

$(1-x)\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7 + x\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 陶瓷合成及其光电性能

黄禹田 王煜 朱敏敏 吕婷 杨洪春 李翔 王秀章 刘美凤 李少珍

$(1-x)\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7 + x\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ ceramics and their photo-electric characteristics

Huang Yu-Tian Wang Yu Zhu Min-Min Lü Ting Yang Hong-Chun Li Xiang Wang Xiu-Zhang Liu Mei-Feng Li Shao-Zhen

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 67, 154203 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180954

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180954>

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

[Cu₂O/ZnO 氧化物异质结太阳电池的研究进展](#)

Progress of Cu₂O/ZnO oxide heterojunction solar cells

物理学报.2018, 67(11): 118401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172037>

[湿度环境下钙钛矿太阳能电池薄膜微结构演化的同步辐射原位实时研究](#)

An in-situ real time study of the perovskite film micro-structural evolution in a humid environment by using synchrotron based characterization technique

物理学报.2017, 66(1): 018401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.018401>

[ZnO 电子传输层对于反型结构聚合物太阳电池光浴效应的影响](#)

Effect of ZnO electron-transport layer on light-soaking issue in inverted polymer solar cells

物理学报.2015, 64(8): 088401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.088401>

[高效率钙钛矿太阳能电池发展中的关键问题](#)

Key issues in highly efficient perovskite solar cells

物理学报.2015, 64(3): 038404 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038404>

[有机无机杂化固态太阳能电池的研究进展](#)

Recent progress in research on solid organic-inorganic hybrid solar cells

物理学报.2015, 64(3): 038405 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038405>

多铁性: 物理、材料及器件专题

 $(1-x)\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7 + x\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 陶瓷合成及其光电性能*黄禹田¹⁾# 王煜²⁾# 朱敏敏¹⁾ 吕婷¹⁾ 杨洪春³⁾ 李翔²⁾ 王秀章²⁾
刘美凤²⁾† 李少珍¹⁾‡

1) (湖北理工学院数理学院, 黄石 435003)

2) (湖北师范大学先进材料研究院, 黄石 435002)

3) (湖北理工学院材料科学与工程学院, 黄石 435003)

(2018年5月14日收到; 2018年6月13日收到修改稿)

为了寻求新的非常规多铁性材料, 采用固相合成方法制备具有 Ruddlesden-Popper 结构的 $(1-x)\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7 + x\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ (SSO+CMO) ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 系列陶瓷. 通过 X 射线衍射、紫外可见光谱和磁性测量, 发现 SSO+CMO 陶瓷为单一正交相结构, 空间群为 $A2_1am$. 随着掺杂量 x 的增加, 样品的晶胞参数和体积相应地减小; 在室温不同频率下, 样品的介电常数和介电损耗随着频率增加而减小, 且在 $x = 0.1$ 时有弱的铁磁性.

关键词: $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$, 介电性能, 磁性

PACS: 42.70.Mp, 77.84.Cg, 87.64.Bx, 64.70.K-

DOI: 10.7498/aps.67.20180954

1 引言

在工程技术应用中, 晶体材料具有多种特性, 如材料的热电、热及电导特性, 一般这些性能会同时存在^[1]. 但是, 引起这些性能的化学条件相互排斥时, 材料的合成就显得异常困难^[2]. 众所周知, 多铁性单相材料既要有铁电极化 (P), 又要有剩余净磁矩 (M), 这对新材料来说是一项巨大的挑战^[3,4].

对于第 I 类多铁性中铁电极化主要是来自于晶格畸变导致中心对称模的破缺, 而磁性离子因为存在 d 层电子会抑制这种破缺, 因而极化与自旋耦合关联很弱, 它们之间的电磁互控也都较微弱. 对于第 II 类多铁性中铁电极化来自于特定自旋序中自旋-轨道耦合 (spin orbit coupling)/自旋-晶格耦合 (spin lattice coupling) 导致的晶格中心对称破

缺. 因此, 从根源上来说得从晶格畸变导致晶格中心对称破缺的图像上来实现. 换句话说, 调控晶格畸变既可以调控极化也可以调控自旋构型, 这应该是磁性氧化物中产生铁电极化与磁性的本质^[5,6]. 因此, 有效地将铁电性和磁性相结合对多铁材料的应用和磁电调控效应是条有效的途径^[4]. 它能够克服铁电慢写、磁的随机存储特性, 极有可能开启四种存储状态.

因此, 寻找有效的多铁性材料是目前面临的艰巨任务. 2011 年, Benedek 和 Fennie^[7] 对 Ruddlesden-Popper (RP) 327 层状钙钛矿氧化物 $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ (CMO) 与 $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 开展了理论研究. 理论研究表明: 非常规铁电性来源于氧八面体的旋转和倾斜, 其物理机制与非磁性的 $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 超晶格诱发铁电性类似^[8]. 值得注意的是, 在实验上制备出 $(\text{Ca}, \text{Sr})_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 单晶, 通过系统的研究, 它

* 国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 51302074, 11704109)、国家自然科学基金 (批准号: 11374147) 和湖北省教育厅青年项目 (批准号: Q20172501) 资助的课题.

共同第一作者

† 通信作者. E-mail: lmfeng1107@hbnu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: origen2003@126.com

们的铁电性与理论预言相符合.

2016年, Cheong 课题组^[9]报道了另一种新型 RP 材料 $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$. 研究表明: $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ 具有非中心对称的空间群 $A2_1am$, 光学带隙有 4.13 eV, 具有良好的绝缘性. 同时, 该材料在室温下呈现良好的铁电性, 该研究结果为无铅铁电材料的应用提供了新的途径. 值得指出的是, $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ 没有磁性, 从多铁性材料磁电耦合的角度来评估依然是一个缺点. 另一种具有 RP 结构的 CMO 材料, 虽然表现出良好的磁性, 但由于其电子结构特点, 在高温区间绝缘性不好, 实验中一直没有探测到本征的铁电回线^[7]. 综合分析上述 RP 材料的物性特点, $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ 的劣势正好可与 CMO 材料优势互补, 为寻找高性能的多铁性材料提供了机会.

因此, 我们以 $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ 与 CMO 作为母体材料, 利用固相反应法设计合成 $(1-x)\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7 + x\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ (SSO+CMO) ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 化合物体系, 系统地研究了不同掺杂量对晶体结构和材料性能的影响.

2 实 验

采用传统的固相反应法制备 SSO+CMO ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 陶瓷样品, 将高纯的 SrCO_3 , SnO_2 , CaCO_3 和 MnO_2 按预定的化学计量比进行配料, 以乙醇为球磨介质在行星球磨机上球磨 24 h 使原料混合均匀, 烘干后以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率在 1100°C 预烧 24 h; 进行两次球磨, 烘干后在 15 MPa 下压制成直径为 13 mm、厚度 1 mm 的圆片, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率在 1400°C 烧结 24 h, 得到高质量的 SSO+CMO ($x = 0, 0.05, 0.10,$

0.15, 0.20) 陶瓷样品. 然后, 将烧结成型的样品打磨至厚 0.4 mm, 涂 Ag 电极, 在 830°C 烧银 15 min.

采用日本理学 Rigaku 型 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 对样品进行物相分析; 并且用 Rietveld 方法对各成分样品的 XRD 图样进行精修, 得到较精确的结构参数. 用紫外可见光谱仪测试样品的带隙. 在超导量子干涉仪上测试了室温下样品的磁滞回线. 用 Agilent 4294A 的介电阻抗分析仪测量不同频率 (100 Hz—1 MHz) 的介电谱.

利用紫外-可见漫反射光谱在室温采集了 200—800 nm 波长范围内样品的紫外可见光谱数据, 利用 $E_g = 1240/\lambda_g$ eV 函数对光谱数据进行了分析.

