

基于 $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - PbTiO_3 压电单晶的磁电复合薄膜材料研究进展

徐萌 晏建民 徐志学 郭磊 郑仁奎 李晓光

Progresses of magnetoelectric composite films based on $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - PbTiO_3 single-crystal substrates

Xu Meng Yan Jian-Min Xu Zhi-Xue Guo Lei Zheng Ren-Kui Li Xiao-Guang

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 67, 157506 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180911

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180911>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[四方相多铁 \$\text{BiMnO}_3\$ 电控磁性的理论研究](#)

Theoretical study on magnetoelectric effect in multiferroic tetragonal BiMnO_3

物理学报.2018, 67(15): 157511 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180946>

[基于磁电耦合效应的基本电路元件和非易失性存储器](#)

Fundamental circuit element and nonvolatile memory based on magnetoelectric effect

物理学报.2018, 67(12): 127501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.127501>

[引入界面耦合系数的长片型磁电层状复合材料的等效电路模型](#)

Equivalent circuit model for plate-type magnetoelectric laminate composite considering an interface coupling factor

物理学报.2018, 67(2): 027501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172080>

[基于能量转换原理的磁电层合材料低频磁电响应分析](#)

Low frequency magnetoelectric response analysis of magnetoelectric laminate material based on energy conversion principle

物理学报.2014, 63(20): 207501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.207501>

[多铁材料 \$\text{HoMnO}_3\$ 中光学吸收和畸变驱动的第一性原理研究](#)

Research on optical absorption and distortion driving in multiferroic HoMnO_3 from the first principles

物理学报.2013, 62(12): 127502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.127502>

多铁性: 物理、材料及器件专题

基于 $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ 压电单晶的 磁电复合薄膜材料研究进展*

徐萌¹⁾ 晏建民¹⁾ 徐志学¹⁾ 郭磊¹⁾ 郑仁奎^{1)†} 李晓光²⁾

1) (中国科学院上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

2) (中国科学技术大学, 合肥微尺度物质科学国家研究中心和物理系, 合肥 230026)

(2018年5月7日收到; 2018年5月21日收到修改稿)

电子信息技术的迅速发展对磁电功能器件的微型化、智能化、多功能化以及灵敏度、可靠性、低功耗等都提出了更高的要求, 传统的块体磁电功能材料已日渐不能满足上述需求, 而层状磁电复合薄膜材料同时具有铁电性、铁磁性和磁电耦合等多种特性, 因此能满足上述需求且有望应用于新一代磁电功能器件. 层状磁电复合材料不仅具有非常丰富的物理现象和效应, 而且在弱磁探测器、多态存储器、电写磁读存储器、电场可调低功耗滤波器、移相器、天线等微波器件中也具有广阔的应用前景, 因而受到材料科学家和物理学家广泛的关注和研究. 在层状磁电复合材料中, 功能薄膜/铁电单晶异质结因其制备简单、结构设计和材料选择灵活以及电场调控方便和有效, 最近十余年引起了越来越多的研究人员的兴趣. 目前, 以具有优异铁电和压电性能的 $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT)单晶作为衬底, 构建功能薄膜/PMN-PT异质结已成为国内外多铁性复合薄膜材料研究领域的重要方向之一. 相比于其他国家, 我国科学家无论在发表的文章数量还是在文章被引用次数方面都处于领先地位, 表明我国在功能薄膜/PMN-PT单晶异质结方面的研究卓有成效. 迄今为止, 研究人员已构建了锰氧化物/PMN-PT、铁氧体/PMN-PT、铁磁金属/PMN-PT、稀磁半导体/PMN-PT、发光材料/PMN-PT、二维材料/PMN-PT、多层薄膜/PMN-PT、超导薄膜/PMN-PT等多种类型的异质结, 在理论研究和实验方面都取得了丰富的研究成果. 本文对基于PMN-PT压电单晶的磁电复合薄膜材料的研究进展进行了总结: 简要介绍了与功能薄膜/PMN-PT异质结相关的研究论文发表现状; 介绍了PMN-PT单晶在准同型相界附近的相图和应变特性; 按照功能薄膜材料所属的体系对异质结进行了分类, 并选取部分代表性的研究成果, 介绍了材料的磁电性能和内涵的物理机制; 最后就目前有待解决的问题和未來可能的应用方向进行了总结和展望.

关键词: 磁电复合薄膜, 多铁性材料, 晶格应变效应, 铁电场效应**PACS:** 75.85.+t, 77.55.Nv, 77.80.bn, 77.80.Jk**DOI:** 10.7498/aps.67.20180911

1 引言

在器件微型化、需求多样化、人工智能化的现代生产生活中, 传统的半导体、铁电、铁磁等单一功能材料已不能满足信息社会高速发展的需要. 多铁性材料有望满足人们对功能材料高灵敏、微型化、低功耗等的要求而受到研究人员的关注. 多铁性材

料是指同时具有铁电性(反铁电性)、铁磁性(反铁磁性、亚铁磁性)和铁弹性的材料, 是一类集电、磁性能于一身的多功能材料. 多铁性材料不仅具有各种单一的铁性(如铁电性、铁磁性)功能, 而且通过序参量之间的相互耦合, 可以产生新的物理现象和效应, 例如, 可以通过磁场控制电极化或者通过电场控制磁极化. 多铁性材料可以分为单相多铁性材料和复合多铁性材料两大类, 目前大多数单相多铁

* 国家自然科学基金(批准号: 51572278, 51790491)和国家重点研发计划(批准号: 2016YFA0300103)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zrk@ustc.edu

性材料存在磁电耦合较弱、居里温度低等问题, 限制了其往实用化方向发展, 而复合多铁性材料基于其结构设计的灵活性和较大的磁电耦合系数, 成为多铁性材料领域一个重要的研究方向^[1-5].

在复合多铁性材料中, 相对于早期的块体多铁性复合材料而言, 最近几年, 将铁磁薄膜与铁电单晶相结合的层状磁电复合薄膜材料发展迅速. 层状磁电复合薄膜材料有以下4个优点: 1) 通过先进的薄膜制备技术, 把晶格常数相近的不同铁性材料进行复合, 可获得高度择优取向的外延甚至超晶格薄膜; 2) 在复合薄膜中, 可实现铁磁和铁电薄膜在原子尺度上的结合, 从而有效降低界面应力耦合损失, 提高磁电耦合系数; 3) 通过精确控制实验条件, 复合薄膜材料中的铁电/压电相与铁磁相可以在纳

米尺度上进行调控, 因而可在原子尺度上研究其耦合机理; 4) 磁电复合薄膜由于其尺寸较小(通常为几十到几百纳米), 可用于制造集成的磁/电器件, 有利于器件的微型化、集成化. 基于这些优点, 磁电复合薄膜材料在新型磁电传感器件、自旋电子器件、高密度信息存储器件、电场可调微波器件等领域展现出巨大的应用前景, 吸引了越来越多的科研工作者的关注.

在磁电复合薄膜的结构设计中, 最近十余年研究人员越来越青睐于选择具有优异铁电和压电性能的单晶作为衬底, 在其上生长各类功能薄膜材料, 构建功能薄膜/铁电单晶异质结. 这一结构设计使得人们不再只是单纯研究磁电耦合效应, 更是将

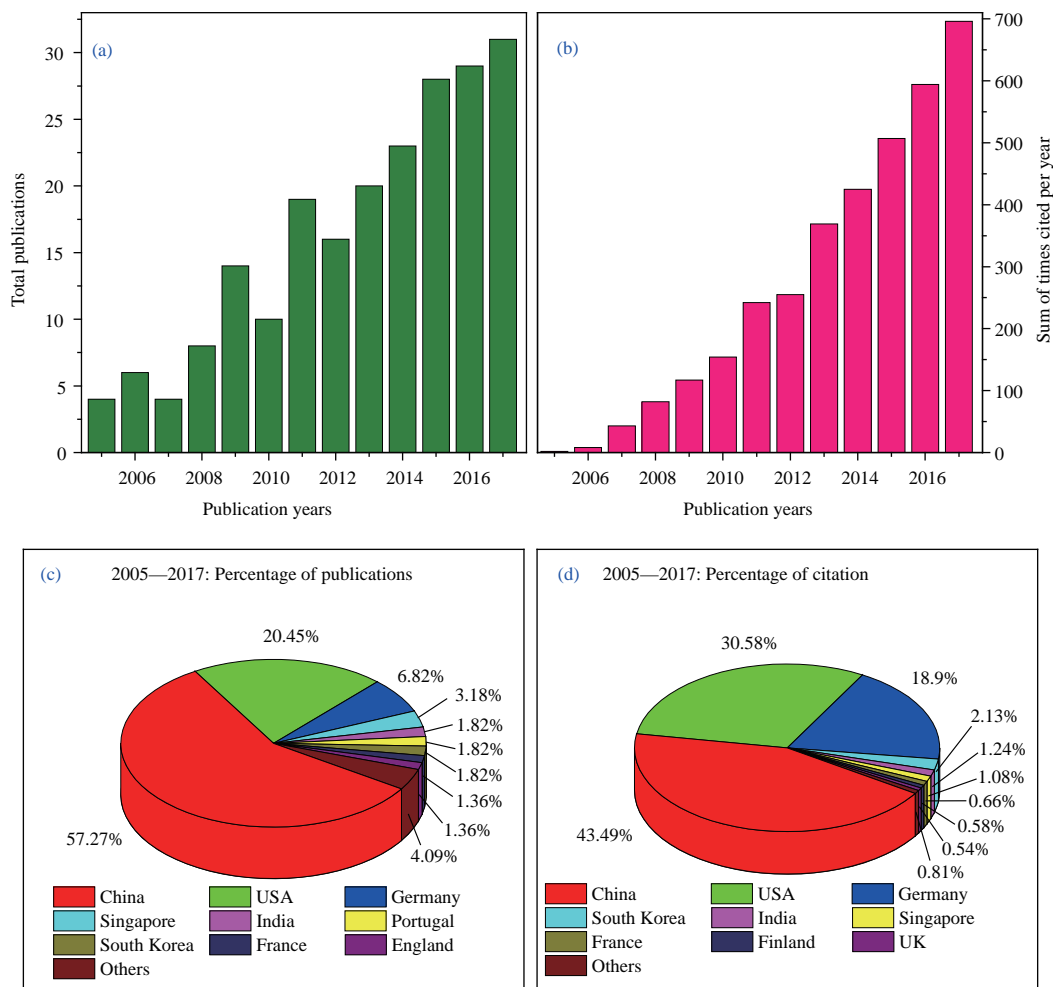


图1 2005年到2017年, 从 Web of Science 网站检索的功能薄膜/PMN-PT 单晶异质结相关的论文统计数据 (a) 全球每年发表的文章数量柱状图; (b) 发表的文章每年被引用次数柱状图; (c) 不同国家发表的学术论文数量所占的百分比; (d) 不同国家发表的论文总被引用次数所占百分比

Fig. 1. The statistical datas of articles related to functional film/PMN-PT crystal heterostructures retrieved via the Web of Science from 2005 to 2017: (a) The histogram of articles published annually throughout the world; (b) the histogram of annual citation of these articles; (c) percentage of publications for different countries; (d) percentage of citations for different countries.

研究范围拓展到薄膜的电学、光学、热学等性能与晶格应变以及载流子浓度之间的关系. 迄今为止, 研究人员已构建并研究了锰氧化物/PMN-PT、铁氧体/PMN-PT、铁磁金属/PMN-PT、稀磁半导体/PMN-PT、发光材料/PMN-PT、二维材料/PMN-PT、多层薄膜/PMN-PT、超导薄膜/PMN-PT等多种类型的异质结. 特别是近几年, 一些具有新奇物理效应的材料(如拓扑绝缘体^[6]、反常超导体^[7,8]、Weyl半金属^[9]、石墨烯^[10]、Mott绝缘体^[11]、强关联氧化物^[12,13]等)陆续被发现和研究. 如能将这些功能薄膜生长在铁电单晶衬底上, 构建新型的功能薄膜/铁电单晶异质结, 有望发现新的物理现象和效应, 并为调控材料的物性提供更多的自由度, 从而进一步推动磁电复合薄膜材料的发展.

对于铁电单晶衬底材料, 研究人员常选用铈镁酸铅-钛酸铅 $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) 铁电单晶、钛酸钡 (BaTiO_3) 单晶或锆钛酸铅 ($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$) 基陶瓷. 与 BaTiO_3 单晶以及 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 基陶瓷相比, 处于准同型相界处的 PMN-PT 单晶具有更优异的铁电 ($2P_r = 60\text{--}80\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$) 和压电 ($d_{33} > 1500\ \text{pC}/\text{N}$) 性能, 因而受到研究人员的特别青睐. 图 1 给出了 2005—2017 年已发表的与功能薄膜/PMN-PT 单晶异质结相关的学术论文的统计数据. 可以发现, 与这类异质结相关的学术论文每年发表数量表现出逐渐上升的趋势, 如图 1(a) 所示, 并且这些论文每年被引用的次数也呈现出逐渐上升的趋势, 如图 1(b) 所示. 相比于其他国家, 我国科学家无论在发表的文章数量还是被引用次数方面都取得了很好的研究成果(图 1(c) 和图 1(d)), 表明我国在功能薄膜/PMN-PT 单晶异质结方面的研究卓有成效.

在介绍功能薄膜/PMN-PT 单晶异质结之前, 我们先对 PMN-PT 单晶做简要介绍, 以便读者能更好地理解此类异质结的物理性能. PMN-PT 由弛豫铁电体铈镁酸铅 ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, PMN) 和普通铁电体钛酸铅 (PbTiO_3 , PT) 两种钙钛矿型铁电体固溶形成. 如图 2(a) 所示, 随着 PT 含量的增加, PMN-PT 从菱方相转变成单斜相再转变成四方相^[14]. 在准同型相界 (morphotropic phase boundary, MPB) (PT $\sim 33\ \text{mol}\%$) 附近, PMN-PT 常由菱方、单斜和四方相组成或其中的两个相组成, 具有立方钙钛矿结构, 晶

格常数 $a \sim b \sim c \sim 4.02\ \text{\AA}$, 比大多数钙钛矿氧化物的晶格常数要大, 如图 3 所示. 在 MPB 附近的 PMN-PT 单晶具有优异的铁电、压电和介电性能. 例如, (001) 取向的 0.67PMN-0.33PT 单晶的剩余极化强度 P_r 大于 $30\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽场 $E_C \sim 2\text{--}3\ \text{kV}/\text{cm}$, 压电常数 d_{33} 可达 $2500\ \text{pC}/\text{N}$, 介电常数高达 38000 ^[15,16]. 未极化时, PMN-PT 单晶内的电偶极子无序排列, 随着施加在 PMN-PT 单晶上的电场不断增大, 无序排列的电偶极子趋向于电场方向排列, 引起 PMN-PT 单晶的晶格在垂直于电场方向收缩(图 2(b)), 而平行于电场方向的晶格则膨胀. 对 PMN-PT(001) 单晶施加大于其矫顽场双极性电场时, 面内应变随电场的变化曲线呈现蝴蝶形, 如图 2(b) 内插图所示, 曲线左右对称且电场为 0 时应变为 0, 表明应变大小与电场方向无关且应变在电场撤去后回复到初始状态, 即应变具有易失性. 与 (001) 取向的 PMN-PT 单晶不同, 对 (011) 取向的单晶施加沿 [011] 方向的电场时, 其面内应变表现出各向异性的变化, 即晶格沿 [100] 方向收缩, 而沿 $[0\bar{1}1]$ 方向伸长, 当施加的电场小于或接近矫顽场 E_C 时, 铁电畴会发生 $71^\circ/109^\circ$ 的翻转, 在电场撤去后, 单晶的应变状态能够保持不变, 如图 2(c) 中的蓝色曲线的 D 和 E 点所示^[17]. 在电场为 0 时, 单晶可有 C 和 E 两个应变状态. 此外, 当对 (011) 取向的单晶施加较大的面外电场时, 衬底内自发极化方向将会沿电场方向重取向, 从而导致衬底由菱方相或者四方相转变为亚稳态的正交相^[18,19]. 撤去电场后, 亚稳态的正交相可能保持不变也可能恢复成原来的菱方或四方相, 这取决于外加电场和 PT 含量的大小. 电场诱导的相变使得单晶产生了较大的晶格应变. 利用晶格应变的这些特点, 可实现对 PMN-PT (011) 单晶上生长的薄膜的电磁性能进行非易失及各向异性调控. 与 (011) 取向的单晶类似, 对 (111) 取向的 PMN-PT 单晶施加对称的双极性电场时, 应变曲线也呈现蝴蝶形, 施加非对称的单极性电场时, 撤去电场后单晶中也存在剩余应变, 分别如图 2(d) 中绿色和蓝色的曲线所示. 外加电场不仅改变了 PMN-PT 的应变状态, 也改变了它的剩余极化强度和聚集在表面的极化电荷的符号, PMN-PT 处于正、负极化态时的剩余极化强度基本相同但极化电荷符号则相反, 如图 2(d) 中的电滞回线所示.

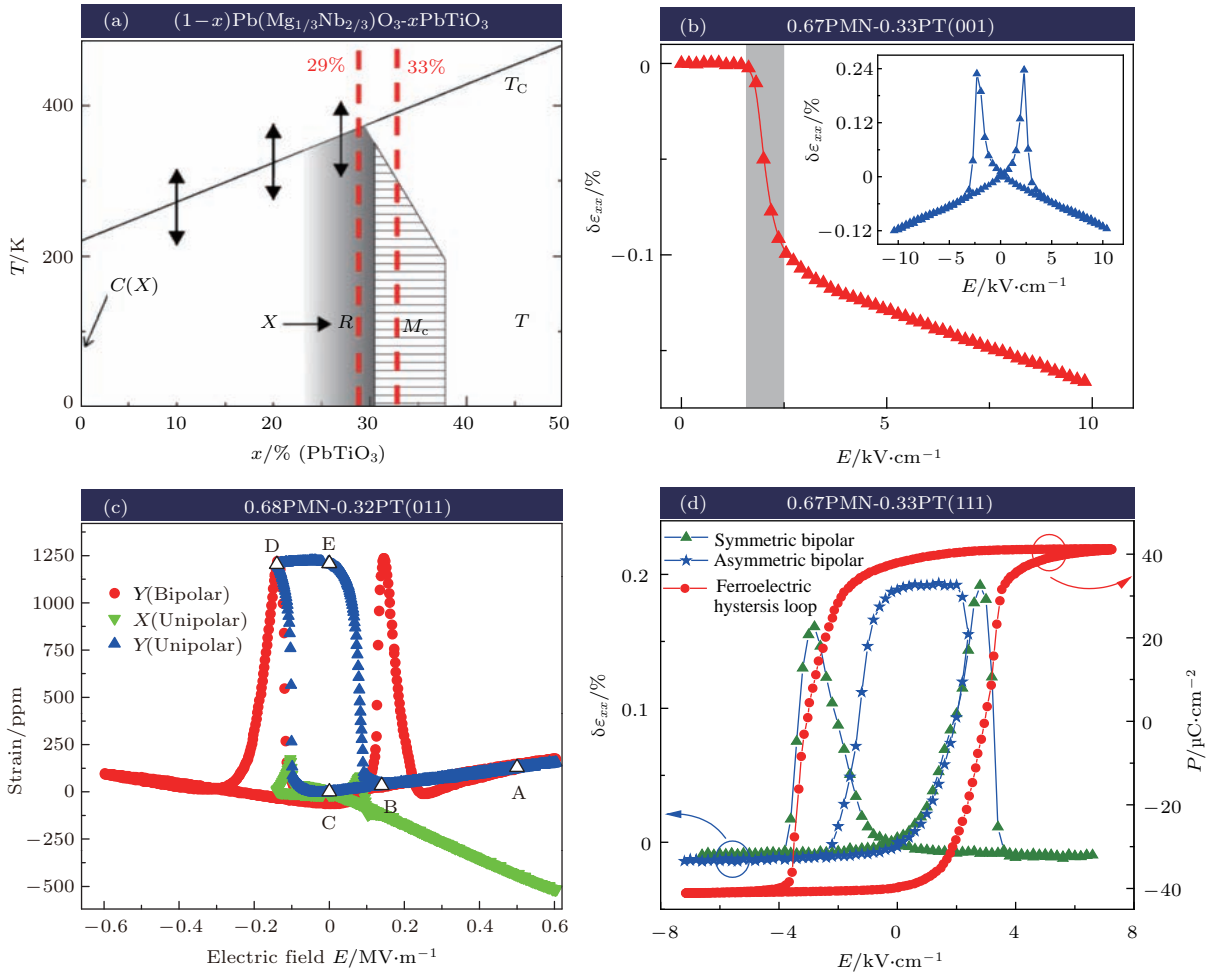


图2 (a) $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ 在 MPB 附近的相图^[14]; (b) 对未极化的 $0.67\text{PMN}-0.33\text{PT}$ (001) 单晶沿厚度方向施加电场时, 其面内应变随电场的变化曲线, 插图为施加双极性电场时的面内应变随电场的变化曲线; (c) $0.68\text{PMN}-0.32\text{PT}$ (011) 单晶的面外双极性应变曲线 (红色) 和面内单极性应变曲线 (绿色和蓝色)^[17]; (d) $0.67\text{PMN}-0.33\text{PT}$ (111) 的面内对称双极性 (绿色) 和非对称 (蓝色) 单极性应变曲线以及电滞回线 (红色曲线)

Fig. 2. (a) Modified phase diagram of $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ around the MPB^[14]; (b) the electric-field-induced in-plane strain of an unpoled PMN-PT (001) single crystal versus electric field (red curve); the inset shows the in-plane strain versus bipolar electric field; (c) out-of-plane (z direction) strain value of the PMN-PT (011) single crystal as a function of electric field (red curve), in-plane strain value along the x (green curve) and y (blue curve) directions^[17]; (d) the symmetric (green curve), asymmetric (blue curve) in-plane strain as a function of unipolar and bipolar electric fields and the ferroelectric hysteresis loop (red curves) of the PMN-PT (111) single crystal.

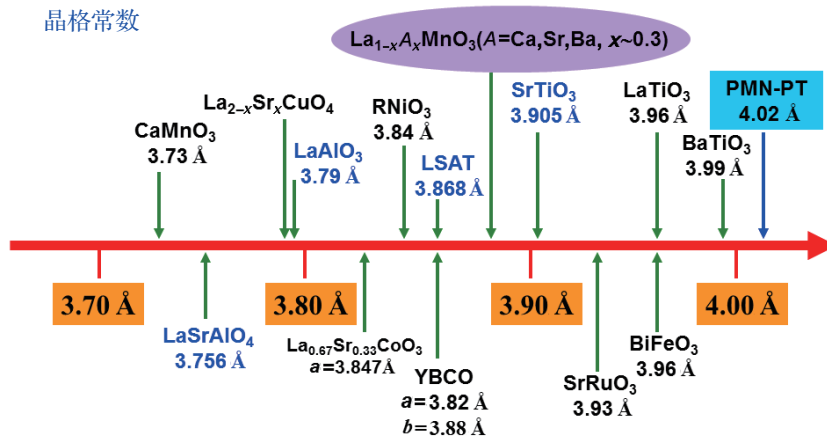


图3 PMN-PT 和其他钙钛矿氧化物的晶格常数
Fig. 3. Lattice constants of PMN-PT and other perovskite oxides.

2 功能薄膜/PMN-PT单晶异质结的研究现状

基于PMN-PT单晶优越的铁电和压电性能, 研究人员构建了各种功能薄膜/PMN-PT异质结并进行了广泛的探索和研究, 获得了丰富的研究成果, 加深了人们对此类异质结中电场诱导的晶格应变和极化电荷对薄膜物性调控规律的认识, 从而可以更好地理解电场调控薄膜物性的相关

物理机制, 这对于研究与薄膜晶格应变和载流子浓度相关的物性以及开发电场调控的低功耗功能器件都具有重要的意义. 到目前为止, 研究人员在PMN-PT单晶衬底上生长的薄膜主要有以下几类: 钙钛矿锰氧化物、铁氧体、氧化物稀磁半导体、铁磁金属、发光材料、二维材料、超导材料、多层膜等, 如图4所示. 接下来, 我们对2005年以来报道的各种功能薄膜/PMN-PT单晶异质结进行归纳和总结, 并选取部分例子进行简要介绍.

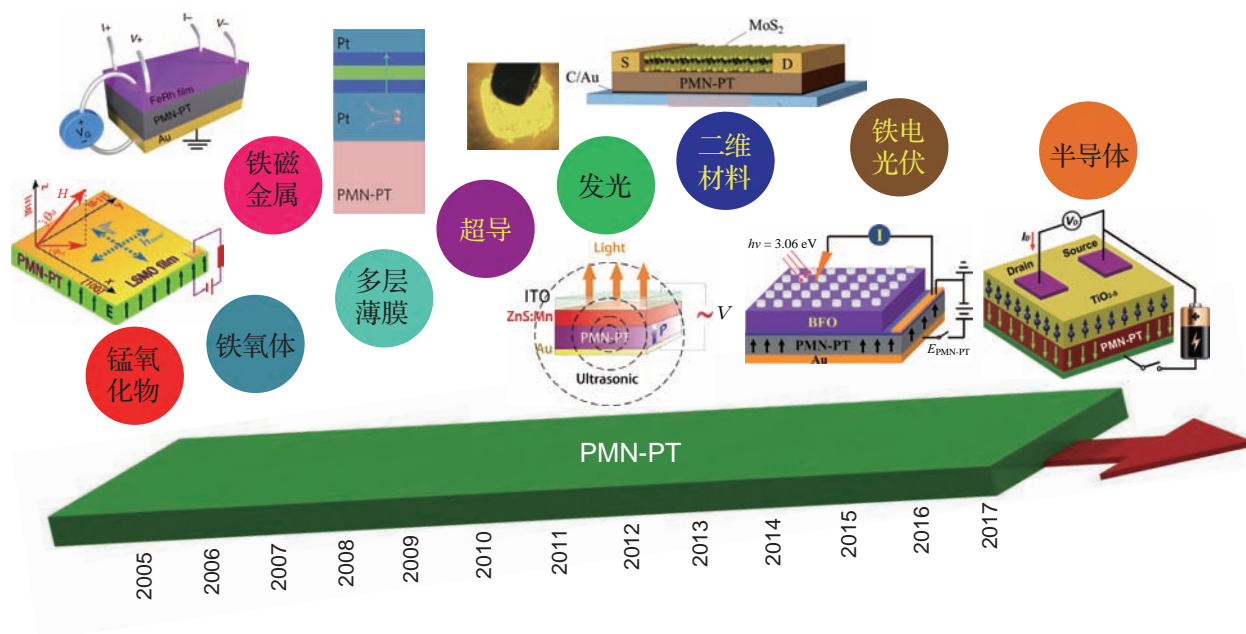


图4 功能薄膜/PMN-PT异质结的分类及代表性成果的结构示意图

Fig. 4. The classification of film/PMN-PT structures and the schematics of some representative structures.

3 功能薄膜/PMN-PT异质结及其分类

3.1 钙钛矿锰氧化物薄膜/PMN-PT异质结

由于钙钛矿锰氧化物的晶格和电荷自由度之间存在强关联, 因此这类材料的电磁性能对晶格畸变非常敏感. 自2005年起, 人们先后在(001), (011)和(111)取向的PMN-PT单晶衬底上外延生长了钙钛矿锰氧化物薄膜, 主要包括 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, $La_{1-x-y}Ca_xSr_yMnO_3$, $LaMnO_3$, $La_{1-x}Ba_xMnO_3$, $La_{1-x}Ce_xMnO_3$, $La_{1-x}Hf_xMnO_3$, $CaMnO_3$, $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$, $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$, $Pr_{1-x-y}Ca_xSr_yMnO_3$ 等. 其中德国Dresden金属材料研究所Dörr教授^[18,20-23]、中国科学院上海硅酸盐研

究所郑仁奎研究员^[19,24-44]、中国香港大学高炬教授^[45-52]、中国科学技术大学李晓光教授^[53,54]、高琛教授^[55,56]、西安交通大学刘明教授^[57-59]、中国科学院物理研究所胡风霞研究员^[60-67]、清华大学赵永刚教授^[68]、南京大学王敦辉教授^[69,70]、上海大学张金仓教授^[71]、西北工业大学金克新教授^[72]、北京科技大学徐晓光和孟康康^[73]等课题组对这一类型的异质结进行了较深入的研究. 他们对PMN-PT单晶衬底施加沿厚度方向的电场, 研究了PMN-PT单晶初次极化、极化方向反转、逆压电效应、铁弹效应和结构相变对薄膜的晶格应变、磁电阻、居里温度、相分离、磁化强度、磁电耦合效应、铁电场效应以及铁磁共振(ferromagnetic resonance, FMR)等物理性能的影响规律和相关物理机制.

2005年, Dörr等^[20]、郑仁奎等^[19]分别将 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) 薄膜外延生长在(001)取向的PMN-PT单晶衬底上,研究了PMN-PT单晶衬底的铁电极化和逆压电效应对LSMO薄膜电磁性能的影响,拉开了锰氧化物薄膜/PMN-PT异质结磁电耦合等物性研究的序幕.他们发现室温下对未极化的PMN-PT单晶施加沿厚度方向的电场引起LSMO薄膜面内晶格常数和电阻减小,金属-绝缘体相变温度升高,初步揭示了对PMN-PT单晶施加电场诱导的晶格应变对锰氧化物薄膜电学和磁学性质的影响.

对已经完全极化的PMN-PT单晶衬底施加小于其矫顽场的直流或交流电场时,PMN-PT单晶的逆压电效应会诱导线性的晶格应变,对其上生长的锰氧化物外延薄膜的晶格应变和物性产生影响.如图5所示,当对正向极化(定义为极化方向指向薄膜)的PMN-PT单晶衬底施加交流电场 $E(E < E_C)$,在PMN-PT中诱导周期变化的晶格

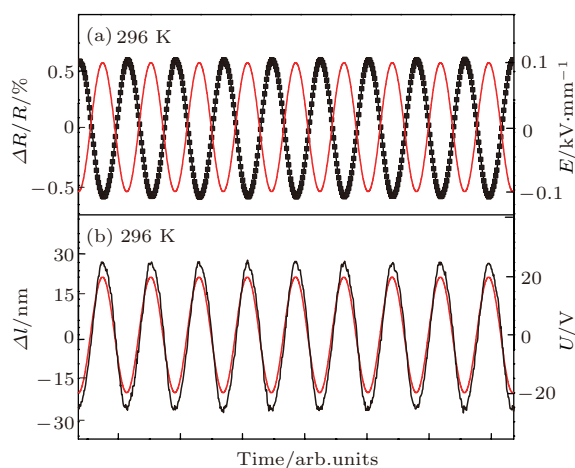


图5 (a) 296 K时, PMN-PT衬底完全正极化后,施加在衬底上的正弦波型的电场(红色曲线)及LSMO薄膜电阻(黑色曲线)随时间的变化,电场变化的峰峰值为2 kV/cm^[26]; (b) PMN-PT衬底完全正极化后,施加在衬底上的正弦波形电压(红色曲线)及PMN-PT纵向晶格位移(黑色曲线)随时间的变化,电压变化的峰-峰值为40 V (~0.8 kV/cm)^[26]

Fig. 5. (a) Resistance response of LSMO film at 296 K as a function of time when a sinusoidal electric field with a peak-to-peak magnitude of 2 kV/cm (solid red curves) is applied to the positively P_r^+ polarized PMN-PT substrate^[26]; (b) electric-field-induced longitudinal lattice displacement (Δl) of the PMN-PT substrate as a function of time when a sinusoidal electric voltage with a peak-to-peak magnitude of 40 V (~0.8 kV/cm) (solid red curves) is applied to the positively polarized PMN-PT substrate^[26].

应变,实现了对 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 外延薄膜电阻连续动态的周期性调控^[26].

在锰氧化物薄膜/PMN-PT单晶异质结中,除了逆压电效应诱导的晶格应变可调控薄膜的性能之外,单晶衬底的初次极化、结构相变、铁电场效应及铁弹效应对薄膜电输运和磁学性能也具有调控作用.2009年,高炬课题组^[45]研究了外加电场对 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ /PMN-PT异质结中 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 薄膜电学性能的调控规律,发现对PMN-PT单晶施加大于其矫顽场的电场时,室温下电阻减小了3.61%,他们发现该异质结中同时存在晶格应变效应和铁电场效应,这两种效应存在竞争且这种竞争与温度相关,即温度低于金属-绝缘体相变温度时,铁电场效应占主导作用,温度高于金属-绝缘体相变温度时,晶格应变效应占主导作用.

