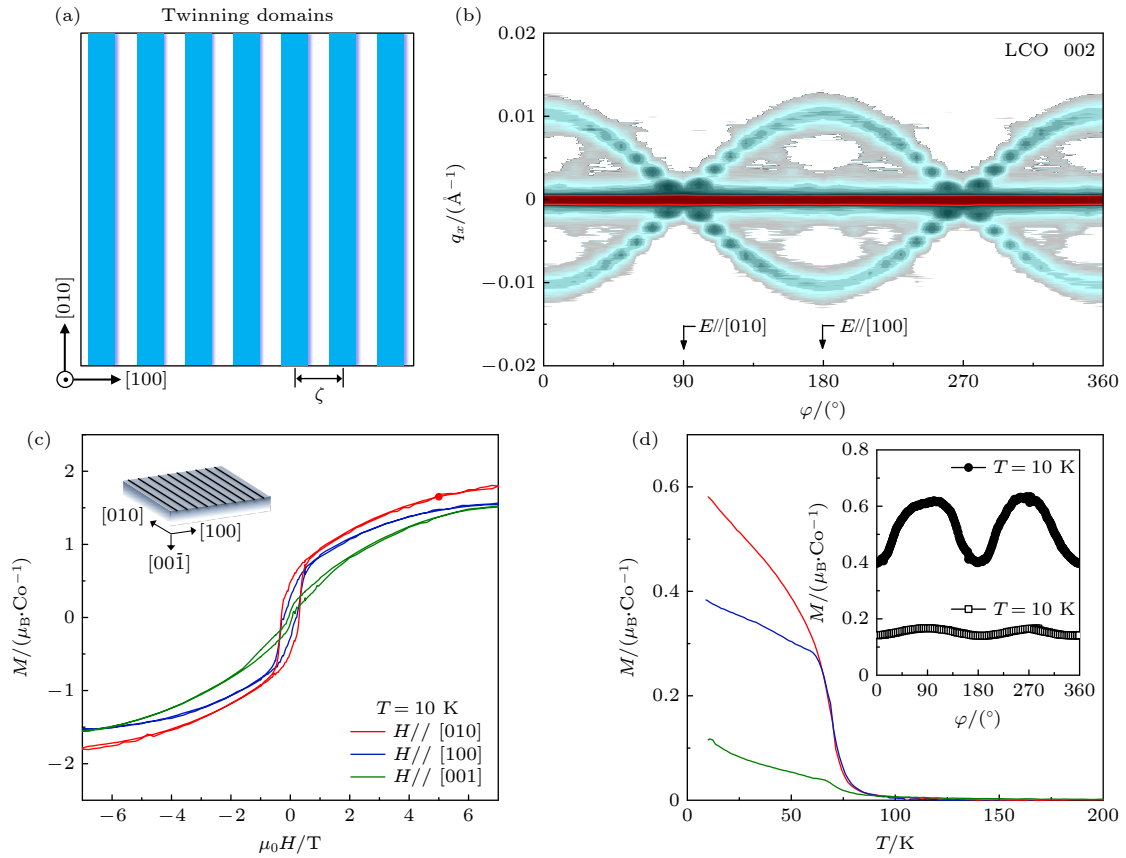


图6 LaCoO₃ 薄膜的表面形貌调控一维结构畴和磁各向异性 (a) 一维铁弹畴的示意图; (b) 具有一维结构畴的 LaCoO₃ 薄膜 (002) 衍射峰的 Phi 扫描图; 晶相对具有一维铁弹畴 LaCoO₃ 薄膜的 (c) 磁矩-磁场变化关系和 (d) 磁矩-温度变化关系的影响^[67]

Fig. 6. Surface topography of LaCoO₃ thin films regulates one-dimensional (1D) structural domains and magnetic anisotropy: (a) Schematic illustration of a 1D ferroelastic domain; (b) Phi scan of the (002) diffraction peaks of the LaCoO₃ thin film with one-dimensional structural domains; (c) magnetic hysteresis loops and (d) magnetization as a function of temperature of LaCoO₃ films with one-dimensional ferroelastic domains^[67].

当 SrCuO₂ 厚度小于 5 原胞层时, 为了避免界面处的电荷不连续, CuO₂ 面会垂直于界面, 即竖直 CuO₂ 面^[70]. 此时, SrCuO₂ 沿着薄膜生长方向的原子排列方式为“...-SrO-CuO-SrO-...”, 界面电荷呈电中性. 同时, SrCuO₂ 薄膜的面外晶格常数也随之增至 3.92 Å, 晶体结构依然为四方相. 随着 SrCuO₂ 薄膜厚度不断增大, 晶体中缺陷密度增大, 界面电荷则有机会与带电缺陷中和, 因此 SrCuO₂ 薄膜中的 CuO₂ 面恢复为类似于本征块材的水平状态, 即水平 CuO₂ 面^[69]. 此时, 在 SrCuO₂ 薄膜中沿着生长方向的原子排列方式为“...-Sr²⁺-CuO₂²⁻-Sr²⁺-CuO₂²⁻-...”, 界面具有较强极性. 因此, 通过改变 SrCuO₂ 薄膜的厚度, 就有机会更改近邻界面的氧构型, 从而诱导功能层的晶体结构和物性变化. 2019 年, Liao 等^[71] 利用 SrCuO₂ 薄膜结构相变产生的界面近邻效应, 系统研究了 LaNiO₃ 薄膜中的轨道极化以及金属-绝缘体转变等相关物理问题.

利用水平 CuO₂ 面, 他们在 LaNiO₃ 薄膜中实现了迄今为止最高的轨道极化率 (约 30%).

Li 等^[72] 利用脉冲激光沉积技术制备了一系列不同厚度和周期的 LaCoO₃/SrCuO₂ 超晶格. 图 7(a) 所示为不同厚度的 LaCoO₃/SrCuO₂ 超晶格的局部扫描透射电子显微镜图, 其中比例尺为 1 nm. 通过对不同 SrCuO₂ 厚度的超晶格中的原子间距进行分析, 实验发现当 SrCuO₂ 厚度小于 5 原胞层时, 面外晶格常数约为 3.8 Å (图 7(b)); 当 SrCuO₂ 厚度大于 5 原胞层时, 面外晶格常数减至 3.4 Å 左右 (图 7(c)). 最重要的是, LaCoO₃ 薄膜的面外晶格常数也随之发生变化. 随后, 他们进一步测量了这些超晶格的 X 射线线性吸收谱. 在垂直 CuO₂ 面的 SrCuO₂ 薄膜中, 面内和面外轨道的电子占据几乎相同; 但在水平 CuO₂ 面的 SrCuO₂ 薄膜中, 电子更倾向于占据面内轨道, 而面外轨道上几乎为空态. 图 7(d) 和图 7(e) 中对比了在这两种不同类