3 结果与讨论

3.1 SSO+CMO 晶体结构演变

图 1 (a) 为 1400°C 烧结 24 h 的 SSO+CMO ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 陶瓷样品的 XRD 图谱. 从图 1 (a) 可以看出: 所制备的陶瓷样品是单一的正交相结构. 随着掺杂量 x 增加, 样品的衍射峰向高角度偏移, 此现象说明样品的面间距在减小, 与 CMO 中 Ca^{2+} , Mn^{2+} 替代时离子半径相对较小正好符合. 为了进一步分析 CMO 的含量对样品晶格结构引起的变化规律, 并利用 Rietveld 方法对 1400°C 烧结 24 h 的样品 XRD 图谱进行精修, 其中 R_p 是全谱因子, R_{wp} 加权的全谱因子; χ^2 是拟合因子. SSO+CMO ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 精修结果如图 2 所示, 样品相关的拟合参数列于表 1.

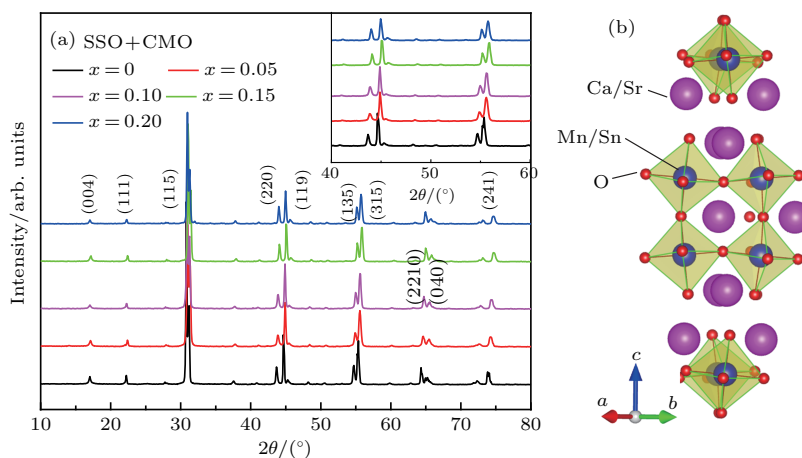


图 1 (a), (b) 分别是 SSO+CMO ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 的 XRD 图谱和 SSO+CMO 结构示意图

Fig. 1. (a) and (b) show XRD patterns of SSO+CMO ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) and structure sketch of SSO+CMO.

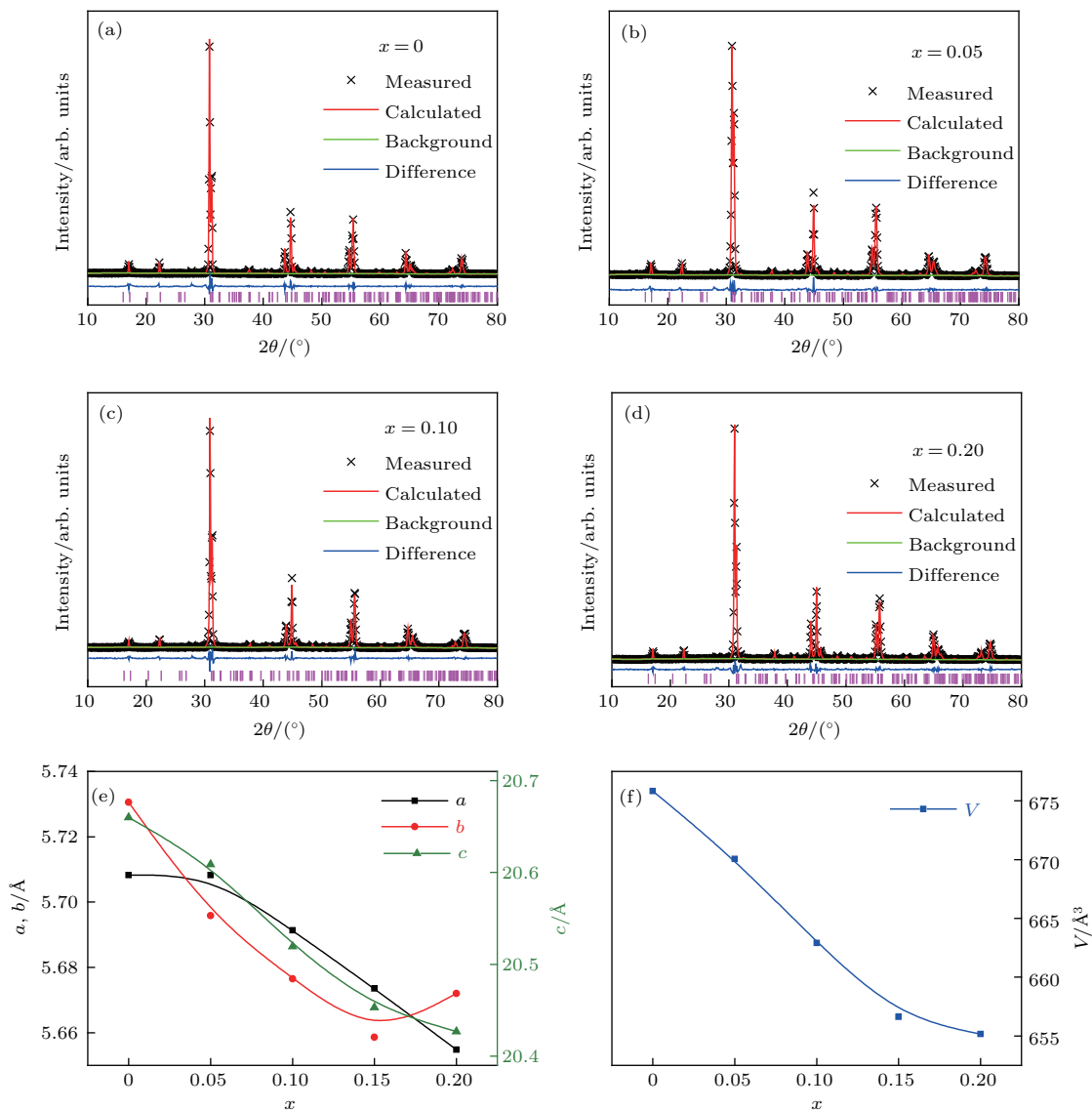


图2 SSO+CMO ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 的精修图谱及晶胞参数和体积随着掺杂变量的变化
Fig. 2. Rietveld graphs of SSO+CMO ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) and the variations of cell and volume with doping content x , respectively.

表1 SSO+CMO 的精修参数
Table 1. Rietveld parameters of SSO+CMO.

掺杂量 x	R_{wp}	R_p	χ^2
0	0.0832	0.0642	1.755
0.05	0.0843	0.0652	1.800
0.10	0.0848	0.0653	1.818
0.15	0.0848	0.0653	1.818
0.20	0.0848	0.0653	1.818

以上实验结果说明在 $0 \leq x \leq 0.2$ 范围内, SSO+CMO 是非中心对称的极性空间群 $A2_1am$. 与此同时, 可以看到随着掺杂量 x 的增加, 样品的

晶格常数与晶胞体积依次减小, 主要是因为 Ca^{2+} 离子半径和 Mn^{4+} 离子半径分别比 Sr^{2+} 离子半径和 Sn^{4+} 离子半径要小.