然而在2014年,郑仁奎课题组^[39]将 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (LCMO)薄膜外延生长在(111)取向的 $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PIN-PMN-PT)单晶衬底上,发现单晶衬底极化方向反转对薄膜电输运性能的影响几乎可以忽略,无论是外加磁场 $H = 0$ T还是 $H = 9$ T,整个温度区间内,薄膜电阻在衬底处于正极化 P_r^+ 态和负极化 P_r^- 态下几乎没有变化(图6(a)),表明铁电场效应在该异质结中非常微弱.该课题组发现在390 K时,对正向极化的PIN-PMN-PT施加正向电场,随着电场逐渐增大,LCMO薄膜电阻在 $E = -2$ kV/cm附近急剧下降(图6(b)).同时,他们测量了390 K时PIN-PMN-PT衬底的面内应变随电场的变化曲线,发现其变化与薄膜的电阻变化趋势基本对应,结合介电常数测量和已有相关文献报道的结果,这一电场诱导的衬底晶格应变和薄膜电阻的变化起源于电场诱导PIN-PMN-PT发生了菱方到四方的结构相变.此外,他们还发现铁弹效应对薄膜电学性能也有很大影响,当外加单极性电场小于PIN-PMN-PT的矫顽场时,电阻对电场的响应曲线为一个滞后的电阻变化曲线而非蝴蝶形曲线,如图6(d)的红色曲线所示,这是因为施加单极性电场诱导非 180° 铁电畴翻转,形成应变-电场滞后曲线(图6(e)红色曲线),在电场为0时,PIN-PMN-PT可以处于 O 或 B 应变状态.利用此效应,对PIN-PMN-PT施加小于其矫顽场的脉冲电场可以实非易失性、可逆地调控薄膜电阻态,如图6(f)所示.

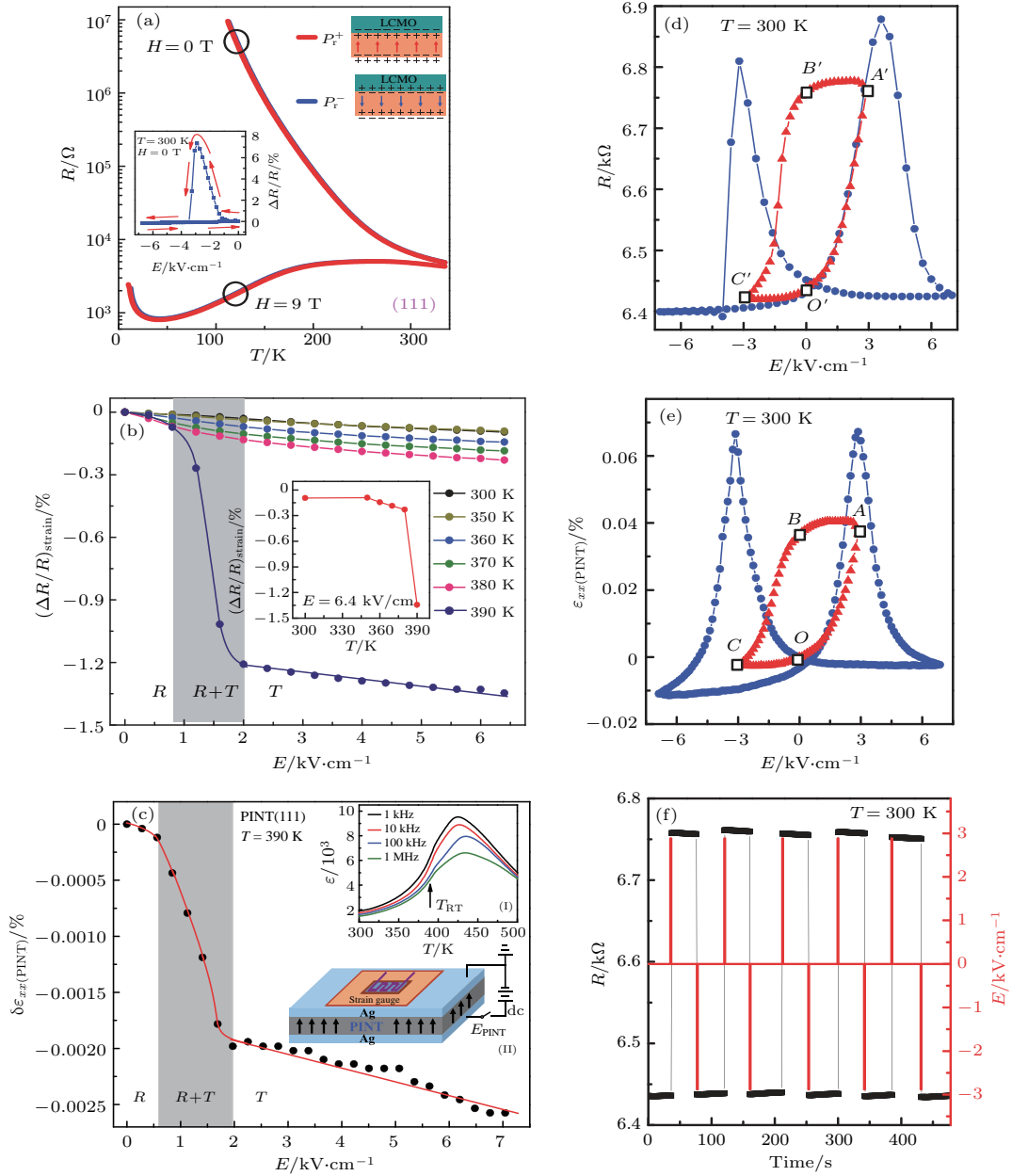


图 6 (a) PIN-PMN-PT (111) 衬底处于正极化态和负极化态时 LCMO 薄膜在 $H = 0$ 和 9 T 磁场作用下的电阻随温度的变化, 插图是室温时薄膜电阻随施加在正极化的 PIN-PMN-PT 衬底上的电场的变化曲线以及极化翻转诱导薄膜载流子在界面的积累或耗尽的示意图 [39]; (b) LCMO(111) 薄膜的电阻在不同温度下随施加在正极化的 PIN-PMN-PT (111) 衬底上的正向电场的变化, 插图是 $E = 6.4$ kV/cm 时的 $(\Delta R/R)_{\text{strain}}-T$ 曲线 [39]; (c) $T = 390$ K 时 PIN-PMN-PT (111) 衬底的面内应变随施加在正极化的 (极化方向指向薄膜) 衬底上的正向电场的变化, 插图 (I) 是 PIN-PMN-PT (111) 衬底的介电常数随温度的变化, 插图 (II) 是 PIN-PMN-PT (111) 衬底的面内应变测量示意图 [39]; (d) 和 (e) 分别是室温时薄膜电阻和衬底面内应变随双极性和单极性电场的变化 [39]; (f) 室温时对衬底施加脉冲电场, 对薄膜电阻进行非易失、可逆的调控 [39]

Fig. 6. (a) Temperature dependence of resistance for the LCMO (111) film at $H = 0$ and 9 T when the PINT (111) substrate was in the P_r^+ and P_r^- states, respectively. Insets in (a): $\Delta R/R$ of the film as a function of negative E applied to the positively poled PINT substrate (lower panel) and schematic of the polarization switching-induced accumulation or depletion of charge carriers of the film [39]. (b) $(\Delta R/R)_{\text{strain}}$ of the LCMO (111) film as a function of positive E applied to the positively poled PIN-PMN-PT(111) substrate at the temperatures as stated. Inset: $(\Delta R/R)_{\text{strain}}$ at $E = 6.4$ kV/cm as a function of temperature [39]. (c) Electric-field-induced in-plane strain $\delta\epsilon_{xx}(\text{PINT})$ as a function of positive E applied to the positively poled PINT substrate at $T = 390$ K. Inset (I), temperature dependence of the dielectric permittivity of the PINT substrate; inset (II), schematic of the experimental setups for measurements of electric-field-induced in-plane strain of the PINT substrate [39]. Electric-field-induced (d) relative resistance change for the LCMO (111) film and (e) in-plane strain of the PIN-PMN-PT substrate as a function of bipolar and unipolar E applied across the PIN-PMN-PT at $T = 300$ K [39]. (f) Non-volatile resistance switching of the LCMO (111) film by a pulse electric field at $T = 300$ K [39].

在利用电场极化衬底的同时, 还可以施加其他外场(如磁场、光照等)调控薄膜的电阻. 中国科学院物理研究所胡凤霞课题组^[60]将La_{0.9}Ba_{0.1}MnO₃(LBMO)薄膜外延生长在PMN-PT单晶衬底上, 测量了电场和磁场共同作用下薄膜电阻随温度的变化曲线, 如图7(a)所示.

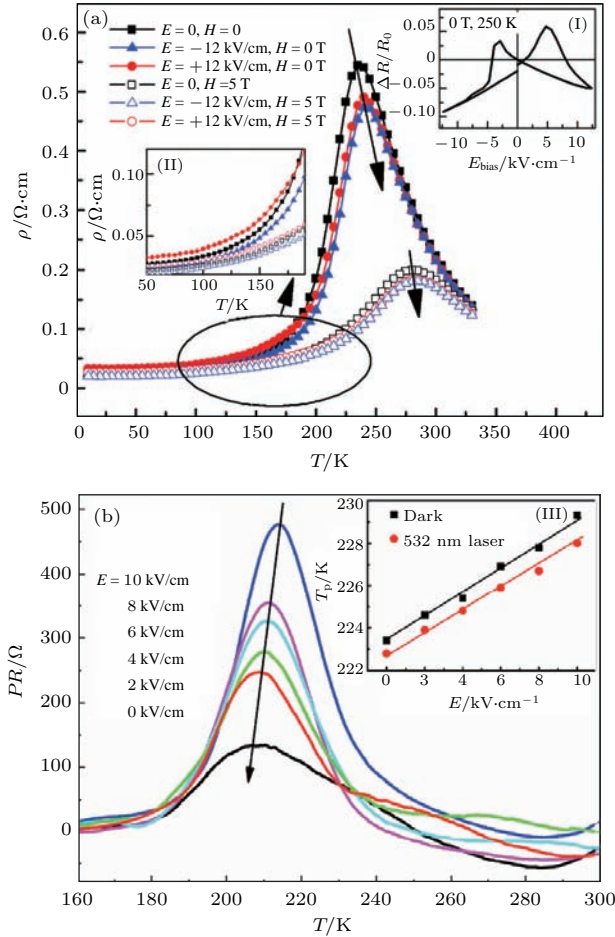


图7 (a) PMN-PT衬底处于未极化、正极化和负极化态时, LBMO薄膜在 $H = 0$ 和5 T磁场下的电阻率随温度的变化, 插图(I)为LBMO薄膜电阻的相对变化随电场的变化, 插图(II)为低温区LBMO薄膜电阻的放大图^[60]; (b) 对PMN-PT施加不同强度的电场时, LCMO薄膜的 PR 随温度的变化, 插图(III)为LCMO薄膜分别处于黑暗和 $\lambda = 532$ nm光照的条件下, T_p 随电场的变化关系^[48]

Fig. 7. (a) Temperature dependent resistivity of LBMO film under a magnetic field of 0 and 5 T when the PMN-PT (011) substrate is in P_r^0 , P_r^+ and P_r^- state, respectively. The inset (I) shows the relative change in the resistance of the LBMO film as a function of the electric field applied to the PMN-PT substrate. The inset (II) shows the expanded view of the resistivity of LBMO film in the region of low temperature^[60]. (b) The temperature dependence of PR for the LCMO film when the different electric field is applied to the PMN-PT substrate. The inset (III) shows T_p as a function of E when LCMO is kept in the dark and under the irradiation of 532 nm laser, respectively^[48].

在高温时, 对衬底施加正、负电场时, 薄膜电阻减小, 金属-绝缘体温度 T_{MI} 升高, 这是由于LBMO薄膜的面内拉应变减小, 导致Jahn-Teller晶格畸变减弱, 载流子退局域化, 增强了电子跃迁和双交换作用. 然而, 在低温时, 衬底处于正极化态时薄膜的电阻大于衬底处于负极化态时的电阻, 如图7(a)中插图(II)所示, 他们认为这是铁电场效应导致. 施加5 T磁场时, 在金属-绝缘体转变温度 T_{MI} (~ 240 K)以下, $\Delta R/R$ 随温度的升高而减小, 而在 T_{MI} 以上, $\Delta R/R$ 则随温度的升高而增大. 在磁场和电场的共同作用下, 衬底处于正极化和负极化态时薄膜电阻的相对变化 $\Delta R/R$ 最高分别为 -22% 和 -32% . 随后, 他们在Pr_{0.7}(Ca_{0.6}Sr_{0.4})_{0.3}MnO₃(PCSMO)薄膜中发现了类似的电场对薄膜电阻和 T_{MI} 的调控现象^[61], 他们采用相分离模型, 结合应变诱导薄膜铁磁金属相和电荷/轨道有序绝缘相体积百分比的变化对这一现象进行了解释. 2011年, 高炬课题组^[48]采用脉冲激光沉积法在PMN-PT (001)上生长了La_{0.8}Ca_{0.2}MnO₃薄膜, 室温下施加电场使薄膜的电阻降低了15%, 利用波长 $\lambda = 532$ nm的光照射样品时, 薄膜电阻发生变化, 283 K时, 电阻变化值 $PR = R_{light} - R_{dark} = -56 \Omega$, 208 K时 PR 最大为296 Ω . 他们认为283 K时, 薄膜中绝缘体相居多, 光照可以激发更多的光诱导载流子, 使电阻减小; 而208 K时, 薄膜中金属相居多, 光照会激发自旋朝下的 e_g , 破坏了Mn³⁺中自旋朝上的 e_g 电子与 t_{2g} 电子的铁磁耦合, 从而减弱了双交换作用, 薄膜电阻增大. 如图7(b)所示, 在光照的同时施加不同电场, 发现电场增大到10 kV/cm时, PR 最大可达477 Ω , 且薄膜的金属-绝缘体相变温度 T_{MI} 随电场变化呈线性增大的趋势.

电场诱导的晶格应变效应和铁电场效应不仅能调控薄膜的电学性能, 对薄膜的磁学性能也产生了显著的影响. 2007年, Thiele等^[21]在La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/PMN-PT (001)异质结中观察到了显著的逆磁电耦合效应, 室温下电场对薄膜剩余磁化强度的最大调控达25%, 逆磁电耦合系数最大达 $\alpha = \mu_0 dM/dE = 6 \times 10^{-8} \text{ s}\cdot\text{m}^{-1}$, 即60 Oe $\cdot\text{cm}\cdot\text{kV}^{-1}$. 值得注意的是, 薄膜的磁化强度随电场的变化曲线呈蝴蝶形(图8(a)), 与衬底的蝴蝶形压电应变曲线相对应, 并且薄膜磁化强度与电场诱导的面内压应变呈线性关系(图8(b)), 表明这是以晶格应变为媒介的电

场诱导产生的逆磁电耦合现象, 揭示了弹性应变对多铁性异质结中逆磁电耦合效应的巨大影响. 2013年, 郑仁奎课题组^[38]发现电场会改变 $\text{La}_{0.335}\text{Pr}_{0.335}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LPCMO)/PMN-PT 异质结中具有相分离特性的 LPCMO 薄膜的居里温度磁化强度、相分离强度、居里温度和磁电阻. 衬底极化引起的晶格应变使薄膜电阻在 120 K 时的相对变化高达 98.6%, 如图 8(c) 所示, 这是由于电场的作用使薄膜面内拉应变减小, 导致 Jahn-Teller 电子-晶格耦合作用减弱, e_g 电子的跃迁增强, 电荷有序绝缘相体积百分数减少, 铁磁金属相体积百分数增大, 居里温度升高. 同时他们还在 PIN-PMN-PT 衬底上生长了 $\text{La}_{0.335}\text{Pr}_{0.335}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 薄膜, 发现温度为 10 K,

磁场为 50 Oe ($1 \text{ Oe} = 10^3/(4\pi) \text{ A/m}$) 时, 衬底处于正极化状态时的磁化强度相对变化值 $\Delta M/M = (M(P_r^+) - M(P_r^0))/M(P_r^0)$, 如图 8(d) 所示, 这一结果与上述的解释相符合.

2016年, 李晓光教授课题组^[54]在 PMN-PT (011) 衬底上外延生长了约 70 nm 厚的 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (LSMO) 薄膜, 构建了 LSMO/PMN-PT 异质结, 如图 9(j) 所示. 研究了外加电场对薄膜易磁化轴的影响, 图 9(a)–(i) 展示了施加电场时, 易磁化轴转动的示意图. 他们发现沿着 PMN-PT 单晶 $[01\bar{1}]$ 施加 -2.5 kV/cm 和 2.5 kV/cm 的脉冲电场, 可以实现样品易磁化轴非易失、可逆地 90° 旋转, 如图 9(l) 和图 9(m) 所示.

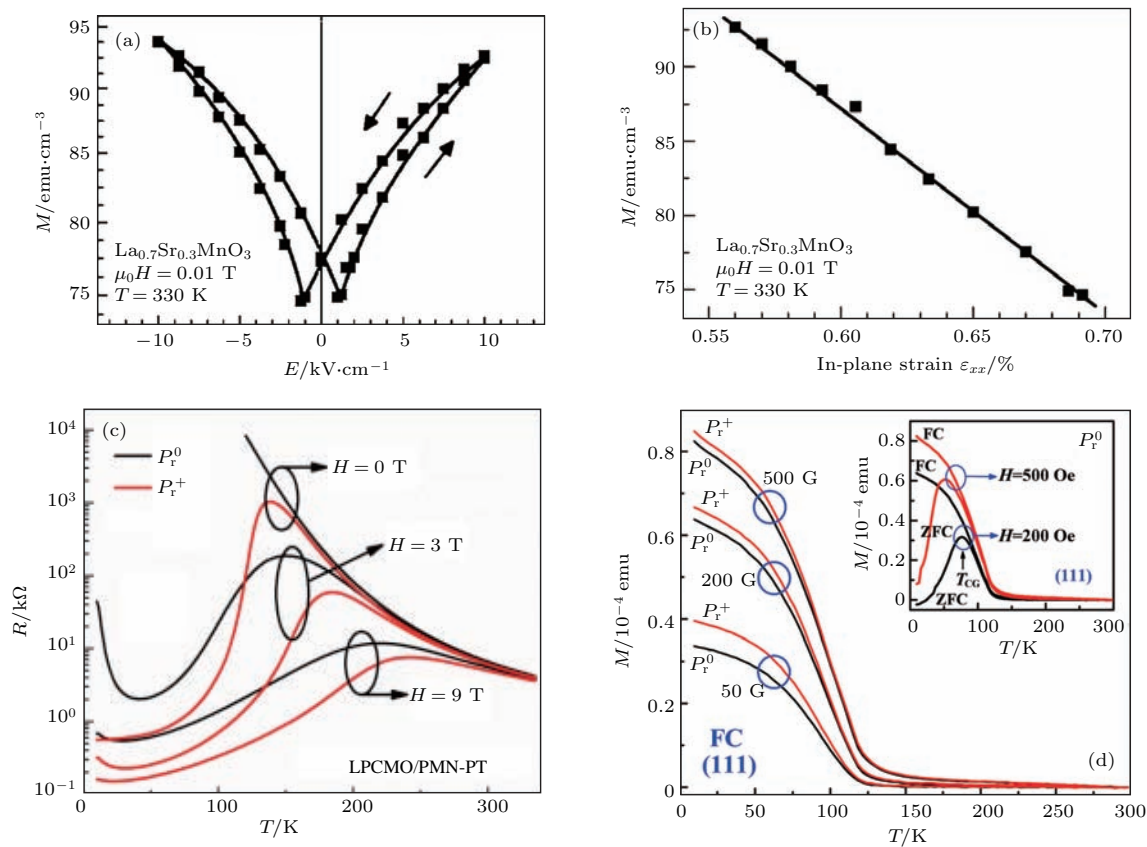


图 8 (a) 对 PMN-PT 施加沿 $[001]$ 方向的电场时, LSMO 薄膜沿 $[100]$ 方向的磁化强度随电场的变化 ($1 \text{ emu/cm}^3 = 10^3 \text{ A/m}$)^[21]; (b) LSMO 薄膜沿 $[001]$ 方向的磁化强度随 PMN-PT 衬底的面内应变的变化^[21]; (c) PMN-PT 衬底分别处于未极化和正极化态时, LPCMO 薄膜的电阻随温度的变化^[38]; (d) PIN-PMN-PT 衬底处于未极化和正极化状态下, LPCMO 薄膜的场冷磁化强度随温度的变化, 插图为 PIN-PMN-PT 衬底处于未极化状态下, LPCMO 薄膜的场冷和零场冷磁化强度随温度的变化^[38]

Fig. 8. (a) Magnetization // $[100]$ versus electric field E // $[001]$ applied to the LSMO/PMN-PT structure^[21]; (b) magnetization // $[100]$ versus the in-plane strain of the PMN-PT substrate^[21]; (c) temperature dependence of the resistance for the LPCMO films under $H = 0, 3, 6,$ and 9 T when the PMN-PT substrates were in the P_r^0 and P_r^+ states, respectively^[38]; (d) temperature dependence of the field-cooled magnetization for the LPCMO (111) film when the PIN-PMN-PT substrate was in the P_r^0 and P_r^+ states, respectively; inset shows the temperature dependence of zero-field-cooled and field-cooled magnetization for the LPCMO (111) film when the PIN-PMN-PT substrate was in the unpoled P_r^0 state^[38].

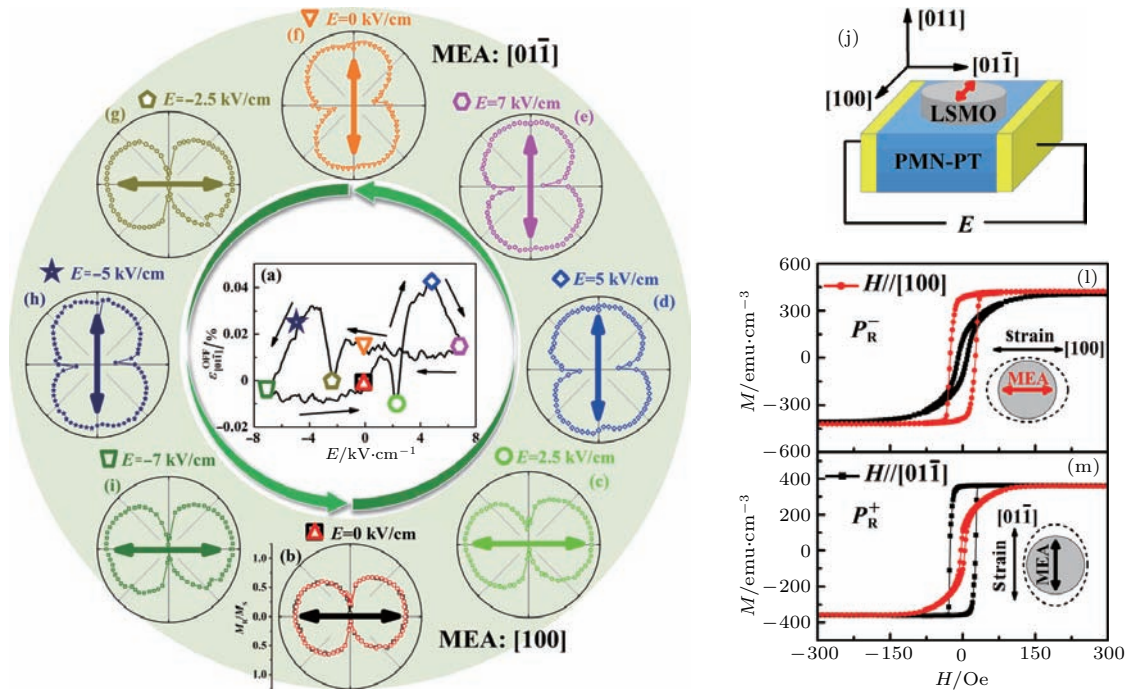


图9 (a) 在室温下, 沿着 PMN-PT 单晶方向, 与电场的关系 [54]; (b)–(i) 易磁化轴 (MEA) 转动的示意图 [54]; (j) 侧面极化示意图 [54]; 利用 SQUID 测量得到的沿着 $[100]$ 和 $[01\bar{1}]$ 方向的磁滞回线: (l) 衬底为正极化态, (m) 衬底为负极化态; 插图是两个极化态下易磁化轴方向和应变状态的示意图 [54]

Fig. 9. (a) Off mode piezo-strain $\epsilon_{011}^{\text{OFF}}$ vs. electric field loop for PMN-PT crystal along the $[01\bar{1}]$ direction at room temperature [54]; (b)–(i) dynamic process of the MEA rotation [54]; (j) schematic of the side polarization configuration [54]; magnetic hysteresis loops along $[100]$ and $[01\bar{1}]$ orientations measured by SQUID, (l) In P_R^- and (m) P_R^+ states, the insets show a schematic of the strain status and MEA direction in both P_R^- and P_R^+ states [54].

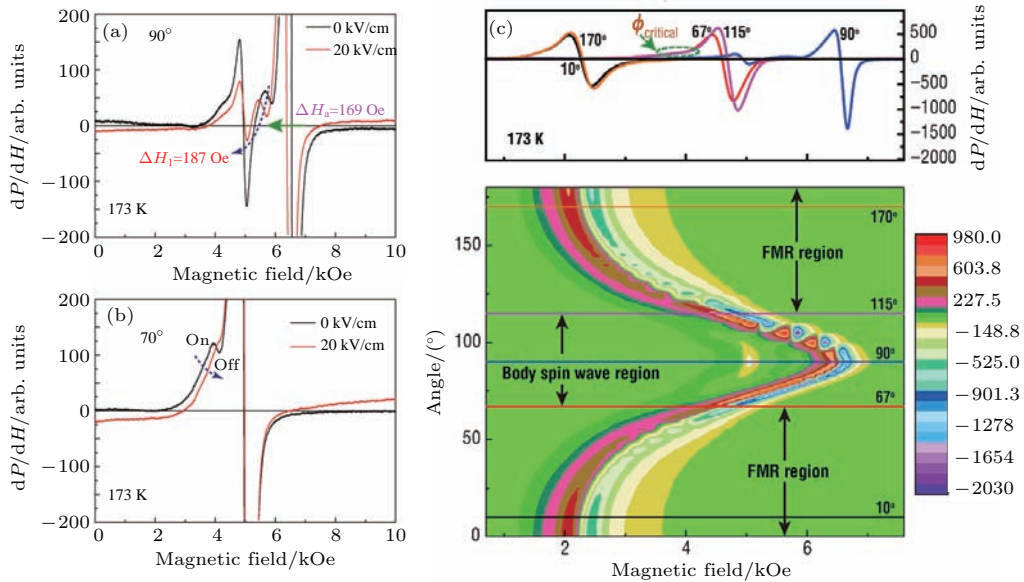


图10 (a), (b) 173 K 时, 磁场角度分别为 90° 和 70° 时 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3/\text{PMN-PT}$ 异质结自旋波谱随电压的变化 [58]; (c) 自旋共振波谱在磁场角-磁场强度平面的等高线图, 顶部小图标注了自旋波消失的临界角 [58]

Fig. 10. (a), (b) Voltage dependence of spinwave spectra measured at 173 K in the $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3/\text{PMN-PT}$ multiferroic heterostructures when the H -field angles were 90° and 70° , respectively [58]; (c) contour plot of SWR spectra on the angle- H -field plane, showing the SWR phase diagram; the critical angle for the disappearance of spin waves is labeled inside the top panel [58].

利用PMN-PT衬底极化诱导的晶格应变还可以调控磁振子进而改变界面自旋共振波。2017年,刘明课题组^[58]采用脉冲激光沉积法在(001)取向的PMN-PT单晶衬底上外延生长了La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃薄膜,通过对衬底施加电场,发现薄膜的第一交换自旋共振波偏移了187 Oe,比电压应变诱导的FMR波偏移还大(169 Oe),如图10(a)所示,他们认为这是由电场产生的晶格畸变诱导的界面自旋-晶格耦合效应导致,并且在自旋共振波消失的临界角附近(磁场方向与薄膜的法线成67°),通过外加电场作用可以实现自旋共振波“ON/OFF”态切换,如图10(b)和图10(c)所示。在锰氧化物薄膜/PMN-PT(001)异质结中,电场对薄膜性能的调控通常具有易失性,即当电场撤去后,PMN-PT无法保持应变状态导致其上生长的薄膜的电、磁性能恢复原状,且异质结仅能实现高低

阻态的易失性切换,无法满足存储器件对多态、非易失性存储性能的要求。与(001)取向的PMN-PT衬底不同,(011)取向的PMN-PT单晶面内晶格应变具有各向异性,且当施加的电场小于PMN-PT矫顽场的某一特定电场时,衬底内铁电畴会发生71°/109°的旋转,电场撤去后单晶的应变状态可保持不变,即面内晶格应变具有非易失性。据此,研究人员将PMN-PT(011)单晶作为衬底生长锰氧化物薄膜^[55-57,60,62,63,70],实现了对薄膜电、磁性能的非易失调控。

2012年,中国科学技术大学高琛课题组^[55]将100 nm厚的La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃薄膜外延生长在PMN-PT(011)衬底上,研究衬底面内应变的各向异性变化对薄膜磁化强度的影响,发现沿着面内[100]方向,薄膜的磁化强度M_[100]随电场E增大而减小,电场E=7.27 kV/cm时,M_[100]减小了17.9%;

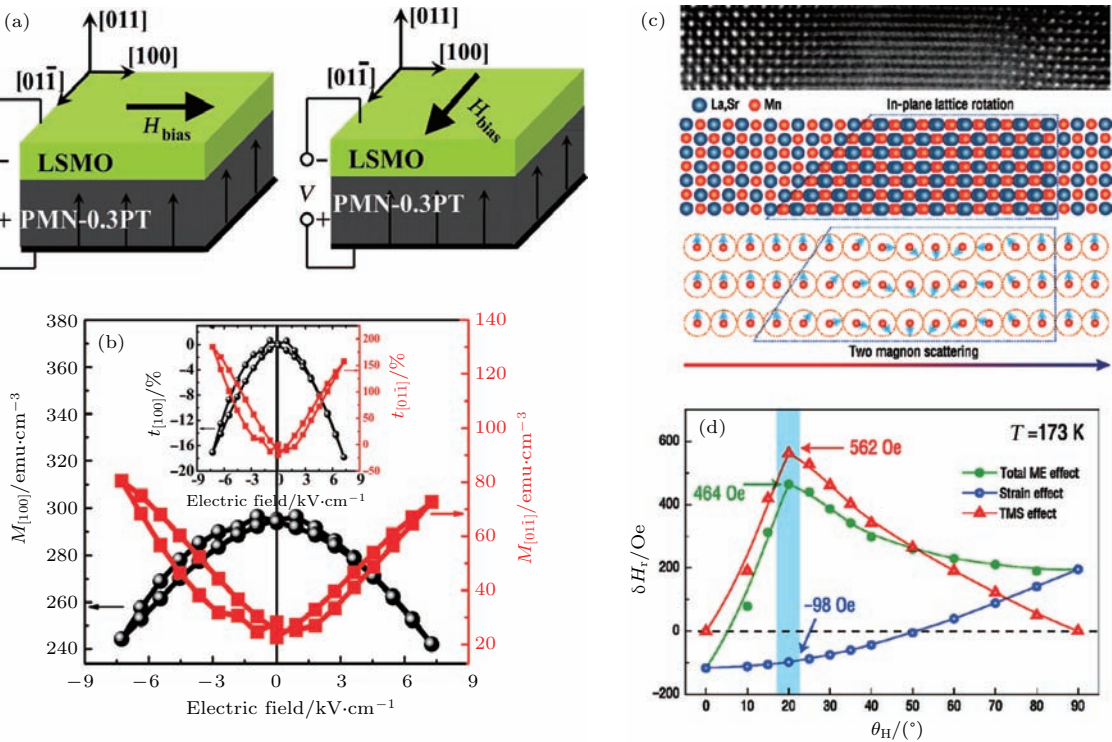


图11 (a) 对PMN-PT衬底施加电场的同时测量薄膜磁化强度的示意图^[55]; (b) La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃薄膜在[100](黑色)和[011](红色)方向上的剩余磁化强度随电场的变化曲线,插图为对应的[100]和[011]方向上剩余磁化强度调控幅度^[55]; (c) LSMO晶格的面内翻转的STEM-HAADF放大图,底部图为LSMO结构示意图和边界处不同波长的体自旋波激发^[57]; (d) 173 K时,磁场平行于(011)面时,由应变效应和双磁子散射引起的FMR偏转随角度的变化^[57]

Fig. 11. (a) The schematic for the remnant magnetization measurement with electric field applied to the PMN-PT substrate^[55]; (b) the hysteresis loops of the remnant magnetization of the LSMO film along the [100] (black sphere) and [011] (red square) directions; the inset is the corresponding tunability of the remnant magnetization $t_{[100]}$ and $t_{[011]}$ ^[55]; (c) magnification of the STEM-HAADF image showing the in-plane rotation of the LSMO lattices; the bottom gives schematics of the LSMO structure and body spin-wave excitations between two boundaries with different wavelengths^[57]; (d) angular dependence of electric field induced FMR field shifts from both the strain effect and the two-magnon scattering effect at 173 K, while the magnetic field is parallel with the (011) plane of LSMO/PMN-PT (011)^[57].

