

柔性无机铁电薄膜的制备及其应用

蓝顺 潘豪 林元华

Fabrication and applications of flexible inorganic ferroelectric thin films

Lan Shun Pan Hao Lin Yuan-Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 217708 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20201365

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201365>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

钙钛矿型氧化物非常规铁电研究进展

Recent progress of improper ferroelectricity in perovskite oxides

物理学报. 2018, 67(15): 157504 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180936>

多铁性钙钛矿薄膜的氧空位调控研究进展

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

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

铅基钙钛矿铁电晶体高临界转变温度的机器学习研究

High critical transition temperature of lead-based perovskite ferroelectric crystals: A machine learning study

物理学报. 2019, 68(21): 210502 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190942>

自驱动柔性生物医学传感器的研究进展

Research progress of self-powered flexible biomedical sensors

物理学报. 2020, 69(17): 178704 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201012>

溶液法制备全无机钙钛矿太阳能电池的研究进展

Research progress of solution processed all-inorganic perovskite solar cell

物理学报. 2019, 68(15): 158806 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190355>

发光铅卤钙钛矿纳米晶稳定性的研究进展

Research progress of stability of luminous lead halide perovskite nanocrystals

物理学报. 2020, 69(11): 118501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191767>

百岁铁电: 新材料、新应用专题

柔性无机铁电薄膜的制备及其应用*

蓝顺 潘豪 林元华†

(清华大学材料学院, 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

(2020年8月19日收到; 2020年9月9日收到修改稿)

无机铁电薄膜材料有着优异的电、光特性, 被广泛应用于介电、信息存储、压电、光电等领域. 然而, 基于单晶刚性基底和高温、含氧的合成环境的传统制备工艺, 大大限制了其在柔性电子器件中的应用. 实现无机铁电薄膜材料的柔性化可以将这些材料的性能优势进一步应用到可穿戴电子器件中, 是下一代可穿戴电子器件领域的重要发展方向. 本文综述了无机钙钛矿结构铁电薄膜的柔性化制备工艺, 包括直接在柔性基底上生长和将铁电薄膜从刚性基底上剥离、转印到柔性基底两类. 并介绍了柔性无机铁电薄膜的应用, 对其研究现状及未来发展进行了总结与展望.

关键词: 无机铁电薄膜, 柔性, 钙钛矿, 制备

PACS: 77.84.-s, 81.15.-z, 63.22.Dc, 77.55.-g

DOI: 10.7498/aps.69.20201365

1 引言

近年来, 随着物流网、人工智能等行业的快速发展, 对电子设备的便携性和灵活性也提出了更高的要求^[1-3]. 传统的刚性电子器件难以满足这些新型器件的需求, 于是研究者们越来越关注柔性电子器件这一领域. 柔性器件具有良好的可延展性和可弯曲性, 在信息、能源、健康等领域备受关注. 作为一类重要的功能材料, 铁电材料得到了广泛的研究且应用在存储器^[4,5]、介电储能^[6-8]、压电器件^[9,10]以及光电^[11,12]等领域中. 铁电聚合物如聚偏二氟乙烯 (polyvinylidene fluoride, PVDF)^[13-15]和聚乳酸^[16]等同时具有良好的可延展性和独特的铁电性质, 已经广泛应用在了柔性电子领域. 但是这些材料低的极化强度、大的矫顽场和慢的开关速度限制了它们在铁电存储器、压电能量收集或传感器件等场景中的应用. 此外, 聚合物天然较差的耐温性能也是一个限制因素^[17-19]. 相比之下, 氧化物铁电

材料具有优越的耐温特性和物理性质. 铁酸铋 (Bi-FeO₃, BFO) 与钛酸锶 (SrTiO₃, STO) 组成的复合介电薄膜^[20]室温可逆储能密度 (U_e) 约 70 J/cm³, 能在 -60—100 °C 之间稳定工作, 锆钛酸钡 (BaZr_{0.35}Ti_{0.65}O₃, BZT) 薄膜^[21]的室温 U_e 为 78.7 J/cm³, 能在 -150—200 °C 之间稳定工作, 200 °C 时 U_e 仍超过 40 J/cm³. 聚合物基介电材料往往不能在高温应用, 且储能密度较低 (< 40 J/cm³)^[22,23], 高温特殊设计虽然能够满足温度要求, 但介电性能需要更多的优化^[18,24,25]. 钛酸钡 (BaTiO₃, BTO) 的自发极化约 25 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 应力调制的 BTO 薄膜自发极化可以达到 70 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ^[26]. BFO^[27] 则具有超过 90 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的超高极化, 明显优于铁电聚合物. 准同型相界处的钛酸铅 (PbTiO₃, PT) 系固溶体有着超高的压电常数 (1200—2500 pC/N)^[28], 是铁电聚合物难以比拟的. 最近 Li 等^[29] 报道的 Sm 掺杂铌镁酸铅-钛酸铅 (Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃, PMN-PT) 实现了 3400—4100 pC/N 的压电常数. 因此将无机铁电材料的优异性能应用到柔性电子领域

* 国家自然科学基金 (批准号: 51729201, 51532003) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: linyh@tsinghua.edu.cn

是有巨大实用价值的。

随着制备技术的迅速发展,目前已经有不少方法可以实现无机铁电薄膜的柔性化.根据制备流程的不同可以分为直接生长法和剥离-转印法.本文在第 2, 3 节详细介绍这两类制备方法.在第 4 节根据物理机制分类介绍目前柔性无机铁电薄膜的应用,包括介电、铁电、压电三类.最后总结了这些进展并对柔性无机铁电薄膜的未来发展进行展望.

2 直接生长法制备柔性无机铁电薄膜

直接利用柔性基底生长薄膜从而实现整体器件的柔性化是一种简单易行的策略,也是柔性铁电薄膜最初的实现方式.常见的柔性基底有金属箔^[30–32]、柔性聚合物^[33–35]、柔性玻璃等,这些基底和铁电体的晶格差异较大,不能实现外延生长,因而一般是多晶薄膜.近些年来,利用范德瓦耳斯外延(van der Waals epitaxy, vdWE)方法在二维柔性基底上制备单晶氧化物薄膜为直接生长柔性无机铁电薄膜开辟了新思路^[36,37].本节分别介绍了金属箔、聚合物等常规柔性基底和基于二维柔性基底(云母)的直接生长柔性铁电薄膜的相关内容.

2.1 常见柔性基底生长多晶薄膜

金属箔和聚合物是最常见的柔性基底,二者都具有良好的可延展性和可弯折性.但是二者的特性并不相同,因此分别介绍这两类基底的铁电薄膜生长研究现状.

金属具有较好的耐温特性,通过选择合适的金属体系,如镍基耐热合金(镍铬合金)等,金属箔可直接用于生长铁电薄膜的高温环境.但铁电材料多为氧化物,生长条件是有氧环境,如何抑制高温下基片的氧化以及界面扩散成为了金属箔柔性铁电薄膜研究的难点.此外金属箔表面粗糙度往往不低于几十纳米(nm),而传统的单晶基片往往在几百皮米(pm)的水平,这种差异会显著影响沉积薄膜的质量.目前常用的方法是在生长铁电薄膜之前添加缓冲层从而减少基底粗糙度的影响并提升耐氧化性,例如在 Ni 片表面先溅射镍酸镧(LaNiO₃, LNO)^[38,39]或者诱导形成氧化镍(NiO₂)层^[40],实现了锆钛酸铅(PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃, PZT)和 BTO 等体系的薄膜在金属箔上的生长,所制备的薄膜能够应用在不同领域. Ko 等^[32]通过溶胶凝胶法在 Ni-

Cr 合金箔表面生长 LNO 缓冲层,成功制备出了铁电性良好的 PZT 薄膜,如图 1(a) 和图 1(b) 所示.该体系的压电常数为 140 pC/N,热释电系数为 50 nC/(cm²·K),可用于实现混合型纳米发电机. Lee 等^[41]也通过类似方法在不锈钢箔上旋涂了 LNO 和掺镧的锆酸铅(La-doped PbZrO₃, PLZO)反铁电薄膜,在 100 MV/m 的电场下获得了效率(η)约 75%, $U_e = (15.2 \pm 0.2) \text{ J/cm}^3$ 的储能性能.值得一提的是薄膜在弯折 10³ 次后还能维持稳定的电滞回线,如图 1(c) 所示.由于多晶薄膜的面外铁电性不如强织构或者单晶薄膜,因此探寻金属箔上薄膜的织构化有利于提升该类器件的性能. Liang 等^[40]则通过双氧水对 Ni 箔进行预处理形成一定厚度的 NiO₂ 层,再旋涂 BTO 薄膜.在高温退火时,由于 BTO 和氧化镍自由能的差异,氧化镍层的氧会对 BTO 层进行补偿并被还原成 Ni,通过选择匹配的薄膜厚度和预处理层厚度工艺,可以得到界面良好的 BTO/Ni 薄膜.如图 1(d) 所示($1 \text{ Oe} = 10^3/(4\pi) \text{ A/m}$),经过 2 h 预处理的 BTO 薄膜磁电耦合系数约是未预处理的薄膜的 4.5 倍. Yeo 等^[42]则通过 LNO/HfO₂ 双缓冲层加 PZT 种子层的方法在 Ni 箔表面两侧射频溅射出了强(001)织构的 PZT 薄膜如图 1(e) 所示.该复合结构柔性器件可以实现低频抖动的压电收集,应用于腕式可穿戴设备等.

聚合物基底的特征是其比金属箔更优异的延展性,能够与人体完全贴合,部分聚合物基底还具有透光性好的优点,可以用于制备透明器件.这些特点使得聚合物基底成为柔性薄膜制备的重要材料之一.但是柔性聚合物的熔点普遍较低,耐温性较好的聚酰亚胺(polyimide, PI)也不超过 400 °C.且聚合物在高温有氧环境下容易损坏.因此在利用聚合物基底进行柔性铁电薄膜制备时,往往只能选择对温度要求不高的体系进行溶胶凝胶法制备或者选用磁控溅射方法制备.而无机铁电材料往往需要高温才能结晶^[43].如何拓展聚合物基底上可生长的铁电薄膜类别,促使铁电体在低温下能够良好的结晶是目前的研究难点. PZT 是应用最广泛的无机铁电材料之一.研究者们^[44–46]付出了大量的努力将其结晶温度降到 400 °C 以内. Bretos 等^[33]结合光敏溶胶和纳米晶种子设计(photoactive sol with nanocrystalline seeds, PhS),成功地实现了 PZT (Zr/Ti = 30:70) 在 PI 基底上 350 °C 的结