3.2 紫外-可见漫反射光谱

图3 给出了 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 24 h 的 SSO+CMO ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 陶瓷的禁带宽度, 是利用紫外可见光漫反射测量的吸光度与波长数据图, 采用截线法得到吸收波长阈值 λ_g (nm), 计算公式为 $E_g = 1240/\lambda_g$. 经过计算拟合可知, 随着掺杂量 x 的增加, 样品的禁带宽度由 4.69 eV 逐渐减小到 2.72 eV . 因 $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ 具有非中心对称的空间

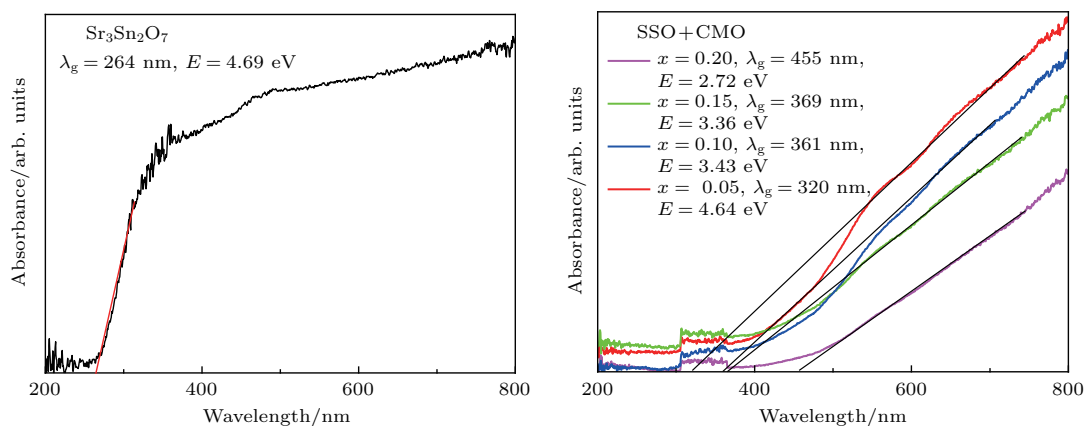

 图3 SSO+CMO ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 陶瓷的禁带宽度

 Fig. 3. Electric band of SSO+CMO ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) bulk.

群 $A2_1am$, 光学带隙有 4.13 eV , 具有良好的绝缘性. 而 CMO 材料, 虽然具有良好的磁性, 但由于电子结构特点, 其光学带隙有 2.13 eV . 因此, 当将二者混合成固溶体后, 样品的禁带宽度趋于二者之间, 而且随着 CMO 含量的增加, 固溶体的禁带宽度有减小的趋势, 这种变化与超碱金属会导致 $\text{Be}_{12}\text{O}_{12}$ 的 E_g 减小的机理类似^[10]. 为寻找合适的室温多铁性材料提供了一个间接的证据.

3.3 样品的介电特性

图 4(a) 和图 4(b) 是 SSO+CMO ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 陶瓷在室温下, 介电常数与损耗随测试频率的变化. 分析可知材料的介电常数和损耗都是随着频率的增加而减小, 随着掺杂量的不同, 曲线的变化形式基本一致. 若要测得样品的室温铁电性, 样品的质量还有待改善.

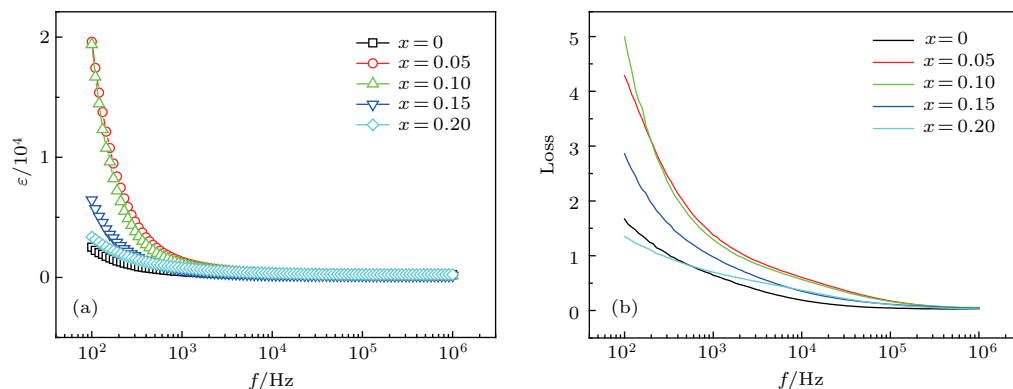

 图4 SSO+CMO ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 陶瓷的 (a) 介电常数和 (b) 介电损耗随频率的变化

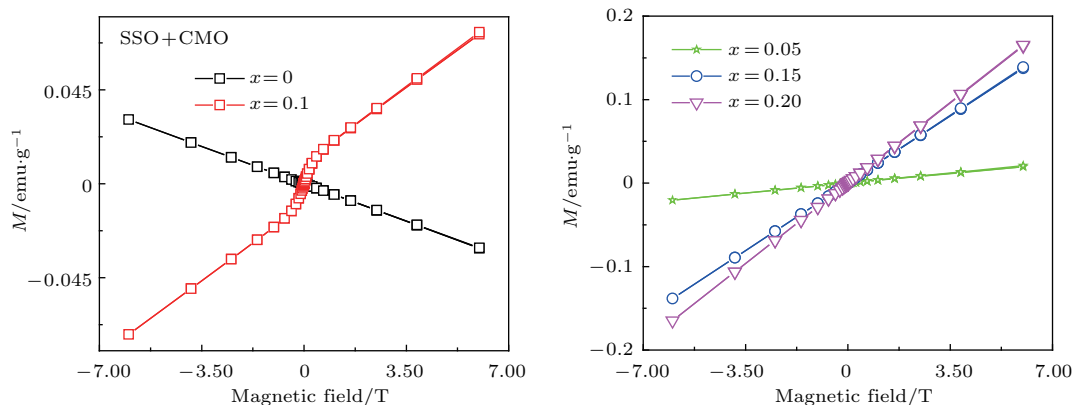
 Fig. 4. Variations of (a) dielectric and (b) loss of SSO+CMO ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) bulk with the change of frequency.

 图5 SSO+CMO ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 的磁性 ($1 \text{ emu/g} = 1 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$)

 Fig. 5. Magnetic property of SSO+CMO ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$).

3.4 样品的磁性

1400 °C 烧结 24 h 的 SSO+CMO ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 的室温磁性如图 5 所示. 从图 5 可以看出, 室温时 SSO 呈抗磁性; 当 $x = 0.05$ 时, SSO+CMO 由抗磁性转变为顺磁性. 这主要是增加了 CMO 的含量, 其中 Mn^{4+} 离子替代无磁性的 Sn^{4+} 所致, 且 Mn^{4+} 为高自旋态. 随着 CMO 含量增至 $x = 0.10$ 时, 样品呈现较弱的铁磁性. 根据理论估算, 在反铁磁背景中因自旋倾斜, Mn 的净磁矩为 $0.045 \mu_{\text{B}}/\text{Mn}$, 远大于本文中 Mn 的净磁矩约 $10^{-9} \mu_{\text{B}}/\text{Mn}$ [11]. 随着掺杂量 x 继续增大, 样品又转变为顺磁性, 此时, 固溶体的磁性更接近于纯相 CMO 的磁性 [12].

4 结 论

本文采用高温固相法合成了纯相 RP 结构 SSO+CMO ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 陶瓷样品, 为正交相结构. 随着 CMO 掺杂量的增加, 样品的晶胞参数、晶胞体积和禁带宽度都有减小趋势. 样品在室温不同频率下, 其介电常数和介电损耗随着频率增加而减小. SSO 在室温呈现抗磁性, 随着 CMO 含量增加, 依次转变为抗磁性、顺磁性、弱铁磁性和顺磁性, 且当 $x = 0.1$ 时, 样品呈现弱铁磁

性. 所以, 本文为挑选室温 RP 结构多铁性陶瓷提供了实验依据.