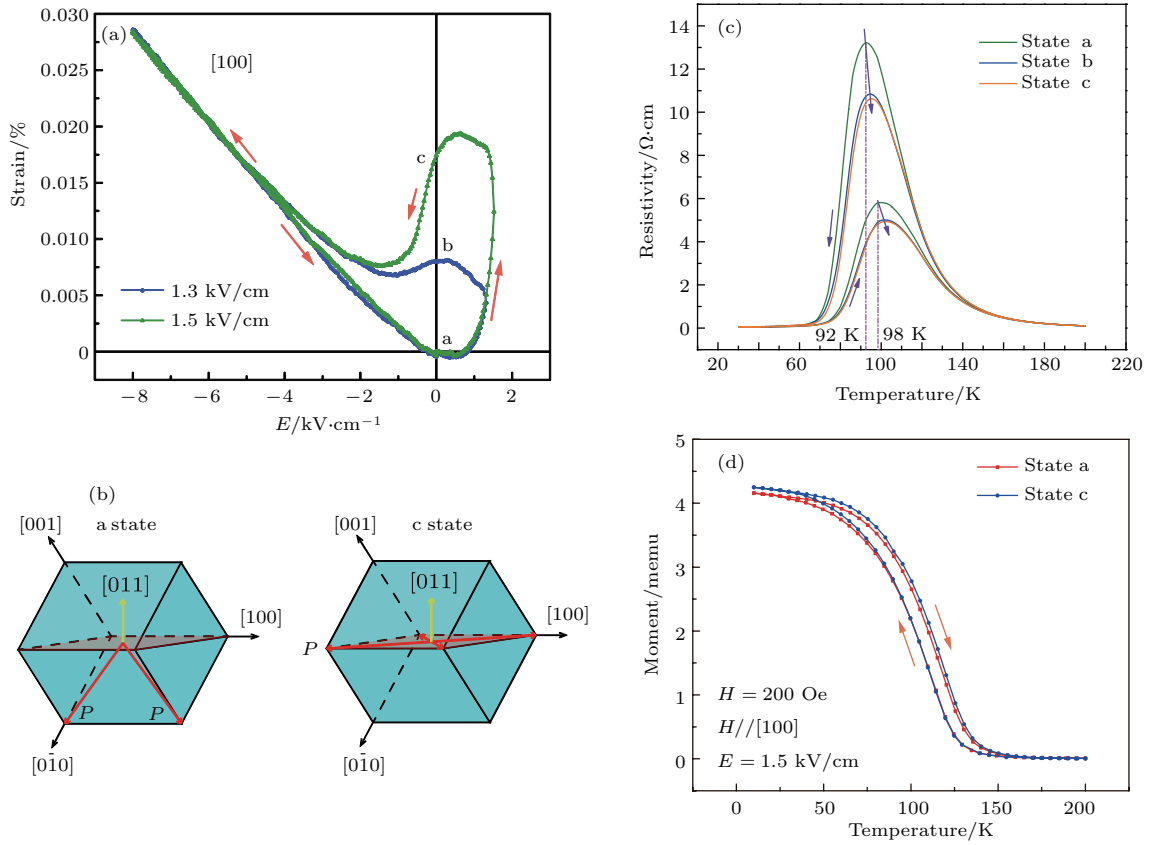


图 12 (a) PMN-PT 衬底的面内 [100] 方向的应变随非对称双极性电场的变化 [70]; (b) 衬底分别处于状态 a 和状态 c 时, 铁电极化方向的示意图 [70]; (c) 衬底处于图 (a) 中的 a, b, c 应变状态时, LPCMO 薄膜沿 [100] 方向的电阻率随温度的变化 [70]; (d) 衬底处于图 (a) 中的 a, c 应变状态时, LPCMO 薄膜沿 [100] 方向的磁矩随温度的变化 [70]

Fig. 12. (a) In-plane strain of PMN-PT (011) substrate along [100] directions as a function of asymmetric bipolar electric field (S - E) with different maximum positive amplitudes [70]; (b) illustrates the directions of ferroelectric polarization states in remnant strain states a and c, respectively [70]; (c) temperature dependences of resistivity (ρ - T) for LPCMO layer along in-plane [100] direction under different poled states [70]; (d) temperature dependences of magnetic moment (M - T) for LPCMO/PMN-PT (011) heterostructure under different poled states [70].

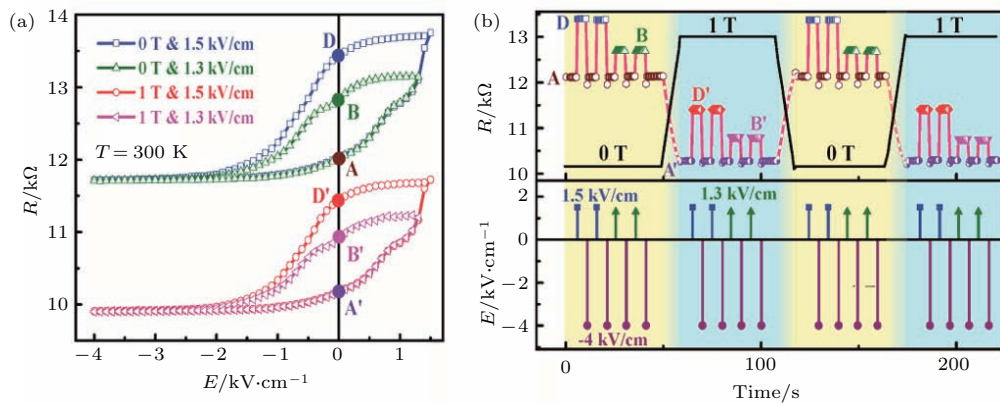


图 13 (a) 磁场 $H = 0$ 和 1 T, 对 PMN-PT 衬底施加不同大小的非对称双极性电场时, LBMO 薄膜的电阻随电场的变化 [69]; (b) 在不同的电场和磁场作用下, LBMO 薄膜在不同电阻态之间的非易失性切换 [69]

Fig. 13. (a) The LBMO film resistance as a function of asymmetric bipolar electric fields with different positive amplitudes measured under a magnetic field of 0 and 1 T [69]; (b) multifield parallel switching of LBMO film resistance between different states under the coactions of electric field pulses and magnetic field at 300 K [69].

而沿着面内 $[01\bar{1}]$ 方向, 磁化强度 $M_{[01\bar{1}]}$ 随电场 E 的增大而增大, 电场 $E = 7.27$ kV/cm 时, $M_{[01\bar{1}]}$ 增大了 157%, 如图 11 (a) 和图 11 (b) 所示. 2017 年, 西安交通大学刘明教授课题组^[57] 在 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{PMN-PT}$ (011) 异质结中实现了电场诱导的面内晶格翻转对双磁子散射 (two-magnon scattering, TMS) 的控制, 通过测量铁磁共振吸收谱来表征 TMS 引起的磁电耦合效应. 他们分别沿面内 $[100]$ 和 $[01\bar{1}]$ 方向施加磁场, 发现沿

厚度方向施加电场对 FMR 场的偏移和线宽的调制作用存在很大的不同, 并且在 TMS 的临界角处测得的磁电耦合效应比常规应变诱导的磁电耦合效应增大了 950%. 特别地, 在温度为 173 K 时, 磁场沿 $[01\bar{1}]$ 方向时, TMS 引起的 FMR 的偏移最大为 562 Oe, 远大于应变诱导的 FMR 偏移 (-98 Oe), 如图 11 (d) 所示. 他们认为电场诱导的 TMS 效应及其相关的磁电耦合效应可利用自旋-晶格耦合诱导的平面自旋相互作用进行解释.

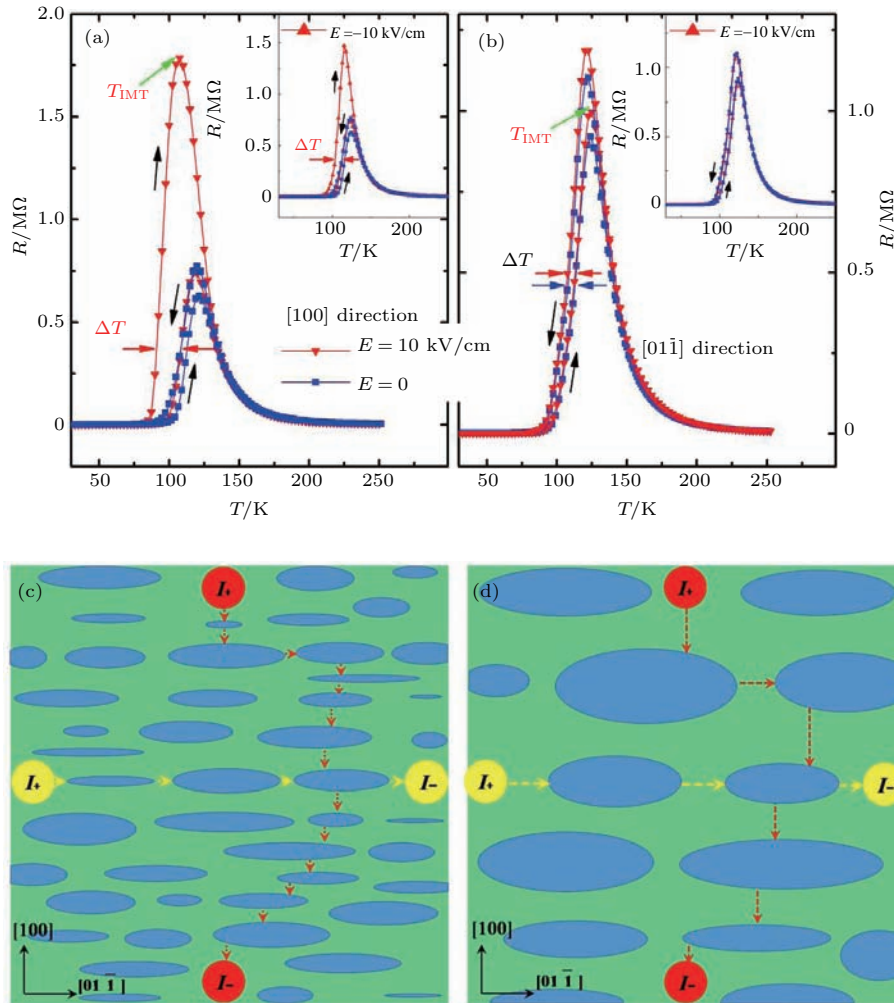


图 14 (a) 沿面内 $[100]$, (b) 沿 $[01\bar{1}]$ 方向, 在电场为 0 和 -10 kV/cm 时 PCSMO 薄膜电阻随温度的变化, 插图是电场为 0 和 -10 kV/cm 时的相关曲线, 黑色尖头表示温度变化方向, 红色和蓝色箭头表示热滞温差 ΔT ^[62]; (c) 降温 and (d) 升温过程中电场诱导的金属畴沿 $[01\bar{1}]$ 方向延伸的示意图; 绿色区域表示绝缘体相, 而蓝色椭圆表示金属畴, 黄色和红色虚线表示沿两个方向可能的电流通道^[62]

Fig. 14. (a), (b) Temperature dependent electric resistance of (011) -PCSMO/PMN-PT measured under bias field of 0 and 10 kV/cm for in-plane $[100]$ and $[01\bar{1}]$ directions. The inset presents the resistance under bias field of 0 and -10 kV/cm for corresponding directions. The black arrows indicate the directions of temperature sweeping while red and blue ones denote the hysteresis gap ΔT ^[62]. (c), (d) Diagram of the percolative picture when the metal domains elongate along $[01\bar{1}]$ due to the significant anisotropic strain-field induced by electric-field bias during cooling and heating processes, respectively. Green regions represent insulating phases while blue ellipses indicate the elongated metallic domains. Yellow and red dotted lines with arrow indicate the possible current channel in insulating regions along two directions, respectively^[62].

同年,王敦辉课题组^[70]采用脉冲激光沉积法在(011)取向的PMN-PT衬底上生长了120 nm的 $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.3}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ (LPCMO)薄膜.如图12(a)和图12(b)所示,对(011)取向的PMN-PT施加小于矫顽场的特定电场时,电场诱导的衬底应变状态具有非易失性,从而实现了电场对薄膜电阻和磁化强度的非易失性调控,如图12(c)和图12(d)所示,在金属-绝缘体转变温度附近(~ 90 K),施加1.5 kV/cm电场时的c态与未极化的a态相比,电阻率减小了18.4%,磁化强度增加了2.37%.

同样是利用PMN-PT(011)单晶能产生非易失性应变的特点,2016年,王敦辉课题组^[69]将 $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 薄膜外延生长在PMN-PT(011)衬底上,通过精确控制施加在PMN-PT衬底上电场的大小,并结合磁场作用,在 $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 薄膜内部产生多个非易失性的电阻态.如图13(a)所示,当对PMN-PT衬底施加1.5和1.3 kV/cm的不对称电场时(矫顽场以下),可以诱导出3个电阻态,记为A, B和D态,电阻最大相对变化为18%.同时观察到LBMO薄膜也具有较大的磁电阻,在室温下 MR 可达 $\sim 13\%$.于是,他们利用电场和磁场可共同调控薄膜电阻的特性,实现了薄膜在室温下的六个电阻态.进一步对衬底施加脉冲电场的同时改变磁场的大小,实现了LBMO薄膜在多个非易失电阻态之间的切换,如图13(b)所示.

除此之外,人们在PMN-PT上生长了 PrMnO_3 基薄膜,如 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $\text{Pr}_{1-x}(\text{Ca}_y\text{Sr}_{1-y})_x\text{MnO}_3$ 等^[24,61-63,68],其中,中国科学院物理研究所的胡凤霞课题组对这类薄膜做了较多研究^[61-63].2014年,他们在PMN-PT(011)衬底上生长了 $\text{Pr}_{0.7}(\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.3}\text{MnO}_3$ 外延薄膜^[62],通过测量薄膜电阻在升温 and 降温过程中的变化,发现薄膜沿面内 $[001]$ 和 $[01\bar{1}]$ 方向的金属绝缘体转变温度 T_{MI} 和热滞温差 ΔT 均存在差异.对衬底施加双极性电场 $E = \pm 10$ kV/cm时,薄膜的相关性能尤其是沿 $[100]$ 方向的性能发生了巨大的变化.如图14(a)所示,外加电场 $E = 10$ kV/cm时,沿 $[100]$ 方向出现热滞现象,即热滞温差为 -17.5 K(未极化时为4.5 K).在升温过程中,薄膜电阻相对变化 $\Delta R/R$ ($\Delta R/R = [R(E) - R(0)]/R(0)$) 在 $T = 95$ K时最大达到11460%,但降温过程中的

变化却很小.而沿 $[01\bar{1}]$ 方向电阻随温度的变化并未出现逆热滞和巨大的电阻变化现象,如图14(b)所示.这种现象产生的原因:1)铁磁金属畴会自发沿更大的拉伸应变场的方向排列,而电场作用使 $[01\bar{1}]$ 方向产生拉应变, $[001]$ 方向产生压应变,金属团簇更倾向沿 $[01\bar{1}]$ 排列,如图14(c)所示,因此, $[001]$ 方向的电阻增幅更大;2)升温过程中薄膜中会出现包含大量绝缘体相的大铁磁金属颗粒,如图14(d)所示,载流子在运动过程中需要克服比降温过程更大的绝缘体障碍.2015年,他们在 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{PMN-PT}(011)$ 异质结中观察到面内磁化强度的各向异性^[63],并且施加电场作用,在金属-绝缘体转变温度(~ 230 K)以下,沿 $[100]$ 方向和 $[01\bar{1}]$ 方向的磁化强度的相对变化 $\Delta M/M(0)$ 最大分别为57.7%和 -26.3% .

3.2 钒氧化物薄膜/PMN-PT异质结

美国东北大学孙年祥^[74]、德国基尔大学Petraru^[75]、中国科学技术大学高关胤和吴文彬^[13]等课题组分别在不同取向的PMN-PT衬底上生长了 VO_x 薄膜.2014年,孙年祥课题组^[74]构建了 $\text{VO}_x/\text{PMN-PT}(011)$ 异质结,利用PMN-PT(011)衬底的非易失剩余应变,实现了 VO_x 薄膜电阻的非易失调控,如图15(a)和图15(b)所示.在 $\text{VO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PMN-PT}(001)$ 异质结的研究中,Petraru等^[75]发现施加电场可以实现对薄膜金属-绝缘体转变温度的调控,如图15(c)所示.在 $\text{VO}_2/\text{PMN-PT}(111)$ 异质结的研究中,高关胤和吴文彬课题组^[13]利用PMN-PT(111)衬底的非易失剩余应变实现了四个非易失电阻态,如图15(d)所示.在室温时,电阻的相对变化 $\Delta R/R$ 最大约为10.7%,外加电场下的X射线衍射(XRD)衍射测量表明PMN-PT(111)衬底中不同的剩余应变状态起源于铁电畴的重新取向.

3.3 铁氧体薄膜/PMN-PT异质结

除了上述锰氧化物和钒氧化物薄膜外,研究人员还将室温下具有强铁磁性的铁氧体薄膜生长在PMN-PT单晶衬底上,研究了外加电场对薄膜电、磁性能的影响,获得了诸多成果^[76-97].由于 CoFe_2O_4 (CFO)薄膜具有很高的居里温度($T_C = 790$ °C)和较大的磁致伸缩系数($\lambda_{100} =$

-350×10^{-6}) [80,85], 很多课题组将其生长在PMN-PT单晶衬底上. 2009年, 清华大学赵永刚教授课题组 [81] 采用脉冲激光沉积法在PMN-PT单晶衬底上生长了200 nm厚的CFO薄膜: 对衬底施加沿厚度方向 $E = \pm 0.83$ kV/cm的小脉冲电场时, 薄膜面内磁化强度发生了连续的周期性变化, 变化值为

$\Delta M = M(E) - M(0) = 1.67$ emu/cm³; 对衬底施加大于矫顽场的双极性电场 ($E = 6.67$ kV/cm) 时, PMN-PT的面外应变出现蝴蝶形的变化行为, 应变传递至薄膜, 引起薄膜的面内和面外磁化强度出现蝴蝶形的变化行为, 分别如图16(a)和图16(b)所示, 面内逆磁电耦合系数最大为 3.2×10^{-8} s·m⁻¹.

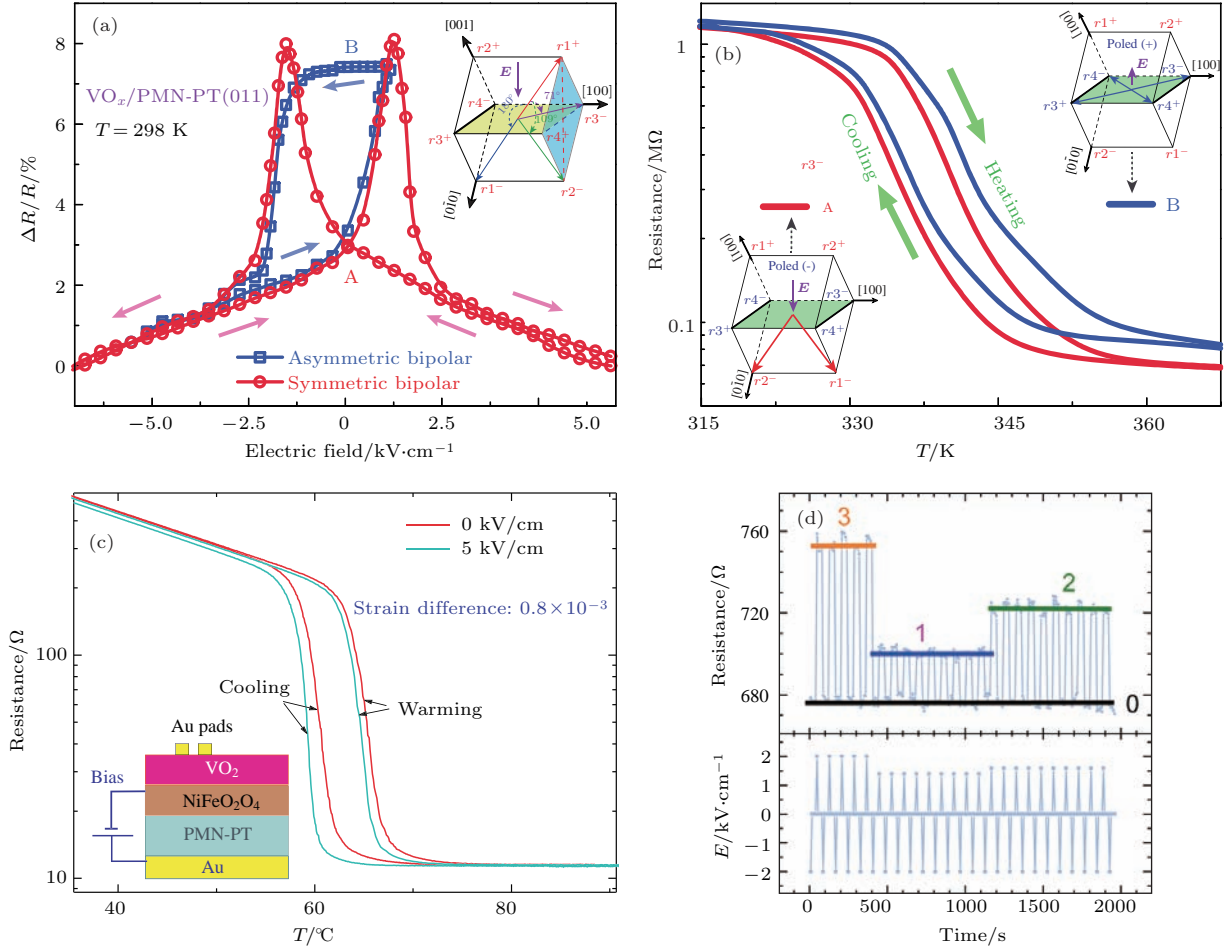


图15 (a) 室温时, 在对称和非对称双极性电场作用下, VO_x 薄膜电阻相对变化随电场的变化, 箭头方向为电场扫描方向, 通过施加非对称电场, 可以实现两个稳定的电阻态“A”和“B”, 插图是对正极化的PMN-PT (011) 衬底施加负电场而引起的极化方向71°, 109°和180°翻转示意图 [74]; (b) 在插图所示的两个不同极化态下, 薄膜电阻随温度的变化, 左插图是“A”态的示意图, 右插图是“B”态的示意图 [74]; (c) 在电场作用下, VO₂ 薄膜电阻随温度的变化, 插图是VO₂/NiFe₂O₄/PMN-PT (001) 异质结的示意图 [75]; (d) 在脉冲电场作用下, VO₂ 薄膜四个非易失电阻态在脉冲电场下的切换 [13]

Fig. 15. (a) The film resistance changes induced by symmetric and asymmetric bipolar electric field sweeping at room temperature. The arrows indicate the directions of electric field sweeping. With the application of an asymmetric bipolar electric field, two stable film resistance states “A” and “B” can be realized. The inset is the schematics of 71°, 109° and 180° polarization switching induced by applying a negative voltage on a positively poled PMN-PT (011) substrate [74]. (b) The film resistance as a function of temperature under two different poled states, where the polarization points to the out-of-plane direction (left inset) and stays in the (011) plane (right inset). These two strain states “A” and “B” correspond to the two remanent resistivity states [74]. (c) Shift of the *R-T* curves of the VO₂ films as a result of applied electric field to the substrate and the change of the strain in VO₂ films. The inset shows schematic of the VO₂/NiFe₂O₄/PMN-PT (001) structure [75]. (d) Temporal profiles of resistance responses to the electric field pulses. Four nonvolatile resistance states are switched under the electric field pulses [13].

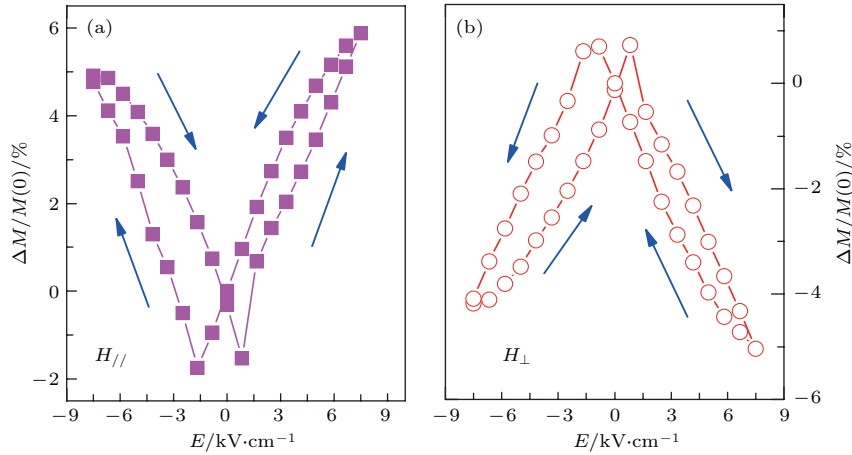


图 16 (a) $H = 0.05$ T 时, CFO 薄膜的面内 $\Delta M/M(0)$ 随电场 E 的变化 [81]; (b) $H = 0.2$ T 时, CFO 薄膜的面外 $\Delta M/M(0)$ 随电场 E 的变化 [81]

Fig. 16. (a) In-plane $\Delta M/M(0)$ as a function of electric field applied to the CFO/PMN-PT structure, the applied magnetic field is 0.05 T [81]; (b) out-of-plane $\Delta M/M(0)$ as a function of electric field applied to the CFO/PMN-PT structure, the applied magnetic field is 0.2 T [81].

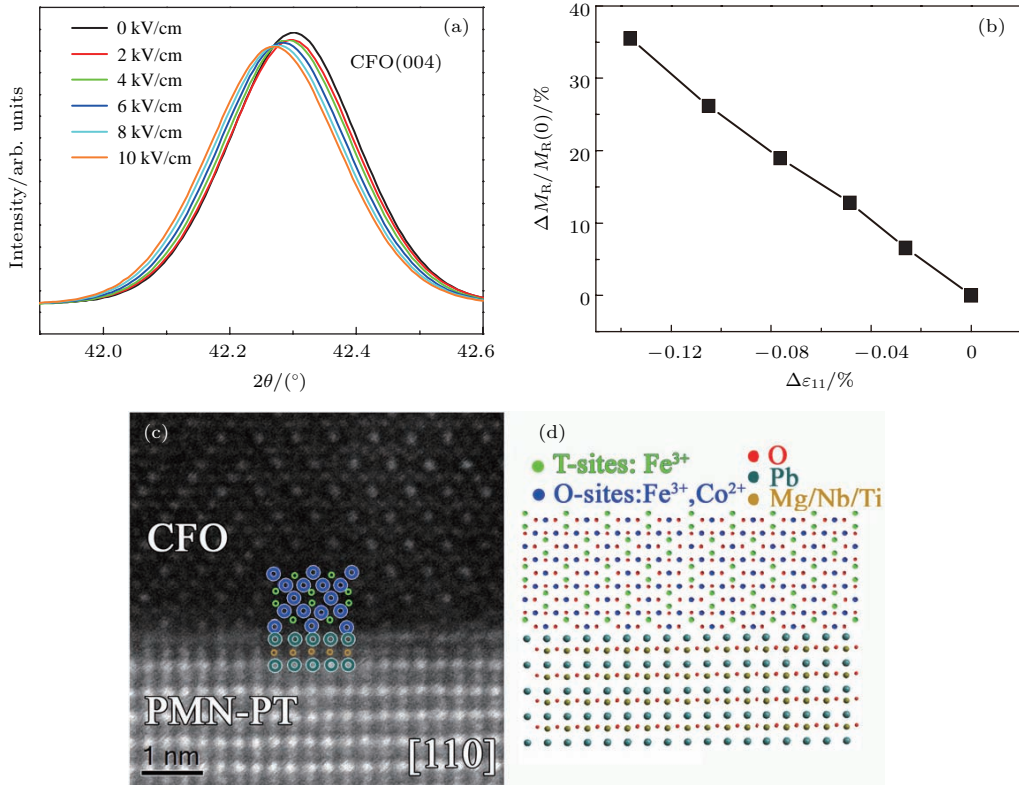


图 17 (a) 不同电场作用下 CFO 薄膜 (004) 衍射峰的 XRD 图谱 [82]; (b) CFO 薄膜的剩余磁化强度相对变化 $\Delta M_R/M_R$ 随电场诱导的薄膜面内应变的变化 [82]; (c) CFO/PMNPT 的界面 STEM 图 [85]; (d) CFO/PMN-PT 的界面原子排列模型 [85]

Fig. 17. (a) *In situ* θ - 2θ XRD (004) peaks of the epitaxially grown CFO layer 100 nm thick under various E -field strengths [82]; (b) correlation of $\Delta M_R/M_R$ with the E -field-induced in-plane strain of the CFO layer epitaxially constrained by the bottom PMN-PT piezoelectric substrate [82]; (c) STEM image of CFO/PMN-PT [85]; (d) structural model fit to the atomic arrangement in the interface area [85].

2010年, 韩国浦项科技大学 Park 等 [82] 将 100 nm 厚的 CFO 薄膜生长在 PMN-PT(001) 单晶衬底上, 发现外加 10 kV/cm 电场使得 CoFe_2O_4 薄膜的面外剩余磁化强度 M_R 增大了 35%, 逆磁电耦

合系数 $\alpha_{ME} = dM_R/dE = 6.65 \times 10^{-2} \text{ G}\cdot\text{cm}\cdot\text{V}^{-1}$, 并通过原位施加不同强度的电场同时测量的 M_R 和 XRD 图, 建立了面内 M_R 的变化率与外加电场诱导的面内晶格应变的关系, 如图 17 (a) 和图 17 (b)

所示. 进一步通过同步辐射 X 射线近边吸收谱发现电场诱导的面内压应变使得电子从 Co^{2+} 离子高自旋态的 t_{2g} 轨道部分转移到 Fe^{3+} 离子半充满的 $3d$ 轨道, 进而改变了 Co^{2+} 离子与 Fe^{3+} 离子之间的交换作用, 这是外加电场导致薄膜 M_R 变化的根本原因. 同年, 他们在 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PMN-PT}$ 异质结中也发现了类似的现象^[83]. 2012年, Ding 等^[84] 对 CFO/PMN-PT 单晶衬底施加电场的同时进行磁力显微镜 (magnetic force microscopy, MFM) 测量, 直接观察到 CFO 薄膜磁畴的翻转变, 这一变化与磁滞回线的变化一一对应. 2013年, Kim 等^[85] 采用脉冲激光沉积法在 PMN-PT(001) 单晶衬底上生长出高质量的 CFO 外延薄膜, 如图 17(c) 和图 17(d) 所示. 高分辨透射电子显微镜、扫描透射电子显微镜 (scanning transmission electron microscopy, STEM) 和 XRD 测试表明界面处的位错失配并不会妨碍衬底与薄膜间的应变传递, 反而界

面处密集的位错网有效地传递了晶格应变, 并因此实现了电场对薄膜磁性能的有效调控.