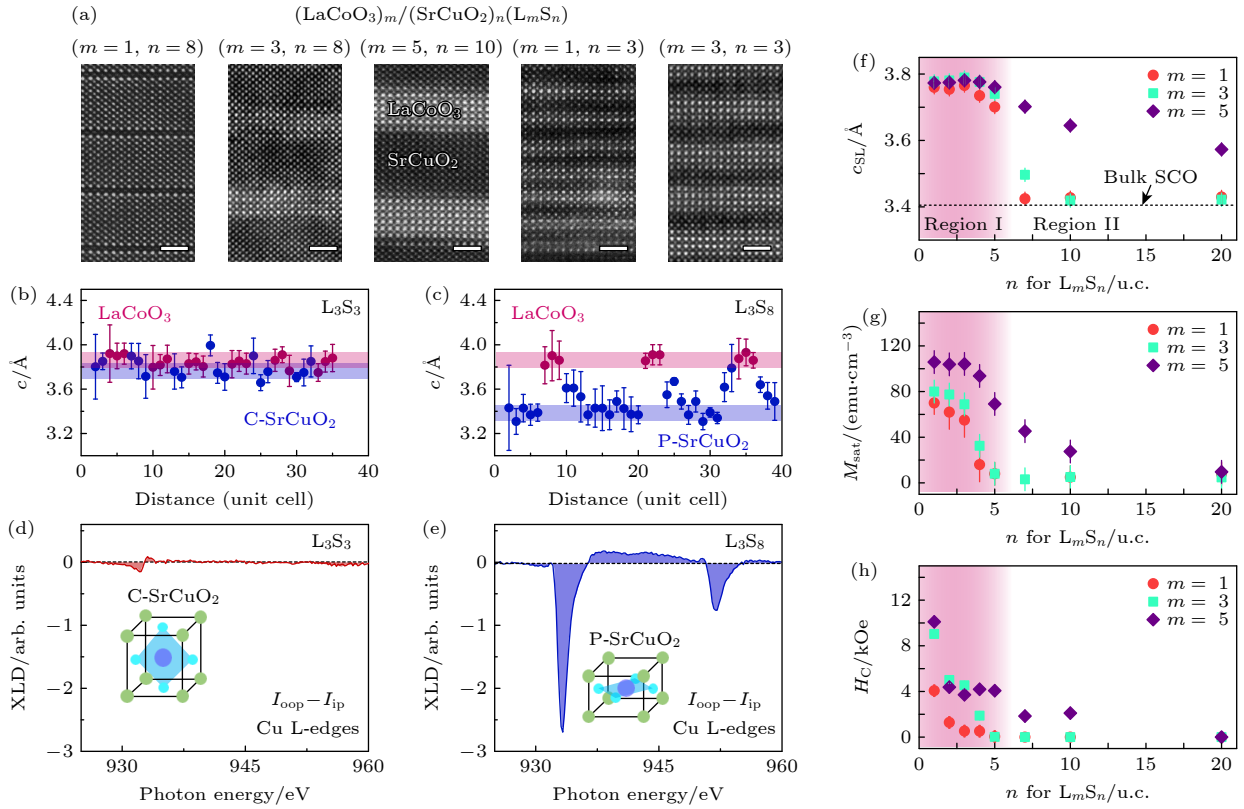


图7 界面氧构型对 LaCoO_3 薄膜结构和磁性的影响 (a) 不同周期和层厚的 $[(\text{LaCoO}_3)_m/(\text{SrCuO}_2)_n](\text{L}_m\text{S}_n)$ 超晶格的高分辨透射电子显微镜图; (b) 和 (c) 在 L_3S_3 和 L_3S_8 超晶格中 LaCoO_3 和 SrCuO_2 薄膜的晶格常数随厚度的变化关系; (d) 和 (e) 在 L_3S_3 和 L_3S_8 超晶格中 Cu L 吸收边的 X 射线线性吸收谱; L_mS_n 超晶格中 (f) 平均晶格常数、(g) 饱和磁矩和 (h) 矫顽场随 SrCuO_2 薄膜厚度的变化关系^[72]

Fig. 7. Effect of interfacial oxygen configuration on the structure and magnetic properties of LaCoO_3 thin films: (a) High-resolution TEM images of $[(\text{LaCoO}_3)_m/(\text{SrCuO}_2)_n](\text{L}_m\text{S}_n)$ superlattices with different repetitions and layer thicknesses; (b) and (c) lattice constants of LaCoO_3 and SrCuO_2 films as a function of thickness in L_3S_3 and L_3S_8 superlattices; (d) and (e) X-ray linear dichroism of the Cu L-edge in L_3S_3 and L_3S_8 superlattices; (f) average lattice constant, (g) saturation magnetic moment and (h) coercive field as a function of SrCuO_2 film thickness in L_mS_n superlattice^[72].

型的 SrCuO_2 薄膜中测量的 Cu L 吸收边的线性吸收谱。不难看出, 在水平 CuO_2 面的 SrCuO_2 薄膜中具有较大的轨道极化, 从侧面间接证明了其界面氧构型符合预测模型。图 7(f) 总结了从 X 射线衍射曲线中得到的不同周期的 $\text{LaCoO}_3/\text{SrCuO}_2$ 超晶格外晶格常数。当 SrCuO_2 薄膜厚度小于 5 原胞层时, LaCoO_3 具有较大的面外晶格常数, 说明此时具有沿生长方向的面外晶格拉伸。 LaCoO_3 厚度越薄, 则该界面近邻效应越明显, 其结构调制越强烈。图 7(g) 和图 7(h) 总结了不同周期 $\text{LaCoO}_3/\text{SrCuO}_2$ 超晶格的饱和磁矩和磁矫顽场。在 SrCuO_2 薄膜的结构调制下, 小于磁性死层厚度的超薄 LaCoO_3 具有典型的铁磁性特征。这些结果不仅证明了界面氧构型调控了钴氧化物的晶格结构, 同时也改变了钴离子的自旋态, 使原本顺磁的钴氧化物超薄膜恢复了其铁磁性。

3.5 氧八面体倾转对钴氧化物铁磁性的影响

氧化物薄膜的异质界面是通过过渡金属离子和氧离子连接构成的。过渡金属离子与氧离子的轨道耦合强度、氧离子与过渡金属离子的键长、键角等决定着晶体场劈裂的程度, 进而影响磁相互作用等宏观物性。除了本节提及的晶格失配应力、剪切应力等由于薄膜和衬底之间晶格常数和对称性不匹配引起的晶格畸变之外, 氧八面体倾转同样是界面调控的一个重要方式^[73–75]。通过改变调控层的氧八面体倾转角, 可以调控共顶点连接的功能层的八面体倾转方式, 进而改变过渡金属离子与氧离子的键角, 调控电子在不同轨道间占据的概率, 影响整个异质结构的物理特性。有时这种晶格调控的方式比化学掺杂甚至衬底应力对物性调控更有效果。Liao 等^[76] 利用 NdGaO_3 衬底引入的八面体倾转有效地调控了锰氧化物薄膜的磁和电运输的各向

异性,使其磁易轴的方向发生出人意料的旋转,表现出很强的各向异性磁阻.更有趣的是,在衬底和薄膜之间插入单原胞层 SrTiO₃后,这种八面体倾转就会完全消失,说明这种界面效应极易受到外延薄膜对称性的影响.与此同时,Kan等^[77]在GdScO₃衬底与SrRuO₃薄膜之间插入若干原胞层厚度的Ca_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃超薄膜,通过控制插层的厚度来精确控制Ru—O—Ti之间的键角,从而改变SrRuO₃功能层中的Ru—O—Ru键角,调控整个薄膜的磁各向异性.这两项代表性工作凸显了界面氧八面体倾转对功能氧化物薄膜宏观磁电输运特性的影响.

同样的方法,Chen等^[78]选择了DyScO₃作为调控层.本征DyScO₃块材具有大约140°的Sc—O—Sc键角,对应的八面体倾转角约为20°,是目前已知的具有最大氧八面体倾转角的氧化物之一.通过精确控制脉冲激光沉积的各项指标和参数,他们实现了单原胞层DyScO₃和单原胞层LaCoO₃超晶格的高质量精制备.