参考文献

- [1] Scott J F, Paz de Araujo C A 1989 *Science* **246** 1400
- [2] Prinz G A 1998 *Science* **282** 1660
- [3] Wolf S A, Awschalom D D, Buhrman R A, Daughton J M, von Molnár S, Roukes M L, Chtchelkanova A Y, Treger D M 2001 *Science* **294** 1488
- [4] Zutic I, Fabian J, das Sarma S 2004 *Rev. Mod. Phys.* **76** 323
- [5] Wang J, Neaton J B, Zheng H, Nagarajan V, Ogale S B, Liu B, Viehland D, Vaithyanathan V, Schlom D G, Waghmare U V, Spaldin N A, Rabe K M, Wuttig M, Ramesh R 2003 *Science* **299** 1719
- [6] Dong S, Liu J M, Cheong S W, Ren Z 2015 *Adv. Phys.* **64** 519
- [7] Benedek N A, Fennie C J 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 107204
- [8] Bousquet E, Dawber M, Stucki N, Lichtensteiger C, Hermet P, Gariglio S, Triscone J M, Ghosez P 2008 *Nature* **452** 732
- [9] Wang Y Z, Huang F T, Luo X, Gao B, Cheong S W 2017 *Adv. Mater.* **29** 1601288
- [10] Toosi A R, Shamlouei H R, Hesari A M 2016 *Chin. Phys. B* **25** 094220
- [11] Lobanov M V, Li S W, Greenblatt M 2003 *Chem. Mater.* **15** 1302
- [12] Zhu W K, Pi L, Huang Y J, Tan S, Zhang Y H 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 192407

SPECIAL TOPIC — Multiferroicity: Physics, materials, and devices

$(1 - x)\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7 + x\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ ceramics and their photo-electric characteristics*

Huang Yu-Tian^{1) #} Wang Yu^{2) #} Zhu Min-Min¹⁾ Lü Ting¹⁾ Yang Hong-Chun³⁾
Li Xiang²⁾ Wang Xiu-Zhang²⁾ Liu Mei-Feng^{2) †} Li Shao-Zhen^{1) ‡}

1) (School of Mathematics and Physics, Hubei Polytechnic University, Huangshi 435003, China)

2) (Institute for Advanced Materials, Hubei Normal University, Huangshi 435002, China)

3) (School of Materials Science and Engineering, Hubei Polytechnic University, Huangshi 435003, China)

(Received 14 May 2018; revised manuscript received 13 June 2018)

Abstract

In order to obtain new hybrid improper ferroelectricity, the $(1 - x)\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7 + x\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.2$) samples each with a Ruddlesden-Popper phase are prepared by the conventional solid-state reaction method. The phase purity is characterized by X-ray diffraction through using the GSAS refinement. The results indicate that $(1 - x)\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7 + x\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ sample has an orthorhombic structure and its cell constants decrease with content x increasing. At room temperature, the dielectric constant decreases with frequency increasing. $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ exhibits diamagnetism. With increasing the content of $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$, the sample presents diamagnetism, paramagnetism, weak ferromagnetic and paramagnetism in sequence. And the sample with $x = 0.1$ has a weak ferromagnetic property. All these pave a way for selecting Ruddlesden-Popper multiferroic materials.

Keywords: $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$, dielectric property, magnetic property

PACS: 42.70.Mp, 77.84.Cg, 87.64.Bx, 64.70.K–

DOI: 10.7498/aps.67.20180954

* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51302074, 11704109), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11374147), and the Research Project of Hubei Provincial Department of Education, China (Grant No. Q20172501).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: lmfeng1107@hbnu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: origen2003@126.com

四方相多铁 BiMnO_3 电控磁性的理论研究

袁野 田博博 段纯刚

Theoretical study on magnetoelectric effect in multiferroic tetragonal BiMnO_3

Yuan Ye Tian Bo-Bo Duan Chun-Gang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 157511 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180946

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180946>

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

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 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>

$\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-LiSbO}_3\text{-BiFeO}_3/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 复合陶瓷的制备与磁电性能研究

Preparation and magnetoelectric characteristics of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-LiSbO}_3\text{-BiFeO}_3/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ composite ceramics

物理学报.2013, 62(4): 047501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.047501>

多铁性: 物理、材料及器件专题

四方相多铁 BiMnO_3 电控磁性的理论研究*

袁野 田博博† 段纯刚

(华东师范大学信息科学技术学院, 极化材料与器件教育部重点实验室, 上海 200241)

(2018年5月12日收到; 2018年6月15日收到修改稿)

钙钛矿结构 BiMnO_3 作为同时具有铁电性与铁磁性的多铁材料, 在人工神经网络方面可以作为一种潜在的人工突触材料, 从而设计出新型多铁人工突触器件. 本文使用第一性原理计算的方法, 分别研究了四方相 BiMnO_3 在 xy 面内施加 0.18% 与 4% 应力条件下的铁电情况, 以及 Mn 原子磁矩随着铁电极化强度变化的曲线. 结果表明, 在四方相多铁 BiMnO_3 中, Mn 原子磁矩会随着极化强度的增强而增大, 表示其铁磁性可以在一定程度上由其铁电极化来进行调控, 并且应力越大, 其磁矩变化范围就越大. 这一结果使得多铁 BiMnO_3 在人工突触器件设计方面拥有潜在的应用价值, 多铁性使其在作为人工突触器件材料中具有更多可调控的自由度, 从而可用于模拟多突触连接. 这可为将来构造类脑芯片打下一定的理论基础.

关键词: 多铁体, BiMnO_3 , 人工突触

PACS: 75.85.+t, 84.35.+i, 63.20.dk

DOI: 10.7498/aps.67.20180946

1 引言

近年来, 人工智能由于其未来在各行各业中的巨大应用潜力而受到了广泛关注. 其中, 人工神经网络^[1,2]是一个通过硬件来实现人工智能的有力方法. 这是依靠人工突触器件在硬件方面模拟人类大脑工作方式^[3-5]的新的实现人工智能的方向. 它在硬件结构上颠覆了传统的冯诺依曼式架构的计算机结构, 只依靠人工突触器件来模拟人脑中神经元细胞之间的电学信号传输, 从而在此基础上实现类脑芯片^[6]的产生. 相比于过去基于冯·诺依曼式架构的软件算法类型的人工智能, 这类结构类型的类脑芯片的优势在于它是高度并行的, 并且具有更轻便的体量、更快的运算速度以及更低的能量消耗^[7].

对于构建仿脑芯片来说, 最关键的是在于构造类比神经元和突触的计算和塑性功能的电子器件^[8-12]. 作为人工突触器件, 需要具有能够通过外

加电场来控制其阻值连续变化的特性, 从而实现突触权值的连续更新^[13]. 而铁电材料的铁电极化是受外场高度可控的, 所以只要满足铁电极化调控电阻变化的器件都可以用来构造铁电型人工突触器件^[14-16]. 而多铁材料在具备铁电性的同时, 还具备铁磁性, 这种优势在人工突触领域具有更大的潜力, 而目前多铁人工突触器件方面的研究几乎是一片空白, 有待进一步的探索.

BiMnO_3 作为一种多铁材料^[17-19], 其内部同时存在着铁电性与铁磁性等多种铁序并存, 并且其不同铁性之间存在着相互耦合作用. 这就使得多铁体 BiMnO_3 在作为人工突触器件材料时, 相比于纯粹的铁电材料, 其铁电与铁磁之间的耦合作用使得它具有更多可调控的自由度, 从而能够实现性能调控的突触器件. 铁磁性本身也可以通过搭建磁隧道结来实现自旋神经元器件^[20-22]. 这些都使得多铁材料在人工突触器件方面具有潜在的应用价值.

本文通过第一性原理计算的方法, 对施加两

* 上海科技创新基础研究项目 (批准号: 17JC1402500)、上海扬帆科技人才项目 (批准号: 17YF1404200) 和中国博士后创新人才项目 (批准号: BX201600052) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: bbtian@ee.ecnu.edu.cn

种不同应力的四方相 BiMnO_3 的铁电特性及其磁矩随铁电性的变化进行了计算研究, 展示出了 BiMnO_3 在构建多铁人工突触器件方面的应用潜力, 对于未来构造多铁型人工神经元器件提供了一定程度的理论指导, 对于类脑芯片的发展也具有一定的意义.

2 模型构建与计算方法

2.1 模型构建

计算所用的理想模型是 BiMnO_3 的四方相钙钛矿结构. 该结构是在立方相钙钛矿结构的基础上, 施加 xy 面内应力, 导致其在 z 方向上拉伸, 形成的四方相结构. 本文分别采用两种四方相结构, 如图 1 所示, 一种是 xy 面内施加 0.18% 应力的四方相结构, 另一种是 xy 面内施加 4% 应力的四方相结构. 立方相 BiMnO_3 的晶格常数在 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [23] 方法下的最优值为 $a = 3.894 \text{ \AA}$. 0.18% 应力下的 $a = 3.887 \text{ \AA}$, $c = 3.908 \text{ \AA}$; 4% 应力下的 $a = 3.738 \text{ \AA}$, $c = 4.071 \text{ \AA}$.