此外, 美国弗吉尼亚理工大学 Viehland 课题组^[86-89] 采用脉冲激光沉积法在 PMN-PT 单晶衬底上生长了一系列 CoFe_2O_4 基铁磁薄膜, 研究其磁电耦合效应. 例如, 2011年, Viehland 课题组^[86] 在 PMN-PT (001) 单晶衬底上生长了自组装 $65\text{BiFeO}_3\text{-}35\text{CoFe}_2\text{O}_4(001)$ 复合薄膜, 沿 PMN-PT 厚度方向施加 $E = 5 \text{ kV/cm}$ 的电场, 薄膜的面外剩余磁化强度 M_R 降低到未极化时的 $1/5$, 矫顽场 H_c 减小到原来的一半; 而面内 M_R 增大, 为未极化时的 3 倍. 结合 XRD 和 MFM 图像分析, 他们发现电场诱导 PMN-PT 产生面内压应变和面外拉应变, 并传递给 CFO 纳米颗粒, 如图 18(a) 所示, 而 CFO 在 (001) 方向受到很大的拉应力, 导致磁畴沿面内重取向, 最终使薄膜面内和面外 M_R 在衬底极化后向相反的趋势变化.

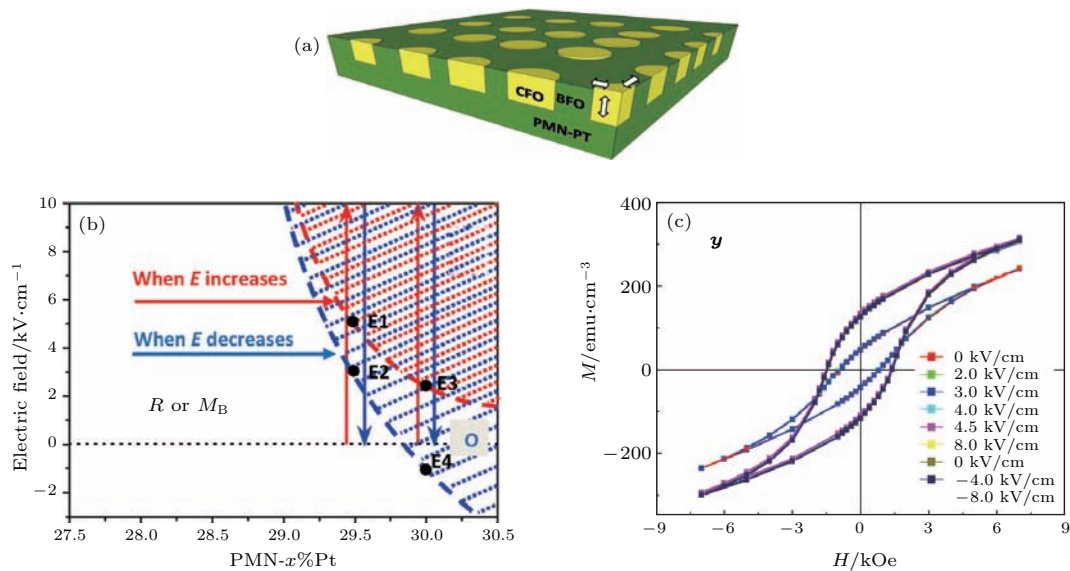


图 18 (a) 极化过程中 CFO 薄膜的应变状态示意图^[86]; (b) 不同极化电场下 PMN-PT 的相图^[88]; (c) 不同极化电场下, CFO 薄膜沿 [100] 方向的磁滞回线^[89]

Fig. 18. (a) Schematic of the strain condition in the CFO film during the poling process^[86]; (b) phase diagram of PMN-xPT at different electric-field^[88]; (c) M - H loops of CFO/PMN-PT under different E along [100] direction^[89].

2012年, Viehland 课题组^[87] 在 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PMN-PT}(001)$ 异质结中观察到类似的现象, 获得巨大的逆磁电耦合系数 $\alpha = 1 \times 10^{-7} \text{ s}\cdot\text{m}^{-1}$. 2013年, 他们^[88] 选择在一系列 (110) 取向的 $(1-x)\text{PMN-xPT}$ ($x = 0.28, 0.295, 0.30$) 单晶衬底上生长掺 Mn 的 CMFO 薄膜, 通过外加电场实现衬底从菱方相到正交相的转变, 如图 18(b) 所示, 衬底巨大的晶格应变及衬底薄膜间的应力耦合使薄膜面内的 $[1\bar{1}0]$

和 $[001]$ 方向产生磁各向异性变化, 且由于不同 PT 含量的 PMN-PT 衬底随外加电场作用出现非易失性应变 ($x = 0.30$) 和易失性应变 ($x = 0.28, 0.295$) 两种情况, 分别实现了对 CMFO 薄膜中应变诱导的磁各向异性的非易失性和易失性调控. 随后, 他们^[89] 在 (011) 取向的 PMN-PT 衬底上生长 CFO 薄膜, 在施加 $E = 8 \text{ kV/cm}$ 的电场极化前后, 观察到薄膜的矫顽场 H_c 在面内 $[100]$, $[0\bar{1}1]$ 和面外 $[011]$

方向分别变化了 580, -510 和 22 Oe, 且撤去电场后, H_c 不会恢复原状, 其中面内 [100] 方向的磁化强度变化, 如图 18(c) 所示, 这是由于电场诱导衬底从四方相转变为稳定的正交相。

西安交通大学刘明教授课题组^[12,90,92]在 PMN-PT(011) 单晶衬底上生长了一系列 Fe_3O_4 薄膜. 例如, 2009 年, 他们采用自旋喷雾法在 90 °C 的低温下制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMN-PT}(011)$ 异质结, 利用 Fe_3O_4 薄膜的 FMR 场在电场下的偏移来研究磁电耦合效应^[90]. 图 19(a) 和图 19(b) 是沿不同方向施加磁场时, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMN-PT}(011)$ 异质结构的 FMR 吸收谱. 当磁场沿着 $[01\bar{1}]$ 方向时, FMR 场随着电场强度的增大向低场方向移动, 当磁场沿着 $[100]$ 方向时, FMR 场则随着电场强度的增大向高场方向移动, 这是由于外加电场使衬底面内晶格在 $[100]$ 方向收缩, 在 $[01\bar{1}]$ 方向拉伸, 进而产生了 FMR 谱的各向异性变化. 在电场为 8 kV/cm 时, 沿 $[01\bar{1}]$ 和 $[100]$ 方向施加磁场所得 FMR 场最大相差 1000 Oe. 进一步对衬底施加 -6 kV/cm 到 3 kV/cm 的电场, 测得沿 $[100]$ 方向的 FMR 偏移了 600 Oe, 计算得到磁电耦合系数是 67 Oe·cm·kV⁻¹. 同年, 他们在 $\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_{2.9}\text{O}_4/\text{PMN-PT}$ 异质结中观察到类似的

现象, 沿衬底 $[100]$ 方向获得最大的磁电耦合系数 23 Oe·cm·kV⁻¹^[91]. 2017 年, 他们采用原子层沉积法在衬底温度保持 400 °C 时构建 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMN-PT}(011)$ 异质结, 采用如图 19(c) 所示的测试示意图测量异质结中的磁电耦合效应, 发现磁场方向沿 $[011]$ 方向时, 沿厚度方向施加 10 kV/cm 的电场与未施加电场所得 FMR 场相差 $\Delta H_r = H_r(E = 10 \text{ kV/cm}) - H_r(E = 0 \text{ kV/cm}) = 760 \text{ Oe}$, 如图 19(d) 所示, 并且利用 PMN-PT(011) 单晶晶格应变具有的非易失性铁弹应变的性质, 实现了电场对薄膜 FMR 场的非易失性调控, $T = 270 \text{ K}$ 时 ΔH_r 最大为 35 Oe^[92].

此外, Tkach 等^[93]采用射频磁控溅射法在 PMN-PT(011) 单晶衬底上外延生长 $\text{Fe}_3\text{O}_4(011)$ 薄膜. 当施加电场作用时, 沿 $[100]$ 方向的薄膜磁滞回线是倾斜的, 并且在 Verwey 转变温度 T_V 以下 (125 K), 磁阻显著减小; 而沿 $[01\bar{1}]$ 方向的磁滞回线是正常的方形, 施加电场对磁阻没有明显的影响, 他们认为这是由于温度的降低及电场诱导的晶格应变导致在反相畴界附近的 Fe 原子自旋引起的磁各向异性增加所致.

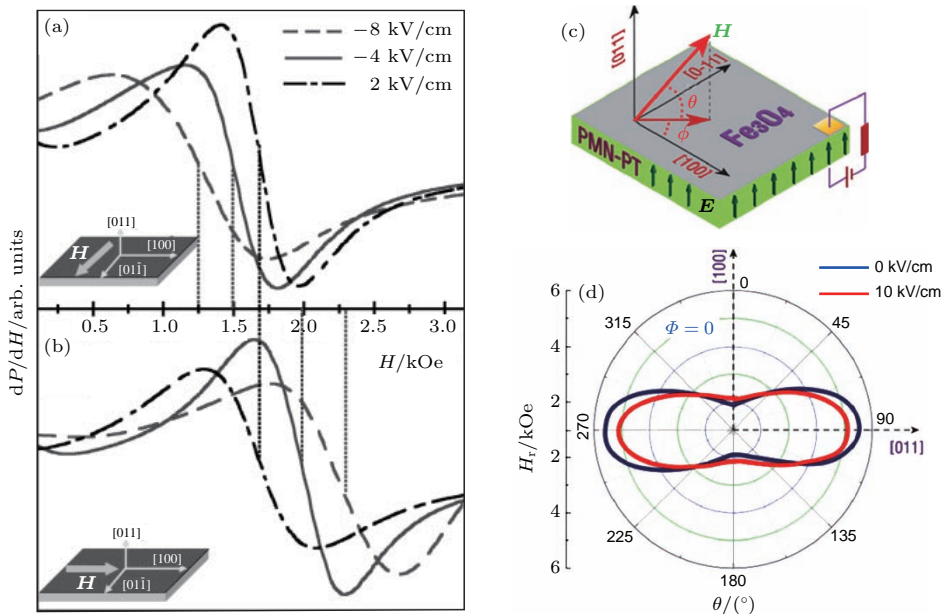


图 19 (a), (b) 磁场 H 分别沿着 PMN-PT 张应变方向 $[01\bar{1}]$ 和压应变方向 $[100]$ 时, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMN-PT}(011)$ 异质结构的 FMR 吸收谱^[90]; (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMN-PT}(011)$ 异质结中磁电耦合效应示意图^[92]; (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMN-PT}(011)$ 异质结中的 FMR 场随面外磁场角度的变化^[92]

Fig. 19. Ferromagnetic resonance absorption spectra shifts for the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMN-PT}$ structure while the external magnetic field along tensional (a) and compressive (b) directions of PMN-PT^[90]; (c) schematic of the magnetoelectric measurement in the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMN-PT}$ heterostructure^[92]; (d) out-of-plane magnetic anisotropy of the angular dependence of resonance field for the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMN-PT}$ heterostructure^[92].

除了CFO和Fe₃O₄薄膜外,研究者还尝试将Zn_xFe_{3-x}O₄ [91,94,95], Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄ [96,97], NiFe₂O₄ [83] 薄膜生长在PMN-PT单晶衬底上. 例如2010年, Tatarenko等 [96] 将一系列Ni_{1-x}Zn_x-Fe₂O₄薄膜 ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 生长在PMN-PT衬底上, 与Liu等 [90] 的研究方法类似, 他们通过电场作用下薄膜FMR场的偏移来研究异质结微波频率下的磁电耦合效应, 在Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄/PMN-PT异质结中获得的最大磁电耦合系数为4.3 Oe·cm·kV⁻¹. 对于Zn_xFe_{3-x}O₄/PMN-PT异质结, 中国科学技术大学高琛教授课题组也做了较多研究 [94,95]. 2011年, 该课题组 [94] 采用射频溅射法在PMN-PT(001)单晶衬底上外延生长了Zn_{0.4}Fe_{2.6}O₄薄膜, 在 $T = 296$ K 时, 对衬底施加1.0 kV/cm的电场, 导致薄膜的面内晶格应变改变了-0.02%, 电阻改变了-0.1%; 而施加6.7 kV/cm的电场时, 薄膜的面内晶格应变改变了-0.11%, 磁化强度改变了1.1%. 随后, 他们通过Zn_{0.4}Fe_{2.6}O₄/PMN-0.3PT(001)和Zn_{0.4}Fe_{2.6}O₄/STO(001)异质结的测量和分析, 证

明了面内压应变增强薄膜磁化强度, 这是由于电场诱导的面内压应变使巡游电子在B位的Fe²⁺和Fe³⁺离子之间的跃迁概率增强, 使得Fe²⁺-O-Fe³⁺离子之间的双交换作用增强, 因而薄膜电阻减小, 磁化强度增大.

3.4 铁磁金属薄膜/PMN-PT 异质结

除了在PMN-PT单晶衬底上制备上述的氧化物薄膜外, 研究人员也将一些具有铁磁性的纯金属或合金薄膜生长在PMN-PT单晶衬底上, 通过对PMN-PT施加沿厚度方向的电场, 诱导面内压缩和(或)拉伸应变调控薄膜的电学和磁学性能. 最近七年, 研究人员对这类异质结进行了大量研究, 取得了很大进展 [17,86-189].

在这里, 我们将铁磁金属薄膜/PMN-PT异质结分为三类: 第一类是将纯铁磁金属薄膜生长在PMN-PT单晶衬底上(图20(a)); 第二类是将铁磁合金薄膜生长在PMN-PT衬底上(图20(b)); 第三类是将多层金属或合金薄膜生长在PMN-PT衬底上(图20(c)).

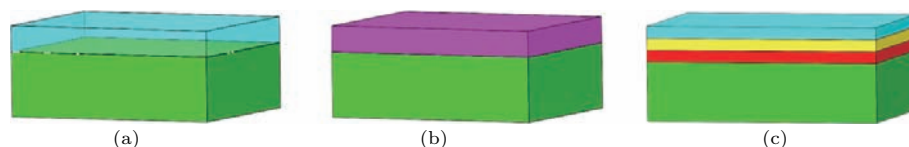


图20 铁磁金属薄膜/PMN-PT异质结的常见类型 (a) 纯金属薄膜/PMN-PT结构; (b) 单层合金薄膜/PMN-PT结构; (c) 多层金属或合金薄膜/PMN-PT结构

Fig. 20. The types of ferromagnetic metal /PMN-PT heterostructure: (a) Pure metal /PMN-PT structure; (b) ferromagnetic alloy/PMN-PT structure; (c) multilayer ferromagnetic metal or alloy/PMN-PT structure.

2011年, 加州大学Carman课题组 [17] 以Ti/Pt为电极, 在(011)取向的PMN-PT单晶衬底上制备了35 nm的金属Ni薄膜, 如图21(a)所示, 研究了外加电场对Ni薄膜磁学性能的影响. 他们通过改变施加在PMN-PT(011)衬底上的电场大小, 在PMN-PT(011)衬底中诱导可逆的剩余应变(图21(c)和图21(d)), 从而实现了Ni薄膜磁各向异性可逆、非易失性的调控, 如图21(b)所示. 对于纯金属薄膜的选取, Ni薄膜广受科学家青睐, 在后续的研究中, Carman课题组 [99,100] 继续对Ni/PMN-PT(011)异质结进行了深入研究. 此外, 德国美因兹古藤堡大学的Tkach教授 [101-103]、清华大学南策文教授 [104]、福建师范大学陈水源 [105,106]、北京凝聚态物理国家研究中心尚大山和孙阳 [107]、吉林师范大学冯明 [108]、北京航空航

天大学陈子瑜教授 [109] 等课题组都将Ni薄膜生长在PMN-PT单晶衬底上, 研究外加电场对薄膜电磁性能的影响.

在最新的报道中, 加州大学Conte等 [110] 采用电子束蒸发技术在双面抛光的PMN-PT (011)单晶衬底的上下两面镀上50 nm厚的Pt薄膜作为顶电极和底电极, 然后在顶电极上先依次镀上5 nm厚的Ti薄膜和15 nm厚的Ni薄膜, 再利用电子束刻蚀技术将Ni(15 nm)/Ti(5 nm)双层膜刻成边长为1 μm和2 μm的若干方块, 如图22(b)所示. 他们利用微区XRD测量样品局域的应变状态, 运用X射线光电子显微技术测量样品的磁响应, 使用X射线磁圆二色光电子成像电子显微镜(X-ray magnetic circular dichroism-photoemission electron microscopy, XMCD-PEEM)观察Ni方块

图案, 改变施加在微米量级的被分隔开的方块区域的电场大小, 可以观察到不同的Ni方块出现了不同程度的磁化方向重取向. 如图 22 (a) 所示, 电场在 PMN-PT 衬底上表面诱导非均匀应变, 引起

不同方块内的磁弹各向异性在空间呈现非均匀分布, 进而导致不同方块的磁化方向重新取向以及磁化强度出现变化, 如图 22 (c) 所示.

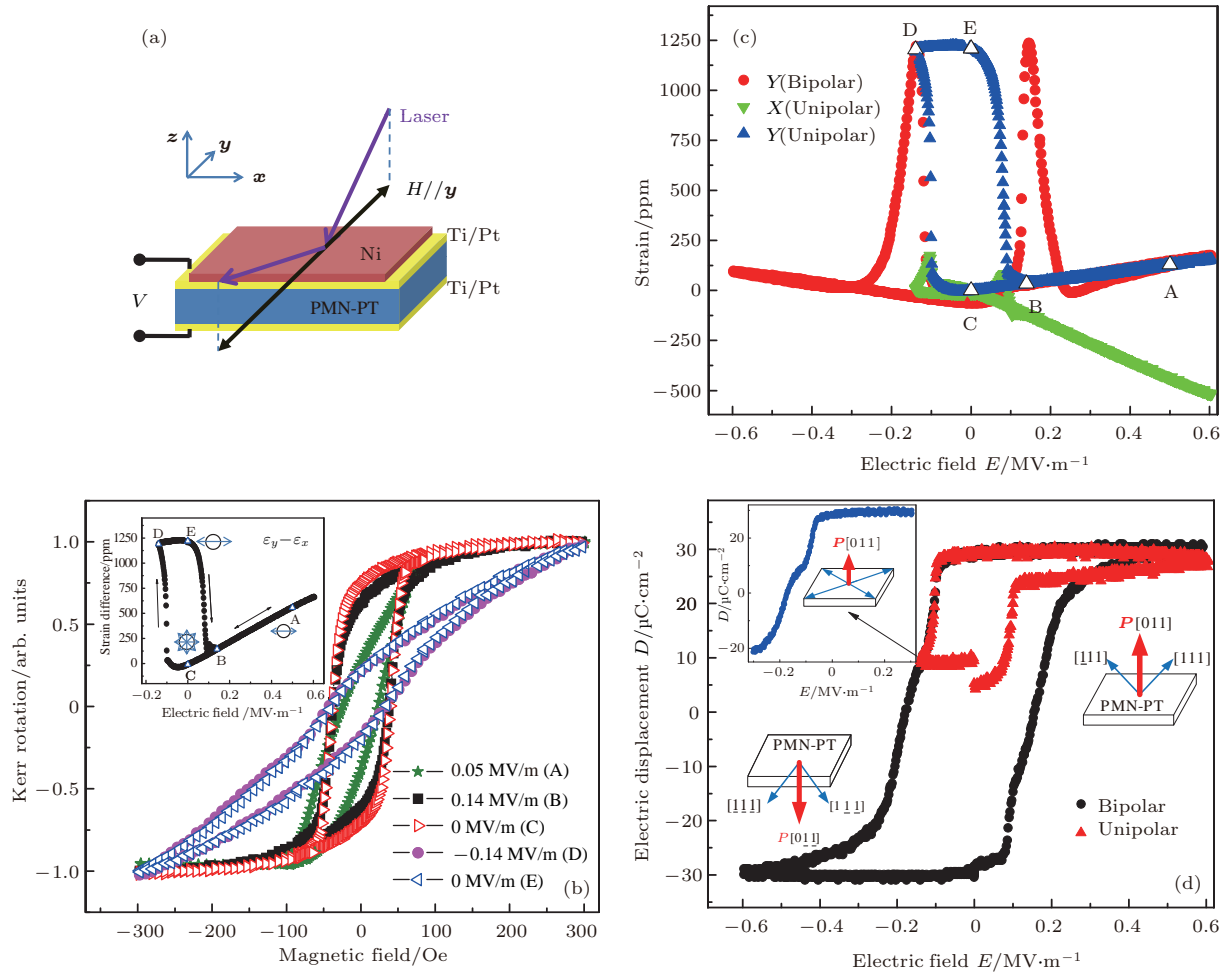


图 21 (a) Ni/PMN-PT 异质结构和磁光克尔效应 (magneto-optical Kerr effect, MOKE) 测量示意图 [17]; (b) 在不同电场下, 沿着 y 方向测量得到的 $M-H$ 曲线, 插图显示了不同电场下的应变差异 [17]; (c) 沿着 x 和 y 方向的面内应变值 [17]; (d) 面外 (沿着 z 方向) 电位移随电场的变化 [17]

Fig. 21. (a) Schematic of the Ni/PMN-PT heterostructure and the MOKE measurement [17]. (b) Normalized Kerr rotation hysteresis curves ($M-H$) along the y direction under different electric fields (letters are the representatives of the labeled strain states in the inset) [17]. The inset shows in-plane strain difference ($\epsilon_y - \epsilon_x$) as a function of electric field. The drawings indicate the magnetization state: (C) Permanent easy plane, (A) and (B) temporary easy axis along, and (D) and (E) permanent easy axis along [17]. (c) In-plane piezoelectric strain value along the x and y directions [17]. (d) Out-of-plane (z direction) electric displacement as a function of electric field [17].

除了 Ni 薄膜之外, 研究人员还将 Co [111-117], Fe [118,119] 等铁磁金属薄膜生长在 PMN-PT 单晶衬底上, 研究外加电场对其磁性能的影响. 2014 年, 中国科学技术大学李晓光教授课题组与清华大学南策文教授课题组合作 [116], 利用磁控溅射技术在 PMN-PT(001) 单晶衬底上沉积了 20 nm 厚度的 Co 薄膜, 并利用紫外曝光和离子束刻蚀技

术将薄膜光刻成各向同性的圆形, 如图 23 (a) 所示. 他们在 Co/PMN-PT 异质结中实现了压电应变诱导的可重复、非易失的 90° 易磁化轴转动, 如图 23 (b) 和图 23 (c) 所示. 2018 年, 兰州大学的 Zhou 等 [117] 利用分子束外延技术在 (001) 取向的 PMN-PT 单晶衬底上外延生长了 14 nm 的 Co 薄膜, 样品的 XRD 和反射式高能电子衍射 (reflec-

tion high-energy electron diffraction, RHEED) 图案如图 23(d) 所示. 他们发现在 Co/PMN-PT 异质结中存在界面电荷效应, 引起非易失磁振子驱动的磁电耦合, 并且界面磁振子驱动的磁电耦

合效应显著, 磁电耦合系数为 0.24 s/F, 外加双极性电场时, 薄膜的矫顽场和饱和磁化强度呈现出与电滞回线类似的方形, 如图 23(e) 和图 23(f) 所示.

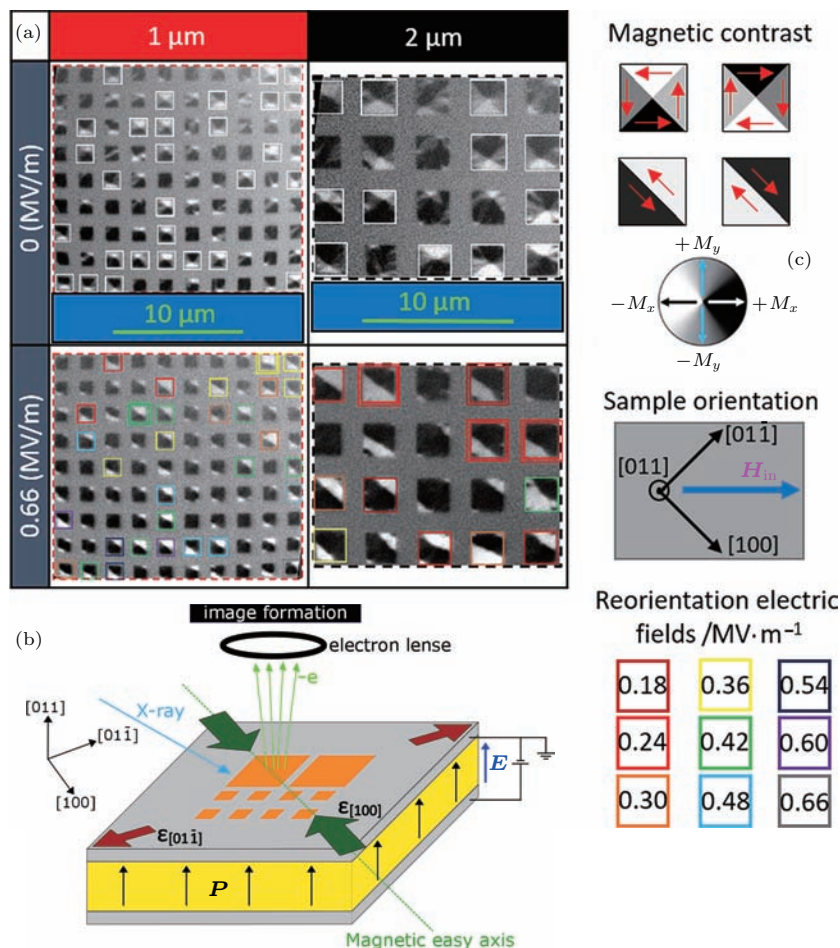


图 22 (a) 对 PMN-PT 衬底施加电场时, 边长为 1 和 2 μm 的 Ni 方块的 XMCD-PEEM 图像^[110]; (b) 样品结构及 XMCD-PEEM 测量示意图^[110]; (c) 白色图案展示施加 250 mT 的磁场又撤去后内部磁涡旋态的磁结构, 彩色方块展示施加电场实现从一个磁涡旋态到两个磁畴态的转变^[110]

Fig. 22. (a) XMCD-PEEM images of 1 and 2 μm Ni squares under the action of an electric field applied through the PMN-PT thickness^[110]; (b) schematic of sample in the XMCD-PEEM experiment^[110]; (c) white frames indicate the magnetic structures with an initial magnetic vortex state, induced after the application and the subsequent removal of an external magnetic field, $m_0 H_{in} \approx 250$ mT; colored squares indicate the successful electrically driven transformation from a magnetic vortex to a two-domain state^[110].

相比于上述的铁磁纯金属薄膜, 更多的研究人员将铁磁合金薄膜生长在 PMN-PT 单晶衬底上. 早在 2007 年, 韩国高等科学技术学院的 Shin 课题组^[120] 利用直流磁控溅射技术在 PMN-PT 单晶衬底上制备了 Terfenol-D 薄膜, 他们发现随着施加在样品上的电压从 0 增加到 90 V, 薄膜的矫顽场从

385 Oe 增加到 444 Oe, 如图 24(a) 和图 24(b) 所示. 随后, 在 2010 年, 他们又利用直流磁控溅射技术在 PMN-PT (001) 单晶衬底上制备了 Co_xPd_{1-x} 合金薄膜^[121], 发现在室温下, Co_{0.25}Pd_{0.75} 薄膜厚度为 10 nm 时, 异质结具有最大的逆磁电耦合系数 $\alpha = 8 \times 10^{-7}$ s/m, 如图 24(c) 和图 24(d) 所示.

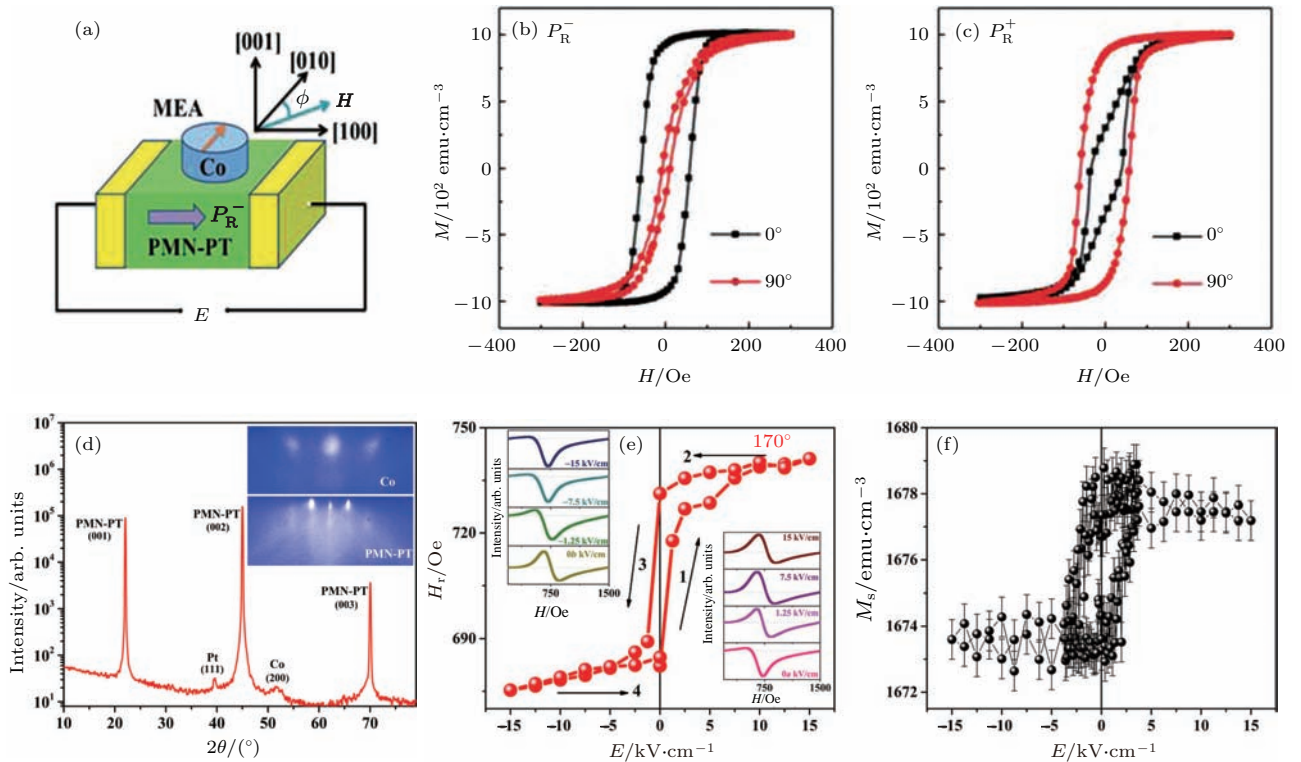


图 23 (a) Co/PMN-PT 异质结构示意图, 其中 ϕ 表示磁场相对于 PMN-PT [010] 轴的方向角 [116]; (b), (c) PMN-PT 处于不同极化态时薄膜的磁滞回线: (b) P_r^- 和 (c) P_r^+ 分别表示当极化电场 +8 kV/cm 和 -8 kV/cm 撤去后 PMN-PT 衬底的剩余极化态 [116]; (d) Co/PMN-PT 异质结的 XRD θ - 2θ 扫描图, 插图是 Co 薄膜和 PMN-PT 衬底的 RHEED 图像 [117]; (e) 在 170° 下, H_r 随电场的变化曲线, 插图为不同正负电场下的 FMR 积分光谱 [117]; (f) 饱和磁化强度随电场的变化 [117]

Fig. 23. (a) Schematic diagram of the sample, where ϕ is the direction of the magnetic field with respect to [010] of PMN-PT [116]. (b), (c) Magnetic hysteresis loops at different polarization states: P_r^- (b) and P_r^+ (c) represent the remanent polarization states after poling electric fields of +8 kV/cm and -8 kV/cm, respectively, are turned off [116]. (d) XRD θ - 2θ scan pattern for the Co/PMN-PT heterostructure; (Inset) RHEED patterns of Co thin film and PMN-PT [117]. (e) H_r dependence on the electric field at 170° . (Insets) FMR integral spectra under different positive and negative electric fields at 170° [117]. (f) The saturation magnetization change with electric field [117].

此外, 其他研究人员将 Ni-Mn-Ga [122], Ni-Mn-Ga-Co [123,124], FeCoV [125], NiFe [126-130], CoPt [131-133], CoFe [134-139], CoNi [140], CoFeB [141-146], FeCoZr [147], FePt [148-152], NiMnCoSn [153], FePd [154,155], FeGa [156-160], CoZr [161], FeRh [162-165], NiFeTa [166], FeGaB [167], FeCoNi [168], NdFeB [169], CoPd [121,170], Co₂FeAl [171,172], FeSiBC [173,174] 等二元合金和多元合金薄膜生长在 PMN-PT 单晶衬底上, 研究了外加电场诱导的晶格应变和极化电荷对薄膜电、磁性能的影响, 取得了重要进展. 由于这类铁磁合金众多, 我们仅选取其中一些异质结做简要介绍.