图8(a)右图所示为DyScO₃/LaCoO₃超晶格

沿着[110]晶相的高分辨透射电子显微镜的明场像,插图给出了衬底和各层薄膜的氧八面体倾转的示意图.图8(a)左图给出了氧八面体中过渡金属离子-氧离子-过渡金属离子的键角随超晶格厚度的变化规律.从透射电子显微镜图可以看到,LaCoO₃中的Co—O—Co键角几乎与DyScO₃中的Sc—O—Sc键角一致,达到了近140°,说明氧八面体倾转通过异质界面完美地传递到了功能薄膜中.为了进一步展示氧八面体倾转,图8(b)和图8(c)对比了SrTiO₃衬底的TiO₆八面体和LaCoO₃/DyScO₃超晶格中的CoO₆和ScO₆八面体的高分辨透射电子显微镜图以及原子结构示意图.可以明显看出CoO₆和ScO₆八面体交替倾斜,呈现有规律的排列.结构的周期性变化也会带来电子态的改变.利用第一性原理计算,Chen等^[78]精确给出了低自旋态与高自旋态之间的能级差与氧八面体倾转之间的关系.如图8(d)所示,当氧八面体不发生旋转时,低自旋态和高自旋态之间的能级差恒定不变;当氧八面体倾转角增大,该能级差减小,换言之,

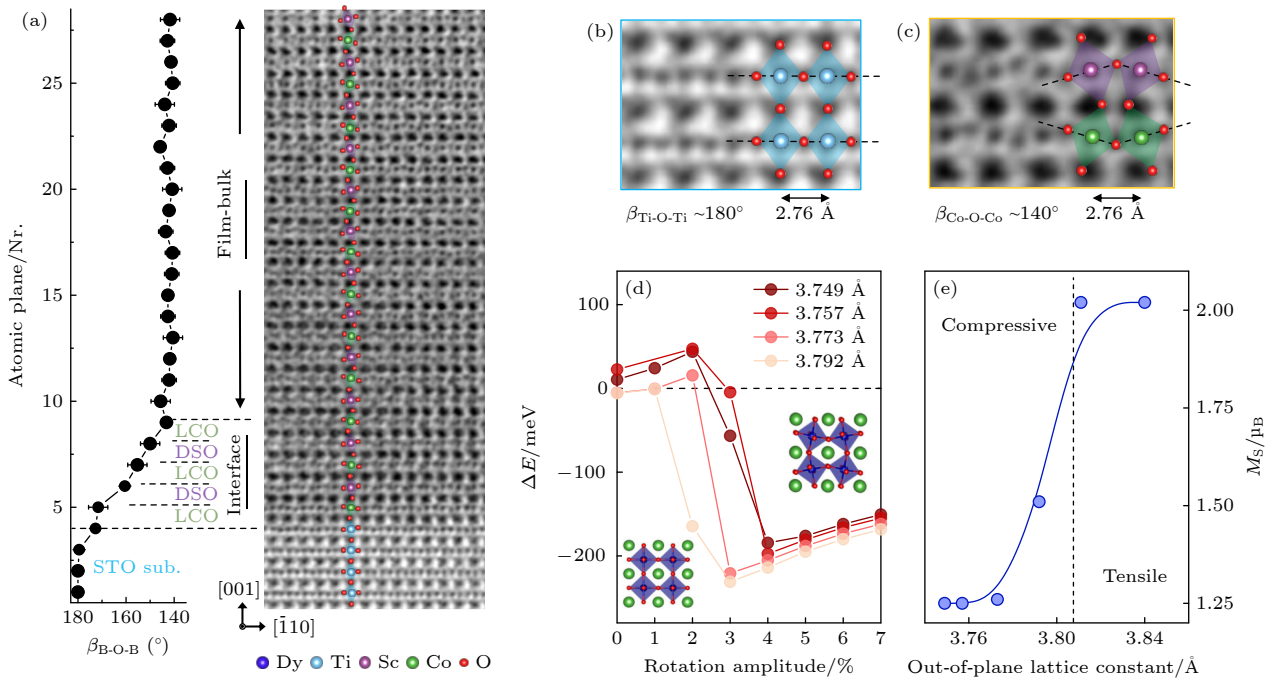


图8 氧八面体倾转对单原胞层钴氧化物的结构和自旋态影响 (a) LaCoO₃/DyScO₃超晶格的高分辨透射电子显微镜的暗场像以及氧八面体倾角随薄膜厚度的变化关系; (b) SrTiO₃衬底和 (c) LaCoO₃/DyScO₃超晶格的明场像,图中插图显示了八面体倾转的结构示意图; (d) 利用第一性原理计算钴自旋态转变能级差与八面体转变之间的关系; (e) LaCoO₃薄膜的饱和磁矩与晶格拉伸的关系^[78]

Fig. 8. Effect of oxygen octahedral tilting on the structure and spin state of single unit cell cobaltites: (a) High-resolution TEM dark-field image of LaCoO₃/DyScO₃ superlattice and the oxygen octahedral tilt angle as a function of film thickness; bright-field images of (b) SrTiO₃ substrate and (c) LaCoO₃/DyScO₃ superlattice, the inset shows a schematic diagram of the octahedral tilted structure; (d) first-principles calculation of cobalt spin-state transition energy level difference as a function of the octahedral tilt angle; (e) the saturation moment of LaCoO₃ films as a function of lattice stretching^[78].

钴离子更倾向于处于高自旋态而非低自旋态. 他们进一步计算了不同张应力时, 该能级差与氧八面体倾转角之间的关系保持不变, 说明了该规律的鲁棒性.

实验上, Chen 等 [78] 测量了 3 种不同超晶格, 即 DyScO₃/LaCoO₃(D₁L₁), LaFeO₃/LaCoO₃(F₁L₁) 和 SrTiO₃/LaCoO₃(S₁L₁), 在低温下的宏观磁性随面内磁场的变化关系 (图 9). 很明显, D₁L₁ 超晶格具有非零的矫顽场, 且受到 DyScO₃ 超强顺磁性的影响, 磁矩未饱和. 将 DyScO₃ 替换成非顺磁性的氧化物 LaFeO₃, 同时保持相近的氧八面体倾转角, 他们发现 F₁L₁ 超晶格也表现出典型的铁磁性特征, 且矫顽场与 D₁L₁ 超晶格的矫顽场几乎相同. 此外, 为了验证该实验现象, 他们也生长了一组对比样品——S₁L₁ 超晶格. 由于 SrTiO₃ 不具有氧八面体倾转角, 因此与之共生的 LaCoO₃ 的氧八面体倾转角几乎完全被抑制. 此时, S₁L₁ 超晶格几乎没有表现出宏观铁磁性, 仅有的微弱的顺磁磁矩随磁场增大缓慢增大. 这些系列样品和对比实验也进一步证实了氧八面体倾转能够有效地调控钴离子的自旋态, 从而有利于形成长程有序的铁磁性. 更值得一提的是, 该铁磁性也是目前在单原胞氧化物中观测到的最强的饱和磁矩, 打破了磁性氧化物面临的磁性死层 [79–81] 的局限. 这种超薄的单原胞层

强铁磁性的氧化物也表现出了类似磁性二维材料的强磁各向异性, 为未来电子器件的光泵浦和电流驱动的超薄自旋轨道转矩器件提供了备选材料.