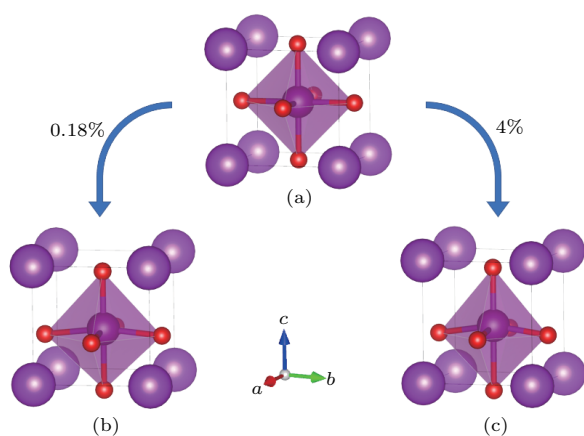


图1 钙钛矿型 BiMnO_3 的晶体结构 (a) 立方相 BiMnO_3 ; (b) 0.18% 应力下的四方相 BiMnO_3 ; (c) 4% 应力下的四方相 BiMnO_3

Fig. 1. Crystal structure of perovskite BiMnO_3 : (a) Cubic; (b) tetragonal BiMnO_3 with 0.18% strain; (c) tetragonal BiMnO_3 with 4% strain.

在铁电或多铁材料中, 自发极化会带来束缚电荷从而产生退极化场, 使得静电能升高, 导致均匀极化的状态是不稳定的, 所以铁电或多铁材料中往往存在很多铁电畴, 这使得外加电场所导致的铁电翻转往往是一部分铁电畴中极化方向的翻转, 对于材料整体来说, 其铁电翻转是不完全的. 本文中单

个 BiMnO_3 原胞的不同极化强度是对这种不完全的铁电翻转进行的近似处理.

2.2 计算方法

本文中的计算是采用密度泛函理论体系下的投影缀加平面波 (PAW) 方法 [24–26]. 其中, 交换关联势采用的是广义梯度近似 (GGA) 中的 PBE 近似 [23]. 对于 PAW 的平面波展开, 使用 500 eV 的截断能. 第一布里渊区按 $10 \times 10 \times 10$ 划分网格选取 k 点. 对布里渊区的积分计算采用的是施加布洛赫修正的四面体方法 [27]. 自洽收敛精度为 $1 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$. 因为 GGA 在计算中往往低估总交换能, 所以计算通过引入 Hubbard 参数 U (库仑作用能) 来修正电子间的轨道相关作用 [28], 所有体系中 Mn 的 3d 电子态取值 $U = 4 \text{ eV}$.

3 结果与讨论

施加两种应力下的四方相 BiMnO_3 的铁电双势阱曲线 [29] 以及 Mn 原子磁矩随铁电极化强度的变化曲线如图 2 所示. 图中横坐标为以 Mn 原子与 O 原子在 [001] 方向上的相对位移来确定的软模形变幅度, 其中, 0 对应顺电相, 1.0 对应极化方向为沿 [001] 方向向上的铁电相, -1.0 对应极化方向为沿 [001] 方向向下的铁电相. 如果一个体系的总能量随着该软模形变幅度表现出双势阱曲线, 则说明该体系具有铁电相. 从图 2 可以看出, 在两种应力下的四方相 BiMnO_3 均具有明显的铁电极化; 而 Mn 原子的磁矩随着极化强度的改变也有一定程度的变化; 当四方相 BiMnO_3 由顺电相过渡为铁电相的过程中, Mn 原子的磁矩逐渐增大.

通过图 2(a) 可以看出, 在 xy 面内施加 0.18% 应力下的四方相 BiMnO_3 的 Mn 原子磁矩在铁电相与顺电相中的差别为 $0.06 \mu_B$ 左右, 相对较小. 而通过图 2(b) 可以看出, 在 xy 面内施加更多应力的条件下即 4% 应力下, 四方相 BiMnO_3 的 Mn 原子磁矩在铁电相与顺电相中的差别在一定程度上有所增加, 即 $0.15 \mu_B$ 左右. 这种幅度的磁矩变化虽然有限, 但至少可以定性地表明四方相 BiMnO_3 的 Mn 原子磁矩的大小可以由外加电场通过其材料的铁电极化强度来进行一定程度的调控, 并且在 xy 面内施加越大的应力, 不同极化强度下对应的磁矩变化也就越大.

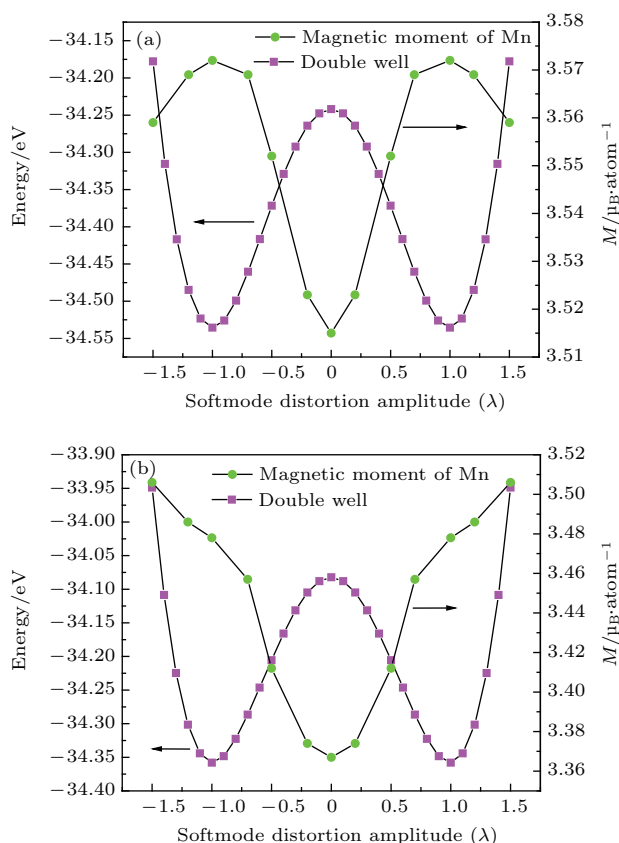


图2 四方相BiMnO₃的铁电双势阱曲线及Mn原子磁矩随铁电极化强度的变化 (a) 0.18%应力; (b) 4%应力
Fig. 2. Ferroelectricity double-well potential curves of tetragonal BiMnO₃ and magnetic moment of Mn: (a) 0.18% strain; (b) 4% strain.

四方相BiMnO₃单胞中Mn原子的磁矩随其铁电极化强度变化的原因, 在于其中Mn原子与O原子之间的轨道杂化的改变. 如图3所示, 态密度的正值与负值分别代表多数自旋态与少数自旋态. 在能量为-4—-1 eV的范围内时, Mn的3d轨道主要由多数自旋态占据. 在4%应力条件下, 当四方相BiMnO₃由顺电态过渡为极化方向沿[001]方向向上的铁电态时, Mn原子与[001]方向顶部的O原子之间的键长就会减小. 这导致Mn原子与O原子之间的轨道交叠部分增加, 从而使得费米能级以下且靠近费米能级处的Mn原子的3d电子态向着深能级方向发生移动, 这意味着Mn的3d电子占据数的增加, 从而导致了Mn原子的磁矩的增大. 其中, Mn的3d电子占据数的增加部分来源于O的2p电子轨道占据的减少. 在这里, 单胞极化强度的改变, 近似代表了实验中部分铁电畴的翻转, 而不同的铁电极化强度, 则近似代表了实验中铁电畴的翻转比例. 这意味着在实验上依靠外加电场实现不同比例

的铁电畴的翻转, 就可以实现对四方相BiMnO₃中Mn原子整体表现出的宏观磁矩的调控.

为了更好地理解四方相铁电性与铁磁性之间的关系, 我们绘制了施加4%应力下的四方相BiMnO₃的顺电态与铁电态在 xz 面的自旋密度分布图, 如图4所示. 从图4可以看出, 四方相BiMnO₃的Mn原子与O原子相对位移产生的铁电极化改变了Mn与O之间的轨道杂化, 从而在一定程度上增强了Mn原子的磁矩, 导致在自旋密度分布图中的顺电相与铁电相分别呈现出两个不同的铁磁态, 即一个相对较弱的铁磁态和一个相对较强的铁磁态.