2012 年, 清华大学赵永刚教授课题组 [142] 利用磁控溅射技术在 PMN-PT 单晶衬底上生长了 20 nm 的 Co₄₀Fe₄₀B₂₀ 薄膜, 构建了 Co₄₀Fe₄₀B₂₀/PMN-PT 异质结, 如图 25 (a) 所示. 他们在室温下实现了电场对磁性的可逆、非易失性调控, 如

图 25 (b) 和图 25 (c) 所示. 2013 年, 西安交通大学刘明教授课题组 [143] 利用磁控溅射技术构建了 Au(5 nm)/Fe₆₀Co₂₀B₂₀(50 nm)/Ti(5 nm)/PMN-PT(011) 异质结, 利用电场使 PMN-PT(011) 衬底产生面内各向异性晶格应变, 使得薄膜沿面内 [100] 和 [01 $\bar{1}$] 方向的磁滞回线和 FMR 谱发生明显的变化, 如图 25 (d) 和图 25 (e) 所示. 他们通过独特的单向极化的方式使 PMN-PT(011) 形成两种稳定、可逆的晶格应变状态, 实现了脉冲电场对 FeCoB 薄膜 FMR 频率的非易失性调控, 如图 25 (f) 所示. 这些结果为实现可频率捷变、非易失、低功耗、电场可调控微波器件打下基础.

此外, 研究人员将一种在较高温度具有反铁磁-铁磁相转变的 FeRh 合金薄膜生长在 PMN-PT 单晶衬底上, 研究了电场诱导的应变对薄膜电、磁性能的影响.

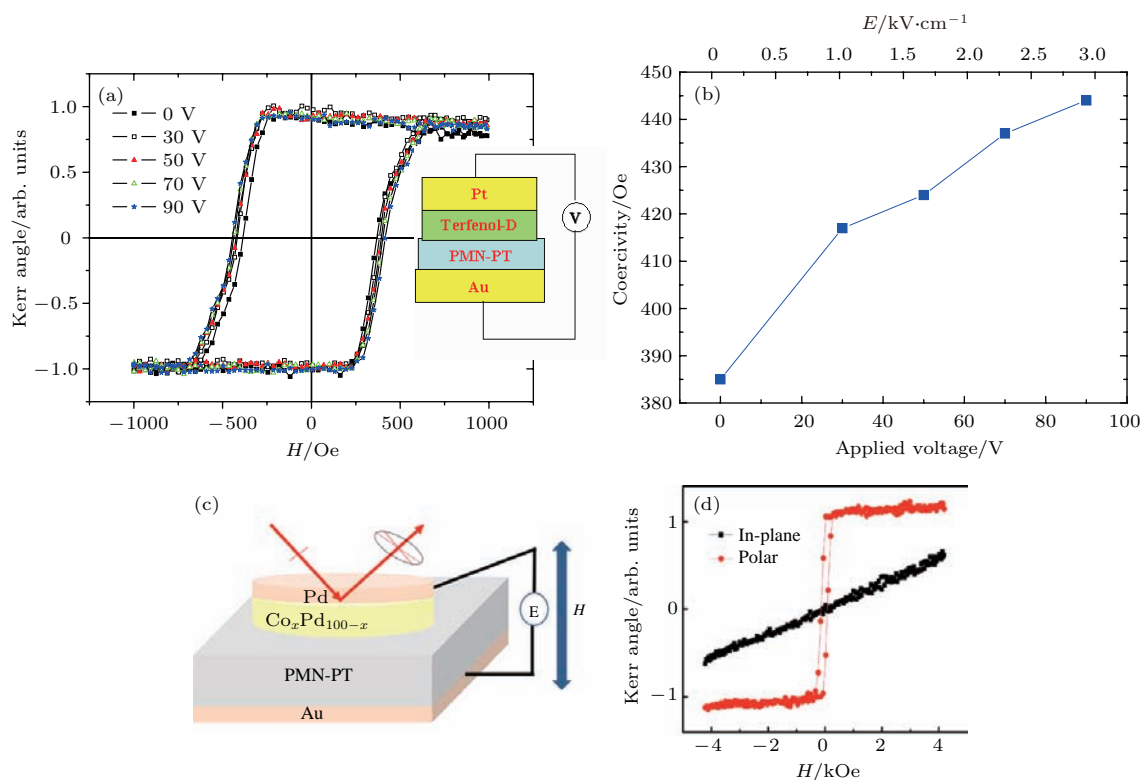


图 24 (a) 施加不同电压时, Terfenol-D 薄膜的极化 MOKE 曲线, 插图是异质结的结构示意图 [120]; (b) 矫顽场随电压的变化 [120]; (c) 样品结构和磁性能测量示意图 [121]; (d) 在未施加电场时, $\text{Co}_{0.25}\text{Pd}_{0.75}/\text{PMN-PT}$ 样品的极向和纵向克尔回线 [121]

Fig. 24. (a) Polar MOKE loops of Terfenol-D film for different applied voltage from 0 to 90 V; inset shows the sample geometry of the measurement [120]; (b) coercivity variation as a function of an applied voltage [120]; (c) schematic of the sample structure and the measurement configuration [121]; (d) polar and longitudinal Kerr hysteresis loops of $\text{Co}_{0.25}\text{Pd}_{0.75}/\text{PMN-PT}$ in the absence of an applied electric field [121].

2015年, 加州大学伯克利分校的 Lee 等 [162] 利用分子束外延技术在 PMN-PT(001) 单晶衬底上外延生长了 FeRh 薄膜, 样品的结构如图 26(a) 所示. 对衬底施加电场后, 电阻产生明显变化, 并且反铁磁-铁磁转变温度也发生改变(图 26(b)). 他们结合 MFM 和 XRD 测量, 认为薄膜面内压应变会使得薄膜中反铁磁态起主导作用, 电阻增大, 当体系恢复到无应变状态时, 铁磁态又起主导作用, 电阻减小. FeRh 合金的反铁磁-铁磁转变温度远高于室温, 利用元素掺杂可以降低其转变温度. 2017年, 南京大学王敦辉教授课题组 [163] 通过掺入 4 at% Pd 元素将 FeRh 的反铁磁-铁磁转变温度降至室温附近, 如图 26(c) 所示. 对 $\text{FeRh}_{0.96}\text{Pd}_{0.04}/\text{PMN-PT}$ 施加电场可使薄膜的晶格常数发生改变(图 26(d)), 并且电场诱导的晶格应变对薄膜的磁化强度具有明显的调控作用, 如图 26(c) 所示. 最近, Fina 等 [164] 将 50 nm 厚的 FeRh 薄膜生长在 PMN-PT(001) 单晶衬底上, 利用 XMCD-PEEM 技术, 通过精确控制施加电压的大小, 可以获得稳定的微观磁电响

应(图 26(e) 和图 26(f)), 他们认为这种现象起源于 FeRh 的反铁磁到铁磁的相变.

大部分铁磁合金/PMN-PT 异质结都是利用电场诱导的晶格应变来调控薄膜的电磁性能, 若想要实现电磁性能的非易失性调控, 一般是通过控制电场的大小, 利用 PMN-PT(011) 单晶衬底的剩余应变来实现. 然而, 也有研究人员发现, 当铁磁金属薄膜的厚度足够薄时, 在这类异质结中也存在界面电荷效应. 例如, 2017年, Yang 等 [150] 在 PMN-PT(001) 单晶衬底上生长了不同厚度的 FePt 薄膜 ($t = 3, 5, 8 \text{ nm}$), 构建了 FePt/PMN-PT 异质结, 发现在薄膜较厚时, 外加电场诱导的晶格应变对薄膜磁化强度的调控起主导作用, 如图 27(a) 和图 27(b) 所示. 然而, 当薄膜厚度减小到 3 nm 时, 磁化强度-电场 ($M-E$) 曲线呈现出类似于电滞回线一样的方形, 如图 27(c) 和图 27(d) 所示, 表明 FePt (3 nm)/PMN-PT 异质结中界面的极化电荷对薄膜磁性的调控起主要作用.

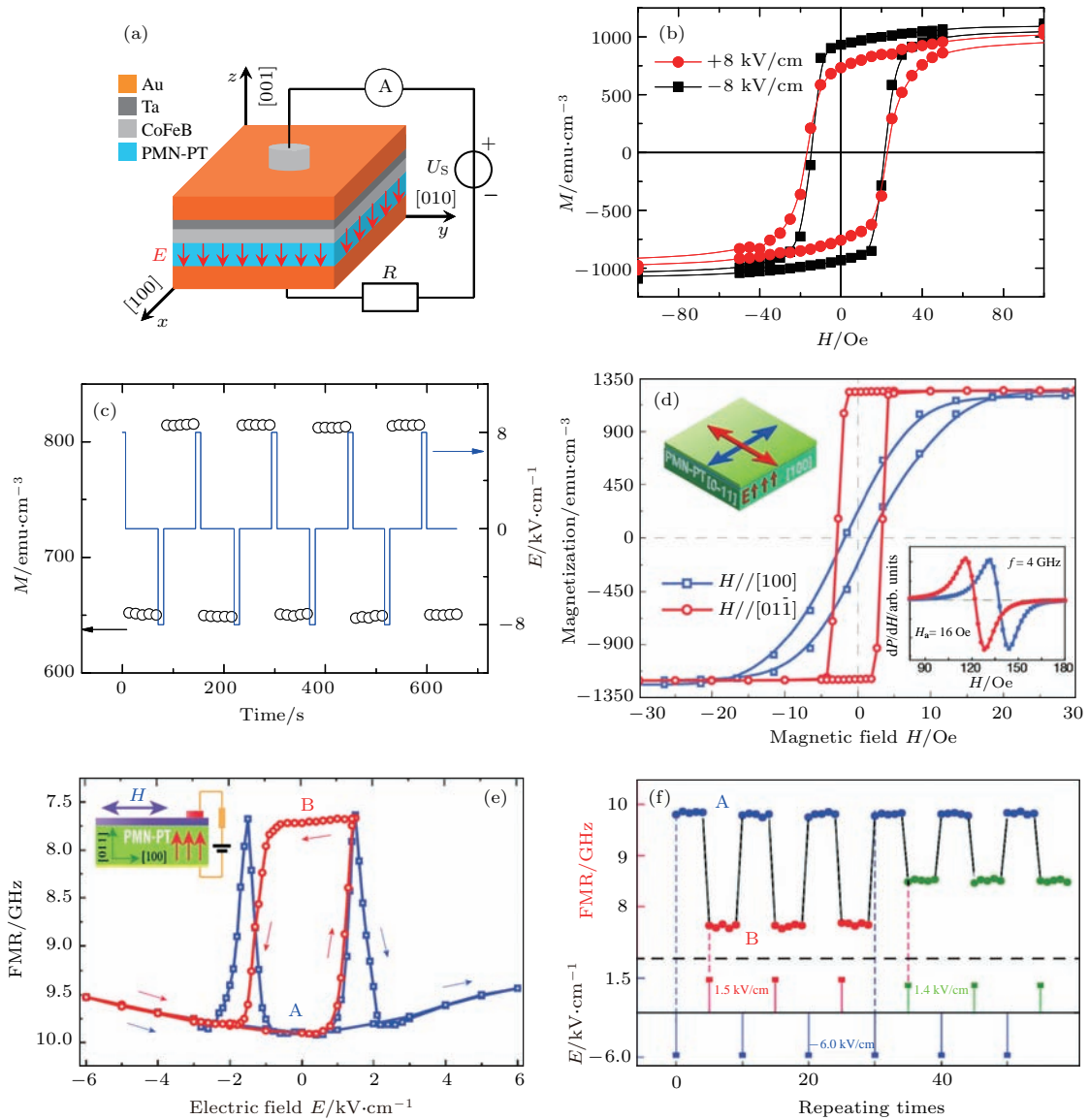


图 25 (a) CoFeB/PMN-PT 异质结示意图 [142]; (b) 在电场 $E = +8$ kV/cm 和 -8 kV/cm 作用下, 样品的面内磁滞回线 [142]; (c) 在脉冲电场作用下, 薄膜的磁化强度随时间的变化 [142]; (d) FeCoB/PMN-PT (011) 异质结的面内磁滞回线, 左上方插图是测量示意图, 右下方插图是 FMR 谱 [143]; (e) 在室温下, 对衬底施加双极性电场 (蓝色) 和单极性电场 (红色) 时, FMR 频率随外加电场的变化曲线 [143]; (f) FMR 频率随外加脉冲电场的变化 [143]

Fig. 25. (a) Schematic of the sample and experimental configuration [142]; (b) in-plane magnetic hysteresis loops under electric fields of 8 kV/cm (circle) and -8 kV/cm (square) [142]; (c) the repeatable high/low magnetization states (open circle) switched by pulsed electric fields (blue line) [142]; (d) in-plane magnetic hysteresis loops of FeCoB/PMN-PT (011); insets are schematic (upper left) and FMR spectra (bottom right) [143]; (e) FMR frequency responses under unipolar (red) and bipolar (blue) sweeping of electric fields at room temperature [143]; (f) voltage-pulse-induced non-volatile switching of FMR frequency [143].

除了以上介绍的铁磁金属或合金薄膜/PMN-PT 异质结之外, 也有许多研究人员构建了多层铁磁金属或合金薄膜/PMN-PT 异质结。例如, IrMn/CoFeB/PMN-PT (011) [175], TbCo₂/FeCo/PMN-PT (011) [176], Ru/FeCo/PMN-PT(011) [177], Pt/Co/Ni/Co/Pt/PMN-PT(001) [178], Co/Cu/PMN-PT (011) [179], FeCo/NiFe/PMN-PT(001) [180], (Co/Pt)₃/

PMN-PT(011) [181], Pt/FePt/PMN-PT(011) [182], Pt/CoPt/PMN-PT(011) [183], FeGaB/NiTi/PMNPT (011) [184], Ru/Ta/IrMn/CoFe/Cu/CoFe/Ta/PMN-PT(011) [185] 等。

2017年, 中国科学院半导体研究所王开友教授课题组 [178] 在 PMN-PT(001) 单晶衬底上生长了 Pt(4 nm)/Co(0.4 nm)/Ni(0.2 nm)/Co

(0.4 nm)/Pt(2 nm) 多层薄膜, 构建了 Pt/Co/Ni/Co/Pt/PMN-PT(001) 异质结, 发现沿着面内电流方向施加的磁场可以有效调控器件自旋的定向翻转, 而对 PMN-PT 施加电场将其完全正向或负向

极化后, 再通过电流就可以实现自旋的可控定向翻转 (图 28 (b) 和图 28 (c)), 如果施加脉冲电流则可以实现对薄膜磁化方向的可逆、非易失性控制, 如图 28 (d) 所示.

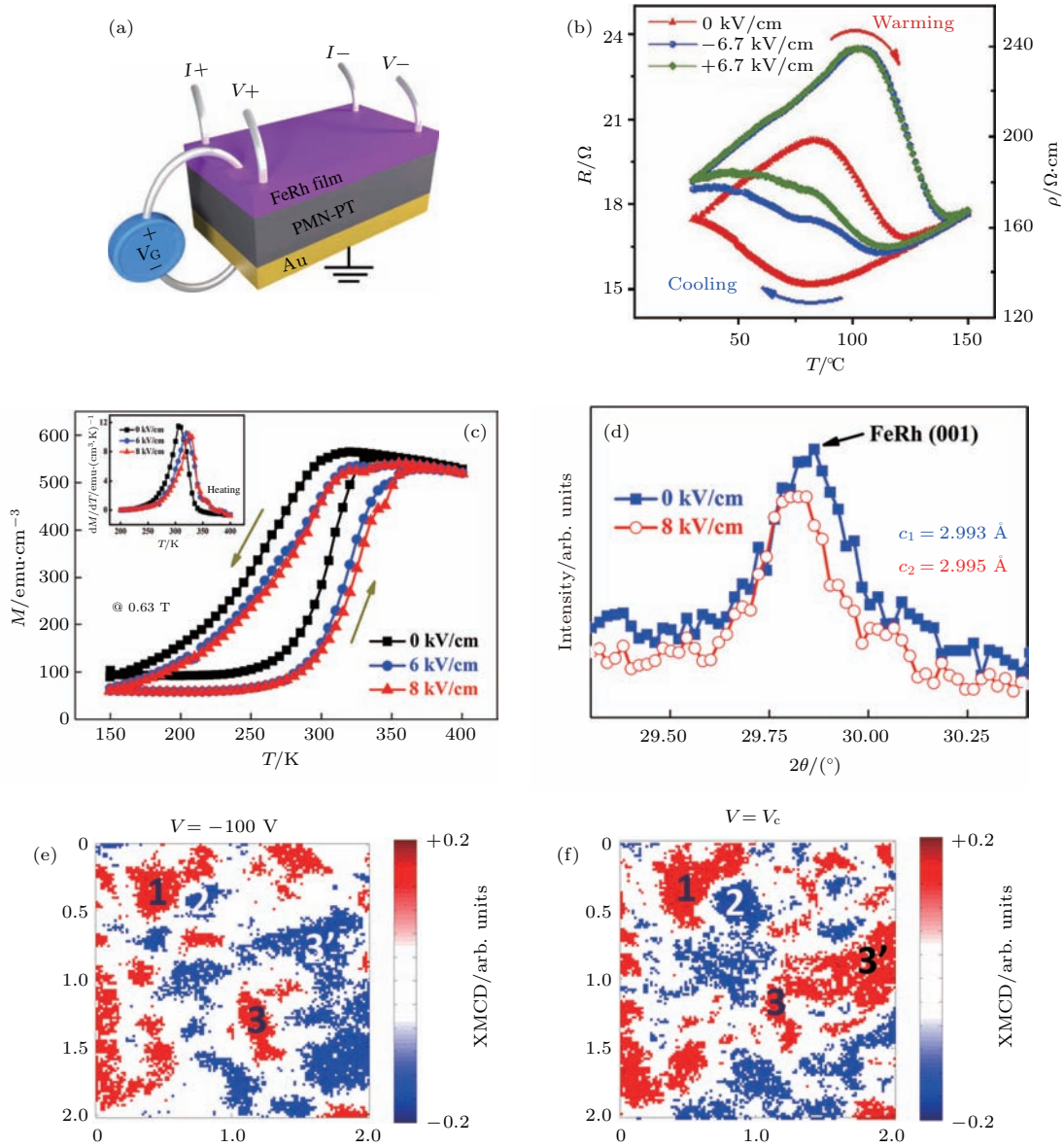


图 26 (a) 对 FeRh/PMN-PT/Au 结构施加电场测量薄膜电阻的示意图 [162]; (b) 对 PMN-PT 衬底施加的电场为 0 (红色), +6.7 kV/cm (绿色) 和 -6.7 kV/cm (蓝色) 时 FeRh 薄膜的电阻随温度的变化曲线, 红色箭头表示升温过程, 蓝色箭头表示降温过程 [162]; (c) 分别对衬底施加 0, 6 和 8 kV/cm 电场时, FeRh_{0.96}Pd_{0.04} 薄膜的 $M-T$ 曲线, 插图是升温过程中 dM/dT 随温度的变化 [163]; (d) 分别施加 0 和 8 kV/cm 电场时, FeRh(001) 衍射峰的 XRD 衍射图 [163]; (e), (f) 同一个区域下, 当施加电压为 $V = -100$ V 和 $V = V_C$ 时, 样品的 XMCD-PEEM 图像 [164]

Fig. 26. (a) Schematic of the four-probe device in which the E -field is applied across the FeRh/PMN-PT/Au sandwich structure [162]. (b) $\rho-T$ (or $R-T$) curve for E -field values of 0 (red), +6.7 kV/cm (green) and -6.7 kV/cm (blue). Hysteresis is clearly visible, with the arrows indicating the warming (red) and cooling (blue) processes [162]. (c) The temperature dependence of the magnetization curves ($M-T$) for the FRP film under applied electric fields of 0, 6, and 8 kV/cm, respectively. The inset shows the temperature dependence of dM/dT on heating [163]; (d) FeRh (001) peak under applied electric fields of 0 and 8 kV/cm, respectively [163]. (e), (f) XMCD-PEEM image collected in the very same region at $V = -100$ V and $V = V_C$, respectively. The false color scale corresponds to the projection of the magnetization onto the incident X-ray beam direction (horizontal from the left) [164].

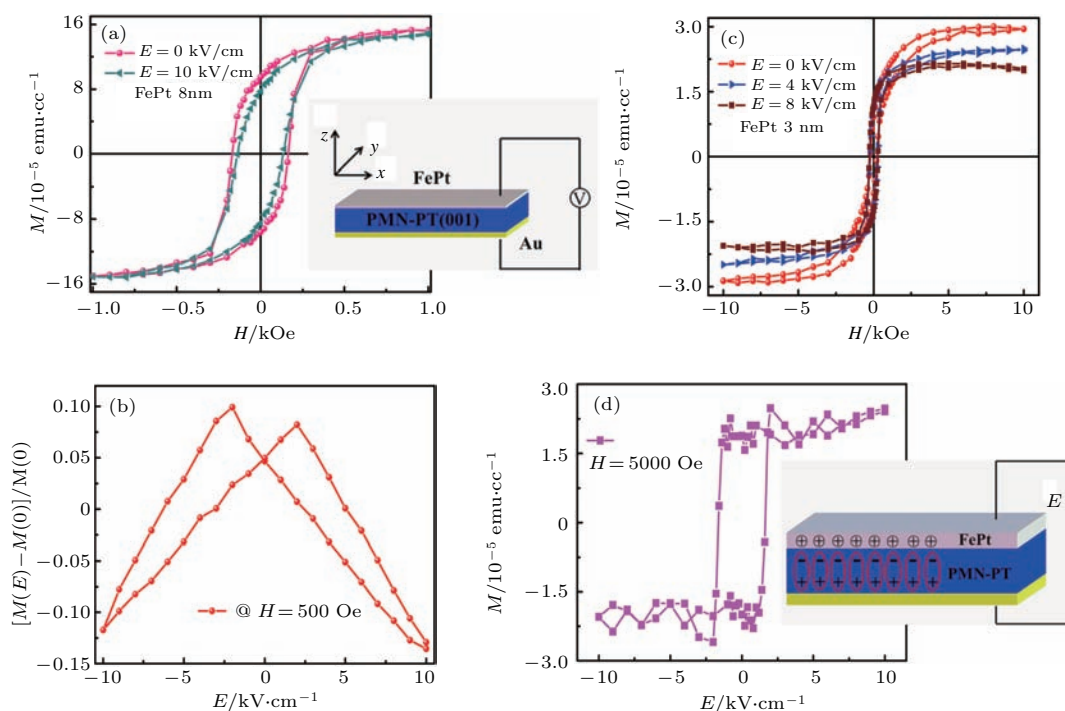


图 27 (a) 对 PMN-PT 单晶衬底施加 0 和 10 kV/cm 的电场时, 8 nm 厚的 FePt 薄膜的面内 M - H 曲线^[150]; (b) 8 nm 厚的 FePt 薄膜的 $\Delta M/M$ 随电场的变化^[150]; (c) 对 PMN-PT 单晶衬底施加 0, 4 和 8 kV/cm 的电场, 3 nm 厚的 FePt 薄膜的面内 M - H 曲线^[150]; (d) 3 nm 厚的 FePt 薄膜的 $\Delta M/M$ 随电场的变化^[150]

Fig. 27. (a) The in-plane M - H loops for 8 nm FePt/PMN-PT heterostructure under $E_{dc} = 0$ and 10 kV/cm, respectively. The inset shows the schematic of the sample structure and the measurement configuration^[150]. (b) The hysteresis loop of $\Delta M/M$ as a function of bipolar electric field for 8 nm FePt film with a bias magnetic field of 500 Oe^[150]. (c) The in-plane M - H loops for 3 nm FePt/PMN-PT heterostructure under $E_{dc} = 0, 4$ and 8 kV/cm, respectively^[150]. (d) the variation of the in-plane magnetization (M) of 3 nm FePt film as a function of electric field. The inset of (d) is the schematic illustration of the spin-polarized charge state of the 3 nm FePt/PMN-PT interface at two different polarization states of PMN-PT^[150].

在铁磁金属/PMN-PT 异质结中, 研究人员主要在 PMN-PT 单晶衬底上生长铁磁金属薄膜, 但也有研究人员在 PMN-PT 单晶上制备微纳结构的铁磁金属^[186,187] 或纳米线^[188]. 例如, 加州大学 Carman 课题组^[186] 构建了 Ni 纳米晶体/PMN-PT(011) 异质结构, 通过施加电场诱导的晶格应变影响纳米晶体的磁性能, 并且在室温下施加电场可以将没有饱和磁矩的超顺磁 Ni 纳米晶体转化为强的单畴铁磁体, 如图 29(a) 所示. 2017 年, 弗吉尼亚联邦大学的 Biswas 等^[187] 构建了 Co 纳米磁体/PMN-PT(011) 结构, 利用 PMN-PT 衬底极化产生的应变使得磁致伸缩椭圆纳米磁体 (具有双稳态磁化) 发生完全磁化反转, 如图 29(b) 所示.

3.5 多层薄膜/PMN-PT 异质结

在 3.4 节中我们介绍了铁磁金属薄膜/PMN-PT 和铁磁合金薄膜/PMN-PT 异质结研究进展.

然而, 有些多层薄膜并非全由铁磁金属或合金组成, 而是将金属薄膜与氧化物薄膜相结合或者由其他类型的薄膜组合而成, 例如 $\text{Co}_2\text{MnAl}/\text{GaAs}/\text{PMN-PT}$ ^[190], $\text{FeCo-NiFe}_2\text{O}_4/\text{PMN-PT}$ ^[191], $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{BiFeO}_3/\text{SrRuO}_3/\text{PMN-PT}$ ^[192], $\text{Ni}/\text{NiO}/\text{PMN-PT}$ ^[193], $\text{FeCoSiB}/\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{PMN-PT}$ ^[194], $\text{NdNiO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{PMN-PT}$ ^[195], $\text{Ni}/\text{SiO}_2/\text{Ti}/\text{PMN-PT}$ ^[196], $\text{FeGaB}/\text{SiO}_2/\text{FeCoB}/\text{PMN-PT}$ ^[197], $\text{CoFeB}/\text{MgO}/\text{PMN-PT}$ ^[198], $\text{FeCo}/\text{Al-O}/\text{Ta}/\text{PMN-PT}(011)$ ^[199], $[\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3]_n/\text{PMN-PT}$ ^[200], $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{PMN-PT}$ ^[201] 和 $\text{Au}/\text{Co}/\text{ZnO}/\text{PMN-PT}$ ^[202] 等.

对于多层薄膜/PMN-PT 异质结的研究, 大部分工作都是围绕薄膜的电输运性能和磁学性能进行. 2015 年, 北京科技大学的 Wu 等^[192] 采用脉冲激光沉积法在 PMN-PT(001) 单晶衬底上先后生长了 5 nm 的 SrRuO_3 (SRO) 薄膜和 70 nm 的

BiFeO₃ (BFO) 薄膜以及 5 nm 的 Co₉₀Fe₁₀ 薄膜, 构建了 CoFe/BFO/SRO/PMN-PT 异质结, 其结构示意图如图 30 (a) 所示. 他们发现对 PMN-PT 施加电场可以使得生长在其上的 BFO 薄膜形成非易失性拉伸应变状态, 并且外加电场诱导的应变可

以在室温调控 BFO/CoFe 之间的交换偏置效应, 交换偏置场从 0.52% 拉伸应变时的 53 Oe 变化到 0.43% 拉伸应变时的 67 Oe, 并且他们在没有外加磁场的情况下观察到了电场诱导的磁化方向在反转.

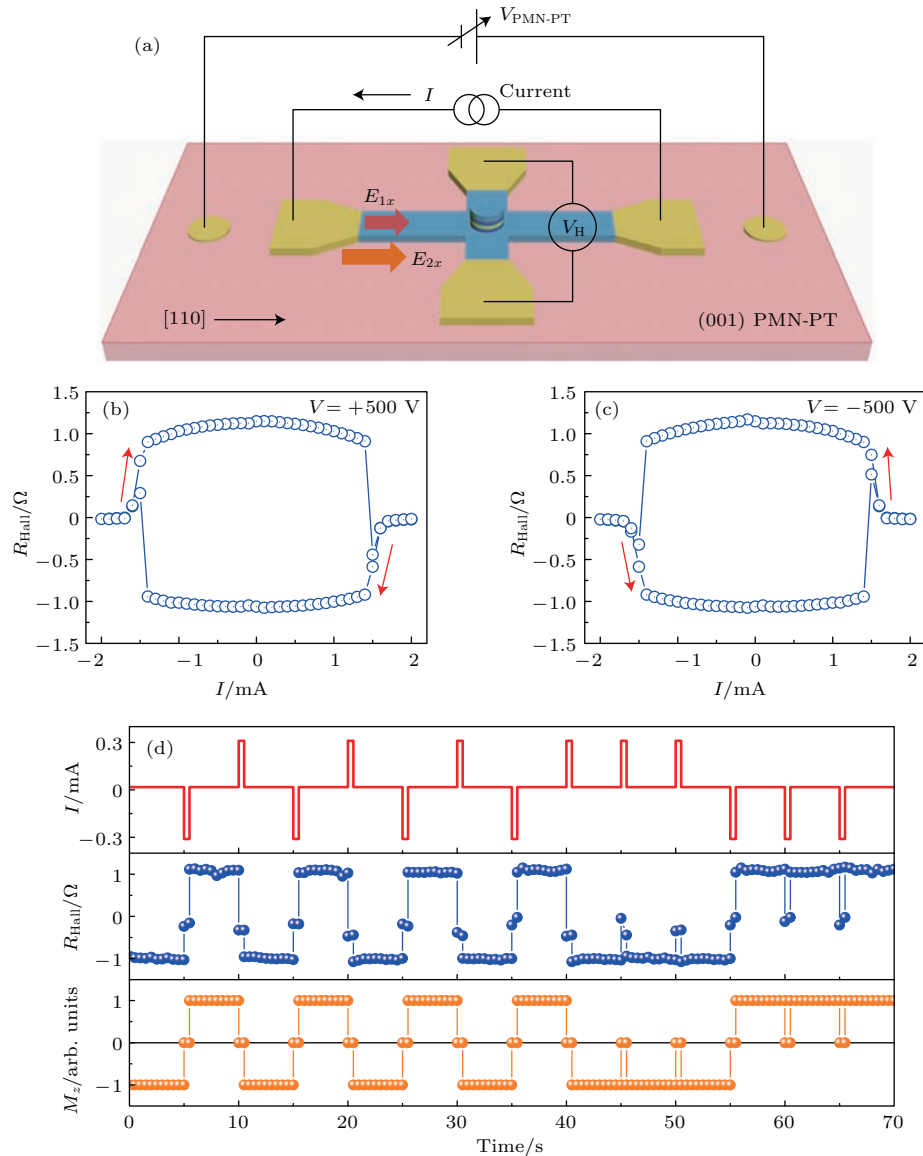


图 28 (a) 测量异质结中电场诱导的磁化反转的示意图; 施加于 PMN-PT 衬底的电场方向沿 x 轴, 两个电极之间的距离为 1 mm; 在电流反转测量的过程中, 撤掉施加于 PMN-PT 衬底的电场^[178]; (b) PMN-PT 衬底被 +500 V 电压极化后, 电流诱导的磁化反转^[178]; (c) PMN-PT 衬底被 -500 V 电压极化后, 电流诱导的磁化转向^[178]; (d) 对器件施加一系列电流脉冲引起的磁化转向; 测量同时还对样品施加了一个小电流 I_M (~ 0.1 mA) 用于测量霍尔电阻从而区分磁化状态^[178]

Fig. 28. Electrical controllable deterministic magnetization switching by current pulses without magnetic field: (a) A schematic diagram of the measurement set-up. The voltage is applied on the PMN-PT substrates along the x -direction with the distance between two electrodes of 1 mm. The applied voltage V PMN-PT was removed during the current switching measurements^[178]. (b), (c) The current-induced magnetization switching after the polarization with +500 V and -500 V on PMN-PT substrate^[178]. (d) The deterministic magnetization switching by a series of current pulses applied to the device with 3-nm-thick bottom Pt layer. A small current I_M (0.1 mA) was applied to measure the Hall resistance to distinguish the magnetization state^[178].