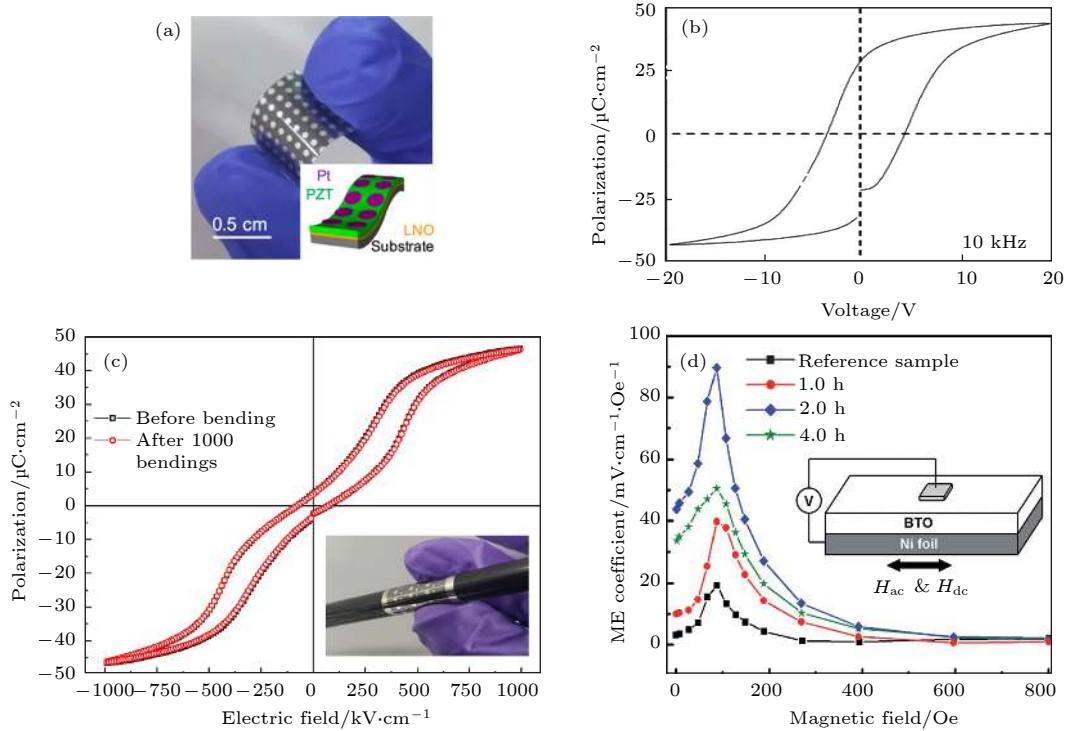


图 1 PZT/LNO/Ni-Cr 柔性薄膜的 (a) 照片 (插图是薄膜结构示意图) 和 (b) 室温 10 kHz 下的电滞回线^[32]; (c) PLZO 柔性薄膜在 1000 次弯折前后的电滞回线对比 (插图是柔性薄膜弯折照片)^[41]; (d) 不同双氧水预处理时长的柔性 BTO/Ni 膜磁电耦合系数随磁场的变化^[40]

Fig. 1. (a) Photograph of a flexible PZT film (inset: schematic structure illustration) and (b) *P-E* loop of the PZT film measured at 10 kHz^[32]; (c) *P-E* loops of a flexible PLZO film before and after 1000 bending cycles (inset: photograph of the bending state of the PLZO film)^[41]; (d) magneto-electric (ME) voltage coefficients of the flexible BTO/Ni assemblies as a function of dc magnetic field^[40]. Plane (a), (b) reprinted with permission from Ref. [32]. Copyright 2016 American Chemical Society. Plane (c) reprinted from Ref. [41], with the permission of AIP Publishing.

晶, 其过程如图 2(a) 所示. 结晶的 PZT 剩余极化约 $15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. 虽然极化值比常规高温结晶获得的 $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 低, 但高于有机铁电体 (PVDF 基) 的 $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 使用该方法制备的柔性无机铁电薄膜还是具有一定优势. 之后, 他们进一步研究了该方法^[34,47] 辅助其他无机钙钛矿铁电薄膜结晶的效果, 效果不尽如人意. 如图 2(b) 所示, 制备的 PZT 薄膜剩余极化不高, 仅为 $12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 而图 1(b) 展示的金属箔上制备的相同成分薄膜则超过 $25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. 如图 2(c) 所示, 利用该方法得到的 BFO 薄膜极化极低, 剩余极化仅有 $3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 与常规方法相比差距更大. 最近, 在这些研究的基础上, 他们又提出了三管齐下 (three in one) 的策略^[48] 来实现 BFO 的低温结晶, 选用与氧化物原料晶格接近的前驱体设计并且同时满足薄膜内可以发生光化学反应和燃烧反应这两个条件, 三种促进钙钛矿结晶的策略协同实现了 BFO 在低于 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件结晶. 选择了 Bi^{3+} 和 Fe^{3+} 的甲基乙二醇胺配体

(N-methyldiethanolamine, MDEA) 两种光敏物质作为前驱体, 此外硝酸根和 MEDA 的反应可以降低结晶化温度, 最后配体结构和晶体结构比较接近, 也有利于反应在能量较低的条件下进行. 最终实现了 BFO 在 PI 膜上的良好结晶, 结晶温度在 $325\text{--}350 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围, 得到的薄膜表现出强烈的铁电性, $100 \text{ MV}/\text{m}$ 的电场下剩余极化约 $60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. 该方法初步实现了将特定铁电体 (PZT 及 BFO) 结晶温度大幅降低的目的, 但是能否快速的推广到其他钙钛矿铁电体系还有待研究.

2.2 云母基底生长单晶薄膜

高质量的铁电薄膜往往需要制备成单晶薄膜, 以减少缺陷对性能的影响. 传统的外延生长是利用基底和薄膜之间的晶格匹配实现的, 通过界面处基底与薄膜的化学键合来束缚薄膜取向, 束缚作用非常强. 通过选择合适的单晶基底, 可以外延生长相应的单晶薄膜^[49,50]. 该方法已经被广泛应用在铁电

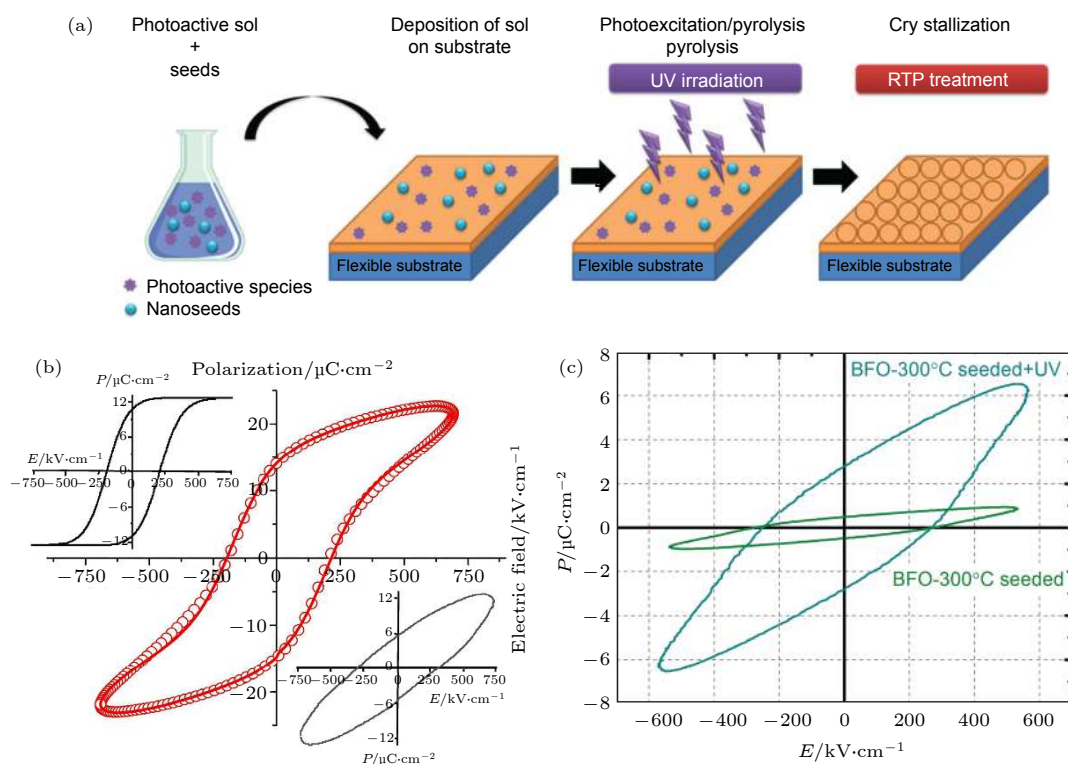


图 2 (a) PhS 方法的示意图^[34]; (b) 400 °C 退火的 PZT 薄膜的 $P-E$ 回路, 下方插图为非开关部分的贡献, 上方插图为开关部分^[47]; (c) 不同工艺制备的 BFO 薄膜在 140 K, 10 kHz 条件下的 $P-E$ 回路^[34]

Fig. 2. (a) Schematic illustration of the PhS method^[34]; (b) $P-E$ loop of the PZT film annealed at 400 °C, the lower inset of (b) correspond to the non-switching contribution to the polarization, the upper inset correspond to the compensated ferroelectric hysteresis loop^[47]; (c) $P-E$ loops for seeded and seeded + UV-irradiated BFO films measured at 140 K and 10 kHz^[34].

薄膜领域. 然而, 单晶基底一般是刚性基底, 难以实现柔性, 直接背面减薄基底成本高、时间长. 此外, 因为外延生长是基于晶格匹配来实现的, 所以当薄膜和基底晶格差异较大时, 无法得到单晶薄膜, 并且会产生很多缺陷, 如裂纹、位错等^[51]. 最早由 Koma 等^[52–54] 开发的 vdWE 方法则解除了这个限制, 由于表面束缚力是分子间作用力, 比化学键能级低 1—2 个数量级, 大幅削弱了基底对薄膜的束缚, 使得高度错配的材料组合也能实现高质量外延.

云母 (mica) 是层状硅酸盐材料最丰富的亚群, 其结构通式为 $X_2Y_nZ_8O_{20}(\text{OH}, \text{F})_4$ ^[55], 其中 X 代表层间阳离子 (K^+ , Na^+ , Ca^{2+}), Y 代表八面体坐标元 (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Li^+ 等), Z 代表四面体坐标元 (Si^{4+} , Al^{3+} 等). 通过 n 的不同可进行进一步划分, 例如双八面体 ($n = 4$, 代表物质有白云母) 和三八面体 ($n = 6$, 代表物质有金云母, 氟金云母 (fluorophlogopite, F-mica)) 等. 由于其层间作用力分子间作用力且表面没有悬挂键, 可以很轻易的进行剥离和 vdWE. 利用胶带进行剥离, 剥离出的

云母表面不仅干净而且能实现原子级平整度, 有利于生长高质量薄膜. 常用的云母基底有白云母和氟金云母两种, 它们的耐温均超过 700 °C, 其中氟金云母更能实现高达 1000 °C 的耐温, 且云母性质稳定, 高温下不与氧气反应, 满足了传统的单晶薄膜生长工艺的要求, 能够较快地将原有工艺转移到到云母基底上.

早期云母被用于金、银等薄膜的生长^[56–59], 可以实现大面积平面生长. 随着二维材料研究的火热, 研究者们开始使用云母作为基底来生长二维材料, 包括二硫化钨^[60]、硒化锗^[61]、二硫化锡^[62] 等. 之后, 2016 年, Bitla 等^[63] 报道了云母上外延生长反尖晶石结构的镍铁氧体 (NiFe_2O_4 , NFO) 薄膜并提出进一步集成铁电薄膜的构想. 2017 年, 他们又报道了利用云母和钴铁氧体 (CoFe_2O_4 , CFO) 缓冲层制备的铁电薄膜, 并可作为多铁材料 (BFO/CFO)^[64] 或者非易失性存储器 (PZT, $\text{Zr}/\text{Ti} = 20:80$)^[65]. 以 PZT 柔性存储器为例, 底电极选择钉酸锶 (SrRuO_3 , SRO), 如图 3(a) 所示, 原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) 扫描结果显示