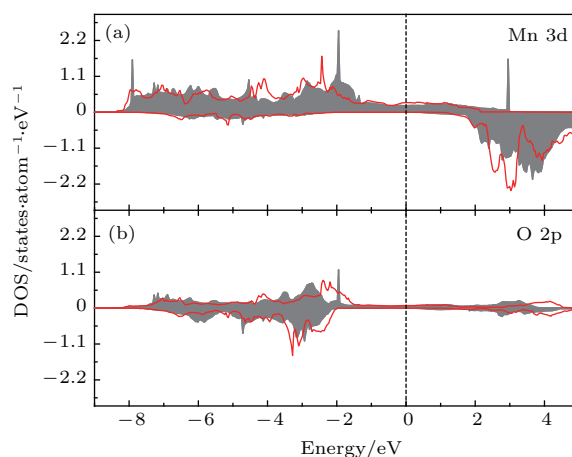


图3 在4%应力下的四方相BiMnO₃分波态密度图 (a) Mn原子3d轨道; (b) [001]方向顶部O原子2p轨道; 其中灰色部分为顺电态, 红色实线为铁电态

Fig. 3. Orbital-resolved density of states (DOS) for tetragonal BiMnO₃ with 4% strain: (a) Mn 3d; (b) O_{top} 2p. The shaded plots and solid red curves correspond to the DOS of atoms at paraelectric states and ferroelectric states, respectively.

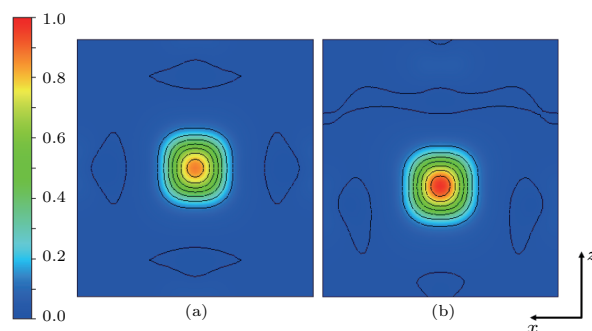


图4 施加4%应力下的四方相BiMnO₃的顺电态与铁电态在 xz 面的自旋密度 (a) 顺电态; (b) 铁电态

Fig. 4. Spin density distribution in the xz plane for the tetragonal BiMnO₃ with 4% strain: (a) Paraelectric states; (b) ferroelectric states.

多铁 BiMnO_3 中的铁电性对铁磁性的调控作用在人工突触器件中具有潜在的应用价值. 通过这两种铁性之间的耦合, 在构造人工突触器件时, 可以用来模拟生物突触的多种复杂行为. 以图 5 为例, 真实生物的突触在工作时, 存在着某些突触在传递信号的过程中影响着其他突触传递信号的行为, 换句话说, 就是一些突触的信号传递过程可以调控另一些突触的信号传递过程, 而这种复杂的行为可以利用以 BiMnO_3 为代表的多铁体材料搭建人工突触器件来实现. 如图 5 所示, 多铁材料存在铁电性, 可以通过水平方向的外加电场调节铁电极化状态进而通过影响界面势垒改变其电阻态, 而如果将两个多铁材料在垂直方向上搭建多铁隧道结的话, 那么由于每个多铁材料的磁矩都可以由其铁电极化强度来调控, 而磁矩的变化就可以根据磁隧道结的原理实现在垂直方向上的阻态调控. 这种结构在实现水平方向上阻态调控的同时可以由水平方向的电输运性质进一步调节垂直方向的阻态, 就可以实现生物突触的一些复杂行为的模拟.

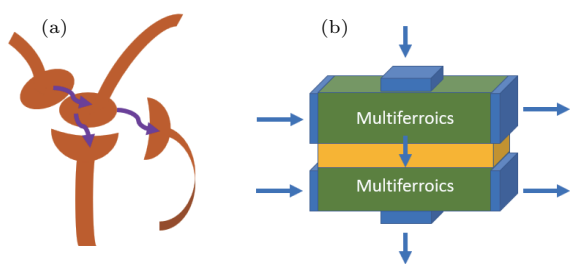


图 5 模拟复杂突触行为的多铁人工突触器件示意图 (a) 生物突触传递信号的同时影响其他突触传递信号的行为; (b) 多铁型人工突触器件结构; 蓝色为电极, 黄色为绝缘隧穿层

Fig. 5. (a) Complex behavior of synapse; (b) schematic illustration of multiferroic synapse; the blue and yellow particles correspond to the electrodes and insulator, respectively.

4 结 论

通过基于密度泛函理论的投影缀加平面波方法, 采用 $\text{GGA}+U$ 计算了四方相 BiMnO_3 在 xy 面内施加 0.18% 与 4% 两种不同应力条件下的铁电与铁磁性质, 并且探究了二者之间的耦合作用. 结果表明, 在多铁体 BiMnO_3 中, 其铁磁性可以通过其铁电性进行一定程度的调控, 使其在作为人工突触器件材料中具有更多可调控的自由度, 从而可以用于模拟多突触连接, 为将来构造类脑芯片打下一定的基础. 本文所揭示出的多铁材料在人工神经网络

中的潜力, 也对人工智能领域的发展具有一定的意义.

参考文献

- [1] Yang J J, Strukov D B, Stewart D R 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 13
- [2] Yang Y, Wen J, Guo L, Wan X, Du P, Feng P, Shi Y, Wan Q 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 30281
- [3] Hebb D O 1949 *The Organization of Behavior: A Neuropsychological Theory* (New York: John Wiley and Sons, Inc.)
- [4] Kandel E R 2001 *Science* **294** 1030
- [5] Burke S N, Barnes C A 2006 *Nat. Rev. Neurosci.* **7** 30
- [6] Merolla P A, Arthur J V, Alvarez-Icaza R 2014 *Science* **345** 668
- [7] Versace M, Chandler B 2010 *IEEE Spectrum* **47** 30
- [8] Smith L S 2006 *Handbook of Nature-Inspired and Innovative Computing: Integrating Classical Models with Emerging Technologies* (New York: Springer) pp433–475
- [9] Indiveri G, Chicca E, Douglas R 2006 *IEEE Trans. Neural Networks* **17** 211
- [10] Song S, Miller K D, Abbott L F 2000 *Nature Neurosci.* **3** 919
- [11] Bi G Q, Poo M M 1998 *J. Neurosci.* **18** 10464
- [12] Douglas R, Mahowald M, Mead C 1995 *Annu. Rev. Neurosci.* **18** 255
- [13] Jo S H, Chang T, Ebong I, Bhadviya B B, Mazumder P, Lu W 2010 *Nano Lett.* **10** 1297
- [14] Boyn S, Grollier J, Lecerf G, Xu B, Locatelli N, Fusil S, Girod S, Carretero C, Garcia K, Xavier S, Tomas J, Bellaiche L, Bibes M, Barthélémy A, Saïghi S, Garcia V 2017 *Nat. Commun.* **8** 14736
- [15] Chanthbouala A, Garcia V, Cherifi R O, Bouzehouane K, Fusil S, Moya X, Xavier S, Yamada H, Deranlot C, Mathur N D, Bibes M, Barthélémy A, Grollier J 2012 *Nat. Mater.* **11** 860
- [16] Kim D J, Lu H, Ryu S, Bark C W, Eom C B, Tsymbal E Y, Gruverman A 2012 *Nano Lett.* **12** 5697
- [17] Hill N A, Rabe K M 1999 *Phys. Rev. B* **59** 8759
- [18] Seshadri R, Hill N A 2001 *Chem. Mater.* **13** 2892
- [19] Pálová L, Chandra P, Rabe K M 2010 *Phys. Rev. B* **82** 075432
- [20] Chanthbouala A, Matsumoto R, Grollier J, Cros V, Anane A, Fert A, Khvalkovskiy A V, Zvezdin K A, Nishimura K, Nagamine Y, Maehara H, Tsunekawa K, Fukushima A, Yuasa S 2011 *Nat. Phys.* **7** 626
- [21] Lequeux S, Sampaio J, Cros V, Yakushiji K, Fukushima A, Matsumoto R, Kubota H, Yuasa S, Grollier J 2016 *Sci. Rep.* **6** 31510
- [22] Biswas A K, Atulasimha J, Bandyopadhyay S 2015 *Nanotechnology* **26** 285201
- [23] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [24] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [25] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [26] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169