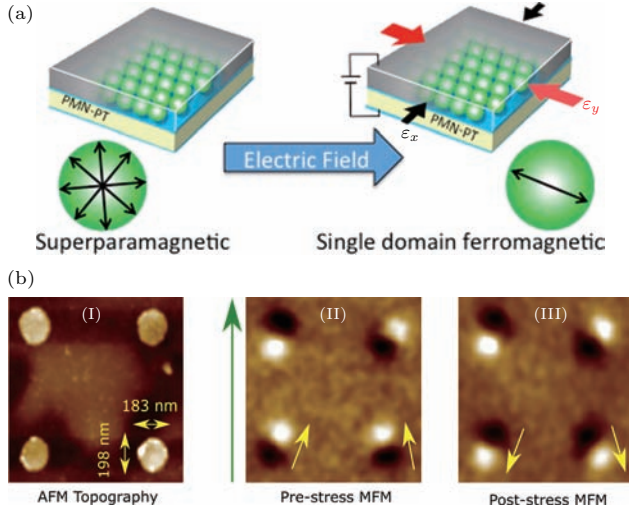


图29 (a) Ni纳米晶体/PMN-PT (011)的结构示意图[186]; (b) PMN-PT单晶衬底上四个相同的椭圆形Co纳米磁体的原子力显微镜(AFM)图像和MFM图像, (I)四个椭圆形Co纳米磁体的表面形貌图, (II)在施加应力之前, 纳米磁体在绿色箭头的方向上(大约平行于椭圆的长轴)被高磁场(~ 0.2 T)磁化后的MFM图像, (III)施加应力后的MFM图像[187]

Fig. 29. (a) Schematic of the Ni nanocrystals/PMN-PT (011) structure [186]. (b) Atomic force micrographs (AFM) and magnetic force micrographs (MFM) of four nominally identical elliptical Co nanomagnets delineated on a PMN-PT substrate showing how their magnetizations evolve with stress. (I) AFM image shows the topography of the nominally elliptical nanomagnets. (II) The nanomagnets are magnetized with a high magnetic field (~ 0.2 T) in the direction of the green arrow (approximately parallel to the major axes of the ellipses) prior to applying stress. (III) MFM image of post-stress magnetization states [187].

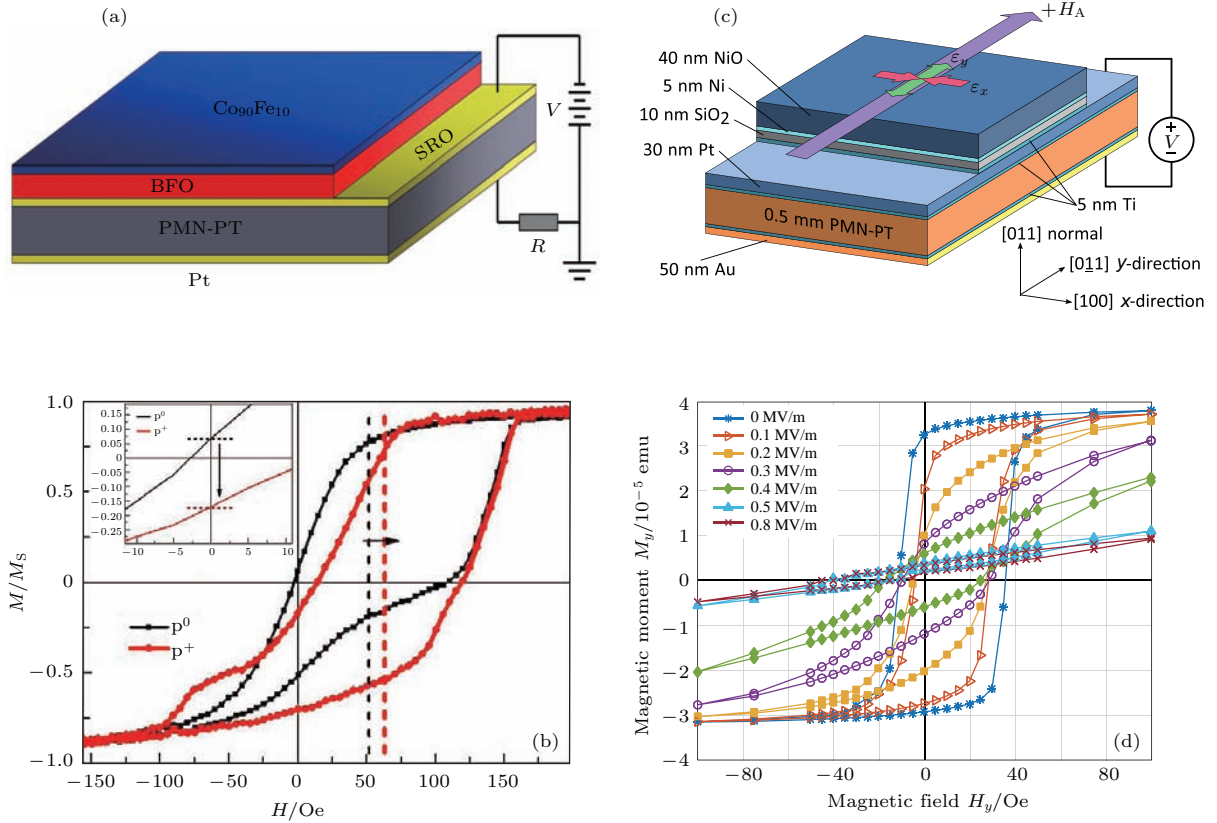


图30 (a) Co₉₀Fe₁₀(5 nm)/BFO(70 nm)/SRO(5 nm)/PMN-PT/Pt异质结示意图[192]; (b) 衬底处于未极化和正极化态时样品的M-H曲线, 插图是零场附近的局部放大图[192]; (c) NiO/Ni/SiO₂/Ti/Pt/Ti/PMN-PT异质结的示意图, 示意图中展示了薄膜厚度、PMN-PT晶体学方向和施加的电压(电场)极性; H_A是初始15 kOe偏压的正磁场方向, 电场产生的沿着H_A(y方向)的拉伸应变和沿着[100](x方向)的压缩应变, 分别由ε_y和ε_x表示[193]; (d)在不同的电场作用下, 在自发交换偏置方向(y方向)上的M-H曲线[193]

Fig. 30. (a) Schematic diagram of the Co₉₀Fe₁₀(5 nm)/BFO(70 nm)/SRO(5 nm)/PMN-PT/Pt structure [192]; (b) M-H loops of exchange bias and E-field control effect from P_r⁰ to P_r⁺, the situation near zero field is amplified in the inset [192]; (c) NiO/Ni/SiO₂/Ti/Pt/Ti/PMN-PT sample schematic, depicting film thicknesses, PMN-PT crystallographic directions and applied voltage (E-field) polarity; H_A is the positive magnetic field direction for the initial 15 kOe bias; an E-field generates tensile strain along H_A (y-direction), and compressive strain along [100] (x-direction), which are indicated by ε_y and ε_x, respectively [193]; (d) M-H data in the spontaneous exchange bias direction (y-direction) for multiple *in-situ* E-field values [193].

2016年,加州大学Carman等^[193]采用电子束蒸发制备了NiO/Ni/SiO₂/Ti/Pt/Ti/PMN-PT异质结,如图30(c)所示.他们研究了晶格应变对Ni/NiO薄膜界面交换偏置效应的影响,发现交换偏置场(H_{eb})的正负变化可以通过外加电场进行有效调控.如图30(d)所示,电场的作用使交换偏置场 ΔH_{eb} 最大改变了40.5 Oe,变化幅度达325%.同年,韩国浦项科技大学的Heo等^[195]采用

脉冲激光沉积法在PMN-PT(001)单晶衬底上依次生长了SrTiO₃(STO)薄膜和NdNiO₃(NNO)薄膜,其中STO薄膜作为缓冲层,样品结构如图31(a)所示.他们对PMN-PT衬底施加电场,诱导的晶格应变可以调控NNO薄膜的金属-绝缘体转变温度 T_{MI} , T_{MI} 从不加电场时的154.3 K变化到施加+10 kV/cm电场时的151 K,变化幅度为3.3 K,如图31(b)所示.湘潭大学的Xiong等^[198]利用超高

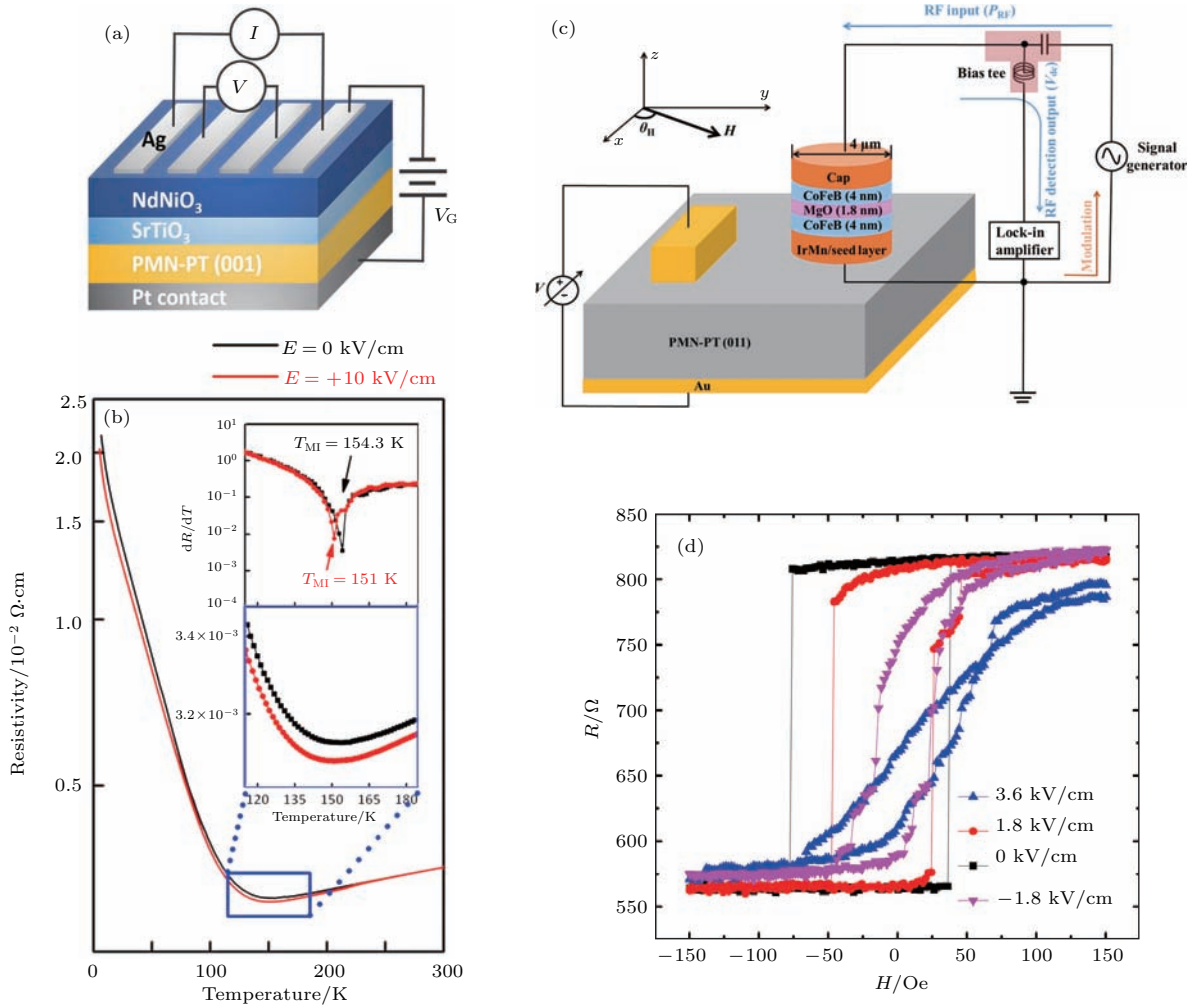


图31 (a) NNO/STO/PMN-PT (001) 异质结和测量示意图^[195]; (b) 没有外电场 (黑色实线) 和施加 +10 kV/cm 的电场 (红色实线) 时, NNO 薄膜电阻率随温度的变化, 插图是电阻率随温度的变化曲线在 120—180 K 范围内的局部放大图以及该温度范围区间内, 电阻率随温度变化的一阶导数^[195]; (c) 磁性隧道结 (magnetic tunnel junction, MTJ) 的结构示意图及测量示意图, 采用脉冲电压发生器将脉冲电压施加在 MTJ 上, 使用标准锁相技术测量样品的电阻^[198]; (d) 对 PMN-PT 衬底施加不同电场时, 隧道磁电阻随磁场的变化关系, 其中 $\theta_H = 0^\circ$ ^[198]

Fig. 31. (a) Schematics of four-point-probe resistivity measurement using voltage-induced strain of NNO/STO/PMN-PT (001) heterostructure^[195]; (b) temperature dependence of the in-plane resistivity for the NNO thin films without out-of-plane electric field (black solid line) and with out-of-plane electric field of +10 kV/cm (red solid line); the insets shows the magnified plot of temperature dependence of resistivity and the first derivative of resistivity with respect to temperature (dR/dT) plot as a function of temperature between 120 K and 180 K^[195]; (c) sample structure of the MTJ device and schematic of the measurement setup; voltage pulses were applied to the MTJ using a pulse generator, and the ac resistance of the sample was monitored using a standard lock-in technique^[198]; (d) the tunneling magnetoresistance under the in-plane magnetic field at different external electric fields of PMN-PT with $\theta_H = 0^\circ$ ^[198].

真空磁控溅射技术制备了CoFeB(4 nm)/MgO(1.8 nm)/CoFeB(4 nm)/IrMn/PMN-PT异质结(图31(c)),发现外加电场在PMN-PT中诱导的晶格应变可以有效调控CoFeB/MgO/CoFeB异质结的隧道磁电阻(图31(d)),并发现晶格应变可以引起FMR频率出现 $145 \text{ MHz}\cdot\text{cm}\cdot\text{kV}^{-1}$ 的频移。

2015年,河南大学郑海务课题组和中国科学院上海硅酸盐研究所郑仁奎课题组^[201]合作研究了PMN-PT单晶逆压电效应诱导的晶格应变对铁电光伏性能的影响。他们采用脉冲激光沉积法在PMN-PT(001)单晶衬底上先外延生长22 nm的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO)薄膜作为底电极,接着

在LSMO薄膜上外延制备了180 nm厚的 BiFeO_3 (BFO)薄膜,最后在BFO薄膜上生长了15 nm的Pt作为顶电极,构建了Pt/BFO/LSMO/PMN-PT异质结,如图32(a)所示。对PMN-PT单晶衬底施加 $E = 10 \text{ kV/cm}$ 的电场时,样品的开路电压(V_{oc})、短路电流(I_{sc})和功率转换效率(η)分别约增大了91%,77%和218%,结果如图32(c)—(e)所示。结合XRD原位测量电场在衬底和薄膜中诱导的晶格应变(图32(b)),他们认为这是由于电场诱导的面内压应变增加了BFO薄膜的铁电极化强度、应变引起BFO薄膜的带隙变窄以及界面势垒高度降低引起。

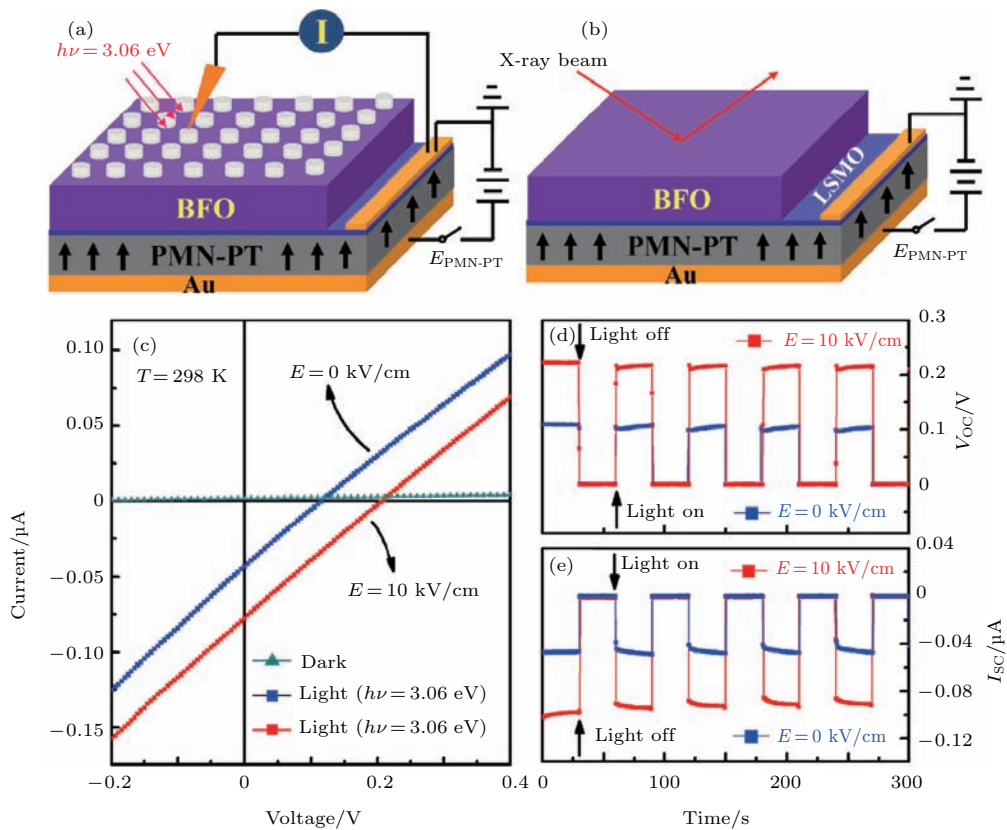


图32 (a)对PMN-PT施加电场的同时测量光伏效应的示意图^[201]; (b)对PMN-PT施加电场的同时进行XRD测量的示意图^[201]; (c)在室温下,在暗室和波长 $\lambda = 405 \text{ nm}$ 的紫外光照射下,对PMN-PT单晶衬底施加 $E = 0$ 和 10 kV/cm 电场时,光电流随电压的变化^[201]; (d), (e)对PMN-PT衬底施加 $E = 0$ 和 10 kV/cm 电场时,当紫外光照射(ON)和不照射(OFF)时,开路电压 V_{oc} 和短路电流 I_{sc} 随时间的变化^[201]

Fig. 32. (a), (b) Schematic of the experimental setups for the photovoltaic and strain measurement circuits when an electric field was applied to the PMN-PT substrate along the thickness direction. The arrows in the PMN-PT represent the polarization direction^[201]. (c) Photocurrent as function of applied electric voltage under dark and light illumination ($\lambda = 405 \text{ nm}$) with and without the application of an electric field of $+10 \text{ kV/cm}$ to the PMN-PT substrate for the Pt/BFO/LSMO/PMN-PT device where the BFO was in the unpoled state while the PMN-PT was in the positively poled state^[201]. (d) and (e) Show the open-circuit voltage V_{oc} and short-circuit current I_{sc} as a function of time when the light was turned on and off, respectively, with and without the application of $E = +10 \text{ kV/cm}$ to the PMN-PT^[201].

3.6 发光薄膜/PMN-PT 异质结构

除了强关联氧化物、铁磁金属、多层膜之外, 研究人员还将发光薄膜外延生长在 PMN-PT 单晶衬底上, 通过施加直流或交流电场调控 PMN-PT 衬底的晶格应变, 进而调控薄膜的发光性能 [203–206]. 2012年, 香港理工大学应用物理学系郝建华课题组 [203] 采用脉冲激光沉积法在 PMN-PT (001) 单晶

衬底上生长了 600 nm 厚的 ZnS:Mn 薄膜, 研究了外加交流电场对薄膜发光性能的影响, 发现 ZnS:Mn 薄膜在交流电场作用下的发光起源于 PMN-PT 单晶衬底逆压电效应引起晶格应变传递至薄膜, 引起薄膜晶格应变发生变化. 他们进一步对 PMN-PT 施加特定频率的高频交流电压, 同时激发产生了波长为 586 nm 的黄光和超声波, 如图 33 (a)–(d) 所示.

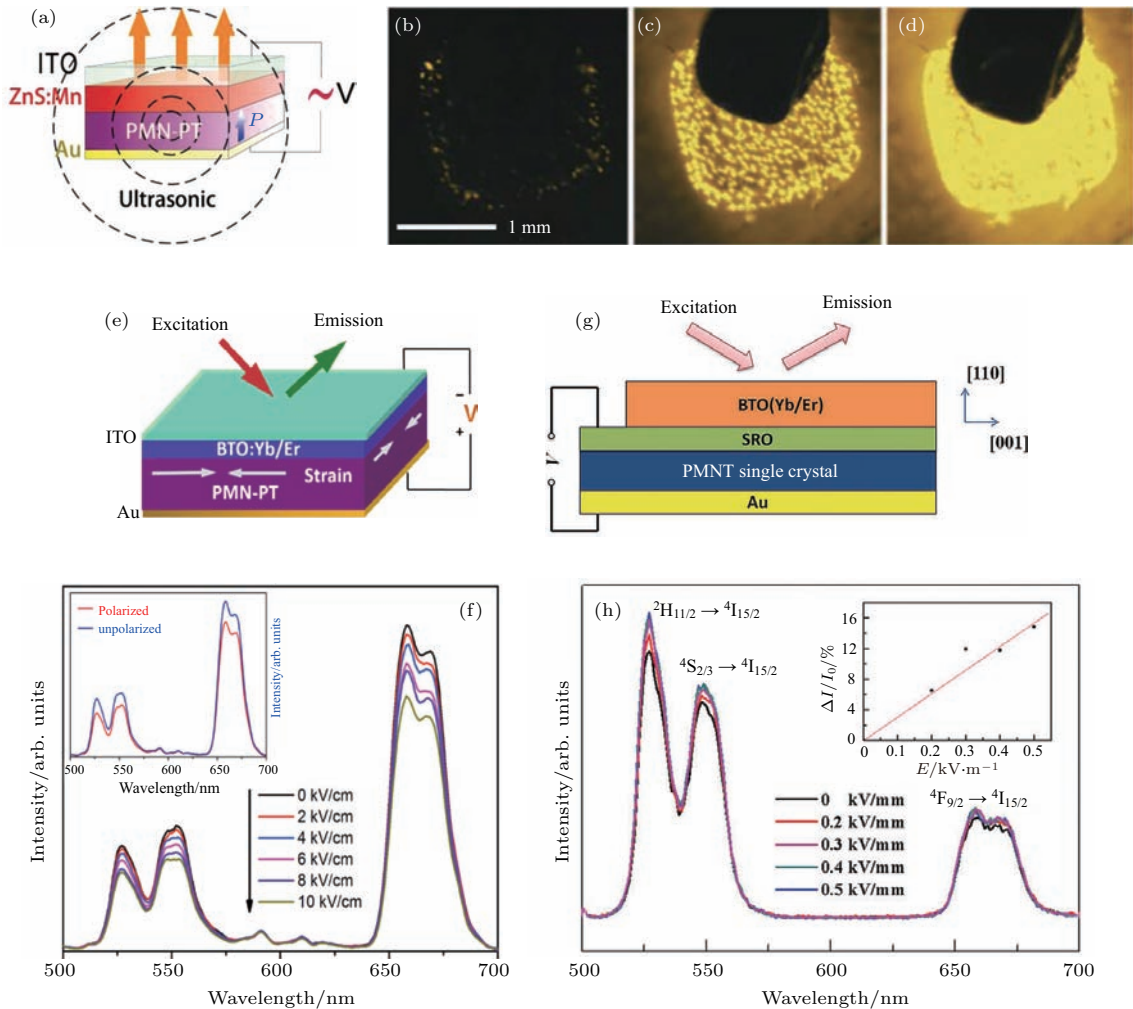


图 33 (a) 在交流电场作用下 ZnS:Mn/PMN-PT 异质结的发光和超声波特性示意图 [203]; (b)–(d) 对 PMN-PT 衬底施加 (b) 50 V, (c) 100 V 和 (d) 200 V 频率为 500 Hz 交流电压时, ZnS:Mn 薄膜的发光图 [203]; (e) (BTO:Yb/Er)/PMN-PT 异质结的结构示意图 [204]; (f) 外加电场作用下 BTO:Yb/Er 薄膜的光致发光谱, 插图是衬底未极化和极化后, BTO:Yb/Er 薄膜的光致发光谱 [204]; (g) 对 BTO:(Yb/Er)/SRO/PMN-PT 异质结施加电压测发光强度的结构示意图 [205]; (h) 对 PMN-PT 单晶衬底施加不同电场时, BTO:(Yb/Er) 薄膜的光致发光谱 [205]

Fig. 33. (a) The setup used for measuring the luminescent and ultrasonic characteristics of ZnS:Mn film grown on PMN-PT substrate under an AC electric-field [203]; (b)–(d) light emission photographs of ZnS:Mn film fabricated on PMN-PT substrate operating with peak-to-peak voltages of (b) 50 V, (c) 100 V, and (d) 200 V under the same applied frequency of 500 Hz [203]; (e) the setup used for measuring the upconversion photoluminescence of (BTO:Yb/Er)/PMN-PT under an external electric field [204]; (f) the upconversion emission spectra of the (BTO:Yb/Er)/PMN-PT heterostructure under DC bias voltage ranging from 0 to 10 kV/cm; inset shows the PL spectra of (BTO:Yb/Er)/PMN-PT heterostructure under unpolarized and polarized states of the PMN-PT [204]; (g) schematic experimental diagram for the modulation of the PL responses in the BTO:(Yb/Er)/SRO/PMN-PT structure [205]; (h) the *in situ* PL responses under different bias fields during the first poling process [205].

随后在2014年,该课题组^[204]采用脉冲激光沉积法在PMN-PT(001)单晶衬底上直接生长了200 nm厚的Yb/Er共掺杂的BaTiO₃薄膜(BaTi_{0.97}Yb_{0.025}Er_{0.005}O₃),在BTO:Yb/Er薄膜上再生长约200 nm厚的ITO透明导电薄膜,异质结构如图33(e)所示.他们对整个异质结构施加沿厚度方向的电场,实现了对薄膜上转换发光强度的原位可逆调控,如图33(f)所示.他们认为在该异质结构中,外加电场诱导的晶格应变效应对发光强度的调控起主要作用.

在上述异质结构中,BTO:(Yb/Er)薄膜是直接生长在PMN-PT(011)单晶衬底上,无法完全排除外加电场在BTO:(Yb/Er)/PMN-PT异质结构界面处诱导的极化电荷对薄膜发光强度的影响.2017年,上海师范大学物理系王飞飞课题组^[205]在PMN-PT单晶衬底上先外延生长了50 nm的SrRuO₃薄膜,再在其上生长了Yb³⁺/Er³⁺共掺杂的BaTiO₃薄膜,构建了BTO:(Yb/Er)/SRO/PMN-

PT异质结,如图33(g)所示.他们通过SrRuO₃薄膜和金电极施加直流电场,极化PMN-PT衬底,接着撤去电场,发现PMN-PT衬底的剩余应变可使发光强度增强10%左右.在此基础上,他们进一步对极化后的衬底施加电场,并实时测量薄膜的上转换发光性能,发现当电场强度达到0.5 kV/mm时,发光强度增强16%左右,如图33(h)所示.他们结合XRD原位测量薄膜和衬底的应变以及场致应变曲线分析,认为发光强度的变化是由于电场在PMN-PT衬底中诱导的面内压应变传递至BTO薄膜,引起BTO薄膜晶格畸变和晶格对称性发生变化,进而改变了Er³⁺离子周围的晶体场,引起发光强度的变化.

3.7 二维材料薄膜/PMN-PT 异质结构

二维材料是具有原子层厚度的层状结构,具有独特的电学、光学、磁学和机械力学等性能.最近几

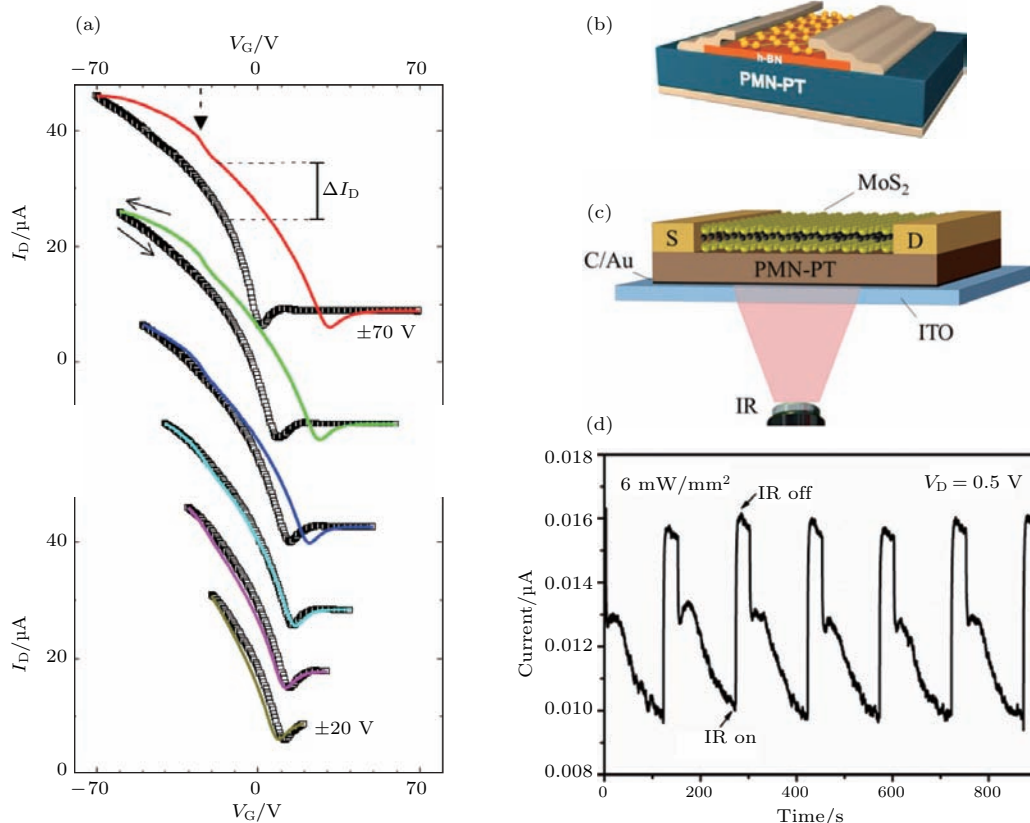


图34 (a) 在石墨烯/h-BN/PMN-PT场效应晶体管(GBFeFET)中,在不同大小的栅极电压扫描下, I_D 与 V_G 的关系^[207]; (b) GBFeFET铁电场效应晶体管示意图^[207]; (c) MoS₂/PMN-PT铁电场效应晶体管示意图^[208]; (d) 采用强度为6 mW/mm²、波长为1064 nm激光照射(“on”)和不照射(“off”)PMN-PT时,MoS₂的光电流随时间的变化^[208]
 Fig. 34. (a) Electrical transport in the GBFeFET at different gate-voltage sweep ranges, I_D versus V_G ^[207]; (b) schematic illustration of the structure of the GBFeFET ^[207]; (c) a schematic view of the ferroelectric gate FET of MoS₂/PMN-PT structure ^[208]; (d) the time-resolved photocurrent in response to IR on/off at an irradiance of 6 mW/mm² with 1064 nm laser ^[208].