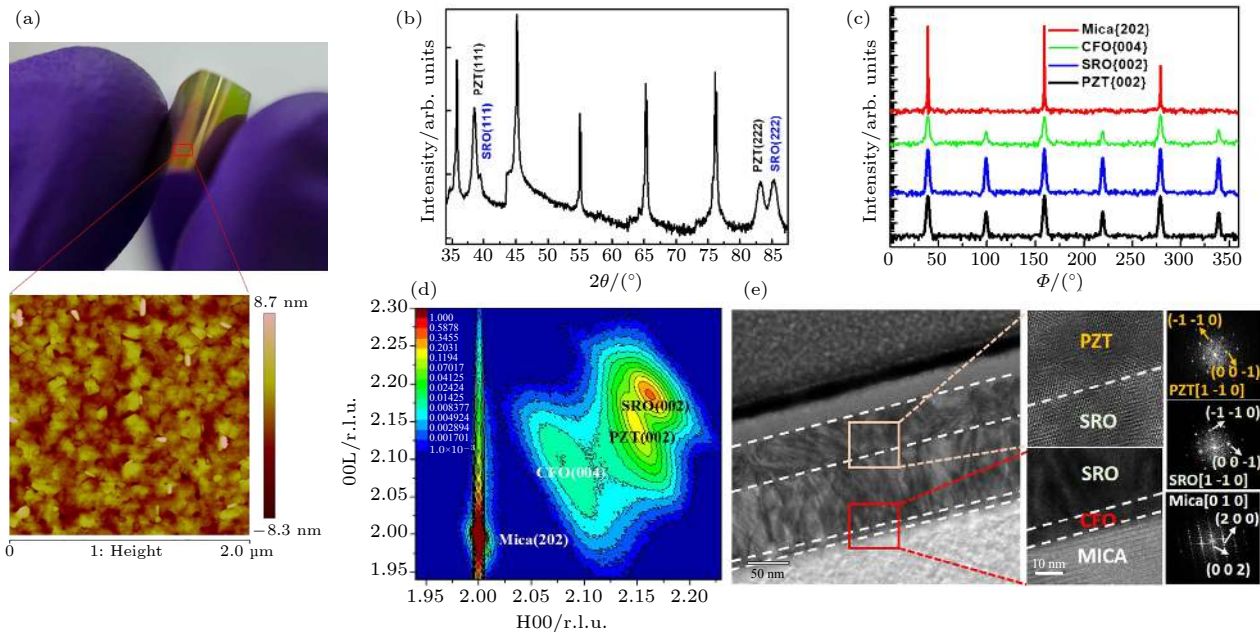


图3 PZT(Zr/Ti = 20:80)/SRO/CFO/mica 柔性铁电存储器^[65] (a) 实物图及局部 AFM 图; (b) 面外 θ - 2θ 扫描结果; (c) 面内 Φ 扫描; (d) RSM 图; (e) 断面 TEM 图像, PZT/SRO 和 SRO/CFO/mica 界面局部放大图以及 PZT, SRO 和云母的选定区域衍射模式
Fig. 3. PZT(Zr/Ti = 20:80)/SRO/CFO/mica flexible ferroelectric memory^[65]: (a) Photograph of the flexible ferroelectric device on mica with corresponding AFM image of PZT surface; (b) θ - 2θ scan of the heterostructure; (c) Φ scans at PZT {002}, SRO {002}, CFO {004}, and mica {202} diffraction peaks (a.u., arbitrary units); (d) reciprocal space mapping of the heterostructure around the PZT (002) peak (r.l.u., relative lattice units); (e) cross-sectional TEM images of PZT/SRO and SRO/CFO/mica interfaces, and the corresponding selected area electron diffraction patterns.

在 $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ 的测试区域中, 粗糙度小于 $1\ \text{nm}$, 这说明外延质量较高, 薄膜非常平整. 图 3(b)—(d) 分别是薄膜的面外 θ - 2θ 扫描, 面内 Φ 扫和倒易空间面扫 (reciprocal space mapping, RSM) 结果, 强有力地证实了钙钛矿体系薄膜可以在云母上高质量的外延. 图 3(e) 是截面透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM) 结果, 可以看到清楚的 PZT/SRO 和 SRO/CFO 界面.

除了存储器领域之外, 云母基柔性无机铁电材料也被应用于介电储能^[66,67]、阻变存储^[68]等领域, 也表现出了良好的性能. 虽然云母在获取高质量薄膜方面具有很大优势, 能实现柔性单晶铁电薄膜的制备. 但钙钛矿结构薄膜的取向往往是固定为 (111) 方向, 不能自由调节^[55].

3 剥离-转印法制备柔性无机铁电薄膜

除了第 2 节介绍的直接在柔性基底上生长薄膜的方法外, 通过将薄膜从基底剥离然后转印到柔性基底上的策略也得到了大量的研究与应用. 这类方法允许研究者按照刚性基底上成熟的工艺方法进行高质量薄膜制备, 并能实现后续的柔性化, 而

不用重新摸索柔性基底上的薄膜制备工艺. 目前主要的剥离手段有通过化学反应刻蚀或者直接物理效应剥离两类. 转印的手段则大同小异, 往往是使用具有黏性的胶带来实现, 对薄膜性能几乎无影响. 因此本节按剥离方法进行分类介绍.

3.1 化学刻蚀法

化学剥离法是最早用于柔性薄膜制备的方法. 早在 1978 年, Konagai 等^[69]便提出了利用刻蚀中间层的方法制备自支撑膜 (freestanding film) 的策略, 在砷化镓 (GaAs) 基底表面生长 $\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{As}$ 和 n -GaAs, 再用氢氟酸 (HF) 刻蚀掉 $\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{As}$ 从而获得自支撑 GaAs 膜. 经过 40 余年的发展, 化学刻蚀法已经是柔性电子领域重要的制备手段之一.

根据刻蚀掉的物质在结构定位中的不同, 可以将其分为两类: 1) 直接刻蚀基底; 2) 牺牲层刻蚀法. 刻蚀基底是指在基底上直接生长薄膜, 随后通过适当手段刻蚀掉与薄膜接触界面附近的基底, 使生长的薄膜能够完全脱落, 从而能被转印到柔性基底上. 如图 4(a) 所示^[70], 在 Pt/Ti/SiO₂/Si 基片上

生长 BTO 薄膜再镀上金 (Au) 顶电极然后处理成需要的金属-绝缘体-金属结构 (metal-insulator-metal, MIM) 结构, 之后再用 5% 的氢氧化四甲基铵溶液在 80 °C 条件下处理 18 min, 从而去除底部的硅, 获得自支撑的 MIM 膜. 最后再用聚二甲硅氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS) 胶带将 MIM 结构转印到塑料基板上. 除了硅基片之外, 能使用该策略的基底还有 STO^[71,72] 和 MgO^[73,74] 等. 直接刻蚀基底的一个问题是难以控制刻蚀位点, 界面层的刻蚀速率或许会快于其他位置, 但是也会对基底造成影响, 刻蚀速率缓慢, 且基底无法重新使用, 耗费较大. 牺牲层刻蚀法是指在生长薄膜之前先生长一层牺牲层 (或叫缓冲层) 然后完成制备后选择性刻蚀掉牺牲层从而实现膜与基底的分离. 如图 4(b) 所示^[75], 在 STO 基片上先旋涂 10—20 nm 厚的镧锰酸镧 ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, LSMO) 牺牲层, 再生长需要的铁电层, 之后再用碘化钾和氯化氢的混合液刻蚀掉 LSMO 层. 使生长的铁电薄膜与基底脱离, 最后再用有机胶带将其转印. 相比于直接刻蚀基底的方法, 该方法需要额外镀一层牺牲层, 但也因此可以进行选择性刻蚀, 节约刻蚀时间和药剂, 对基底影响很小.

牺牲层的选择必须满足以下 3 个要求: 1) 晶格参数要与基底和铁电薄膜相匹配, 因为该方法仍然是传统的外延生长法; 2) 能在铁电薄膜的生长

条件下稳定存在; 3) 能够被特定试剂高度选择性的去除. 此外, 牺牲层的刻蚀速率也是一个重要因素, 快速的刻蚀可以节约整体工艺时间, 对大规模制备影响明显. 这些要求限制了牺牲层方法在铁电薄膜转印中的应用, 能够选择的牺牲层较为有限. LSMO 是一种常用于钙钛矿结构薄膜刻蚀的牺牲层材料. Bakaul 等^[75] 利用 LSMO 牺牲层成功制备出了 PZT ($\text{Zr}/\text{Ti} = 20:80$), SRO/BFO/CoFeB 以及超晶格 $\text{CaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 等多重结构, 证实该方法可以制备出高性能的钙钛矿单晶薄膜.

除 LSMO 之外, 在铁电薄膜转印中常用的牺牲层还有水溶性的 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (SAO)^[76]. 其属于立方晶系, 空间群为 $Pa\bar{3}$, 晶格常数与代表性的钙钛矿材料 STO 非常匹配, $a(\text{SAO}) = 15.844 \text{ \AA} \approx 4 \times a(\text{STO}) = 15.620 \text{ \AA}$, 因而能够满足钙钛矿结构的薄膜外延生长的晶格匹配要求^[77]. 目前已经成功在 SAO 牺牲层上面外延了 BFO^[78], BTO^[79], PT^[80] 等铁电薄膜. SAO 的水溶特性使得刻蚀过程成本较 LSMO 牺牲层降低且操作简化. 生长 SAO 和铁电薄膜之后, 先用胶带 (PDMS 等) 粘住薄膜, 利用水溶解掉 SAO 即可进行转印. 最近 Takahashi 和 Lippmaa^[81] 选用 BaO 作为牺牲层, 再生长 STO 缓冲层和 BTO 铁电层, 也能制备出外延单晶薄膜, 是一种备选的牺牲层材料.

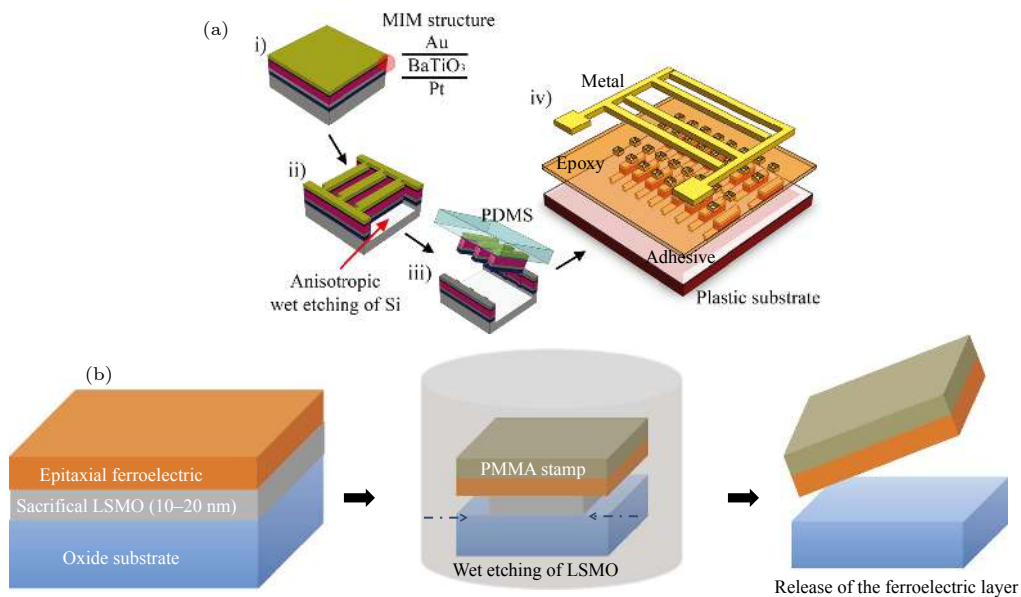


图 4 两种不同刻蚀方法示意图 (a) 刻蚀基底^[70]; (b) 刻蚀牺牲层^[75]

Fig. 4. Schematic illustration of two etching processes: (a) Etching the substrate^[70]; (b) etching the sacrificial layer^[75]. Plane (a) reprinted with permission from Ref. [70]. Copyright 2010 American Chemical Society.

3.2 物理剥离法

外延铁电薄膜的基底和薄膜的结合是以化学键的形式实现的, 物理方法较难剥离. 传统的离子刻蚀等手段选择性差, 剥离时对薄膜损伤很大, 因此不推荐用于铁电薄膜柔性化^[82]. 背部减薄单晶基底是可行的策略, 但时间、金钱成本极高, 故也不进行讨论.