- [27] Blöchl P E, Jepsen O, Andersen O K 1994 *Phys. Rev. B* **49** 16223
 [28] Dudarev S L, Dudarev S L, Botton G A, Savrasov S Y,

- Humphreys C J, Sutton A P 1998 *Phys. Rev. B* **57** 1505
 [29] Gao Y C, Duan C G, Tang X D, Hu Z G, Yang P, Zhu Z, Chu J 2013 *J. Phys.: Condens. Matter* **25** 165901

SPECIAL TOPIC — Multiferroicity: Physics, materials, and devices

Theoretical study on magnetoelectric effect in multiferroic tetragonal BiMnO₃*

Yuan Ye Tian Bo-Bo[†] Duan Chun-Gang

(Key Laboratory of Polar Materials and Devices, Ministry of Education, School of Information Science Technology,
 East China Normal University, Shanghai 200241, China)

(Received 12 May 2018; revised manuscript received 15 June 2018)

Abstract

Perovskite BiMnO₃ with ferroelectric and ferromagnetic ordering simultaneously, as a kind of multiferroics, can be expected to have the coupling between the magnetic and dielectric properties as well as their control by the application of electric fields. This advantage can make BiMnO₃ a good candidate for an artificial synapse material. Under the framework of the density functional theory, in this paper we adopt the generalized gradient approximation (GGA+*U*) plane wave pseudopotential method to calculate the ferroelectricity double-well potential curves and magnetic moments of Mn of tetragonal BiMnO₃, with 0.18% and 4% strain exerted in its *x-y* plane. The results show that the magnetic moment of Mn monotonically increases from paraelectric state to ferroelectric state. It means that the ferromagnetic property of tetragonal BiMnO₃ can be controlled by the intensity of polarization. The greater the stress, the greater the range of magnetic moment is. This would imply that the multiferroic artificial synapse device based on BiMnO₃ can bring another degree of freedom into designing the complex cognitive systems of artificial intelligence in the future.

Keywords: multiferroics, BiMnO₃, artificial synapse

PACS: 75.85.+t, 84.35.+i, 63.20.dk

DOI: 10.7498/aps.67.20180946

* Project supported by the Shanghai Science and Technology Innovation Action Plan, China (Grant No. 17JC1402500), the Shanghai Sailing Program, China (Grant No. 17YF1404200), and the National Postdoctoral Program for Innovative Talents, China (Grant No. BX201600052).

† Corresponding author. E-mail: bbtian@ee.ecnu.edu.cn

Ruddlesden-Popper 结构杂化非本征铁电体及其多铁性

刘小强 吴淑雅 朱晓莉 陈湘明

Hybrid improper ferroelectricity and multiferroic in Ruddlesden-Popper structures

Liu Xiao-Qiang Wu Shu-Ya Zhu Xiao-Li Chen Xiang-Ming

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 157503 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180317

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180317>

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 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 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

Ruddlesden-Popper 结构杂化非本征铁电体
及其多铁性*

刘小强 吴淑雅 朱晓莉 陈湘明†

(浙江大学材料科学与工程学院, 杭州 310027)

(2018年2月9日收到; 2018年3月13日收到修改稿)

杂化非本征铁电性是指在具有钙钛矿结构单元的金属氧化物中由氧八面体面内旋转和面外倾侧耦合诱导出的二阶铁电序, 其有望在室温强磁电耦合多铁性材料中获得重要应用, 并将极大地拓展铁电体物理学的内涵和外延. 本文在阐述杂化非本征铁电性物理起源及其内禀电控磁性的基础上, 总结了有关 Ruddlesden-Popper 结构杂化非本征铁电体及多铁性的主要研究进展与面临的挑战, 并展望了发展方向.

关键词: 多铁性, 杂化非本征铁电性, 氧八面体倾转, Ruddlesden-Popper 结构

PACS: 75.85.+t, 77.80.-e, 77.80.B-

DOI: 10.7498/aps.67.20180317

1 引言

铁电体是指具有可被电场翻转的自发极化的极性材料, 广泛应用于压电元件、非易失性存储器、固态制冷以及太阳能电池等方面^[1,2]. 磁电多铁性材料则是指同时具有铁电性和(反)铁磁性, 并具有磁电耦合效应的材料, 其在自旋电子学、微弱磁场探测以及低功耗多态高密度存储等领域有着广阔的应用前景^[3-5]. 目前, 单相多铁性材料还面临种种困难和挑战. 这是因为传统铁电性来源于金属离子与周围氧离子之间杂化形成的赝扬-特勒(pseudo Jahn-Teller)效应, 而该效应要求金属离子一般是具有空d轨道的离子, 如 Ti^{4+} 等. 相反, 铁磁或反铁磁性则要求具有非空d轨道的离子. 从电子构型来看, 铁电性和(反)铁磁性是相互排斥的^[6]. 因此, 在多铁性材料研究初期, 只发现了 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 等极少数单相化合物具有低温多铁性^[5]. 直到2003年, BiFeO_3 外延薄膜制备与磁电耦合的表征以及 TbMnO_3 中巨大磁电耦合效

应的发现, 单相多铁性材料才真正引起凝聚态物理与材料科学领域的普遍关注^[5,7-15]. 以 BiFeO_3 为代表的第I类多铁性材料虽然具有室温铁电和(反)铁磁性共存与大铁电极化的优点, 但磁电耦合效应微弱. 而正交结构 TbMnO_3 等第II类多铁性材料的铁电极化源自特定的磁结构, 故而显示出很强的磁电耦合效应. 其问题是铁电极化微弱, 比正常铁电体低4个数量级, 更严重的问题是其铁电与磁转变温度远低于室温^[4,5,8].

为了避免电子构型排斥的出现, Young等^[16]提出了利用非本征铁电性来解决室温多铁性材料面临的问题. 在 BaTiO_3 等经典铁电材料中, 铁电极化源于 TiO_6 八面体中 Ti^{4+} 偏离氧八面体中心的位移, 其自发极化的出现能够完全表征从顺电到铁电相变的所有对称性变化, 这是本征铁电性. 本征铁电性是由赝扬-特勒效应引起的, 需要与磁性相排斥的电子构型, 故难以形成单相多铁性材料. 而非本征铁电体中的自发极化是由其他非极性畸变诱导出的, 故自发极化的出现不能够完全描述相变过程中的所有对称性变化. 同时, 其相变是由非

* 国家自然科学基金(批准号: 51332006, 51772266)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xmchen59@zju.edu.cn

极性畸变引起的, 因此其电子构型没有上述本征铁电体的要求, 这就避免了与磁性电子构型的排斥, 故有望容易获得单相多铁性材料. 而最近提出的杂化非本征铁电性 (hybrid improper ferroelectricity, HIF) 不仅能更加容易地实现铁电性和磁性的共存, 还有望实现内禀的电控磁特性. 因此, 可望获得具有强磁电耦合的室温多铁性材料^[17].

本文在阐述 HIF 物理模型的基础上, 总结了有关 Ruddlesden-Popper (R-P) 结构杂化非本征铁电体及其多铁性的主要研究进展, 分析了其面临的主要挑战与发展前景.