4 钴氧化物中自旋与晶格参数的构效关系

以上系统的实验表明铁弹性钴氧化物中自旋与晶格的耦合关系. 通过对不同应力、晶格对称性、界面截止层、氧八面体倾转等晶格参数的调控, 阐述了它们与钴离子电子态和自旋态之间的构效关系, 描述出一个更加清晰的物理图像. X 射线吸收谱和 X 射线光电子谱的实验测量结果直接证明了 LaCoO₃ 薄膜中不存在 Co²⁺离子. 通过对吸收谱的线型拟合, 本征 LaCoO₃ 薄膜中 Co²⁺离子含量的上限不超过 2%. 因此, 氧空位引起的高自旋态 Co²⁺离子并不是导致 LaCoO₃ 薄膜铁磁性的根本原因. 以下分析都是基于 Co³⁺离子电子态和自旋态在不同晶格参数下的转化关系.

在分析 LaCoO₃ 薄膜中低温铁磁性的物理机制之前, 以下几个实验现象值得大家注意: 1) 当 LaCoO₃ 薄膜受到压应力时, 饱和磁矩较小, 甚至没有典型的铁磁性特征 [36]; 当 LaCoO₃ 薄膜受到张应力时, 薄膜呈现典型的铁磁性. 当薄膜生长在 LSAT 衬底上时, 饱和磁矩达到约 2 μ_B/Co, 而薄膜生长在 SrTiO₃ 衬底上时, 饱和磁矩大约为 1.5 μ_B/Co. 2) LaCoO₃ 薄膜受到张应力作用时, 薄膜中央出现 3 倍周期畴结构, 畴的方向垂直于界面; LaCoO₃ 薄膜受到压应力, 薄膜中没有明显的或者仅出现少量畴结构, 畴的方向平行于界面 [53]. 3) LaCoO₃ 薄膜的磁性极易受到晶格对称性、氧八面体倾转、晶格畸变等影响, 产生巨大的磁性变化 [60,63,66,67,72,78]. 4) 无论 LaCoO₃ 薄膜的磁性如何变化, 其始终保持绝缘态, 居里温度大约为 80 K [36,53,60,63,66]. 通过 X 射线吸收谱证实了 LaCoO₃ 薄膜中同时含有低自旋态 (图 10(a)) 和较高自旋态的 Co³⁺离子 (图 10(b) 和图 10(c)), 但是目前很难通过谱线拟合区分中自旋态和高自旋态 Co³⁺离子以及各自所占比例.

从晶体场理论知道, 在 LaCoO₃ 立方晶格的八面体配体的 Co-O 分子轨道分裂成三重退简并的 t_{2g} 轨道和两重退简并反键 e_g 轨道 [27]. 两个轨道之间劈裂程度由晶格场 Δ_{CF} ∝ d_{Co-O}⁻⁵ 决定, 而 e_g 轨道的带宽为 W ∝ d_{Co-O}^{-3.5} sin(β/2), 其中 d_{Co-O} 为 Co—O

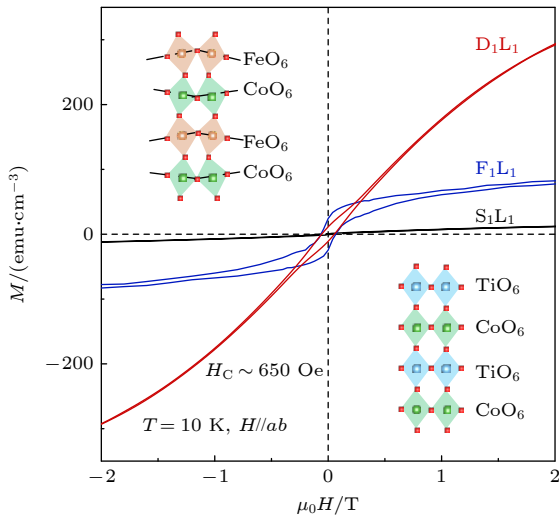


图 9 DyScO₃/LaCoO₃(D₁L₁), LaFeO₃/LaCoO₃(F₁L₁) 和 SrTiO₃/LaCoO₃(S₁L₁) 超晶格的磁性随磁场的变化关系, 插图显示了 F₁L₁ 和 S₁L₁ 超晶格中氧八面体倾转的示意图 [78]

Fig. 9. Magnetic field dependent magnetization of DyScO₃/LaCoO₃ (D₁L₁), LaFeO₃/LaCoO₃ (F₁L₁) and SrTiO₃/LaCoO₃ (S₁L₁) superlattices. The inset shows schematic diagrams of the oxygen octahedral tilt in the F₁L₁ and S₁L₁ superlattices [78].

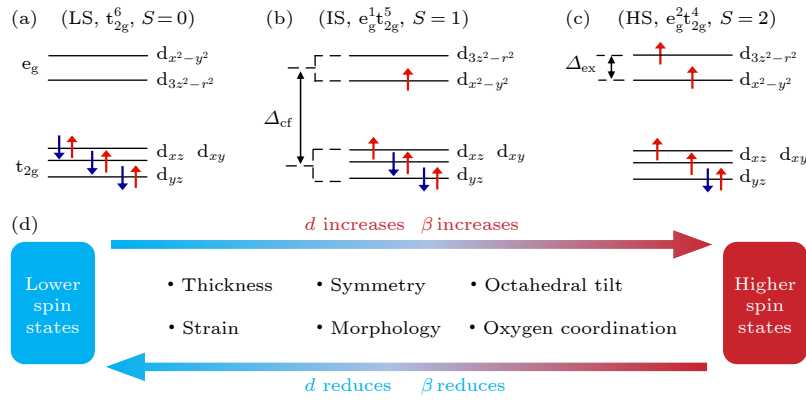


图 10 钴离子自旋态与晶格参数的构效关系 (a)—(c) 钴离子的 (a) 低自旋态、(b) 中自旋态和 (c) 高自旋态的电子轨道占据示意图; (d) 不同晶格畸变方式诱导钴离子不同自旋态之间的转化过程

Fig. 10. Relationship between cobalt ion spin states and lattice parameters: Schematic illustration of the electron orbital occupancy of (a) low-spin state, (b) intermedium-spin state, and (c) high-spin state of cobalt ions; (d) the conversion process between different spin states of cobalt ions induced by different lattice distortions.

键长, β 为 Co—O—Co 键角^[82]. 由此可见, 这两个关键的晶格参数在钴离子的电子态和自旋态中扮演着重要角色. 在 LaCoO₃ 块材中, 由于未发生晶格畸变, 低温下的 Co³⁺ 离子处于低自旋态 ($S = 0$), 表现为抗磁绝缘性. 当 LaCoO₃ 薄膜处于压应力时, $d_{\text{Co-O}}$ 通常保持不变, β 会进一步减小, 因此低温下的 Co³⁺ 离子仍然处于低自旋态 ($S = 0$), 并不会表现出铁磁性的特征. 当 LaCoO₃ 薄膜受到较小的张应力 (即张应力范围小于 LSAT 施加的失配应力) 作用时, Co—O 键并未发生拉伸, 主要变化的是 Co—O—Co 键角 β 逐渐增大, W 逐渐增大, e_g 轨道底的 $d_{x^2-y^2}$ 面内轨道能量不断减小, 导致处于 t_{2g} 轨道的电子具有一定的概率跃迁到 $d_{x^2-y^2}$ 面内轨道, 这时 LaCoO₃ 薄膜中可能同时存在低自旋态和中自旋态 Co³⁺ 离子. 当 LaCoO₃ 薄膜中的张应力达到约 1.5% 时, 即薄膜外延生长在 LSAT 衬底上, 薄膜面内晶格常数为 3.87 Å, 刚好约等于 $d_{\text{Co-O}}$ (约 1.93 Å) 的两倍. 这时, Co—O—Co 键角 β 达到极值 180°, Co—O 键完全张开, 薄膜中可能同时混合存在高自旋态、中自旋态和低自旋态 Co³⁺ 离子, 饱和磁矩达到了最大值. 随着 LaCoO₃ 薄膜中的张应力进一步增加, Co—O 键拉伸, $d_{\text{Co-O}}$ 增大, 导致 Δ_{CF} 和 W 都减小, 薄膜中的钴离子又将从较高自旋态变回低自旋态, 从而导致宏观磁性的减小^[60,63,66,67,72,78]. 晶格对称性和键角的变化也可以根据以上自旋态转化来解释. 例如, 生长在 SrTiO₃ 衬底上的 DyScO₃/LaCoO₃ 超晶格, 除了承受来自衬底的晶格失配张应力之外, 还受到了界面传递的

氧八面体倾转, 减小的 Co—O—Co 键角将使 e_g 轨道的带宽减小, 使更多的 Co³⁺ 离子发生低自旋态至高自旋态的转变, 形成不同自旋态 Co³⁺ 离子之间的交换耦合, 从而产生宏观铁磁性^[78].