激光剥离 (laser lift-off, LLO) 法^[83,84] 是目前可行的策略之一. 该方法是利用激光能量和基底与薄膜各自禁带宽度之间的关系, 进行选择性的蒸发, 如图 5(a) 所示. 因此, 该方法往往需要使用宽禁带的基底, 如蓝宝石基底. 韩国高等科学技术院的 Lee 等^[85–90] 在这方面开展了很多工作, 利用 LLO 方法剥离铁电薄膜并应用在电子皮肤、纳米发电机和压力传感器等多个领域. 以 PZT 纳米发电机^[87] 为例, 选择氯化氙激光器 (308 nm, 4.08 eV) 来剥离蓝宝石 (禁带宽度为 10 eV) 上的 PZT (禁带宽度约 3.2–3.6 eV). 由于激光作用区域是薄膜和基底的界面, 对薄膜损伤较小, 转印的 PZT 性能良好. 从 SEM 来看, 如图 5(b) 和图 5(c) 所示, 剥离后的 PZT 表面会有一些损伤, 与激光能量有关, 与之前 Tsakalakos 和 Sands^[91] 的报道一致. 这是由于激光照射引起的热效应使 PZT 底层有一定融化现

象. 在稍后的阻变存储器的工作^[88] 中, 他们设计了底部的缓冲层来保护激光照射过程中的功能层, 减少了 LLO 热效应对薄膜性能的影响. 有限元模拟结果显示在有缓冲层时, 剥离时激光带来的热场几乎不会影响到器件层. 利用该策略成功将在刚性基板上使用传统的大面积微加工处理的交叉杆结构存储器转移到柔性基板上而没有出现任何机械故障, 制得的柔性存储器在 10^3 次弯折后性能不衰减.

除了使用 LLO 这种高能剥离手段之外, 选择合适的方法削弱基底与界面的作用力且不影响其外延质量也是一条可行的路. 如节 2.2 所述, vdWE 方法使得薄膜的外延不再需要严格的晶格匹配, 界面作用力也从化学键变为了分子间作用力, 从而大幅降低物理剥离的难度. Kim 等^[92] 提出了应力层辅助剥离的策略, 通过表面镀上的 Ni 层对石墨烯施加应力, 从而促进其从碳化硅 (SiC) 表面的剥离. 镀了 Ni 层后, 可以直接使用胶带将石墨烯剥离, 使得物理剥离过程变得简单, 不再需要其他条件辅助, 剥离后再利用 Au 层二次应力剥离最终可以得到完整的单层石墨烯. 自然地可以考虑利用几层石墨烯作为缓冲层, 再生长所需要的材料, 然后利用这种应力层剥离的方法实现剥离. Kim 等^[93,94] 对该现象的应用进行了拓展, 成功利用石墨烯插层和附加 Ni 应力层的方法实现了氮化镓、磷化铟等二维材料的简单机械剥离过程如图 6 所示. 但是该方法由于石墨烯的存在, 往往用来生长适用于 vdWE 的二维材料. 2018 年 Kong 等^[95] 发现存在二维材料衬底时, 基底对薄膜的束缚作用与键性有关, 具有离子键合的基底对薄膜的束缚作用可以穿透几层石墨烯从而实现对薄膜的远程束缚, 使得该方法可以被拓展到氧化物等非二维材料薄膜领域. 今年, Kum 等^[96] 成功利用该方法实现了 BTO, STO, CFO 等复杂氧化物薄膜的剥离. 通过选择合适层数的石墨烯, 实现了这些铁电材料在 STO 基底上的准外延生长, 并且由于石墨烯的阻碍, 界面作用力大幅弱化, 镀了 Ni 层后可以直接剥离. 此外, 通过高真空条件 (气压小于 5×10^{-6} Torr (1 Torr = 133.322 Pa)) 的脉冲激光沉积 (pulse laser deposition, PLD) 方法在石墨烯表面镀上 5–10 nm 的 STO, 可以实现对石墨烯的保护, 使得该方法可以在常规 PLD 沉积薄膜时 (氧压通常在 0.1–100 Pa) 使用, 从而可以推广到大

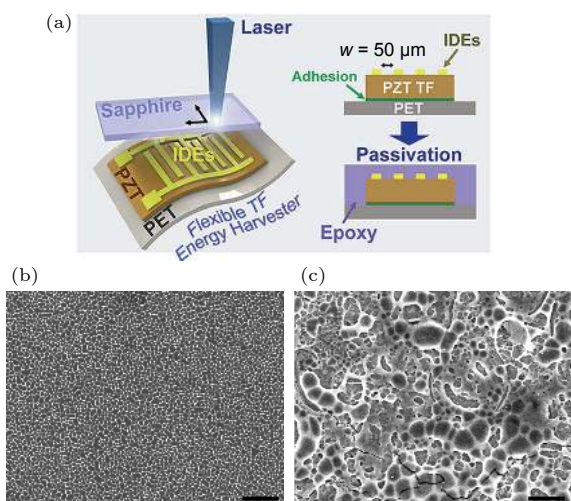


图 5 (a) LLO 剥离-转印示意图^[87]; (b), (c) 使用不同能量激光的 LLO 工艺转印到 PET 基底上的 PZT 薄膜表面的 SEM 照片, 图 (b) 和 (c) 对应的激光能量分别为 420 和 500 mJ/cm^2 , 标尺为 3 μm ^[87]

Fig. 5. (a) Schematic diagram of the LLO fabrication process^[87]; (b), (c) SEM images of surfaces of the PZT films transferred to a PET substrate by the LLO process using different energy laser: (b) 420 and (c) 500 mJ/cm^2 ^[87]. Scale bars, 3 μm .

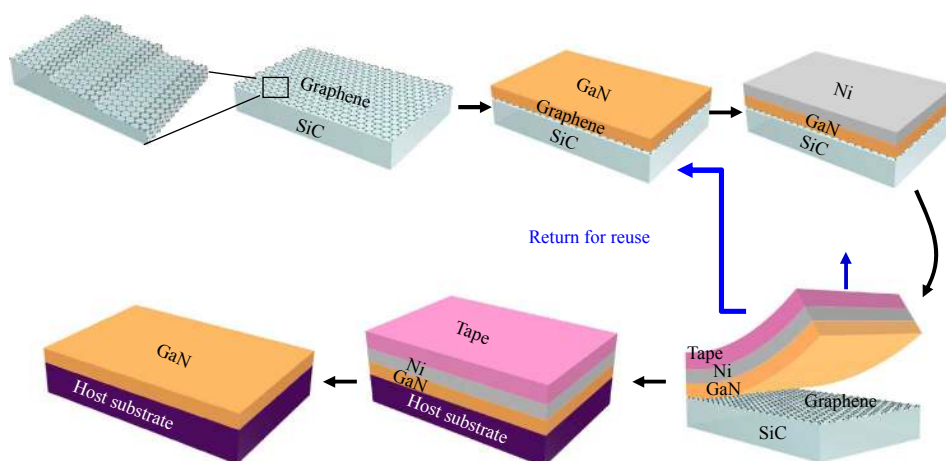

 图 6 石墨烯缓冲层辅助剥离过程示意图^[93]

 Fig. 6. Schematic of the process of growing and transferring single-crystalline thin films based on epitaxial graphene buffer layer^[93].

量的钙钛矿铁电体系中. 与此同时, 他们也报道了在 SRO 作为缓冲层的 STO 基片上磁控溅射生长的 PMN-PT 薄膜也可以通过该方法进行剥离. 但是 Ni 施加的应力会对 PMN-PT 和 SRO 交界处附近缺陷增多, 对铁电性能会有一定影响. SRO 与 PMN-PT 之间结合力较弱的起源也有待研究.

4 柔性无机铁电薄膜应用简述

虽然无机铁电薄膜柔性化技术方面还有很多值得研究和发展的地方, 但是也可欣喜地看到, 柔性化的无机铁电薄膜在很多领域都已经展现出了良好的性能, 包括纳米压电发电机、人体可植入设备、可穿戴式传感器、柔性存储器等. 这些应用是基于铁电材料的各种特性, 主要包括介电性、铁电性和压电性等. 本节分别从这三种性能出发, 简要介绍四类柔性器件, 分别是柔性电容、柔性铁电存储器、柔性压电式能量收集装置和柔性传感器.

4.1 柔性电容

电容器是电路基本元件之一, 在电子电气领域扮演着重要的角色, 柔性电子也不例外. 随着对可穿戴设备和柔性设备的要求越来越高, 传统的电容器是无法满足器件的柔性化需求, 实现电容器的柔性化是下一代电子设备研发的关键点之一. 无机铁电材料是电容器的核心材料之一, 占据的市场份额超过几十亿美元^[97], 这些材料具有大的介电常数 (ϵ_r), 低的介电损耗 ($\tan\delta$) 和强的介电可调性.

Gao 等^[98] 制备了 Pt/PZT/SRO/mica 的柔性

电容器, 制备的电容器饱和极化为 $60 \mu\text{C}/\text{cm}$, 介电可调性约 90%, 在弯曲半径 (r) 为 1.4 mm 的情况下仍然能维持稳定的电滞回线. 此外, 在弯曲半径 $r = 2.2 \text{ mm}$ 的情况下进行了 10^4 次弯折, 其性能保持良好, 几乎可认为没有衰减. 随后 Gao 等^[99] 又研究了在云母上制备的钛酸锶钡 ($\text{Ba}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{TiO}_3$, BST) 薄膜电容器的介电行为, 底电极为 SRO, 顶电极为 Pt. 发现该电容器在弯折恢复后介电常数会有降低, 而弯折时和初始态差别不大, 18.6 GHz 的介电常数可以维持弯折 10^4 次 ($r = 5 \text{ mm}$) 时几乎不变, 在弯折次数达到 2×10^4 时, 性能降低至初始态的 85%, 损耗则基本不变, 如图 7 所示. 这种变化主要是弯折导致的薄膜内部微裂纹以及薄膜电极接触变差. 因此柔性电容的长期服役性能有待进一步研究和提升.

近年来, 随着能源领域的蓬勃发展, 对能量存储技术也提出了更高的要求. 电容器具有高工作电压、温度稳定性好、工作寿命长、高功率密度等优点从而成为储能技术研究重点之一. 其 U_e 可以用 P - E 回线来积分得到, 表达式为 $U_e = \int_{P_r}^{P_m} E dP$. 具有高极化的铁电材料, 是目前介电储能研究的核心, 尤其是无机弛豫铁电薄膜, 具有非常优异的储能性能^[8,20]. 对于该领域详细的描述可参考相应的综述^[100-103], 在此不再赘述, 仅介绍柔性化的进展.

早在 2009 年, Ma 等^[104] 便研究了 PLZT 薄膜在金属箔上的溶胶凝胶法沉积行为, 但并未提出柔性电容的概念. 之后的不少研究使用金属箔做基底制备柔性介电储能薄膜, 但性能并不出彩^[41, 105, 106],

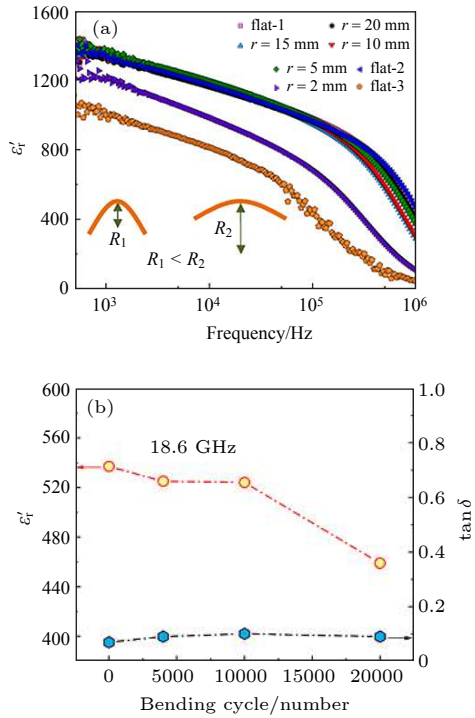


图 7 BST^[99] 柔性薄膜在 (a) 不同半径弯折时与弯折后的介电频谱 (flat-1 为初始态, flat-2 为 $r = 5$ mm 弯折之后; flat-3 为 $r = 2$ mm 弯折之后) 和 (b) $r = 5$ mm 时 18.6 GHz 的介电常数和损耗随弯折次数的变化

Fig. 7. (a) Frequency domain spectroscopy of BST flexible film in the bending states and flat states after bending with different radii (flat 1–3: initial state and flat states after bending at $r = 5$ mm and 2 mm, respectively); (b) ϵ_r and $\tan\delta$ of BST flexible film at 18.6 GHz as a function of bending cycle ($r = 5$ mm)^[99]. Reprinted with permission from Ref. [99]. Copyright 2019 American Chemical Society.