年, 研究人员构建了二维材料薄膜/PMN-PT 异质结. 例如, 韩国成均馆大学的 Park 等^[207] 构建了石墨烯/六方氮化硼(h-BN)/PMN-PT 异质结, 香港理工大学应用物理学系戴吉岩课题组^[208] 和郝建华课题组^[209,210] 分别构建了 MoS₂/PMN-PT 和石墨烯/PMN-PT 异质结. Park 等^[207] 采用机械剥离和转移的方法在 PMN-PT 单晶衬底上制备了 h-BN 薄片, 接着采用同样方法将单层石墨烯转移到 h-BN 薄片的顶部, 构建基于二维材料和 PMN-PT 的铁电场效应晶体管, 如图 34(b) 所示. 在这种结构中, 石墨烯与 PMN-PT 没有直接接触, 可以排除 PMN-PT 单晶衬底极化所引起的界面电荷对石墨烯固有性质的影响. 研究发现, 对 PMN-PT 施加较宽范围的栅极电压 (V_G) 时, 极化方向的翻转可以影响石墨烯的沟道电导及其回滞行为, 如图 34(a) 所示. 2015 年, 香港理工大学应用物理学系戴吉

岩课题组^[208] 将单层 MoS₂ 转移到 PMN-PT 单晶上, 构建了单层 MoS₂/PMN-PT(111) 铁电场效应晶体管, 如图 34(c) 所示. 利用 PMN-PT 的热释电效应, 该铁电场效应晶体管的沟道电流可被红外光照射调控, 施加 0.5 V 的源漏电压时, 红外光照射 PMN-PT 对沟道电流也会产生强烈影响, 并且这种光调控过程是可逆的, 如图 34(d) 所示. 此外, 结合 MoS₂ 在可见光范围内的固有光电流特性, MoS₂/PMN-PT 晶体管对可见光到红外光范围内的光照都具有响应.

3.8 氧化物稀磁半导体薄膜/PMN-PT 异质结

氧化物稀磁半导体的体载流子浓度相对较小 (10^{18} — 10^{20} /cm³ 量级), 通过构建氧化物稀磁半导

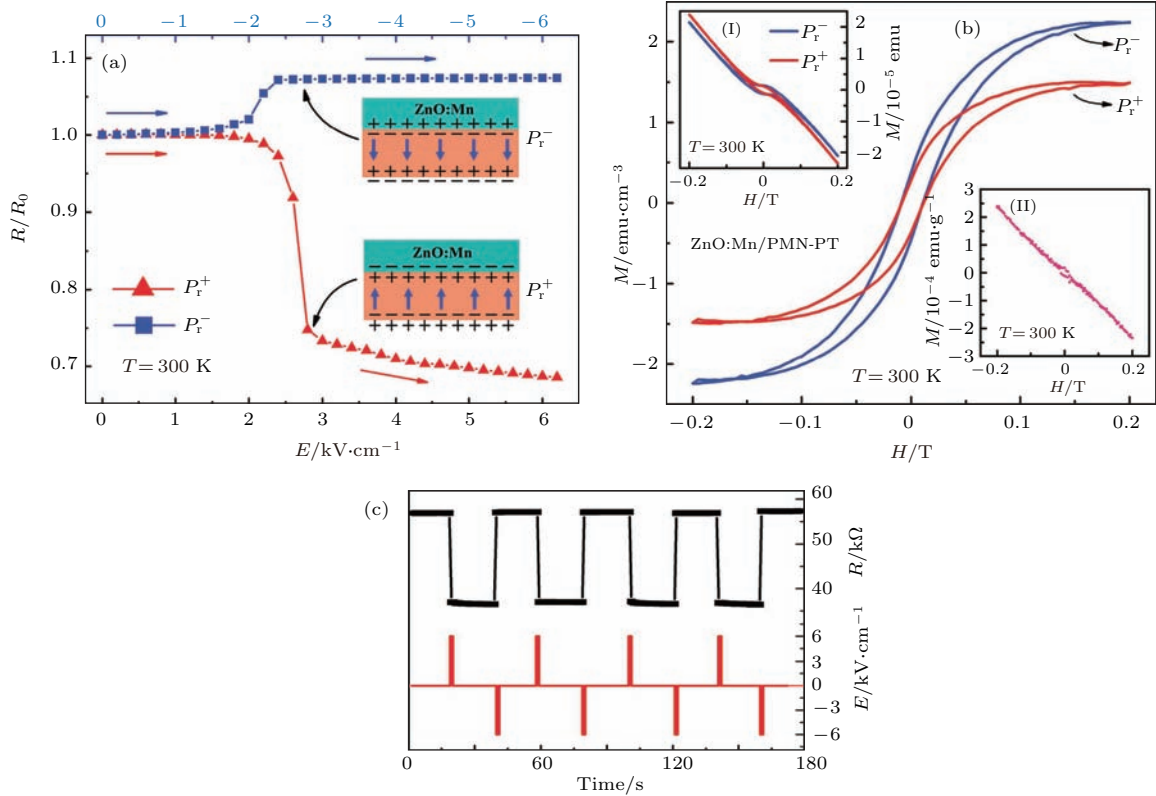


图 35 (a) 分别对两个 ZnO:Mn/PMN-PT 异质结施加正、负电场, 薄膜的电阻随电场的变化, 施加电场前, PMN-PT 处于未极化状态, 插图是铁电场效应示意图^[211]; (b) ZnO:Mn/PMN-PT 在 300 K 时的磁滞回线 (扣除了衬底的抗磁信号), 插图 (I) 为 ZnO:Mn/PMN-PT 在 300 K 时且未扣除衬底的抗磁信号的磁滞回线, 插图 (II) 为 PMN-PT 衬底在 300 K 时的磁滞回线^[211]; (c) 通过对 PMN-PT 施加沿厚度方向的正、负脉冲电场实现 ZnO:Mn 电阻的非易失性调控^[211]

Fig. 35. (a) The evolution of the ZnO:Mn film resistance with electric field during the positive and negative poling processes of the PMN-PT substrates. Before applying electric field the PMN-PT substrates are in the unpoled state. Insets illustrate the accumulation/depletion of electron carriers due to the ferroelectric field effect^[211]. (b) $M-H$ hysteresis loops of the ZnO:Mn film after subtraction of the diamagnetic contribution from the PMN-PT substrate. Inset (I): $M-H$ hysteresis loops of the ZnO:Mn/PMN-PT sample. Inset (II): $M-H$ hysteresis loops of the PMN-PT substrate after the removal of the ZnO:Mn film^[211]. (c) non-volatile resistance switching of the ZnO:Mn film by a sequence of pulse electric field at room temperature^[211].

体薄膜/PMN-PT 异质结, 利用异质结的铁电场效应有望对薄膜的电学和磁学性能实现非易失调控. 2015年, 郑仁奎课题组 [211] 采用脉冲激光沉积法在 (111) 取向的 PMN-PT 单晶衬底上生长了 130 nm 厚的 5 at% Mn 掺杂的 ZnO:Mn 薄膜. 在室温时, 他们对 PMN-PT 的极化方向进行反转, 发现极化方向反转诱导的薄膜电阻和磁化强度相对变化约为 53% 和 34%. 结合衬底正、负极化状态下薄膜 XRD 和霍尔效应测量以及 PMN-PT 衬底的压电力显微镜图像, 他们发现 PMN-PT 极化方向反转诱导的极化电荷调控了 ZnO:Mn 的载流子浓度, 极化方向指向薄膜时, PMN-PT 表面出现负的极化电荷, 诱导薄膜中的正电荷向界面聚集, 导致薄膜中的电子浓度增加, 电阻减小; 而当极化方向指向底电极时,

PMN-PT 表面出现正的极化电荷, 薄膜中的电子往界面聚集, 电子浓度减小, 电阻增大, 如图 35 (a) 的插图所示. 由于 PMN-PT 的剩余极化电荷具有非易失性, 在电场撤去后, 薄膜的电阻和磁性的变化可以稳定存在, 即以界面极化电荷为媒介实现了电场对薄膜电阻和磁化强度的非易失性调控, 对衬底施加正、负脉冲电场, 可以实现薄膜电阻在高低阻态之间的非易失切换, 如图 35 (c) 所示.

2016年, 该课题组又在 PMN-PT (001) 衬底上外延生长了 $\text{TiO}_{2-\delta}$ 薄膜, 发现其电阻率和磁化强度随衬底极化方向反转的变化规律与上述 ZnO:Mn 薄膜类似 [212]. 如图 36 (a) 所示, 对衬底施加 $E = \pm 6.6 \text{ kV/cm}$ 的脉冲电场时, 薄膜电阻率可在高低阻态之间进行非易失切换. 然而, 对正极化的

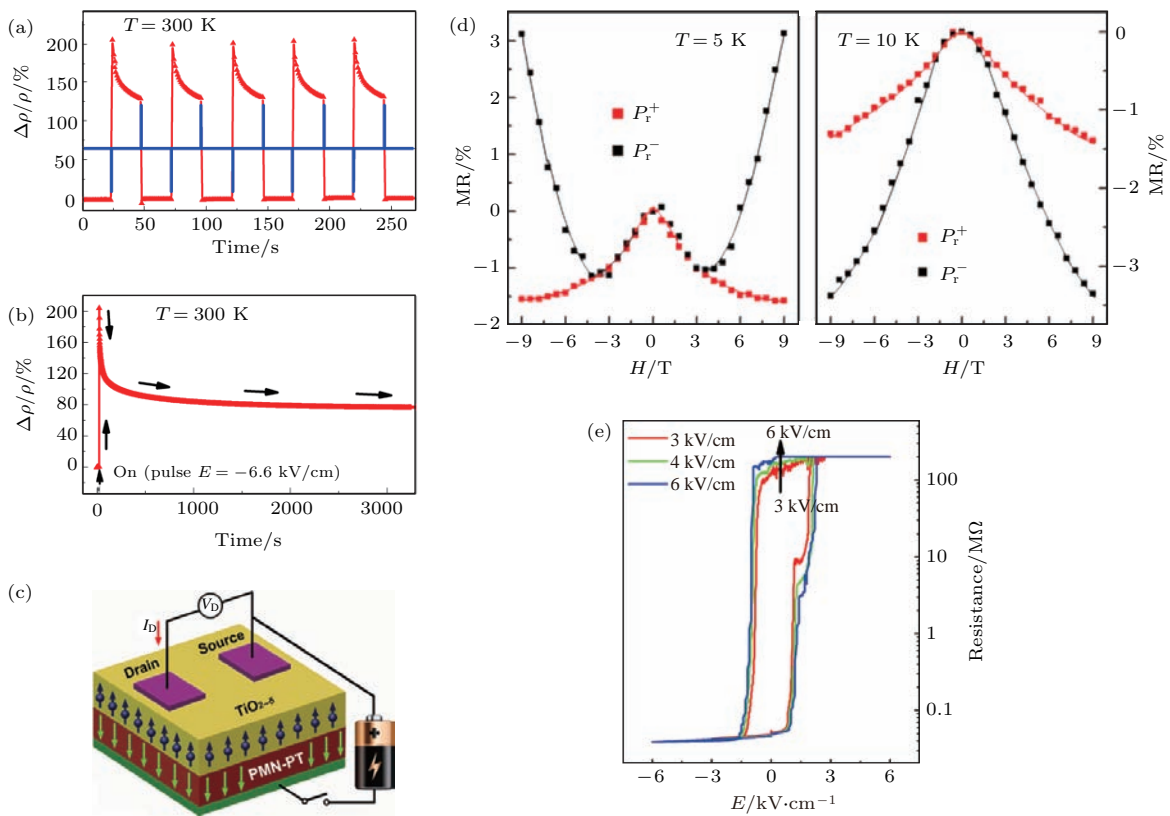


图 36 (a) 对 $\text{TiO}_{2-\delta}$ /PMN-PT 异质结施加正、负脉冲电场 $E = \pm 6.6 \text{ kV/cm}$ 时, $\text{TiO}_{2-\delta}$ 薄膜的电阻率相对变化随时间的变化 [212]; (b) 对异质结施加负脉冲电场 $E = -6.6 \text{ kV/cm}$ 后, $\text{TiO}_{2-\delta}$ 薄膜的电阻率相对变化随时间的变化 [212]; (c) 对 PMN-PT 衬底施加电场时测量 $\text{TiO}_{2-\delta}$ 薄膜电阻的示意图 [212]; (d) PMN-PT 分别处于正、负极化态时, $\text{TiO}_{2-\delta}$ 薄膜的磁电阻随磁场的变化 [212]; (e) 对 PMN-PT 衬底施加不同强度的双极性电场时, $\text{TiO}_{2-\delta}$ 薄膜电阻随电场的变化 [213]

Fig. 36. (a) Relative change of the resistivity ($\Delta\rho/\rho$) as a function of positive and negative pulse electric fields ($E = \pm 6.6 \text{ kV/cm}$, the blue curve) applied to the PMN-PT [212]; (b) $\Delta\rho/\rho$ as a function of time upon the application of a negative pulse electric field of $E = -6.6 \text{ kV/cm}$ to the PMN-PT [212]; (c) schematic of *in situ* resistance measurement for the $\text{TiO}_{2-\delta}$ /PMN-PT structure [212]; (d) magnetoresistance of the $\text{TiO}_{2-\delta}$ film as a function of the magnetic field H when the PMN-PT was in the P_r^+ and P_r^- states [212]; (e) resistance of the $\text{TiO}_{2-\delta}$ film as a function of bipolar electric fields with different strengths applied to the PMN-PT [213].

PMN-PT 衬底施加负脉冲电压时, $\text{TiO}_{2-\delta}$ 薄膜电阻率会迅速增大, 而后出现显著的弛豫过程. 他们认为这可能起源于 PMN-PT 表面的正极化电荷对电子的俘获与薄膜体内的 $\text{Ti}^{3+}-\text{V}_\text{O}$ 对电子的俘获这两个过程出现竞争而引起的电子弛豫现象, 当这种竞争达到平衡后, 薄膜的电阻率会趋向稳定, 不再随时间而变化, 如图 36 (b) 所示. 观察图 36 (d) 可以发现, PMN-PT 的极化方向反转诱导薄膜载流子浓度发生变化对薄膜的磁电阻也产生了显著的影响. 2017 年, Ni 等 [213] 也构建了 $\text{TiO}_{2-\delta}$ /PMN-PT 异质结, 通过控制施加在 PMN-PT 上的电场强度, 在室温下, 使薄膜在两个稳定的电阻态之间切换, 当施加大于衬底矫顽场的电场时, 薄膜的高低阻态比为 3413, 如图 36 (e) 所示.

3.9 超导薄膜/PMN-PT 异质结

除了上述提到的基于 PMN-PT 单晶的异质结之外, 研究人员还将铜基和铁基超导薄膜外延生长在 PMN-PT 单晶衬底上, 通过对 PMN-PT 施加电场, 诱导晶格应变, 从而调控薄膜的晶格应变以及与之关联的超导转变温度、临界电流密度和上临界场等特性 [214–218]. 2008 年, 德国德累斯顿金属材料研究所 Hühne 等 [214] 采用脉冲激光沉积法在 (001) 取向的 PMN-PT 单晶衬底上先生长一层 100 nm 厚的 SrRuO_3 薄膜作为缓冲层, 然后在其上生长 200 nm 厚的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) 薄膜, 他们对 PMN-PT 施加电压, 发现 YBCO 薄膜的超导转变温度 T_C 发生如图 37 (a) 所示的变化, 电场诱导

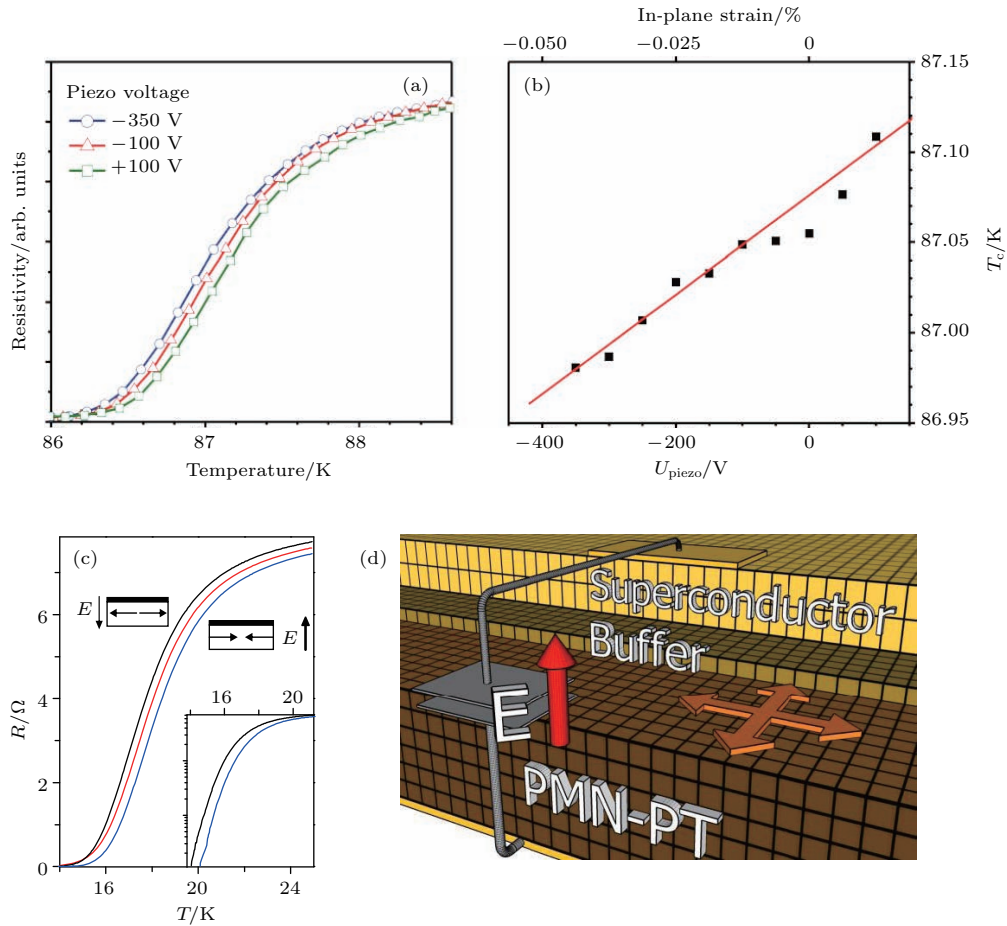


图 37 (a) 对 YBCO/ SrRuO_3 /PMN-PT 施加电压时, YBCO 薄膜电阻随温度的变化 [214]; (b) YBCO 薄膜的超导转变温度与所施加的电压和应变的曲线图 [214]; (c) 施加电场 $E = -10$ kV/cm (黑色), 0 kV/cm (红色) 和 $+10$ kV/cm (蓝色) 时, LSCO 薄膜电阻随温度的变化 [215]; (d) 超导层/缓冲层/PMN-PT 异质结构示意图 [215]

Fig. 37. The dependence of resistively measured superconducting transitions on the applied piezoelectric voltage for a YBCO film deposited on PMN-PT with a SrRuO_3 buffer layer: (a) Change of transition temperature with different applied voltage [214]; (b) dependence of the transition temperature on the applied strain [214]; (c) shift of transition temperature with applied field for LSCO for $E = -10$ kV/cm (black), $E = 0$ kV/cm (red) and $E = 10$ kV/cm (blue), the inset shows the logarithmic scaled resistivity [215]; (d) schematic of the film architecture [215].

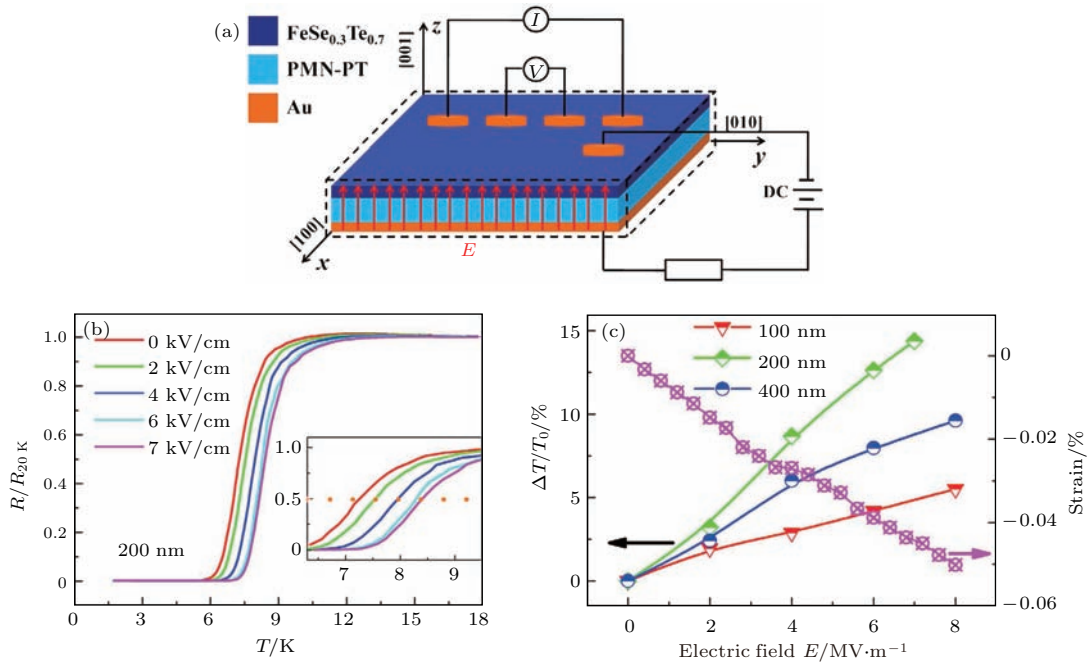


图 38 电场对 FST 薄膜超导电性的调控 (a) 样品结构和测量示意图 [218]; (b) 在不同电场作用下, 200 nm 厚的 FST 薄膜超导转变曲线, 插图是转变点附近的局部放大图 [218]; (c) 不同厚度的 FST 薄膜超导临界温度的相对变化和 PMN-PT 的应变随电场的变化 [218]

Fig. 38. Electric-field modulation of superconductivity of FST thin film: (a) Schematic of the sample structure and measurement configuration [218]; (b) superconducting transition curves for a 200 nm thick FST film under different electric fields; the inset shows the magnified view around the superconducting transition [218]; (c) variation of T_C for FST films with different thicknesses and strain of PMN-PT as a function of electric field [218].

0.05% 的面内压应变引起的微小变化, 如图 37 (b) 所示. 在 2010 年, 该课题组的 Trommler 等 [215] 采用冲激光沉积法在 (001) 取向的 PMN-PT 单晶衬底上先生长了 20 nm 厚的 CaTiO_3 (图 37 (d)), 再生长了 300 nm 厚的 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ (LSCO) 薄膜, 观察到电场在 PMN-PT 衬底中诱导 0.022% 的压应变引起 LSCO 薄膜的超导转变温度发生 0.4 K 的移动 (图 37 (c)). 此外, 清华大学物理系赵永刚教授课题组 [216] 将 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜生长在 PMN-PT 单晶衬底上, 研究了薄膜的微观结构, 优化薄膜制备工艺条件, 在 PMN-PT 衬底制备出了高质量的 YBCO 薄膜. Huhtinen 等 [217] 也采用脉冲激光沉积法将 YBCO 薄膜生长在 (001) 取向的 PMN-PT 单晶衬底上, 研究了静态应变对薄膜微观结构的影响.

在铁基超导薄膜方面, 2010 年, 德国德累斯顿金属材料研究所 Trommler 等 [215] 构建了 $\text{BaFe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{As}_2$ (300 nm)/ SrTiO_3 (20 nm)/PMN-PT 异质结构, 发现 PMN-PT 衬底产生 0.017% 的压应变使得 $\text{BaFe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{As}_2$ 薄膜的超导转变温度

发生 0.2 K 的移动. 2015 年, 清华大学物理系赵永刚教授课题组 [218] 将 $\text{FeSe}_{0.3}\text{Te}_{0.7}$ (FST) 薄膜外延生长在 PMN-PT 单晶衬底上. 通过电输运性能测量, 他们发现薄膜厚度小于 40 nm 的 FST 薄膜电阻随温度的变化表现出半导体行为, 随着薄膜厚度的增大, 薄膜逐渐表现出超导电性, 超导转变温度 T_C 随薄膜厚度的增加而增大, 当薄膜厚度大于 200 nm 时, T_C 达到饱和. 通过对衬底施加电场 (图 38 (a)), 使 FST 薄膜的面内拉应变减小, 引起薄膜 T_C 升高 (图 38 (b)), 其中电场对 200 nm 厚的 FST 薄膜的 T_C 调控最高达 15%, 如图 38 (c) 所示.

4 总 结

功能薄膜/铁电单晶异质结由于其制备简单、结构设计和材料选择灵活以及电场调控方便和有效, 最近十余年引起了研究人员得高度关注. 本文首先介绍了具有优异铁电和压电性能的 PMN-PT 单晶在准同型相界附近的晶格应变特性, 接着按照材料体系对功能薄膜/PMN-PT 单晶异质结做了分类, 包括钙钛矿锰氧化物/PMN-PT、钒氧化

物/PMN-PT、铁氧体/PMN-PT、铁磁金属/PMN-PT、稀磁半导体/PMN-PT、发光材料/PMN-PT、二维材料/PMN-PT、多层薄膜/PMN-PT、超导薄膜/PMN-PT 异质结, 并选取每一类异质结中的部分成果进行了介绍. 在功能薄膜/PMN-PT 单晶异质结方面, 中国科学家无论在材料体系的涉及面、发表文章数量和被引用次数方面都有出色表现. 随着理论研究的深入和薄膜制备技术的发展, 我们相信会有更多的功能薄膜材料(如拓扑绝缘体、狄拉克半金属、热电、拓扑超导体、二维材料等)被集成在PMN-PT单晶上, 构建电场可控的新型异质结, 从而发现更多的新现象、新效应和新机理.

虽然研究人员在基于PMN-PT单晶的异质结研究方向取得了重要进展, 然而以下4个方面或许值得开展或更深入地研究.

1) 如何降低施加在PMN-PT单晶上的工作电压. 在准同型相界附近的PMN-PT单晶的矫顽场约为2—3 kV/cm, 要实现PMN-PT的充分极化或极化方向反转, 至少需要施加4 kV/cm (或0.4 V/ μm)的电场, 如果PMN-PT衬底的厚度为0.5 mm, 则需要施加至少200 V的电压, 如此大的电压对于器件集成和应用不利. 如能将PMN-PT单晶衬底的厚度降到10 μm 或以下, 就有可能把需要施加的电压降到4 V或以下. PMN-PT单晶厚度在10 μm 或以下时, 其场致应变性能是否与较厚(如0.5 mm)时的情形类似仍然不清楚, 且相应的多铁异质结构的制备及其性能尚未有报道. 此外, PMN-PT单晶较为脆弱, 在10 μm 或以下厚度时, 单晶极易破裂, 则又不利于器件集成. 最近, 研究人员制备出了压电性能可与PMN-PT单晶相媲美的稀土元素掺杂的PMN-PT陶瓷材料, 陶瓷材料具有较好的机械力学性能. 因此, 制备PMN-PT单晶和陶瓷厚度在几到几十微米的高质量磁电异质结, 降低工作电压, 同时获得优异的磁电耦合性能, 对于实现器件应用具有重要意义.

2) 如何充分利用PMN-PT单晶的极化电荷获得非易失的磁电耦合效应. 目前已报道的基于PMN-PT单晶的多铁异质结中的磁电耦合机理大多数是界面晶格应力耦合, 而基于PMN-PT单晶和界面电荷耦合效应的多铁异质结则较为少见. 最近的文献报道表明PMN-PT极化翻转诱导的非易失极化电荷对氧化物半导体薄膜的载流子浓度和电学性能具有巨大的调控作用, 而对其磁性能的调

控则相当微弱. 如能寻找若干种磁性能对载流子浓度敏感的半导体材料, 将其生长在PMN-PT单晶上, 将有可能利用PMN-PT的极化电荷实现对薄膜磁性大的非易失调控, 并结合磁场或光照, 有可能实现电、磁、光可控的多态存储器件和电写磁读存储器.

3) 铁电衬底的无铅化以及器件的柔性化. 目前广泛采用的铁电单晶是PMN-PT, 而PMN-PT中铅的含量高达68 wt%(以PbO计), 在制备、使用、废弃和回收的各个环节都会对环境和人体造成很大危害. 因此, 开发铁电和压电性能可与PMN-PT相比拟的高性能无铅压电单晶对于获得性能优异且环境友好的磁电耦合异质结和器件都具有极为重要的意义, 也是未来铁电压电和多铁材料领域的重要努力方向之一. 此外, 如何将磁电复合薄膜材料与柔性衬底(如透明的云母衬底)结合, 构建可弯曲、轻量化、透明的高性能磁电异质结, 对于开发基于磁电耦合效应的柔性电子器件具有重要的意义.

4) 在过去的十余年, 研究人员在基于PMN-PT单晶的异质结中实现了电场对磁化强度、居里温度、矫顽场、磁各向异性、FMR频率和共振场、磁化方向180°翻转、磁电阻、金属-绝缘体相变等物性的(非易失)调控, 从原理上验证了多铁异质结在多态存储器、电写磁读存储器、自旋电子器件以及电场可调的滤波器、移相器、共振器、天线等高频微波器件中应用的可行性. 然而大部分研究主要停留在新奇电磁现象的探索和发现以及电场可控器件概念的提出阶段, 缺少以实际器件应用为出发点的系统研究. 因此, 围绕器件的特定功能需求, 与电子电气、微波通信、微纳加工等相关方向的研究人员在结构设计、材料制备、原型器件制作以及应用验证等方面密切合作, 是将多铁性异质结推向应用的必经之路.