从唯象的角度也可以合理解释 LaCoO₃ 薄膜中低温铁磁性. 在扫描透射电子显微镜中观测到 LaCoO₃ 薄膜中的黑色条纹畴, 即 3 倍周期畴, 的确与氧空位有直接关系^[83,84]. 本征 LaCoO₃ 薄膜中并不存在明显的氧空位, 但是在高剂量电子束辐照下 LaCoO₃ 薄膜中很容易出现氧空位, 形成有序的原子排列. Jang 等^[85] 利用扫描透射电子显微镜中可移动的电子束逐层扫描 LaCoO₃ 薄膜, 通过改变电子束辐照的时间和剂量, 他们观察到有序氧空位形成的动力学过程, 并且可以将其结构进行精确的解析. 此外, Lan 等^[86] 利用透射电子显微镜的电子束辐照研究了钴氧化物中黑色条纹的起源. 他们也观测到受到电子束辐照的区域更易引入氧空位, 发生晶格膨胀, 同时钴离子的价态和自旋态都会随之发生改变. 这些实验结果都表明 LaCoO₃ 薄膜对电子束非常敏感. 因此, 进行合理猜测, 在容易形成氧空位的氧八面体中心的钴离子可能处于高自旋态, 而不容易产生氧空位的氧八面体中心钴离子更可能处于中自旋态或者低自旋态. 这一猜测得到了近期 Chen 研究组^[87] 系统分析 LaCoO₃ 薄膜中不同自旋态钴离子的比例佐证. 他们利用 X 射线吸收谱和理论计算得到不同自旋态 Co³⁺ 离子的谱线进行拟合, 发现在 SrTiO₃ 衬底上生长的 LaCoO₃ 薄膜中处于高自旋态 Co³⁺ 离子与低自旋态 Co³⁺ 离

子的比例大致为 1:3. 这个比例与扫描透射电子显微镜中黑色条纹畴和白色条纹畴的比例大致相近. 相反, 在 LaAlO_3 衬底上生长的 LaCoO_3 薄膜中的黑色条纹畴相对较少, 因此处于高自旋态 Co^{3+} 离子也非常少, 很难形成铁磁交换作用.

过去的研究表明, 应力对于大多数氧化物的氧空位形成能具有明显的调制作用. 在张应力下的氧空位形成能要远高于其在压应力状态下的氧空位形成能. 因此, 在 SrTiO_3 和 LSAT 衬底上生长的 LaCoO_3 薄膜更容易在电子束辐照下产生黑色条纹畴. 该条纹畴与界面的方向主要由氧八面体中不同位置的氧空位形成能决定^[86]. 很显然, 在张应力作用下, 面内晶格拉伸, 八面体顶角氧更容易缺失, 导致面内 La 原子间距增大, 黑色的条纹畴沿着水平方向分布, 垂直于界面; 在压应力作用下, 面内晶格压缩, 八面体更容易缺失水平方向的氧离子, 导致面外方向的 La 原子间距拉大, 因此黑色条纹畴平行于界面^[88,89]. 在更大剂量的电子束辐照或者真空升温过程中, Zhang 等^[88,89] 通过实验发现受到压应力作用的 LaCoO_3 薄膜还可能缺失对角的氧离子, 形成与界面呈 45° 的斜黑色条纹. 该结构相是首次在钴氧化物薄膜中观测到, 它不同于褐铁矿型的反铁磁性 $\text{LaCoO}_{2.5}$, 表现为接近室温的铁磁绝缘性. 这一系列的研究也厘清了不同应力条件下 LaCoO_3 薄膜中氧空位形成的动力学过程, 细致描述了不同结构相之间形成的路径, 为后续人工设计磁弹耦合功能材料提供了方法.

5 结语与展望

本文详细介绍了具有铁弹性和铁磁性 LaCoO_3 的研究历史、研究进展以及研究争议等具体问题, 论述了其铁磁性产生的物理起源. 结合本课题组近几年来在 LaCoO_3 薄膜研究方面取得的系列进展, 围绕 LaCoO_3 薄膜中晶格畸变对活跃的自旋态转化的调控和耦合机理, 阐述了钴离子-氧离子的键长、键角、氧八面体倾转角、界面氧离子构型等结构参数对晶体场劈裂和能带带宽等微观因素的显著影响, 从而高效调控其宏观磁性. 通过大量的系统的研究, 本课题组利用这一类典型的多铁性氧化物材料, 不仅阐明了关联电子体系中自旋与晶格的耦合关系, 而且通过界面设计构建了具有超大磁矩的单原胞层钴氧化物薄膜, 突破了过去关联氧化物

的“磁性死层”厚度, 为后续的自旋电子器件和磁性突触晶体管等应用提供了优异的候选材料. 值得指出的是, 尽管钴氧化物薄膜的研究是当前氧化物薄膜研究的热点之一, 针对磁性起源和磁性调控方面已经开展了大量的深入的理论和实验研究工作, 但是依然有很多关键问题亟待科研工作者们深入挖掘. 首先, 从实验技术层面还没有实验直接观测钴氧化物薄膜中的自旋态. 到目前为止, 在不同应力状态下的 LaCoO_3 薄膜中的自旋态以及各自旋态之间的比例依然是靠 X 射线吸收谱谱线拟合. 如果能利用原位薄膜生长和原位角分辨光电子能谱直接观测其能带结构, 可以更直观地掌握钴离子的自旋态. 其次, 利用 LaCoO_3 薄膜的铁弹性调控铁磁性. 现有工作已经证实了晶格与自旋态之间高效耦合, 但是如何利用应力施加可逆的铁性应变进行磁性调控依然研究得不够深入. 例如, 利用扫描探针施加局部应变, 并且利用磁力显微镜或者扫描氮空位中心磁力计对应变区域进行磁畴成相, 并得到微观磁性应变的定量关系, 甚至实现可控的微区磁性调控. 再次, 实现超薄层或者自支撑 LaCoO_3 薄膜的应力调控^[90-93]. 单晶衬底为薄膜生长提供了固定的晶相, 同时也约束了其失配应力调控的范围. 如果去除薄膜依附的衬底, 获得自支撑薄层, 那么就有机会进行更大范围的应力调控, 施加的应变甚至可以达到该材料发生断裂的极限. 这种方法可以帮助研究人员理解在极限条件下晶格与自旋耦合是否满足常规条件下的物理规律. 同时, 自支撑多铁薄层可以应用于未来可穿戴的多功能柔性器件. 最后, 对多铁性 LaCoO_3 薄膜的阴离子掺杂也是值得关注的研究方向之一. 过去的研究表明, 氧空位对 LaCoO_3 薄膜的晶格和自旋态都具有十分明显的调控作用. 但是, 对 LaCoO_3 薄膜中进行阴离子替换的研究却非常少见. 通过在离子液体两端加不同极性的电压, 研究人员在镍氧化物^[94] 和 SrCoO_x 体系^[95] 中实现了氧离子和氢离子的可控掺杂, 进而实现多种物态的高效调控. 最近, Li 等^[96] 甚至能够利用扫描探针在微纳尺度下进行可控离子掺杂并实现金属-绝缘体相变. 此外, 原位进行 F⁻^[97] 或者 N³⁻^[98] 离子掺杂的技术也已经日趋成熟. 通过阴离子工程, 不仅可以改变钴氧化物薄膜中钴离子的价态以及随之变化的自旋态, 而且可以调控该材料的晶格畸变甚至产生新的物相. 以上的研究方向亟待进一步深入探索, 对于发现钴氧化物薄膜的新奇物性以及物态调控都具有十分重要的意义.