由于漏导较大, 击穿不超过 150 MV/m, 储能密度普遍不超过 20 J/cm³. 2015 年, Michael Sapia 等^[107]报道了在聚合物基底上旋涂了由晶态 α -Bi₂O₃ 相和其他无定形相组成的的纳米聚合物薄膜体系, 率先提出了介电储能薄膜的柔性化. 该复合薄膜分子式为 Bi_{1.5}Zn_{0.9}Nb_{1.35}Ta_{0.15}O_{6.9}(BZNT), 室温 1 kHz

测试条件下储能密度约 40 J/cm³, 效率 80%, 且在 30000 次弯折后性能几乎不变. 但其变温特性很差, 升温至 50 °C 储能密度就衰减了一半. 随着云母在铁电薄膜领域的开发, 2018 年以来的很多研究选用云母作为基底进行薄膜制备, 获得了性能优异的储能薄膜, 研究的体系包括钛酸铋钠 (Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃, BNT) 基、BZT 基和 PZT 基薄膜等. 将代表性的柔性化薄膜和成分接近的、性能优异的刚性基底薄膜性能总结如表 1 所列^[6, 21, 108–113]. 对比可以发现, 柔性薄膜的性能还有待进一步的提高. 可能的因素有两点: 1) 云母限制了薄膜取向, 很多钙钛矿结构的储能薄膜在 (001) 方向有最优性能, 但云母上只能得到 (111) 取向的钙钛矿薄膜; 2) 云母上的沉积技术和缓冲层选择还有待进一步调整和提高.

4.2 柔性铁电存储器

通常将铁电存储器分为如下两种: 铁电随机存取存储器 (ferroelectric random access memory, FeRAM) 和铁电场效应晶体管 (ferroelectric field-effect transistor, FeFET)^[114]. FeRAM 的存储机制是利用铁电材料的正负剩余极化 ($\pm P_r$) 来实现的. 两种剩余极化状态分别存储“0”和“1”的信息. 通过外电场切换对应的两种极化状态来实现信息的存储. 并且由于剩余极化代表的是撤去外电场后的极化态, 因此, 在断电时, 不会丢失存储的数据, 是一种非易失性的存储器. 但是其读取数据需要对铁电体极化态进行破坏, 有擦除-重写的过程, 因此对铁电体的疲劳性能要求很高, 如图 8(b) 所示^[115]. FeFET 则是用铁电材料替换 MOS-FET 中的栅介质层. 在栅极施加电压脉冲时, 根据铁电体极化取向的不同, 会在源极漏极之间形成不同阻态, 定义

表 1 最近报道的有代表性的柔性和刚性基底的介电薄膜的储能性能

Table 1. Energy storage properties of recently-reported representative dielectrics on rigid and flexible substrates.

材料	基底	$U_e/\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\eta/\%$	$E_b/\text{MV}\cdot\text{m}^{-1}$	$T_w/^\circ\text{C}$	疲劳次数	弯折次数
0.25BFO-0.3BTO-0.45STO ^[6]	Nb:STO	112	80	490	-100—150	10 ⁸	—
BCT/BZT multilayer ^[108]	Nb:STO	83.9	78.4	800	-100—200	10 ⁶	—
BZT ^[21]	Nb:STO	78.7	80.5	697	-150—200	10 ⁶	—
PLZT ^[109]	LNO/Ni	85	65	450	—	—	—
Mn:NBT-BT-BFO ^[110]	Pt/F-mica	81.9	64.4	229	25—200	10 ⁹	10 ³ ($r = 4$ mm)
NKBT/BSMT multilayer ^[111]	Pt/F-mica	91	68	303	-50—200	10 ⁸	10 ⁴ ($r = 4$ mm)
BZT ^[112]	LSMO/STO/F-mica	65.1	72.9	615	-100—200	10 ⁶	10 ³ ($r = 4$ mm)
PLZT ^[113]	LNO/F-mica	40.2	58	200	30—180	10 ⁷	2 × 10 ³ ($r = 4$ mm)

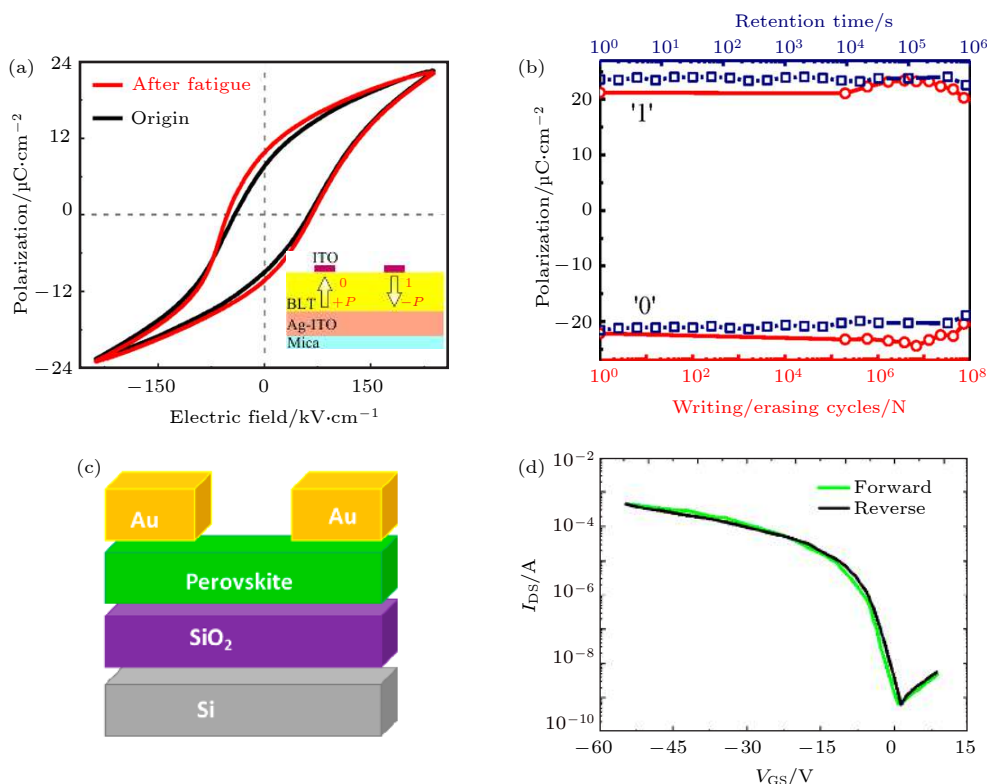


图 8 FeRAM^[115] 和 FeFET^[118] 的示意图 (a) P - E 回线, 插图为 FeRAM 结构示意图; (b) FeRAM1 疲劳特性; (c) FeFET 结构示意图; (d) FeFET 的转移特性

Fig. 8. Schematic of FeRAM^[115] and FeFET^[118]: (a) P - E loop and the insert is the schematic illustration of FeRAM; (b) fatigue characterization of FeRAM; (c) the schematic illustration of FeFET; (d) transfer characteristics of the FeFET. Plane (a), (b) reprinted with permission from Ref [115]. Copyright 2019 American Chemical Society. Plane (c), (d) reprinted with permission from Ref [118]. Copyright 2020 American Chemical Society.

电流大小状态为“1”和“0”. 读取时仅需要在源极漏极进行探测, 不需要破坏铁电体极化态, 因此具有非破坏式读取的优势^[116–118].

目前已经实现的柔性 FeRAM 制备方法有很多, 直接生长法和剥离-转印法都有应用. 目前已经报道的体系包括 PZT^[65,119]、镧掺杂钛酸铋 ($\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, BLT)^[115,120]、BFO^[121,122]、 HfO_2 ^[37] 等. 对比使用云母基片的几种存储器, 如图 9 所示, 可以看到它们均有着良好的开关性能并且在弯折条件及前后能维持性能稳定, 疲劳性能方面, 能维持到 10^9 次循环而不衰减. Bakaul 等^[119] 通过优化工艺, 在 STO 基片上生长了 SRO/PZT/SRO/LSMO 结构, 通过刻蚀 LSMO 将 SRO/PZT/SRO 结构转印到 Pt/PET 的柔性基底上, 制成了柔性 FeRAM. 该器件性能十分优异, PZT 取向为 (001), 剩余极化 P_r 达到了 $75 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 并且在 4 V 时实现了 57 ns 的惊人翻转速度, 为报道时柔性铁电存储器的最快翻转速度记录. 这些工作显示出无机铁电薄膜在柔性 FeRAM 方面的巨大潜力.

Lee 等^[123] 在 PI 膜上利用溶胶凝胶法旋涂了 PZT ($\text{Zr}/\text{Ti} = 35:65$) 薄膜, 开关电流比为 6.7, 在弯曲状态下性能不改变, 显示出 PZT 体系在柔性 FeFET 的潜力. 2019 年 Ren 等^[124] 利用 PLD 方法制备 ZnO/PZT ($\text{Zr}/\text{Ti} = 10:90$)/SRO/CFO/mica 结构的 FeFET, 显示出极为出色的性能. 其开关电压为 6 V, 初始开关电流比为 10^4 , 经过 10^4 s 后电流比仍超过 10^3 , 在 $r = 4 \text{ mm}$ 时性能基本不变化. 弯曲疲劳 500 次性能无明显变化, $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 高温测试时不发生性能衰减.

4.3 柔性压电器件

铁电材料的压电效应可以实现压力信号 (通常是振动) 和电信号的互相转换, 实现压力传感和电力输出. 随着可穿戴设备的蓬勃发展, 利用铁电材料的压电特性来收集人体行动过程的能量, 从而为可穿戴设备及一些生物设备提供能量或设计传感器帮助监视人体健康, 或者提供辅助功能是有吸引力的研究方向. 下面将分别介绍这两类器件.

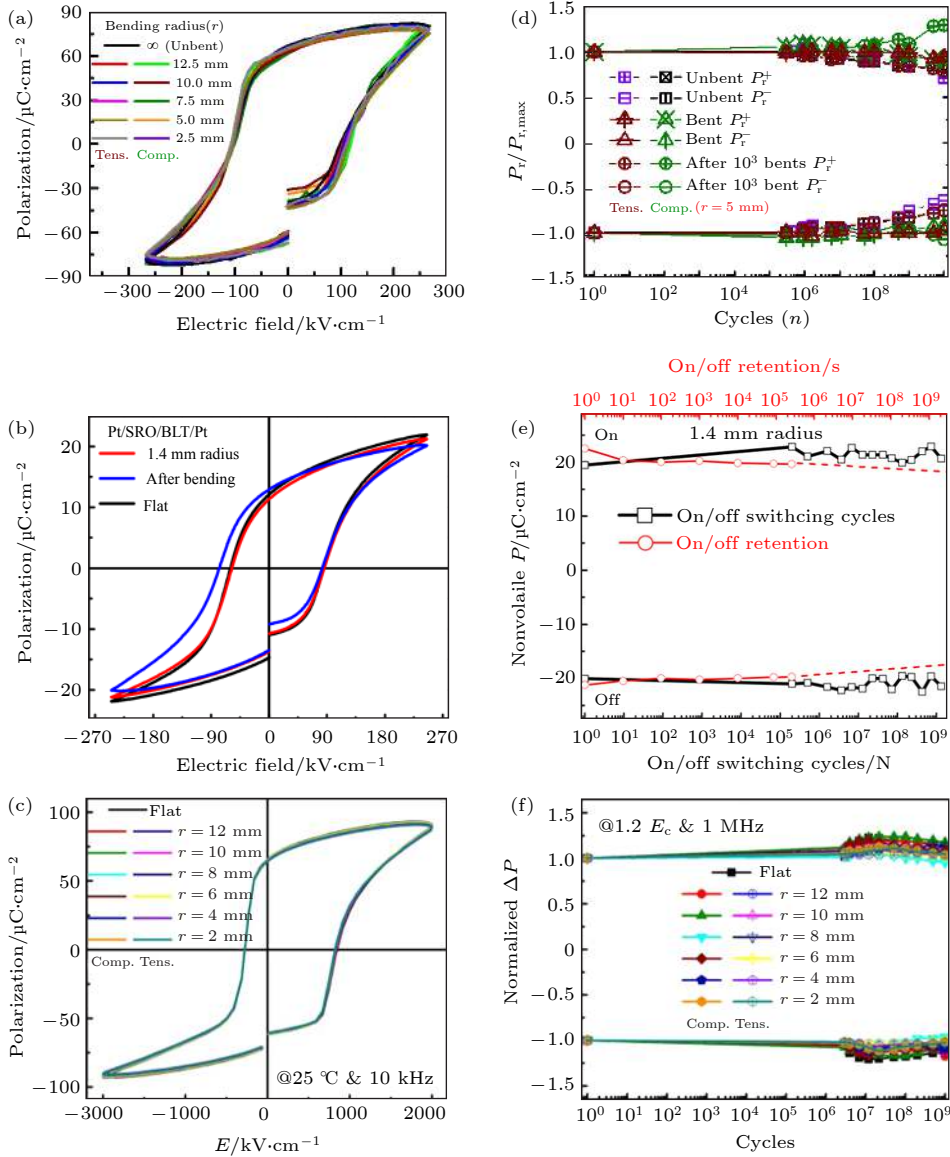


图 9 几种云母基柔性铁电存储器的性能数据对比 (a), (d) PZT ($Zr/Ti = 20:80$)^[65], (a) 不同弯折半径时的 P - E 回线和 (d) 1000 次弯折前后拉伸、压缩和平整状态的疲劳性能; (b), (e) BLT^[120], (b) 10000 次弯折前后及弯折时的 P - E 回线和 (e) 疲劳性能; (c), (f) BFO^[122], (c) 不同弯折半径时拉伸、压缩条件下的 P - E 回线和 (f) 1000 次弯折前后的疲劳性能