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] Ma J, Hu J M, Nan C W 2011 *Adv. Mater.* **23** 1062
- [4] Ju C, Yang J C, Luo C, Shafer P, Liu H J, Huang Y L, Kuo H H, Xue F, Luo C W, He Q, Yu P, Arenholz E, Chen L Q, Zhu J, Lu X, Chu Y H 2016 *Adv. Mater.* **28** 876
- [5] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F 2006 *Nature* **442** 759

- [6] Wan X G, Turner A M, Vishwanath A, Savrasov S Y 2011 *Phys. Rev. B* **83** 205101
- [7] Wang F, Senthil T 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 136402
- [8] Gao Y, Zhou T, Huang H X, Wang Q H 2015 *Sic. Rep.* **5** 9251
- [9] Hosur P, Parameswaran S A, Vishwanth A 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 046602
- [10] Efetov D K, Kim P 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 256805
- [11] Dean D P M, Cao Y, Liu X, Wall S, Zhu D, Mankowsky R, Thampy V, Chen X M, Vale J G, Casa D, Kim J, Said A H, Juhas P, Alonso-Mori R, Glowonia J M, Robert A, Robinson J, Sikorski M, Song S, Kozina M, Lemke H, Patthey L, Owada S, Katayama T, Yabashi M, Tanaka Y, Togashi T, Liu J, Serrao C R, Kim B J, Huber L, Chang C L, McMorro D F, Först M, Hill J P 2016 *Nat. Mat.* **15** 601
- [12] Liu M, Hoffman J, Wang J, Zhang J X, Cheeseman B N, Bhattacharya A 2013 *Sic. Rep.* **3** 1876
- [13] Zhi B, Gao G Y, Xu H R, Chen F, Tan X L, Chen P F, Wang L F, Wu W B 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 4603
- [14] Noheda B, Cox D E, Shirane G, Gao J, Ye Z G 2002 *Phys. Rev. B* **66** 054104
- [15] Cao L H, Yao X, Xu Z 2007 *Trans. Mater. Heat Treat.* **28** 1009 (in Chinese) [曹林洪, 姚熹, 徐卓 2007 材料热处理学报 **28** 1009]
- [16] Fang B J, Ding C L, Wu J, Du Q B, Ding J N, Zhao X Y, Xu H Q, Luo H S 2012 *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **57** 30101
- [17] Wu T, Bur A, Zhao P, Mohanchandra K P, Wong K, Wang K L, Lynch C S, Carman G P 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 012504
- [18] Das S, Herklotz A, Guo E J, Dörr K 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 143902
- [19] Zheng R K, Wang J, Zhou X Y, Wang Y, Chan H L W, Choy C L, Luo H S 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 123714
- [20] Thiele C, Dörr K, Fähler S, Schultz L, Meyer D C, Levin A A, Paufler P 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 262502
- [21] Thiele C, Dörr K, Bilani O, Rödel J, Schultz L 2007 *Phys. Rev. B* **75** 054408
- [22] Dörr K, Thiele C, Bilani O, Herklotz A, Schultz L 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **310** 1182
- [23] Dörr K, Zeneli O B, Herklotz A, Rata A D, Boldyreva K, Kim J W, Dekker M C, Nenkov K, Schultz L, Reibold M 2009 *Eur. Phys. J. B* **71** 361
- [24] Zheng R K, Wang Y, Wang J, Wong K S, Chan H L W, Choy C L, Luo H S 2006 *Phys. Rev. B* **74** 094427
- [25] Zheng R K, Chao C, Chan H L W, Choy C L, Luo H S 2007 *Phys. Rev. B* **75** 024110
- [26] Zheng R K, Wang Y, Chan H L W, Choy C L, Luo H S 2007 *Phys. Rev. B* **75** 212102
- [27] Zheng R K, Wang Y, Chan H L W, Choy C L, Luo H S 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 082908
- [28] Zheng R K, Habermeier H U, Chan H L W, Choy C L, Luo H S 2009 *Phys. Rev. B* **79** 104433
- [29] Zheng R K, Jiang Y, Wang Y, Chan H L, Choy C L, Luo H S 2009 *Phys. Rev. B* **79** 174420
- [30] Zheng R K, Habermeier H U, Chan H L W, Choy C L, Luo H S 2010 *Phys. Rev. B* **81** 104427
- [31] Zheng R K, Wang Y, Chan H L W, Choy C L, Luo H S 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 124103
- [32] Zhu Q X, Wang W, Yang S W, Li X M, Wang Y, Habermeier H U, Luo H S, Chan H L W, Zheng R K 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 172906
- [33] Zheng R K, Dong S N, Wu Y Q, Zhu Q X, Wang Y, Chan H L W, Li X M, Luo H S, Li X G 2012 *Thin Solid Films* **525** 45
- [34] Zheng R K, Wang Y, Habermeier H U, Chan H L W, Li X M, Luo H S 2012 *J. Alloys Compd.* **519** 77
- [35] Zheng R K, Wang Y, Liu Y K, Gao G Y, Fei L F, Jiang Y, Chan H L W, Li X M, Luo H S, Li X G 2012 *Mater. Chem. Phys.* **133** 42
- [36] Zhu Q X, Yang M M, Zheng M, Wang W, Wang Y, Li X M, Luo H S, Li X G, Chan H L W, Zheng R K 2013 *J. Alloys Compd.* **581** 530
- [37] Zhu Q X, Zheng M, Wang W, Yang M M, Wang Y, Li X M, Luo H S, Li X G, Chan H L W, Zheng R K 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 073904
- [38] Zheng M, Li X Y, Yang M M, Zhu Q X, Wang Y, Li X M, Shi X, Chan H L W, Li X G, Luo H S, Zheng R K 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 263507
- [39] Zheng M, Yang M M, Zhu Q X, Li X Y, Gao G Y, Zheng R K, Wang Y, Li X M, Shi X, Luo H S, Li X G 2014 *Phys. Rev. B* **90** 224420
- [40] Zheng R K, Zhou X Y, Wang Y, Choy C L, Luo H S 2007 *Ferroelectrics* **357** 87
- [41] Zheng R K, Wang Y, Chan H L W, Choy C L, Luo H S 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 152904
- [42] Zheng R K, Jiang Y, Wang Y, Chan H L W, Choy C L, Luo H S 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 102904
- [43] Zheng R K, Wang Y, Chan H L W, Choy C L, Habermeier H U, Luo H S 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 033912
- [44] Zhu Q X, Wang W, Zhao X Q, Li X M, Wang Y, Luo H S, Chan H L W, Zheng R K 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 103702
- [45] Sheng Z G, Gao J, Sun Y P 2009 *Phys. Rev. B* **79** 174437
- [46] Chen L P, Gao J 2011 *Europhys. Lett.* **93** 47009
- [47] Wang S Y, Gao J 2011 *Europhys. Lett.* **95** 57001
- [48] Guo E J, Gao J, Lu H B 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 081903
- [49] Guo E J, Gao J, Lu H B 2011 *Europhys. Lett.* **95** 47006
- [50] Wang S Y, Gao J 2012 *Europhys. Lett.* **97** 57009
- [51] Wu Z P, Wang L, Guo E J, Gao J 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 07E105
- [52] Wang J F, Jiang Y C, Wu Z P, Gao J 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 071913
- [53] Jiang T, Yang S W, Liu Y K, Yin Y W, Dong S N, Zhao W B, Li X G 2013 *Appl. Phys. Lett.* **5** 053504
- [54] Zhao W B, Zhang D L, Meng D C, Huang W C, Feng L, Hou C M, Lu Y L, Yin Y W, Li X G 2016 *Appl. Phys. Lett.* **26** 263502

- [55] Yang Y J, Yang M M, Luo Z L, Huang H L, Wang H B, Bao J, Hu C S, Pan G Q, Yao Y K, Li X G, Zhang S, Zhao Y G, Gao C 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 043506
- [56] Yang Y J, Luo Z L, Yang M M, Huang H L, Wang H B, Bao J, Pan G Q, Gao C, Hao Q, Wang S T, Jokubaitis M, Zhang W Z, Xiao G, Yao Y P, Liu Y K, Li X G 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 033501
- [57] Xue X, Zhou Z Y, Dong G H, Feng M M, Zhang Y J, Zhao S S, Hu Z Q, Ren W, Ye Z G, Liu Y H, Liu M 2017 *ACS Nano* **11** 9286
- [58] Zhu M M, Zhou Z Y, Xue X, Guan M M, Xian D, Wang C Y, Hu Z Q, Jiang Z D, Ye Z G, Ren W, Liu M 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 102903
- [59] Zhu M, Hu Z, Li C, Xue X, Yang G, Ren W, Ye Z G, Zhou Z, Liu M 2018 *IEE Magn. Lett.* **9** 2501105
- [60] Wang J, Hu F X, Chen L, Sun J R, Shen B G 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 07D715
- [61] Zhao Y Y, Wang J, Hu F X, Kuang H, Wu R R, Zheng X Q, Sun J R, Shen B G 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 17D708
- [62] Zhao Y Y, Wang J, Kuang H, Hu F X, Zhang H R, Liu Y, Zhang Y, Wang S H, Wu R R, Zhang M, Bao L F, Sun J R, Shen B G 2014 *Sic. Rep.* **4** 7075
- [63] Zhao Y Y, Wang J, Kuang H, Hu F X, Liu Y, Wu R R, Zhang X X, Sun J R, Shen B G 2015 *Sic. Rep.* **5** 9668
- [64] Wang J, Hu F X, Li R W, Sun J R, Shen B G 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 052501
- [65] Wang J, Hu F X, Chen L, Zhao Y Y, Lu H X, Sun J R, Shen B G 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 022423
- [66] Qiao K M, Li J, Liu Y, Kuang H, Wang J, Hu F X, Sun J R, Shen B G 2018 *J. Magn. Magn. Mater.* **456** 439
- [67] Chen L, Hu F X, Wang J, Shen J, Sun J R, Shen B G, Yin J H, Pan L Q 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 07D713
- [68] Chen Q P, Yang J J, Zhao Y G, Zhang S, Wang J W, Zhu M H, Yu Y, Zhang X Z, Wang Z, Yang B, Xie D, Ren T L 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 172507
- [69] Zhou W P, Xiong Y Q, Zhang Z M, Wang D H, Tan W S, Cao Q Q, Qian Z H, Du Y W 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 5424
- [70] Li Q, Wang D H, Cao Q Q, Du Y W 2017 *Chin. Phys. B* **26** 097502
- [71] Jia R R, Zhang J C, Zheng R K, Deng D M, Habermeier H U, Chan H L W, Luo H S, Cao S X 2010 *Phys. Rev. B* **82** 104418
- [72] Li W, Dong X L, Wang S H, Jin K X 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 091907
- [73] Guo Q, Xu X G, Wang F, Lu Y, Chen J, Wu Y, Meng K K, Wu Y, Miao J, Jiang Y 2018 *Nanotechnology* **29** 224003
- [74] Nan T, Liu M, Ren W, Ye Z G, Sun N X 2014 *Sci. Rep.* **4** 5931
- [75] Petraru A, Soni, R, Kohlstedt H 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 092902
- [76] Shastry S, Srinivasan G, Bichurin M I, Petrov V M, Tatarenko A S 2004 *Phys. Rev. B* **70** 064416
- [77] Petrov V M, Srinivasan G, Galkina T A 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 113910
- [78] Petrov V M, Srinivasan G 2014 *Phys. Rev. B* **90** 144411
- [79] Wang P, Jin C, Zheng D X, Li D, Gong J L, Li P, Bai H L 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 24198
- [80] Zavaliche F, Zhao T, Zheng H, Straub F, Cruz M P, Yang P L, Hao D, Ramesh R 2007 *Nano Lett.* **7** 1586
- [81] Yang J J, Zhao Y G, Tian H F, Luo L B, Zhang H Y, He Y J, Luo H S 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 212504
- [82] Park J H, Lee J H, Kim M G, Jeong Y K, Oak M A, Jang H M, Choi H J, Scott J F 2010 *Phys. Rev. B* **81** 134401
- [83] Park J H, Jeong Y K, Ryu S, Son J Y, Jang H M 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 192504
- [84] Ding H, Cheah J W, Chen L, Sritharan T, Wang J L 2012 *Thin Solid Films* **522** 420
- [85] Kim J, Yao L, Dijken S 2013 *J. Phys.: Condens. Matter* **25** 082205
- [86] Wang Z G, Yang Y D, Viswan R, Li J F, Viehland D 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 043110
- [87] Wang Z G, Viswan R, Hu B L, Li J F, Harris V G, Viehland D 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 034108
- [88] Wang Z, Wang Y, Ge W, Li J, Viehland D 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 132909
- [89] Wang Z G, Zhang Y, Viswan R, Li Y X, Luo H S, Li J F, Viehland D 2014 *Phys. Rev. B* **89** 035118
- [90] Liu M, Obi O, Lou J, Chen Y J, Cai Z H, Stoute S, Espanol M, Lew M, Situ X D, Ziemer K S, Harris V G, Sun N X 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 1826
- [91] Liu M, Obi O, Lou J, Stoute S, Cai Z, Ziemer K, Sun N X 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 045007
- [92] Zhang Y J, Liu M, Zhang L, Zhou Z Y, Peng B, Wang C Y, Lin Q J, Jiang Z D, Ren W, Ye Z G 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 082902
- [93] Tkach A, Yazdi M B, Foerster M, Büttner F, Vafaei M, Fries M, Kläui M 2015 *Phys. Rev. B* **91** 024405
- [94] Yang Y J, Luo Z L, Huang H L, Gao Y C, Bao J, Li X G, Zhang S, Zhao Y G, Chen X C, Pan G Q, Gao C 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 153509
- [95] Yang Y J, Yang M M, Luo Z L, Hu C S, Bao J, Huang H L, Zhang S, Wang J W, Li P S, Liu Y, Zhao Y G, Chen X C, Pan G Q, Jiang T, Liu Y K, Li X G, Gao C 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 173505
- [96] Tatarenko A S, Ustinov A P, Srinivasan G, Petrov V M, Bichurin M I 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 063923
- [97] Xue X, Dong G, Zhou Z, Xian D, Hu Z, Ren W, Ye Z G, Chen W, Jiang Z D, Liu M 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 43188
- [98] Tan Y, Liang K, Mei Z, Zhou P, Liu Y, Qi Y, Ma Z, Zhang T 2018 *Ceram. Int.* **44** 5564
- [99] Hockel J L, Pollard S D, Wetzlar K P, Wu T, Zhu Y, Carman G P 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 242901
- [100] Gilbert I, Chavez A C, Pierce D T, Unguris J, Sun W Y, Liang C Y, Carman G P 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 162404
- [101] Tkach A, Kehlberger A, Büttner F, Jakob G, Eisebitt S, Kläui M 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 0624044
- [102] Tkach A, Kehlberger A, Büttner F, Jakob G, Eisebitt S, Kläui M 2016 *Ferroelectrics* **499** 135

- [103] Tkach A, Kehlberger A, Büttner F, Jakob G, Eisebitt S, Kläui M 2016 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** 335004
- [104] Gao Y, Hu J M, Wu L, Nan C W 2015 *J. Phys.: Condens. Matter* **27** 504005
- [105] Chen S Y, Zhang H Q, Ye Q Y, Hu Z Q, Huang Z G, Sun N X 2016 *J. Alloys Compd.* **656** 871
- [106] Zhang N, Hou W W, Ye Q Y, Han S, Chen S Y, Huang Z G, Zhang H Q 2017 *Appl. Phys.* **7** 31 (in Chinese) [张旒, 侯薇薇, 叶晴莹, 韩森, 陈水源, 黄志高, 张慧钦 2017 应用物理 **7** 31]
- [107] Shen J, Shang D, Chai Y, Wang Y, Cong J, Shen S, Yan L, Wang W, Sun Y 2016 *Phys. Rev. Appl.* **6** 064028
- [108] Feng M, Jiang L Y, Sun X D, Zhao X, Xu H 2018 *Jinlin Normal Univ. J. (Nat. Sci. Ed.)* **2** 8 (in Chinese) [冯明, 姜立月, 孙晓东, 赵雪, 徐航 2018 吉林师范大学学报 **2** 8]
- [109] Xiang J S, Ye J, Yang Y L, Xie Y, Li W, Chen Z Y 2016 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** 325002
- [110] Conte R L, Xiao Z, Chen C, Stan C V, Gorchon J, El-Ghazaly A, Nowakowski M E, Sohn H, Patabi A, Scholl A, Tamura N, Sepulveda A, Carman G P, Candler P, Candler R N, Bokor J 2018 *Nano Lett.* **18** 1952
- [111] Yang S, Feng L, Zhang D, Huang W, Dong S, Wang J, Zou L, Li X, Nan C 2015 *J. Alloys Compd.* **646** 472
- [112] D'Souza N, Salehi F M, Bandyopadhyay S, Atulasimha J 2016 *Nano Lett.* **16** 1069
- [113] Zhou C, Zhang C, Yao J, Jiang C 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 112404
- [114] Zhou W, Ma C, Gan Z, Zhang Z, Wang X, Tan W, Wang D 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 052401
- [115] Jiang C, Jia C, Wang F, Zhou C, Xue D 2018 *Phys. Rev. B* **97** 060408
- [116] Yang S W, Peng R C, Jiang T, Liu Y K, Feng L, Wang J J, Chen L Q, Li X G, Nan C W 2014 *Adv. Mater.* **26** 7091
- [117] Zhou C, Shen L, Liu M, Gao C, Jia C, Jiang C 2018 *Phys. Rev. Appl.* **9** 014006
- [118] Zhang C, Wang F, Dong C, Gao C, Jia C, Jiang C, Xue D 2015 *Nanoscale* **7** 4187
- [119] Avula S R V, Heidler J, Dreiser J, Vijayakumar J, Howald L, Nolting F, Piamonteze C 2018 *J. Appl. Phys.* **123** 064103
- [120] Kim J H, Ravindranath V, Shin S C 2007 *Phys. Status Solidi A* **204** 4202
- [121] Kim J H, Ryu K S, Jeong J W, Shin S C 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 252508
- [122] Teferi M Y, Amaral V S, Lounrenco A C, Das S, Amaral J S, Karpinsky D V, Soares N, Sobolev N A, Kholkin A L, Tavares P B 2012 *J. Magn. Magn. Mater.* **324** 1882
- [123] Schleicher B, Niemann R, Diestel A, Hühne R, Schultz L, Fähler S 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 053906
- [124] Schleicher B, Niemann R, Schwabe S, Hühne R, Schultz L, Nielsch K, Fähler S 2017 *Sci. Rep.* **7** 14462
- [125] Du Z, Zhang S, Wang L, Zhao D 2013 *Thin Solid Films* **544** 230
- [126] Feng M, Hu J, Wang J, Li Z, Shu L, Nan C W 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 192903
- [127] Gao Y, Hu J, Shu L, Nan C W 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 142908
- [128] Ziętek S, Chęciński, Frankowski M, Skowroński W 2017 *J. Magn. Magn. Mater.* **428** 64
- [129] Ziętek S, Ogrodnik P, Skowroński W, Stobiecki F, van Dijken S, Barnaś J, Stobiecki T 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 072406
- [130] Gao Y, Hu J M, Nelson C T, Yang T N, Shen Y, Chen L Q, Ramesh R, Nan C W 2016 *Sci. Rep.* **6** 23696
- [131] Yang Y T, Zhang Q M, Wang D H, Song Y Q, Wang L Y, Lü L Y, Cao Q Q, Du Y W 2013 *J. Appl. Phys.* **103** 082404
- [132] Yang Y T, Li J, Peng X L, Wang X Q, Wang D H, Cao Q Q, Du Y W 2016 *J. Appl. Phys.* **119** 073909
- [133] Wang D H, Yang Y T, Cao Q Q, Dou Y W 2014 *Jinlin Normal Univ. J. (Nat. Sci. Ed.)* **2** 11 (in Chinese) [王敦辉, 杨艳婷, 曹庆琪, 都有为 2014 吉林师范大学学报 **2** 11]
- [134] Jiang C, Yang C, Wang F, Zhou C, Zhang C, Zhao Z, Xue D 2015 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48** 255002
- [135] Yang W G, Morley N A, Sharp J, Tian Y, Rainforth W M 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 012901
- [136] Jin T, Hao L, Cao J, Liu M, Dang H, Wang Y, Wu D, Bai J, Wei F 2014 *Appl. Phys. Express* **7** 043002
- [137] Phuoc N N, Ong C K 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 213905
- [138] Phuoc N N, Ong C K 2016 *J. Electron. Mater.* **45** 4999
- [139] Yang C, Wang F, Zhang C, Zhou C, Jiang C 2015 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48** 435001
- [140] Jin T, Cao J, Hao L, Liu M, Wang Y, Wu D, Bai J, Wei F 2015 *IEEE Trans. Magn.* **5** 1
- [141] Zhu G, Wong K L, Zhao J, Amiri P K, Wang K L, Hockel J, Carman G P, Zhu J, Krivorotov I 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 033916
- [142] 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
- [143] Liu M, Howe B M, Grazulis L, Mahalingam K, Nan T, Sun N X 2013 *Adv. Mater.* **25** 4886
- [144] Zhang S, Zhao Y, Xiao X, Wu Y, Rizwan S, Yang L, Li P, Wang J, Zhu M, Zhang H, Jin X, Han X 2014 *Sci. Rep.* **4** 3727
- [145] He H, Zhao J T, Luo Z L, Yang Y J, Xu H, Hong B, Wang L X, Wang R X, Gao C 2016 *Chin. Phys. Lett.* **33** 067502
- [146] Ba Y, Liu Y, Li P, Wu L, Unguris J, Pierce D T, Yang D, Feng C, Zhang Y, Wu H, Li D, Chang Y, Zhang J, Han X, Cai J, Nan C W, Zhao Y G 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1706448
- [147] Phuoc N N, Ong C K 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 022905
- [148] Vargas J M, Gómez J 2014 *APL Mater.* **2** 106105
- [149] Liu M, Hao L, Jin T, Cao J, Bai J, Wu D, Wang Y, Wei F 2015 *Appl. Phys. Express* **8** 063006
- [150] Yang Y T, Li J, Peng X L, Hong B, Wang X Q, Ge H L, Wang D H, Du Y W 2017 *AIP Advances* **7** 055833
- [151] Zhao X, Wen J, Yang B, Zhu H, Cao Q, Wang D, Qian Z, Du Y 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 36038

- [152] Yang Y, Yao Y, Chen L, Huang H, Zhang B, Lin H, Luo Z, Gao C, Lu Y L, Li X, Xiao G, Feng C, Zhao Y G 2018 *Appl. Phys. Lett.* **112** 033506
- [153] Chen S Y, Zheng Y X, Ye Q Y, Xuan H C, Cao Q Q, Deng Y, Wang D H, Du Y W, Huang Z G 2011 *J. Alloys Compd.* **509** 8885
- [154] Yang Y T, Song Y Q, Wang D H, Gao J L, Lü L Y, Cao Q Q, Du Y W 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 024903
- [155] Yang Y T, Wang D H, Song Y Q, Gao J L, Lü L Y, Cao Q Q, Du Y W 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 144902
- [156] Seguin D, Sunder M, Krishna L, Tatarenko A, Moran P D 2009 *J. Cryst. Growth* **311** 3235
- [157] Fitchorov T, Chen Y, Hu B, Gillette S M, Geiler A, Vittoria C, Harris V G 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 123916
- [158] Ahmad H, Atulasimha J, Bandyopadhyay S 2015 *Nanotechnology* **26** 401001
- [159] Ahmad H, Atulasimha J, Bandyopadhyay S 2015 *Sci. Rep.* **5** 18264
- [160] Zhang Y, Huang C, Turghun M, Duan Z, Wang F, Shang W 2018 *Appl. Phys. A* **124** 289
- [161] Jia C, Wang F, Jiang C, Berakdar J, Xue D 2015 *Sci. Rep.* **5** 11111
- [162] Lee Y, Liu Z Q, Heron J T, Clarkson J D, Hong J, Ko C, Biegalski M D, Aschauer U, Hsu S L, Nowakowski M E, Wu J, Christen H M, Salahuddin S, Bokor J B, Spaldin N A, Schlom D G, Ramesh R 2015 *Nat. Commun.* **6** 5959
- [163] Hu Q B, Li J, Wang C C, Zhou Z J, Cao Q Q, Zhou T J, Wang D H, Du Y W 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 222408
- [164] Fina I, Quintana A, Padilla-Pantoja J, Martí X, Macià F, Sánchez F, Foerster M, Aballe L, Fontcuberta J, Sort J 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 15577
- [165] Xie Y, Zhan Q, Shang T, Yang H, Liu Y, Wang B, Li R W 2018 *AIP Adv.* **8** 055816
- [166] Phuoc N N, Ong C K 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 064108
- [167] Nan T, Emori S, Peng B, Wang X, Hu Z, Xie L, Gao Y, Lin H, Jiao J, Luo H, Budil D, Jones J G, Howe B M, Brown G J, Liu M, Sun N 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 012406
- [168] Phuoc N N, Ong C K 2018 *Appl. Phys. A* **124** 213
- [169] Liu Y, Hu F, Zhang M, Wang J, Shen F, Zuo W, Zhang J, Sun J, Shen B 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 022401
- [170] Kim J W, Kim J H, You C Y, Shin S C 2017 *Curr. Appl. Phys.* **17** 940
- [171] Zhou C, Duanzhu G, Yao J, Jiang C 2017 *J. Alloys Compd.* **710** 680
- [172] Zhou C, Wang F, Duanzhu G, Yao J, Jiang C 2016 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** 455001
- [173] Wei M, Li M, Zhu Y, Zhao M, Wang Q, Zhang F, Zhang Y, Hu Z, Jiang R, Zhao D 2016 *J. Alloys Compd.* **676** 96
- [174] Wen D, Zhang H, Yang X, Lü Q, Bai F 2017 *J. Alloys Compd.* **690** 836
- [175] Rizwan S, Yu G Q, Zhang S, Zhao Y G, Han X F 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 064120
- [176] Dusch Y, Tiercelin N, Klimov A, Giordano S, Preobrazhensky V, Pernod P 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 17C719
- [177] Han X, Xi L, Li Y, Guo X, Li D, Wang Z, Zuo Y, Xue D 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 122402
- [178] Cai K, Yang M, Ju H, Wang S, Ji Y, Li B, Edmonds K W, Sheng Y, Zhang B, Zhang N, Liu S, Zheng H, Wang K Y 2017 *Nat. Mater.* **16** 712
- [179] Li Q, Tan A, Scholl A, Young A T, Yang M, Hwang C, N' Diaye A T, Arenholz E, Li J, Qiu Z Q 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 262405
- [180] Phuoc N N, Ong C K 2017 *Mater. Res. Express* **4** 066101
- [181] Sun Y, Ba Y, Chen A, He W, Wang W, Zheng X, Zou L, Zhang Y, Yang Q, Yan L, Feng C, Zhang Q, Cai J, Wu W, Liu M, Gu L, Cheng Z, Nan C W, Qiu Z, Wu Y, Li J, Zhao Y 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 10855
- [182] Vargas J M, Gómez J E, Avilés-Félix L, Butera A 2017 *AIP Adv.* **7** 055911
- [183] Xiao X, Sun L, Luo Y M, Zhang D, Liang J H, Wu Y Z 2018 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51** 115001
- [184] Zhou Z, Zhao S, Gao Y, Wang X, Nan T, Sun N X, Yang X, Liu M 2016 *Sci. Rep.* **5** 204501
- [185] Syed R, Zhang S, Yu T, Zhao Y G, Zhang S F, Han X F 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 023911
- [186] Kim H K D, Schelhas L T, Keller S, Hockel J L, Tolbert S H, Carman G P 2013 *Nano Lett.* **13** 884
- [187] Biswas A K, Ahmad H, Atulasimha J, Bandyopadhyay S 2017 *Nano Lett.* **17** 3478
- [188] Fang H, Xu C, Ding J, Li Q, Sun J L, Dai J Y, Ren T L, Yan Q 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 32934
- [189] Hu J M, Li Z, Chen L Q, Nan C W 2011 *Nat. Commun.* **2** 553
- [190] Chen Y, Gao J, Lou J, Liu M, Yoon S D, Geiler A L, Nedoroscik M, Heiman D, Sun N X, Vittoria C, Harris V G 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 07A510
- [191] Jiang C, Zhang C, Dong C, Guo D, Xue D 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 122406
- [192] Wu S Z, Miao J, Xu X G, Yan W, Reeve R, Zhang X H, Jiang 2015 *Sci. Rep.* **5** 8905
- [193] Domann J P, Sun W Y, Schelhas L T, Carman G P 2016 *J. Appl. Phys.* **120** 143904
- [194] Gao Y, Wang X, Xie L, Hu Z, Lin H, Zhou Z, Nan T, Yang X, Howe B M, Jones J G, Brown G J, Sun N X 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 232903
- [195] Heo S, Oh C, Eom M J, Kim J S, Ryu J, Son J, Jang H M 2016 *Sci. Rep.* **6** 22228
- [196] Hong B, Yang Y, Zhao J, Hu K, Peng J, Zhang H, Liu W, Luo Z, Huang H, Li X, Gao C 2016 *Mater. Lett.* **169** 110
- [197] Luo M, Zhou P H, Liu Y F, Wang X, Xie J L 2017 *Mater. Lett.* **188** 188
- [198] Xiong R, Fang B, Li G, Xiao Y, Tang M, Li Z 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 062401
- [199] Syed R, Zhang S, Yu T, Zhao Y G, Zhang S F, Han X F 2017 *Chin. Phys. Lett.* **28** 107308
- [200] Dekker M C, Herklotz A, Schultz L, Reibold M, Vogel K, Biegalski M D, Christen H M, Dörr K 2011 *Phys. Rev. B* **84** 054463

- [201] Zhang W, Yang M M, Liang X, Zheng H W, Wang Y, Gao W X, Yuan G L, Zhang W F, Li X G, Luo H S, Zheng R K 2015 *Nano Energy* **18** 315
- [202] Wang J, Huang Q K, Lu S Y, Tian Y F, Chen Y X, Bai L H, Dai Y, Yan S S 2018 *Appl. Phys. Lett.* **112** 152904
- [203] Zhang Y, Gao G, Chan H L W, Dai J, Wang Y, Hao J 2012 *Adv. Mater.* **24** 1729
- [204] Wu Z, Zhang Y, Bai G, Tang W, Gao J, Hao J 2014 *Opt. Express* **22** 29014
- [205] Wang F F, Liu D, Chen Z, Duan Z, Zhang Y, Sun D, Zhao X, Shi W, Zheng R K, Luo H 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 9115
- [206] Bai G, Zhang Y, Hao J H 2014 *Sci. Rep.* **4** 5724
- [207] Park N, Kang H, Park J, Lee Y, Yun Y, Lee J, Lee S G, Lee Y H, Suh D 2015 *ACS Nano* **9** 10729
- [208] Fang H, Lin Z, Wang X, Tang C Y, Chen Y, Zhang F, Chai Y, Li Q, Yan Q, Chan H L W, Dai J Y 2015 *Opt. Express* **23** 31908
- [209] Jie W, Hao J H 2018 *Nanoscale* **10** 328
- [210] Jie W, Hui Y Y, Chan N Y, Zhang Y, Lau S P, Hao J H 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 13747
- [211] Zhu Q X, Yang M M, Zheng M, Zheng R K, Guo L J, Wang Y, Zhang J X, Li X M, Luo H S, Li X G 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 1111
- [212] Chen L, Zhao W Y, Wang J, Gao G Y, Zhang J X, Wang Y, Li X M, Cao S X, Li X G, Luo H S, Zheng R K 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 26932
- [213] Ni H, Zheng M, Chen L P, Huang W Y, Qi Y P, Zeng J L, Tang Z H, Lu H B, Gao J 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 213503
- [214] Hühne R, Okai D, Dörr K, Trommler S, Herklotz A, Holzapfel B, Schultz L 2008 *Supercond. Sci. Technol.* **21** 075020
- [215] Trommler S, Hühne R, Iida K, Pahlke P, Haindl S, Schultz L, Holzapfel B 2010 *New J. Phys.* **12** 103030
- [216] Yu Y, Zhang X, Wang J W, Zhao Y G 2012 *J. Cryst. Growth* **354** 98
- [217] Huhtinen H, Palonen H, Malmivirta M, Jha R, Awana V P S, Paturi P 2015 *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **25** 6605405
- [218] Lin Z, Mei C, Wei L, Sun Z, Wu S, Huang H, Zhang S, Liu C, Feng Y, Tian H, Yang H, Li J, Wang Y, Zhang G, Lu Y, Zhao Y G 2015 *Sci. Rep.* **5** 14133

SPECIAL TOPIC — Multiferroicity: Physics, materials, and devices

Progresses of magnetoelectric composite films based on $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ single-crystal substrates*

Xu Meng¹⁾ Yan Jian-Min¹⁾ Xu Zhi-Xue¹⁾ Guo Lei¹⁾ Zheng Ren-Kui^{1)†} Li Xiao-Guang²⁾

1) (State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

2) (Hefei National Center for Physical Sciences at the Microscale and Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(Received 7 May 2018; revised manuscript received 21 May 2018)

Abstract

Owing to the rapid development of microelectronic technology, higher requirements are raised for miniaturization, intellectualization, sensitivity, reliability, low-power consumption and versatile functions of electromagnetic functional devices, but conventional block magnetic or electrical functional materials cannot meet those requirements mentioned above any longer. Layered magnetoelectric composites, by contrast, have ferroelectric, ferromagnetic and magnetoelectric properties, so they are possible to satisfy these demands above and be applied to the next-generation magnetoelectric functional devices. Layered magnetoelectric composites not only have rich physical phenomena and effects, but also possess broad application prospects in weak magnetic field detectors, multi-state memories, electric-write/magnetic-read memories, electrically tunable filters, phase shifters, antennas, etc, which have attracted extensive attention of material scientists and physicists. Among layered magnetoelectric composites, the “functional thin film/ferroelectric single crystal” heterostructures have aroused increasingly interest due to their simple preparation method, flexible structural design, effective electric field control and low power consumption. Currently, because of the excellent ferroelectric and piezoelectric properties of the $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) single crystal, the functional thin film/PMN-PT single crystal heterostructure has become one of the hot research topics in the multiferroic composite thin film material field. On this research topic, Chinese scientists have made their own significant contributions to the research of functional thin film/PMN-PT single crystal heterojunction. So far, researchers have built multiple types of thin film/PMN-PT heterostructures, such as manganese oxide/PMN-PT, ferrite/PMN-PT, ferromagnetic metal/PMN-PT, dilute magnetic semiconductor/PMN-PT, luminescent material/PMN-PT, two-dimensional material/PMN-PT, multi-layer film/PMN-PT, superconductive material/PMN-PT, etc., and they have made great achievements in both theoretical and experimental studies. In this review, we summarize the research progress of magnetoelectric composite thin films based on PMN-PT single crystal substrates in the last decade. We first briefly describe the current status of articles related to functional film/PMN-PT heterostructures. Then we introduce the phase diagram and electric-field-induced strain properties of the PMN-PT single crystal around the morphotropic phase boundary. We also classify the heterostructures according to different categories of functional thin film materials and discuss the representative research findings of each category in the past few years. Our discussion focuses on the magnetoelectric properties of materials and the intrinsic physical mechanism. Finally, we also discuss the scientific problems to be solved and predict the possible application directions in the future.

Keywords: magnetoelectric composite films, multiferroics, lattice strain effect, interfacial charge effect

PACS: 75.85.+t, 77.55.Nv, 77.80.bn, 77.80.Jk

DOI: 10.7498/aps.67.20180911

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51572278, 5179049) and the National Key R&D Program of China (Grant No. 2016YFA0300103).

† Corresponding author. E-mail: zrk@ustc.edu