参考文献

- [1] Spaldin N A, Fiebig M 2005 *Science* **309** 391
- [2] Ramesh R, Spaldin N A 2007 *Nat. Mater.* **6** 21
- [3] Dong S, Liu J M, Cheong S W, Ren Z F 2015 *Adv. Phys.* **64** 519
- [4] Fiebig M, Lottermoser T, Meier D, Trassin M 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16046
- [5] Spaldin N A, Ramesh R 2019 *Nat. Mater.* **18** 203
- [6] 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
- [7] He X, Wang Y, Wu N, Caruso N C, Vescovo E, Belashchenko K D, Dowben P A, Binek C 2010 *Nat. Mater.* **9** 579
- [8] Schoenher P, Manz S, Kuerten L, Shapovalov K, Lyama A, Kimura T, Fiebig M, Meier D 2020 *npj Quantum Mater.* **5** 86
- [9] Scott J F, Blinc R 2011 *J. Phys. Condens. Matter* **23** 113202
- [10] Lapine M, Shadrivov I V, Powell D A, Kivshar Y S 2012 *Nat. Mater.* **11** 30
- [11] Zhou Y, Han S T 2020 *Science* **367** 627
- [12] Zheng H, Wang J, Lofland S E, Ma Z, Mohaddes-Ardabili L, Zhao T, Salamanca-Riba L, Shinde S R, Ogale S B, Bai F, Viehland D, Jia Y, Schlom D G, Wuttig M, Roytburd A, Ramesh R 2004 *Science* **303** 661
- [13] Zhang S, Zhao Y G, Li P S, Yang J J, Rizwan S, Zhang J X, Seidel J, Qu T L, Yang Y J, Luo Z L, He Q, Zou T, Chen Q P, Wang J W, Yang L F, Sun Y, Wu Y Z, Xiao X, Jin X F, Huang J, Gao C, Han X F, Ramesh R 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 137203
- [14] Liu M, Zhou Z Y, Nan T X, Howe B M, Brown G J, Sun N X 2013 *Adv. Mater.* **25** 1435
- [15] Manipatruni S, Nikonov D E, Lin C C, Prasad B, Huang Y L, Damodaran A R, Chen Z, Ramesh R, Young I A 2018 *Sci. Adv.* **4** eaat4229
- [16] 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
- [17] Raccach P M, Goodenough J B 1967 *Phys. Rev.* **155** 932
- [18] Vullum P E, Lein H L, Einarsrud M A, Grande T, Holmestad R 2008 *Philos. Mag.* **88** 1187
- [19] Lugovy M, Slyunyayev V, Orlovskaya N, Verbyio D, Reece M J 2008 *Phys. Rev. B* **78** 024107
- [20] Asai K, Gehring P, Chou H, Shirane G 1989 *Phys. Rev. B* **40** 10982
- [21] Abbate M, Fuggle J C, Fujimori A, Tjeng L H, Chen C T, Potze R, Sawatzky G A, Eisaki H, Uchida S 1993 *Phys. Rev. B* **47** 16124
- [22] Barman S R, Sarma D D 1994 *Phys. Rev. B* **49** 13979
- [23] Asai K, Yokokura O, Suzuki M, Naka T, Matsumoto T, Takahashi H, Möri N, Kohn K 1997 *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** 967
- [24] Yamaguchi S, Okimoto Y, Tokura Y 1997 *Phys. Rev. B* **55** R8666
- [25] Radaelli P G, Cheong S W 2002 *Phys. Rev. B* **66** 094408
- [26] Zhou J S, Yan J Q, Goodenough J B 2005 *Phys. Rev. B* **71** 220103
- [27] Knížek K, Novák P, Jirák Z 2005 *Phys. Rev. B* **71** 054420
- [28] Vankó G, Rueff J P, Mattila A, Németh Z, Shukla A 2006 *Phys. Rev. B* **73** 024424
- [29] Haverkort M W, Hu Z, Cezar J C, Burnus T, Hartmann H, Reuther M, Zobel C, Lorenz T, Tanaka A, Brookes N B, Hsieh H H, Lin H J, Chen C T, Tjeng L H 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 176405
- [30] Podlesnyak A, Streule S, Mesot J, Medarde M, Pomjakushina E, Conder K, Tanaka A, Haverkort M W, Khomskii D I 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 247208
- [31] Koehler W C, Wollan E O 1957 *J. Phys. Chem. Solids* **2** 100
- [32] Menyuk N, Dwight K, Raccach P M 1967 *J. Phys. Chem. Solids* **28** 549
- [33] Thornton G, Tofield B C, Hewat A W 1986 *J. Solid State Chem.* **61** 301
- [34] Androulakis J, Katsarakis N, Giapintzakis J 2001 *Phys. Rev. B* **64** 174401
- [35] Yan J Q, Zhou J S, Goodenough J B 2004 *Phys. Rev. B* **70** 014402
- [36] Fuchs D, Pinta C, Schwarz T, Schweiss P, Nagel P, Schuppler S, Schneider R, Merz M, Roth G, Löhneysen H V 2007 *Phys. Rev. B* **75** 144402
- [37] Zhou S, Shi L, Zhao J, He L F, Yang H P, Zhang S M 2007 *Phys. Rev. B* **76** 172407
- [38] Fuchs D, Arac E, Pinta C, Schuppler S, Schneider R, Löhneysen H V 2008 *Phys. Rev. B* **77** 014434
- [39] Herklotz A, Rata A D, Schultz L, Dörr K 2009 *Phys. Rev. B* **79** 092409
- [40] Rata A D, Herklotz A, Schultz L, Dörr K 2010 *Eur. Phys. J. B.* **76** 215
- [41] Mehta V V, Liberati M, Wong F J, Chopdekar R V, Arenholz E, Suzuki Y 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 07E503
- [42] Fuchs D, Dieterle L, Arac E, Eder R, Adelman P, Eyert V, Kopp T, Schneider R, Gerthsen D, Löhneysen H V 2009 *Phys. Rev. B* **79** 024424
- [43] Gupta K, Mahadevan P 2009 *Phys. Rev. B* **79** 020406
- [44] Seo H, Posadas A, Demkov A A 2012 *Phys. Rev. B* **86** 014430
- [45] Posadas A, Berg M, Seo H, Smith D J, Kirk A P, Zhernokletov D, Wallace R M, de Lozanne A, Demkov A A 2011 *Microelectron. Eng.* **88** 1444
- [46] Biškup N, Salafranca J, Mehta V, Oxley M P, Suzuki Y, Pennycook S J, Pantelodes S T, Varela M 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 087202
- [47] Mehta V V, Biškup N, Jenkins C, Arenholz E, Varela M, Suzuki Y 2015 *Phys. Rev. B* **91** 144418
- [48] Klie R F, Zheng J C, Zhu Y, Varela M, Wu J, Leighton C 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 047203
- [49] Hamann-Borrero J E, Macke S, Choi W S, Sutarto R, He F Z, Radi A, Elfimov I, Green R J, Haverkort M W, Zabolyunny V B, Lee H N, Sawatzky G A, Hinkov V 2016 *npj Quantum Mater.* **1** 16013
- [50] Freeland J W, Ma J X, Shi J 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 212501
- [51] Merz M, Nagel P, Pinta C, Samartsev A, Löhneysen H V, Wissinger M, Uebe S, Assmann A, Fuchs D, Schuppler S 2010 *Phys. Rev. B* **82** 174416
- [52] Sterbinsky G E, Ryan P J, Kim J W, Karapetrova E, Ma J X, Shi J, Woicik J C 2012 *Phys. Rev. B* **85** 020403
- [53] Choi W S, Kwon J H, 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
- [54] Kwon J H, Choi W S, Kwon Y K, Jung R J, Zuo J M, Lee H N, Kim M 2014 *Chem. Mater.* **26** 2496
- [55] Meng D C, Guo H L, Cui Z Z, Ma C, Zhao J, Lu J B, Xu H, Wang Z C, Hu X, Fu Z P, Reng R R, Guo J H, Zhai X F, Brown G J, Knize R, Lu Y L 2018 *PNAS* **115** 2873
- [56] Feng Q Y, Meng D C, Zhou H B, Liang G H, Cui Z Z, Huang H L, Wang J L, Guo J H, Ma C, Zhai X F, Lu Q Y, Lu Y L 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 074406
- [57] Sterbinsky G E, Nanguneri R, Ma J X, Shi J, Karapetrova E,