Fig. 9. Performance of mica-based flexible ferroelectric memories. (a) P - E loops of PZT ($Zr/Ti = 20:80$)-based memories with various tensile and compressive radii and (d) fatigue performance at unbent, compressively bent and tensilely bent before and after 1000 cycle conditions^[65]; (b) P - E loops of BLT-based memories at bending state and flat states before and after 10000 cycle conditions and (e) fatigue performance^[120]; (c) P - E loops of BFO-based memories with various compressive and tensile bending radii and (f) fatigue performance an unbent and compressively and tensilely bent for 1000 cycle conditions^[122]. Plane (b), (e) reprinted with permission from Ref. [120]. Copyright 2018 American Chemical Society. Plane (c), (f) reprinted with permission from Ref. [122]. Copyright 2019 American Chemical Society.

压电式能量收集器件, 也称纳米压电发电机。自从 Wang 和 Song^[125] 利用 ZnO 研制出纳米压电发电机之后, 包括 PZT, BTO 以及其他铁电材料都被用于制造纳米发电机, 相关工作层出不穷。相较于 ZnO (5.9 pC/N), 铁电材料的压电常数要高得多。典型的 PZT 的压电系数在 100 pC/N 以上, 而聚合物铁电材料, 如 PVDF 则在 30—

40 pC/N^[126,127]。将无机材料的性能优势应用到柔性器件中是研究者们要解决的关键问题。

Park 等^[70] 利用刻蚀 Si 基底的方法将 BTO 薄膜转印到了塑料基板上, 并用交叉电连接输出, 通过弯曲变形, 其输出电压为 1 V, 输出电流密度为 0.19 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。随后他们^[86] 还利用 LLO 法制备出了高效的 PZT 基纳米发电机 (制备详见 3.2 节),

最大的输出电压和电流密度约为 200 V 和 150 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. 依靠人体运动产生的短路电流高达 8 A, 可直接点亮 100 多个蓝色发光二极管 (light emitting diode, LED), 而无需任何外部电源. Won 等^[30]考察了直接在金属箔上旋涂的 PZT 薄膜. 通过选择热膨胀系数较大的 Ni-Cr 基奥氏体刚基片, 使制备得到的 PZT 受到大的压应力, 从而使其面外极化性能增强, 器件最大输出功率为 5.6 μW , 电压为 690 mV. 获得的纳米发电机比 PZT 膜处理成纳米条带再转移从而制备成纳米发电机的工作也有很多. Kwon 等^[128]用光刻将 PZT 薄膜制备成条带状, 再通过刻蚀 Si 基底将其转移到聚甲基丙烯酸甲酯与石墨烯的复合基底上, 通过石墨烯来改善界面性能. 电性能测量表明, 在施加 0.9 kgf (1 kgf = 9.8 N) 的力下, 输出电压为 2 V, 电流密度为 2.2 mA/cm^2 , 功率密度为 88 MW/cm^3 .

植入式能量收集器件 (implantable energy harvesters, IEHs) 是自供电设备的关键部件. 通过从诸如心跳、呼吸等生物体中获取能量, 以及从葡萄糖的氧化还原反应中获取化学能, IEHs 被用作可植入医疗设备的动力源. 基于压电效应的纳米发电机可作为 IEHs 来使用, 为心脏起搏器等设备供电. 传统的起搏器每隔 7—10 年就需要进行置换手术, 给病人带来了经济负担和可能的炎症风险. 自供电起搏器是非常理想的解决方案. Hwang 等^[129]将预先沉积了底电极的单晶 PMN-PT 粘在硅基片上, 通过研磨和机械抛光将其减薄至 8.4 μm , 之后使用镀 Ni 层辅助应力剥离的方法将该结构从硅片上剥离再转印到塑料基底上, 如图 12 所示. 得到的纳米发电机的最大输出电压和电流分别是 8.2 V 和 145 μA , 可以满足心脏起搏器 3 V 和 100 μA 的输入需求. 器件在 $r = 16.5 \text{ mm}$ 弯折条件下经历 30000 次循环, 输出电流未发生衰减. 生物实验中, 将该起搏器与小鼠心脏连接, 发现刺激起搏器可以明显增强小鼠心跳, 刺激强度达到了心脏起搏器应用要求. 他们也利用类似办法制备了自驱动的柔性 LED 灯器件^[87], 可以作为未来可穿戴功能设备的一部分 (指示灯等).

可穿戴式传感器一般是通过对压力信号的感知, 利用电路放大电流从而感知信息. Dagdeviren 等^[130]在薄 Si 基片 (20 μm) 上合成了一种 PZT 阵列, 形成金氧半场效应晶体管 (metal-oxide-semiconductor field-effect transistor, MOSFET) 结构,

通过栅极放大电流, 从而提高感知灵敏度 (见图 10(a)). 最后将该结构转移到 PDMS 上以满足柔性器件需求, 如图 10(b) 所示. 该装置可以适应 30% 的单轴应变, 而不产生性能衰减. 实验研究表明, 该传感器对皮肤压力的测量具有高灵敏度 (约 0.005 Pa) 和快速响应时间 (约 0.1 ms) 的优点.

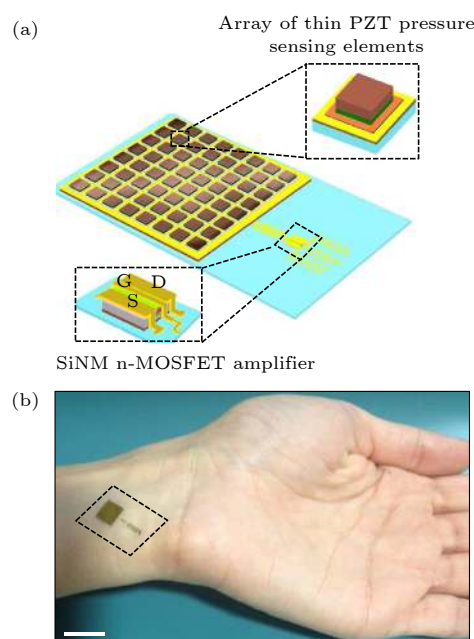


图 10 PZT 阵列 (a) 组成的 MOSFET 示意图和 (b) 实际器件照片^[130]

Fig. 10. (a) Schematic illustration of the device that includes a square array of piezoelectric thin-film transducers and (b) photograph of the device laminated on a wrist. Scale bar, 2 cm^[130].

感音神经性听力损失 (sensorineural hearing loss, SNHL) 是一种典型的由频率辨别功能障碍引起的听力损害, 主要由耳蜗 Corti 器官的听毛细胞丢失引起. 沿基底膜分布的听毛细胞, 将基底膜声诱导振动转化为电刺激听觉神经. 大多数 SNHL 病例是不可逆的, 因为这些细胞不能再生. Inaoka 等^[131]首次报道了利用有机压电膜模拟哺乳动物听毛细胞功能的人工耳蜗上皮. 但由于这些材料压电常数较低, 电输出功率不足以直接刺激听觉神经. Lee 等^[85]报道了一种高效、灵活的无机压电声学纳米传感器, 用 PZT 薄膜作为仿生人工毛细胞. 利用该传感器可以感知 7—17 nm 的振动位移, 对应压电信号为 45—60 μV . 采用有限元方法对柔性 PZT 薄膜对耳底膜运动时的电响应进行了模拟, 得到的模拟压电势约为 3 V, 满足在不需要额

外电源的情况下模拟听觉神经. 实际测试时选用硅基薄膜作为载体.

5 总结与展望

性能优异的无机铁电薄膜通常是单晶薄膜, 其制备工艺与金属箔、聚合物等传统柔性基底兼容性相对较差. 近期报道表明, 云母基底可用于制备单晶铁电薄膜, 可以减少基底对薄膜的夹持效应, 也无需复杂的操作工艺, 目前来看是一种比较理想的实现柔性化的方法. 但基于云母基底生长的薄膜取向固定, 无法自由调控. 兼容刚性基底成熟工艺的剥离-转印法是另一种非常适合制备柔性铁电薄膜的方法. 钙钛矿结构的牺牲层可以选择 LSMO 和 SAO 等, 而且 LSMO 本身可作为缓冲层或电极层而被应用在铁电薄膜研究中^[132-134], 制备工艺比较成熟. 因此在无机铁电薄膜柔性化过程中, 牺牲层刻蚀法是非常合适的. 从生长工艺上仅需增加一次牺牲层的制备. 传统的干法刻蚀因为选择性差, 对薄膜损伤大而不适用于柔性无机铁电薄膜领域. LLO 方法可以实现快速、大面积的剥离, 但是激光的成本较高, 且会带来界面热损伤. 热损伤可以通过添加缓冲层来解决. 相对而言, 使用石墨烯辅助应力层剥离的方式可能是经济成本更低的方式, 但是该方法需要石墨烯的制备与转移, 工艺较为复杂, 耗时也长. 柔性玻璃虽暂未应用在铁电薄膜的制备中, 但在太阳能电池和柔性显示材料领域已有广泛应用. 玻璃的熔点往往在 800 °C 以上, 远高于聚合物; 其表面粗糙度也低于常见的金属箔. 这表明柔性玻璃也是一种潜在可行的基底.

虽然这些年在无机铁电薄膜柔性化方面取得了大量进展, 开发出了多种柔性化策略, 能够实现高质量柔性薄膜的制备. 但是薄膜质量、成本和工艺复杂度之间还未达到最优解, 有待技术的进一步发展. 制备技术的升级有助于缩小柔性基底和传统刚性基底上材料的性能差距; 在刚性基底上使用的调控手段也可以用于柔性薄膜, 例如叠层提升电介质薄膜击穿等. 柔性化去除了刚性基底的限制, 这不仅是柔性电子应用的必要条件, 同时也为铁电薄膜研究提供了新的方向. 不少自支撑膜显示出了出人意料的性能^[78,79]. 柔性化使得薄膜可以受到连续可调的外加弯曲应力从而展现出和平整状态不一样的性质, Wang 等^[135]的计算表明面内拉伸应变

可以有效降低剩余极化从而提升储能密度和效率, U_c 提升至少 30%, 显示出柔性化的独特优势.

目前柔性化铁电薄膜已经应用在了多个领域, 不仅为传统应用领域 (介电、铁电存储器等) 注入了新的活力, 在新开发的可穿戴领域也大放异彩. 利用压电特性制成的能量收集器件可以通过人体活动产生的能量为功能器件提供能量从而实现器件的自供能, 不仅节约了能源也为 IEHs 提供了一条不用反复植入电池的思路, 减少了病人感染的风险. 传感器则可以在人体监测和听力、声控灯方面提供帮助. 值得注意的是可穿戴设备并不仅仅是单纯将材料柔性化从而实现可穿戴性, 其核心还包括器件的微型化和集成化. 目前已经能够获得性能极为出色的柔性铁电薄膜或者单一器件. 但在与其他功能器件集成方面还有很多值得研究的, 实现能源产生-存储-利用的集成器件还需要进一步研究与设计. 铁电材料在能源收集-存储-信息处理电路-应用这些环节均有广泛应用, 是可穿戴性电子器件的核心材料之一, 有着广阔的研究和开发前景.

参考文献

- [1] Xu S, Zhang Y, Jia L, Mathewson K E, Jang K I, Kim J, Fu H, Huang X, Chava P, Wang R, Bhole S, Wang L, Na Y J, Guan Y, Flavin M, Han Z, Huang Y, Rogers J A 2014 *Science* **344** 70
- [2] Lacour S P 2015 *Nat. Mater.* **14** 659
- [3] Jung Y H, Hong S K, Wang H S, Han J H, Pham T X, Park H, Kim J, Kang S, Yoo C D, Lee K J 2020 *Adv. Mater.* **32** 1904020
- [4] Park B H, Kang B S, Bu S D, Noh T W, Lee J, Jo W 1999 *Nature* **401** 682
- [5] Lee H N, Hesse D, Zakharov N, Gösele U 2002 *Science* **296** 2006
- [6] Pan H, Li F, Liu Y, Zhang Q, Wang M, Lan S, Zheng Y, Ma J, Gu L, Shen Y, Yu P, Zhang S, Chen L Q, Lin Y H, Nan C W 2019 *Science* **365** 578
- [7] Zhao P, Wang H, Wu L, Chen L, Cai Z, Li L, Wang X 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1803048
- [8] Kim J, Saremi S, Acharya M, Velarde G, Parsonnet E, Donahue P, Qualls A, Garcia D, Martin L W 2020 *Science* **369** 81
- [9] Cao H C, Evans A G 1993 *J. Am. Ceram. Soc.* **76** 890
- [10] Li P, Zhai J, Shen B, Zhang S, Li X, Zhu F, Zhang X 2018 *Adv. Mater.* **30** 1705171
- [11] Kakekhani A, Ismail Beigi S, Altman E I 2016 *Surf. Sci.* **650** 302
- [12] Khan M A, Nadeem M A, Idriss H 2016 *Surf. Sci. Rep.* **71** 1
- [13] Han X, Chen X, Tang X, Chen Y L, Liu J H, Shen Q D 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 3640
- [14] Liu Y, Aziguli H, Zhang B, Xu W, Lu W, Bernholc J, Wang Q 2018 *Nature* **562** 96
- [15] Zhang X, Jiang J, Shen Z, Dan Z, Li M, Lin Y, Nan C W,

- Chen L, Shen Y 2018 *Adv. Mater.* **30** 1707269
- [16] Lim S, Son D, Kim J, Lee Y B, Song J K, Choi S, Lee D J, Kim J H, Lee M, Hyeon T, Kim D H 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 375
- [17] Hwang S K, Bae I, Kim R H, Park C 2012 *Adv. Mater.* **24** 5910
- [18] Li Q, Chen L, Gadinski M R, Zhang S, Zhang G, Li H, Haque A, Chen L, Jackson T N, Wang Q 2015 *Nature* **523** 576
- [19] Kim K L, Lee W, Hwang S K, Joo S H, Cho S M, Song G, Cho S H, Jeong B, Hwang I, Ahn J H, Yu Y J, Shin T J, Kwak S K, Kang S J, Park C 2016 *Nano Lett.* **16** 334
- [20] Pan H, Ma J, Ma J, Zhang Q, Liu X, Guan B, Gu L, Zhang X, Zhang Y J, Li L, Shen Y, Lin Y H, Nan C W 2018 *Nat. Commun.* **9** 1813
- [21] Liang Z, Liu M, Ma C, Shen L, Lu L, Jia C L 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 12291
- [22] Jiang J, Shen Z, Qian J, Dan Z, Guo M, He Y, Lin Y, Nan C, Chen L, Shen Y 2019 *Nano Energy* **62** 220
- [23] Bao Z, Hou C, Shen Z, Sun H, Zhang G, Luo Z, Dai Z, Wang C, Chen X, Li L, Yin Y, Shen Y, Li X 2020 *Adv. Mater.* **32** 1907227
- [24] Li Q, Liu F, Yang T, Gadinski M R, Zhang G, Chen L, Wang Q 2016 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **113** 9995
- [25] Zhang T, Chen X, Thakur Y, Lu B, Zhang Q, Runt J, Zhang Q M 2020 *Sci. Adv.* **6** 6622
- [26] Choi K J, Biegalski M, Li Y L, Sharan A, Schubert J, Uecker R, Reiche P, Chen Y B, Pan X Q, Gopalan V, Chen L Q, Schlom D G, Eom C B 2004 *Science* **306** 1005
- [27] Rojac T, Bencan A, Malic B, Tutuncu G, Jones J L, Daniels J E, Damjanovic D 2014 *J. Am. Ceram. Soc.* **97** 1993
- [28] Park S E, Shrout T R 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 1804
- [29] Li F, Cabral M J, Xu B, Cheng Z, Dickey E C, LeBeau J M, Wang J, Luo J, Taylor S, Hackenberger W, Bellaiche L, Xu Z, Chen L Q, Shrout T R, Zhang S 2019 *Science* **364** 264
- [30] Won S S, Seo H, Kawahara M, Glinsek S, Lee J, Kim Y, Jeong C K, Kingon A I, Kim S 2019 *Nano Energy* **55** 182
- [31] Palneedi H, Yeo H G, Hwang G T, Annapureddy V, Kim J W, Choi J J, Trolier McKinstry S, Ryu J 2017 *APL Mater.* **5** 096111
- [32] Ko Y J, Kim D Y, Won S S, Ahn C W, Kim I W, Kingon A I, Kim S, Ko J, Jung J H 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 6504
- [33] Bretos I, Jimenez R, Wu A, Kingon A I, Vilarinho P M, Calzada M L 2014 *Adv. Mater.* **26** 1405
- [34] Tomczyk M, Bretos I, Jiménez R, Mahajan A, Ramana E V, Calzada M L, Vilarinho P M 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 12529
- [35] Yu H, Chung C C, Shewmon N, Ho S, Carpenter J H, Larrabee R, Sun T, Jones J L, Ade H, O'Connor B T, So F 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1700461
- [36] Ke S, Chen C, Fu N, Zhou H, Ye M, Lin P, Yuan W, Zeng X, Chen L, Huang H 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 28406
- [37] Liu W Y, Liao J J, Jiang J, Zhou Y C, Chen Q, Mo S T, Yang Q, Peng Q X, Jiang L M 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 3878
- [38] Ma B, Tong S, Narayanan M, Liu S, Chao S, Balachandran U 2011 *Mater. Res. Bull.* **46** 1124
- [39] Yeo H G, Ma X, Rahn C D, Troliermckinstry S 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 5940
- [40] Liang W, Li Z, Bi Z, Nan T, Du H, Nan C, Chen C, Jia Q, Lin Y 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 708
- [41] Lee H J, Won S S, Cho K H, Han C K, Mostovych N, Kingon A I, Kim S, Lee H Y 2018 *Appl. Phys. Lett.* **112** 092901
- [42] Yeo H G, Xue T, Roundy S, Ma X, Rahn C, Trolier McKinstry S 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1801327
- [43] Kingon A I, Srinivasan S 2005 *Nat. Mater.* **4** 233
- [44] Wu A, Vilarinho P M, Reaney I, Miranda Salvado I M 2003 *Chem. Mater.* **15** 1147
- [45] Bharadwaja S S N, Dechakupt T, Trolier McKinstry S, Beratan H 2008 *J. Am. Ceram. Soc.* **91** 1580
- [46] Wang Z J, Cao Z P, Otsuka Y, Yoshikawa N, Kokawa H, Taniguchi S 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 222905
- [47] Bretos I, Jiménez R, Tomczyk M, Rodríguez Castellón E, Vilarinho P M, Calzada M L 2016 *Sci. Rep.* **6** 20143
- [48] Bretos I, Jiménez R, Ricote J, Sirera R, Calzada M L 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2001897
- [49] Arthur J R 2002 *Surf. Sci.* **500** 189
- [50] Kourkoutis L F, Song J H, Hwang H Y, Muller D A 2010 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **107** 11682
- [51] Matthews J W, Blakeslee A E 1974 *J. Cryst. Growth* **27** 118
- [52] Koma A, Yoshimura K 1986 *Surf. Sci.* **174** 556
- [53] Koma A, Ueno K, Saiki K 1991 *J. Cryst. Growth* **111** 1029
- [54] Koma A 1999 *J. Cryst. Growth* **201** 236
- [55] Bitla Y, Chu Y H 2017 *FlatChem* **3** 26
- [56] Reichelt K, Lutz H O 1971 *J. Cryst. Growth* **10** 103
- [57] Derose J A, Thundat T, Nagahara L A, Lindsay S 1991 *Surf. Sci.* **256** 102
- [58] Baski A A, Fuchs H 1994 *Surf. Sci.* **313** 275
- [59] Dishner M H, Ivey M M, Gorer S, Hemminger J C, Feher F J 1998 *J. Vac. Sci. Technol.* **16** 3295
- [60] Ji Q, Zhang Y, Gao T, Zhang Y, Ma D, Liu M, Chen Y, Qiao X, Tan P H, Kan M, Feng J, Sun Q, Liu Z 2013 *Nano Lett.* **13** 3870
- [61] Zhou Y, Nie Y, Liu Y, Yan K, Hong J, Jin C, Zhou Y, Yin J, Liu Z, Peng H 2014 *ACS Nano* **8** 1485
- [62] Xia J, Zhu D, Wang L, Huang B, Huang X, Meng X 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 4255
- [63] Bitla Y, Chu Y H 2016 *International Conference of Asian Union of Magnetism Societies (ICAUMS)* August 1–5, 2016, Tainan, China p18162406
- [64] Amrillah T, Bitla Y, Shin K, Yang T, Hsieh Y H, Chiou Y Y, Liu H J, Do T H, Su D, Chen Y C, Jen S U, Chen L Q, Kim K H, Juang J Y, Chu Y H 2017 *ACS Nano* **11** 6122
- [65] Jiang J, Bitla Y, Huang C W, Do T H, Liu H J, Hsieh Y H, Ma C H, Jang C Y, Lai Y H, Chiu P W, Wu W W, Chen Y C, Zhou Y C, Chu Y H 2017 *Sci. Adv.* **3** 1700121
- [66] Liang Z, Liu M, Shen L, Lu L, Ma C, Lu X, Lou X, Jia C L 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 5247
- [67] Qian J, Han Y, Yang C, Lv P, Zhang X, Feng C, Lin X, Huang S, Cheng X, Cheng Z 2020 *Nano Energy* **74** 104862
- [68] Yang Y, Yuan G, Yan Z, Wang Y, Lu X, Liu J M 2017 *Adv. Mater.* **29** 1700425
- [69] Konagai M, Sugimoto M, Takahashi K 1978 *J. Cryst. Growth* **45** 277
- [70] Park K I, Xu S, Liu Y, Hwang G T, Kang S J, Wang Z L, Lee K J 2010 *Nano Lett.* **10** 4939
- [71] Gan Q, Rao R A, Eom C B, Garrett J L, Lee M 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 978
- [72] Deneke C, Wild E, Boldyreva K, Baunack S, Cendula P, Monch I, Simon M, Malachias A, Dorr K, Schmidt O G 2011 *Nanoscale Res. Lett.* **6** 621
- [73] Qi Y, Jafferis N T, Jr Lyons K, Lee C M, Ahmad H, McAlpine M C 2010 *Nano Lett.* **10** 524