- Woicik J C, Park H, Kim J W, Ryan P J 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 197201
- [58] Yokoyama Y, Yamasaki Y, Taguchi M, Hirata Y, Takubo K, Miyawaki J, Harada Y, Asakura D, Fujioka J, Nakamura M, Daimon H, Kawasaki M, Tokura Y, Wadati H 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 206402
- [59] Rondinelli J M, Spaldin N A 2009 *Phys. Rev. B* **79** 054409
- [60] Li S S, Wang J S, Zhang Q H, Roldan M A, Lin S, Jin Q, Chen S, Wu Z P, Wang C, Ge C, He M, Guo H Z, Gu L, Jin K J, Guo E J 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 114409
- [61] Yao H B, Guo E J, Ge C, Wang C, Yang G Z, Jin K J 2022 *Chin. Phys. B* **31** 088106
- [62] Schlom D G, Chen L Q, Eom C B, Rabe K M, Streiffer S K, Triscone J M 2007 *Annu. Rev. Mater. Res.* **37** 589
- [63] Guo E J, Desautels R D, Keavney D, Herklotz A, Ward T Z, Fitzsimmons M R, Lee H N 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 014407
- [64] Chen C T, Idzerda Y U, Lin H J, Smith N V, Meigs G, Chaban E, Ho G H, Pellegrin E, Sette F 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 152
- [65] Rondinelli J M, Spaldin N A 2011 *Adv. Mater.* **23** 3363
- [66] Guo E J, Desautels R, Lee D, Roldan M A, Liao Z L, Charlton T, Ambaye H, Molaison J, Boehler R, Keavney D, Herklotz A, Ward T Z, Lee H N, Fitzsimmons M R 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 187202
- [67] Guo E J, Desautels R, Keavney D, Roldan M A, Kirby B J, Lee D, Liao Z L, Charlton T, Herklotz A, Ward T Z, Fitzsimmons M R, Lee H N 2019 *Sci. Adv.* **5** eaav5050
- [68] Jin F, Gu M Q, Ma C, Guo E J, Zhu J, Qu L L, Zhang Z X, Zhang K X, Xu L Q, Chen B B, Chen F, Gao G Y, Rondinelli J M, Wu W B 2020 *Nano Lett.* **20** 1131
- [69] Zhong Z C, Koster G, Kelly P J 2012 *Phys. Rev. B* **85** 121411
- [70] Samal D, Tan H, Molegraaf H, Kuiper B, Siemons W, Bals S, Verbeeck J, Tendeloo G V, Takamura Y, Arenholz E, Jenkins C A, Rijnders G, Koster G 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 096102
- [71] Liao Z L, Skoropata E, Freeland J W, Guo E J, Desautels R, Gao X, Sohm C, Rastogi A, Ward T Z, Zou T, Charlton T, Fitzsimmons M R, Lee H N 2019 *Nat. Commun.* **10** 589
- [72] 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
- [73] Thomas S, Kuiper B, Hu J, Smit J, Liao Z, Zhong Z, Rijnders G, Vailionis A, Wu R, Koster G, Xia J 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 177203
- [74] Huijben M, Koster G, Liao Z L, Rijnders G 2017 *Appl. Phys. Rev.* **4** 041103
- [75] Lin S, Zhang Q H, Sang X H, Zhao J L, Cheng S, Huon A, Jin Q, Chen S, Chen S R, Cui W J, Guo H Z, He M, Ge C, Wang C, Wang J O, Fitzsimmons M R, Gu L, Zhu T, Jin K J, Guo E J 2021 *Nano Lett.* **21** 3146
- [76] Liao Z, Huijben M, Zhong Z, Gauquelin N, Macke S, Green R J, Aert S V, Verbeeck J, Tendeloo G V, Held K, Sawatzky G A, Koster G, Rijnders G, 2016 *Nat. Mater.* **15** 425
- [77] Kan D, Aso R, Sato R, Haruta M, Kurata H, Shimakawa Y 2016 *Nat. Mater.* **15** 432
- [78] Chen S R, Zhang Q H, Li X J, Zhao J L, Lin S, Jin Q, Hong H T, Huon A, Charlton T, Li Q, Yan W S, Wang J O, Ge C, Wang C, Wang B T, Fitzsimmons M R, Guo H Z, Gu L, Yin W, Jin K J, Guo E J 2022 *Sci. Adv.* **8** eabq3981
- [79] Huijben M, Martin L W, Chu Y H, Holcomb M B, Yu P, Rijnders G, Blank D H A, Ramesh R 2008 *Phys. Rev. B* **78** 094413
- [80] Boschker H, Verbeeck J, Egoavil R, Bals S, Tendeloo G V, Huijben M, Houwman E P, Koster G, Blank D H A, Rijnders G 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 2235
- [81] Guo E J, Roldan M A, Charlton T, Liao Z L, Zheng Q, Ambaye H, Herklotz A, Gai Z, Ward T Z, Lee H Y, Fitzsimmons M R 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1800922
- [82] Qiao L, Jang J H, Singh D J, Gai Z, Xiao H Y, Mehta A, Vasudevan R K, Tselev A, Feng Z X, Zhou H, Li S, Prellier W, Zu X T, Liu Z J, Borisevich A, Baddorf A P, Biegalski M D 2015 *Nano Lett.* **15** 4677
- [83] Liu G J, Li X T, Wang Y Q, Liang W S, Liu B, Feng H L, Yang H W, Zhang J, Sun J R 2017 *Appl. Surf. Sci.* **425** 121
- [84] Lan Q Q, Shen X, Yang H W, Zhang H R, Zhang J, Guan X X, Yao Y, Wang Y G, Yu R C, Peng Y, Sun J R 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 242404
- [85] 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
- [86] Lan Q Q, Zhang X J, Shen X, Yang H W, Zhang H R, Guan X X, Wang W, Yao Y, Wang Y G, Peng Y, Liu B G, Sun J R, Yu R C 2017 *Phys. Rev. Mater.* **1** 024403
- [87] Chen S, Chang J, Zhang Q, Li Q, Lin T, Meng F, Huang H, Zeng S, Yin X, Duong M, Lu Y, Chen L, Guo E J, Chen H H, Chang C F, Kuo C Y, Chen Z 2023 *arXiv: 2302.06063*
- [88] 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
- [89] Zhang Q H, Gao A, Meng F Q, Jin Q, Lin S, Wang X F, Xiao D D, Wnag C, Jin K J, Su D, Guo E J, Gu L 2021 *Nat. Commun.* **12** 1853
- [90] Lu D, Baek D J, Hong S S, Kourkoutis L F, Hikita Y, Hwang H Y 2016 *Nat. Mater.* **15** 1255
- [91] 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
- [92] 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, Huan H X, Guo W, Wu D, Gu Z, Tsymbal E Y, Wang P, Nie Y F, Pan X Q 2019 *Nature* **570** 87
- [93] Chen S R, Zhang Q H, Rong D K, Xu Y, Zhang J F, Pei F F, Bai H, Shang Y X, Li S, Jin Q, Hong H T, Wang C, Yan W S, Guo H Z, Zhu T, Gu L, Gong Y, Li Q, Wang L F, Liu Q, Jin K J, Guo E J 2022 *Adv. Mater.* **35** 2206961
- [94] Chen H W, Dong M M, Hu Y, Lin T, Zhang Q H, Guo E J, Gu L, Wu J, Lu Q Y 2022 *Nano Lett.* **22** 8983
- [95] Lu N P, Zhang P F, Zhang Q H, Qiao R M, He Q, Li H B, Wang Y J, Guo J W, Zhang D, 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
- [96] Li L L, Wang M, Zhou Y D, Zhang Y, Zhang F, Wu Y S, Wang Y J, Lyu Y J, Lu N P, Wang G P, Peng H N, Shen S C, Du Y G, Zhu Z H, Nan C W, Yu P 2022 *Nat. Mater.* **21** 1246
- [97] Yajima T, Takeiri F, Aidzu K, Akamatsu H, Fujita K, Yoshimune W, Ohkura M, Lei S M, Gopalan V, Tanaka K, Brown C M, Green M A, Yamamoto T, Kobayashi Y, Kageyama H 2015 *Nat. Chem.* **7** 1017
- [98] Moon E J, Xie Y F, Laird E D, Keavney D J, Li C Y, May S J 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 2224

SPECIAL TOPIC—Novel physical properties of functional oxide thin films

Strong spin-lattice entanglement in cobaltites*

Chen Sheng-Ru¹⁾²⁾ Lin Shan¹⁾³⁾ Hong Hai-Tao¹⁾²⁾ Cui Ting¹⁾²⁾ Jin Qiao¹⁾
 Wang Can¹⁾²⁾⁴⁾ Jin Kui-Juan¹⁾²⁾⁴⁾ Guo Er-Jia^{1)2)†}

1) (*Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics,
 Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*School of Physical Sciences & Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of
 Sciences, Beijing 100049, China*)

3) (*Materials Science and Technology Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN 37831, USA*)

4) (*Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China*)

(Received 15 February 2023; revised manuscript received 28 February 2023)

Abstract

Strongly correlated electronic system contains strong coupling among multi-order parameters and is easy to efficiently tune by external field. Cobaltite (LaCoO_3) is a typical multiferroic (ferroelastic and ferromagnetic) material, which has been extensively investigated over decades. Conventional research on cobaltites has focused on the ferroelastic phase transition and structure modulation under stress. Recently, researchers have discovered that cobaltite thin films undergo a paramagnetic-to-ferromagnetic phase transition under tensile strain, however, its origin has been controversial over decades. Some experimental evidence shows that stress leads the valence state of cobalt ions to decrease, and thus producing spin state transition. Other researchers believe that the stress-induced nano-domain structure will present a long-range ordered arrangement of high spin states, which is the main reason for producing the ferromagnetism of cobalt oxide films. In this paper, we review a series of recent researches of the strong correlation between spin and lattice degrees of freedom in cobalt oxide thin films and heterojunctions. The reversible spin state transition in cobalt oxide film is induced by structural factors such as thin-film thickness, lattice mismatch stress, crystal symmetry, surface morphology, interfacial oxygen ion coordination, and oxygen octahedral tilting while the valence state of cobalt ions is kept unchanged, and thus forming highly adjustable macroscopic magnetism. Furthermore, the atomic-level precision controllable film growth technology is utilized to construct single cell layer cobaltite superlattices, thereby achieving ultra-thin two-dimensional magnetic oxide materials through efficient structure regulation. These advances not only clarified the strong coupling between lattice and spin order parameters in the strongly correlated electronic system, but also provided excellent candidate for the realization of ultra-thin room temperature ferromagnets that are required by oxide spintronic devices.

Keywords: ferromagnetic oxides, lattice distortion, polarized neutron reflection, spin state transition, ferroelastic phase transition

PACS: 75.47.Lx, 68.35.Gy, 61.05.fj, 71.70.Fk

DOI: 10.7498/aps.72.20230206

* Project supported by the Youth Program of National Key Research and Development Plan of China (Grant No. 2020YFA0309100), the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2019YFA0308500), the Joint Funds of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. U22A20263), the Original Exploration Program of National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52250308), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11974390), the Science Fund for Creative Research Groups of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11721404), the Chinese Academy of Sciences Carries Out Organic Scientific Research Projects Relying on Large Scientific Devices, the “Strategic Priority Research Program B” of the Chinese Academy of Science (Grant No. XDB33030200), and the Guangdong-Hong Kong-Macao Joint Laboratory for Neutron Scattering Science and Technology, China (Grant No. HT-CSNS-DG-CD-0080/2021).

† Corresponding author. E-mail: ejguo@iphy.ac.cn



钴氧化物中晶格与自旋的关联耦合效应研究

陈盛如 林珊 洪海涛 崔婷 金桥 王灿 金奎娟 郭尔佳

Strong spin–lattice entanglement in cobaltites

Chen Sheng-Ru Lin Shan Hong Hai-Tao Cui Ting Jin Qiao Wang Can Jin Kui-Juan Guo Er-Jia

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 097502 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230206

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230206>

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

复杂氧化物中电子相分离的量子调控

Quantum manipulation of electronic phase separation in complex oxides

物理学报. 2018, 67(22): 227502 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20182007>

锶原子光晶格钟自旋极化谱线的探测

Interrogation of spin polarized clock transition in strontium optical lattice clock

物理学报. 2018, 67(7): 070601 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172759>

自旋为1/2的双层平方晶格阻挫模型的基态相变

Ground state phase transition of spin–1/2 frustration model on stacked square lattice

物理学报. 2022, 71(3): 037501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211584>

自旋为1的双层平方晶格阻挫模型的相变

Phase transition of spin–1 frustrated model on square–lattice bilayer

物理学报. 2022, 71(4): 047501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211685>

Rashba自旋轨道耦合下square–octagon晶格的拓扑相变

Topological phase transitions in square–octagon lattice with Rashba spin–orbit coupling

物理学报. 2018, 67(23): 237101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180624>

钙钛矿锰氧化物的磁相变临界行为及磁热效应研究进展

Research progress of critical behaviors and magnetocaloric effects of perovskite manganites

物理学报. 2021, 70(15): 157501 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210097>