- [74] Qi Y, Kim J, Nguyen T D, Lisko B, Purohit P K, McAlpine M C 2011 *Nano Lett.* **11** 1331
- [75] Bakaul S R, Serrao C R, Lee M, Yeung C W, Sarker A, Hsu S L, Yadav A K, Dedon L, You L, Khan A I, Clarkson J D, Hu C, Ramesh R, Salahuddin S 2016 *Nat. Commun.* **7** 10547
- [76] An F, Qu K, Zhong G, Dong Y, Ming W, Zi M, Liu Z, Wang Y, Qi B, Ding Z, Xu J, Luo Z, Gao X, Xie S, Gao P, Li J 2020 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2003495
- [77] Lu D, Baek D J, Hong S S, Kourkoutis L F, Hikita Y, Hwang H Y 2016 *Nat. Mater.* **15** 1255
- [78] Ji D, Cai S, Paudel T R, Sun H, Zhang C, Han L, Wei Y, Zang Y, Gu M, Zhang Y, Gao W, Huyan H, Guo W, Wu D, Gu Z, Tsymbal E Y, Wang P, Nie Y, Pan X 2019 *Nature* **570** 87
- [79] Dong G, Li S, Yao M, Zhou Z, Zhang Y Q, Han X, Luo Z, Yao J, Peng B, Hu Z, Huang H, Jia T, Li J, Ren W, Ye Z G, Ding X, Sun J, Nan C W, Chen L Q, Li J, Liu M 2019 *Science* **366** 475
- [80] Han L, Fang Y, Zhao Y, Zang Y, Gu Z, Nie Y, Pan X 2020 *Adv. Mater. Interfaces* **7** 1901604
- [81] Takahashi R, Lippmaa M 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 25042
- [82] Zhang Y, Ma C, Lu X, Liu M 2019 *Mater. Horizons* **6** 911
- [83] Do Y H, Kang M G, Kim J S, Kang C Y, Yoon S J 2012 *Sens. Actuator A Phys.* **184** 124
- [84] Delmdahl R, Patzel R, Brune J 2013 *Phys. Procedia* **41** 241
- [85] Lee H S, Chung J, Hwang G T, Jeong C K, Jung Y, Kwak J H, Kang H, Byun M, Kim W D, Hur S, Oh S H, Lee K J 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 6914
- [86] Park K I, Son J H, Hwang G T, Jeong C K, Ryu J, Koo M, Choi I, Lee S H, Byun M, Wang Z L, Lee K J 2014 *Adv. Mater.* **26** 2514
- [87] Jeong C K, Park K, Son J H, Hwang G T, Lee S H, Park D Y, Lee H E, Lee H K, Byun M, Lee K J 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 4035
- [88] Kim S, Son J H, Lee S H, You B K, Park K I, Lee H K, Byun M, Lee K J 2014 *Adv. Mater.* **26** 7480
- [89] Lee H E, Kim S J, Ko J, Yeom H, Byun C, Lee S H, Joe D J, Im T, Park S K, Lee K J 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 6170
- [90] Peng Y, Que M, Lee H E, Bao R, Wang X, Lu J, Yuan Z, Li X, Tao J, Sun J, Zhai J, Lee K J, Pan C 2019 *Nano Energy* **58** 633
- [91] Tsakalacos L, Sands T 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 227
- [92] Kim J, Park H, Hannon J B, Bedell S W, Fogel K, Sadana D K, Dimitrakopoulos C 2013 *Science* **342** 833
- [93] Kim J, Bayram K, Park H, Cheng C W, Dimitrakopoulos C, Ott J A, Reuter K B, Bedell S W, Sadana D K 2014 *Nat. Commun.* **5** 4836
- [94] Kim Y, Cruz S S, Lee K, Alawode B O, Choi C, Song Y, Johnson J M, Heidelberger C, Kong W, Choi S, Qiao K, Almansouri I, Fitzgerald E A, Kong J, Kolpak A M, Hwang J, Kim J 2017 *Nature* **544** 340
- [95] Kong W, Li H, Qiao K, Kim Y, Lee K, Nie Y, Lee D, Osadchy T, Molnar R J, Gaskill D K, Myers Ward R L, Daniels K M, Zhang Y, Sundram S, Yu Y, Bae S H, Rajan S, Shao Horn Y, Cho K, Ougazzaden A, Grossman J C, Kim J 2018 *Nat. Mater.* **17** 999
- [96] Kum H S, Lee H, Kim S, Lindemann S, Kong W, Qiao K, Chen P, Irwin J, Lee J H, Xie S, Subramanian S, Shim J, Bae S H, Choi C, Ranno L, Seo S, Lee S, Bauer J, Li H, Lee K, Robinson J A, Ross C A, Schlom D G, Rzechowski M S, Eom C B, Kim J 2020 *Nature* **578** 75
- [97] Scott J F 2007 *Science* **315** 954
- [98] Gao W, You L, Wang Y, Yuan G, Chu Y, Liu Z, Liu J 2017 *Adv. Electron. Mater.* **3** 1600542
- [99] Gao D, Tan Z, Fan Z, Guo M, Hou Z, Chen D, Qin M, Zeng M, Zhou G, Gao X, Lu X, Liu J M 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 27088
- [100] Yao Z, Song Z, Hao H, Yu Z, Cao M, Zhang S, Lanagan M T, Liu H 2017 *Adv. Mater.* **29** 1601727
- [101] Palneedi H, Peddigari M, Hwang G, Jeong D, Ryu J 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1803665
- [102] Zou K, Dan Y, Xu H, Zhang Q, Lu Y, Huang H, He Y 2019 *Mater. Res. Bull.* **113** 190
- [103] Yang L, Kong X, Li F, Hao H, Cheng Z, Liu H, Li J F, Zhang S 2019 *Prog. Mater. Sci.* **102** 72
- [104] Ma B, Kwon D K, Narayanan M, Balachandran U 2009 *J. Electroceram.* **22** 383
- [105] Zhang Y, Li Y, Hao X, Jiang H, Zhai J 2019 *J. Am. Ceram. Soc.* **102** 6107
- [106] Zhang Y, Li Y, Du J, Sun N, Hao X, Jiang H, Zhai J 2019 *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **30** 11945
- [107] Michael Sapia E K, Li H U, Jackson T N, Trolier Mckinstry S 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 13574
- [108] Sun Z, Ma C, Liu M, Cui J, Lu L, Lu J, Lou X, Jin L, Wang H, Jia C L 2017 *Adv. Mater.* **29** 1604427
- [109] Ma B, Hu Z, Koritala R E, Lee T H, Dorris S E, Balachandran U 2015 *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **26** 9279
- [110] Yang C, Lv P, Qian J, Han Y, Ouyang J, Lin X, Huang S, Cheng Z 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1803949
- [111] Lv P, Yang C, Qian J, Wu H, Huang S, Cheng X, Cheng Z 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 1904229
- [112] Liang Z, Ma C, Shen L, Lu L, Lu X, Lou X, Liu M, Jia C L 2019 *Nano Energy* **57** 519
- [113] Shen B z, Li Y, Hao X 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 34117
- [114] Han S, Zhou Y, Roy V A L 2013 *Adv. Mater.* **25** 5425
- [115] Gao H, Yang Y, Wang Y, Chen L, Wang J, Yuan G, Liu J 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 35169
- [116] Arimoto Y, Ishiwara H 2004 *MRS Bull.* **29** 823
- [117] Sun J, Zheng X 2011 *IEEE Trans. Electron Devices* **58** 3559
- [118] Vasilopoulou M, Kim B S, Kim H P, da Silva W J, Schneider F K, Mat Teridi M A, Gao P, Mohd Yusoff A R b, Nazeeruddin M K 2020 *Nano Lett.* **20** 5081
- [119] Bakaul S R, Serrao C R, Lee O, Lu Z, Yadav A, Carraro C, Maboudian R, Ramesh R, Salahuddin S 2017 *Adv. Mater.* **29** 1605699
- [120] Su L, Lu X, Chen L, Wang Y, Yuan G, Liu J 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 21428
- [121] Yang B, Li C, Liu M, Wei R, Tang X, Hu L, Song W, Zhu X, Sun Y 2020 *Journal of Materiomics* **6** 600
- [122] Yang C, Han Y, Qian J, Lv P, Lin X, Huang S, Cheng Z 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 12647
- [123] Lee W, Kahya O, Toh C T, Özyilmaz B, Ahn J H 2013 *Nanotechnology* **24** 475202
- [124] Ren C, Zhong G, Xiao Q, Tan C, Feng M, Zhong X, An F, Wang J, Zi M, Tang M, Tang Y, Jia T, Li J 2019 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1906131
- [125] Wang Z L, Song J 2006 *Science* **312** 242
- [126] Chang C, Tran V H, Wang J, Fuh Y, Lin L 2010 *Nano Lett.* **10** 726
- [127] Martins P, Lopes A C, Lancerosmendez S 2014 *Prog. Polym. Sci.* **39** 683
- [128] Kwon J, Seung W, Sharma B K, Kim S, Ahn J 2012 *Energy*

- Environ. Sci.* **5** 8970
- [129] Hwang G T, Park H, Lee J H, Oh S, Park K I, Byun M, Park H, Ahn G, Jeong C K, No K, Kwon H, Lee S G, Joung B, Lee K J 2014 *Adv. Mater.* **26** 4880
- [130] Dagdeviren C, Su Y, Joe P, Yona R, Liu Y, Kim Y S, Huang Y, Damadoran A R, Xia J, Martin L W, Huang Y, Rogers J A 2014 *Nat. Commun.* **5** 4496
- [131] Inaoka T, Shintaku H, Nakagawa T, Kawano S, Ogita H, Sakamoto T, Hamanishi S, Wada H, Ito J 2011 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **108** 18390
- [132] Peng B, Zhang Q, Li X, Sun T, Fan H, Ke S, Ye M, Wang Y, Lu W, Niu H, Scott J F, Zeng X, Huang H 2015 *Adv. Electron. Mater.* **1** 1500052
- [133] Fan Z, Fan H, Lu Z, Li P, Huang Z, Tian G, Yang L, Yao J, Chen C, Chen D, Yan Z, Lu X, Gao X, Liu J M 2017 *Phys. Rev. Appl.* **7** 014020
- [134] Zhang Q, Xie L, Liu G, Prokhorenko S, Nahas Y, Pan X, Bellaiche L, Gruverman A, Valanoor N 2017 *Adv. Mater.* **29** 1702375
- [135] Wang J J, Su Y J, Wang B, Ouyang J, Ren Y H, Chen L Q 2020 *Nano Energy* **72** 104665

SPECIAL TOPIC—Centennial ferroelectricity: New materials and applications

Fabrication and applications of flexible inorganic ferroelectric thin films*

Lan Shun Pan Hao Lin Yuan-Hua[†]

(State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 19 August 2020; revised manuscript received 9 September 2020)

Abstract

Inorganic ferroelectric films exhibit excellent electric and optic properties, which have been widely used in dielectrics, memory, piezoelectric, photoelectric devices, etc. However, conventional synthesis strategies based on rigid single-crystal substrates severely limit their applications in flexible electronics. Realization of flexible inorganic ferroelectric films can introduce the excellent properties of inorganic ferroelectric materials into flexible devices, which is the developing trend for the next generation of electronic devices. In this review, the strategies to fabricate flexible inorganic perovskite structures' ferroelectric films are summarized, including 1) direct growth on flexible substrates, 2) transferring ferroelectric film from a rigid substrate to a flexible one. Subsequently, the applications of flexible inorganic ferroelectric films are briefly introduced. Finally, research status, prospects and future development trend of flexible inorganic ferroelectric films are discussed.

Keywords: inorganic ferroelectric films, flexible, perovskite, fabrication

PACS: 77.84.-s, 81.15.-z, 63.22.Dc, 77.55.-g

DOI: 10.7498/aps.69.20201365

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grants Nos. 51729201, 51532003).

[†] Corresponding author. E-mail: linyh@tsinghua.edu.cn