2 HIF 的物理模型

在简单钙钛矿 ABO_3 中, 当 A , B 位离子的半径合适时, 即其容忍因子 (tolerant factor) 接近 1 时 (如 $BaTiO_3$, 室温空间群为 $P4mm$), BO_6 八面体不会出现旋转 (rotation) 或倾侧 (tilt). 而随着容忍因子的降低, 为了保持结构的稳定性, BO_6 八面体将出现旋转或倾侧, 如 $CaTiO_3$ (室温空间群为 $Pbnm$). 特别是在钙钛矿及类钙钛矿中, 如果同时存在 $a^0a^0c^+$ 和 $a^-a^-c^0$ 两种氧八面体的倾转模式, 将导致 A 位离子出现反铁畸变位移, 且相邻层的位移方向相反^[16-19]. 在简单钙钛矿 ABO_3 中, 由

于 A 位离子是相同的, 相邻层的反铁畸变位移相互抵消, 最终形成非极性的结构. 最典型的例子便是 $CaTiO_3$, 其结构为非极性正交 $Pbnm$ 相. 而在 A 位离子有序的双钙钛矿结构中, 相邻层 A 位离子不同, 其反铁畸变位移不一致, 单胞内的位移不能完全抵消, 从而形成了铁电位移^[19,20]. 典型的例子是 $NaLaMnWO_6$, 其结构为极性的单斜 $P2_1$ 相^[21]. 以上形成的就是 HIF, 而之所以称之为杂化, 是因为两种氧八面体的倾转模式可以在不同的温度下冻结^[17]. 从以上的分析可知, HIF 仅出现在 A 位有序的钙钛矿材料中, 而 A 位有序在钙钛矿化合物并不常见, 这就极大地限制了 HIF.

层状钙钛矿结构是钙钛矿结构的重要拓展, 其主要包含以下 3 类^[22]: Dion-Jacobson 结构 (D-J 结构, 通式为 $[A'(A_{n-1}B_nO_{3n+1})]$), R-P 结构 (通式为 $[A'_2(A_{n-1}B_nO_{3n+1})]$) 和 Aurivillius 结构 (通式为 $[Bi_2O_2(A_{n-1}B_nO_{3n+1})]$), 具体结构如图 1 所示. 层状钙钛矿是由 n 层钙钛矿和单层岩盐层 (D-J 结构) 或双层岩盐层 (R-P 结构) 或 Bi_2O_2 层 (Aurivillius 结构) 沿着 $[001]$ 方向排布而成. 当 $n = \infty$ 时, 层状钙钛矿转变为钙钛矿结构. 岩盐层或 Bi_2O_2 层的插入打破了原来的对称性, 可以移除在 B 位上的对称中心, 从而有望形成极性对称群. 研究者们很早就从 Aurivillius 结构中发现了铁电

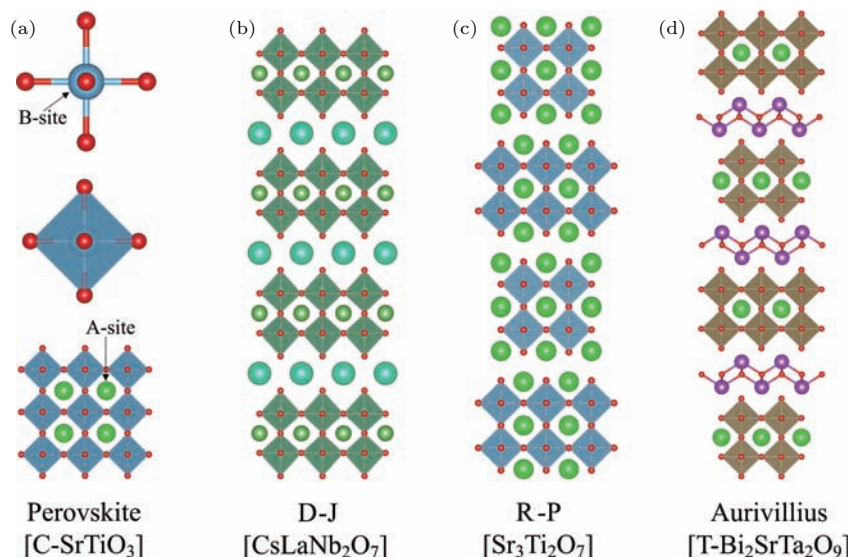


图 1 钙钛矿及典型层状钙钛矿结构示意图 (a) 简单钙钛矿结构立方 $SrTiO_3$; (b) $n=2$, D-J 结构 $CsLaNb_2O_7$; (c) $n=2$, R-P 结构 $Sr_3Ti_2O_7$; (d) $n=2$, Aurivillius 结构四方 $Bi_2SrTa_2O_9$ ^[22]

Fig. 1. Representative structures of perovskite and layered perovskites: (a) Cubic- $SrTiO_3$ with simple perovskite structure; (b) $CsLaNb_2O_7$ with $n=2$ D-J structure; (c) $Sr_3Ti_2O_7$ with $n=2$ R-P structure; (d) tetragonal $Bi_2SrTa_2O_9$ with $n=2$ Aurivillius structure^[22].

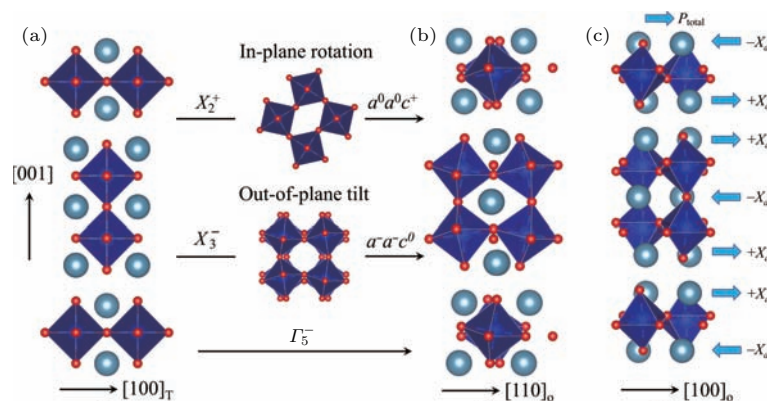


图2 R-P 结构 $A'_2AB_2O_7$ 从 (a) 顺电相到 (b) 铁电相的对称模分解以及 (c) 铁电相中每层沿 a 轴的反铁畸变位移 (X) 及总的铁电极化 (P_{total}) 示意图^[16]

Fig. 2. Symmetry mode decomposition of the (a) paraelectric to (b) ferroelectric structure in R-P $A'_2AB_2O_7$, and (c) the representation of antiferrodistortion displacements (X) at every layer and the total ferroelectric polarization (P_{total}) in the structure^[16].

材料, 如 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ 等. 虽然该类材料的铁电相变中也涉及到氧八面体的旋转, 且其与极性对称模存在耦合, 但相变是由极性模主导的^[16]. 因此, 从严格意义上讲, 此类材料不属于 HIF. 而关于 D-J 结构的铁电性问题, 虽然有第一性原理计算预测某些体系确实存在 HIF, 但到目前为止, 仅在含 Bi^{3+} 的 ABiNb_2O_7 ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$) 中获得了确切的实验证据^[23]. 对于 R-P 结构, 目前已有大量的计算和实验结果表明 HIF 的存在^[24–31]. 因此, 本文主要关注 R-P 结构的 HIF.

HIF 是由面内旋转 $a^0a^0c^+$ 和面外倾侧 $a^-a^-c^0$ 两种氧八面体的倾转模式引起的^[17]. 在 R-P 结构中, 其分别对应四方顺电相中布里渊区 X 点上的 X_2^+ 和 X_3^- 两个对称模, 而这两个对称模的耦合导致极性模 Γ_5^- 的出现, 从而诱导出 A 位离子的极性位移, 形成正交铁电相, 具体如图 2 所示^[16–18]. 需要强调的是, 正交铁电相的建立仅需 X_2^+ 和 X_3^- 两个对称模, 不需要 Γ_5^- 极性模的参与. 因此, HIF 中铁电性是由氧八面体倾转诱导的, 是二阶铁电序. 在 $n = 2$ 的 R-P 结构 $A'_2AB_2O_7$ 中, A 位离子出现的反铁畸变位移如图 2(c) 所示, 在钙钛矿层中沿着 $-a$ 方向, 在岩盐层中则沿着 a 方向. 在一个结构单元中, 两个位移沿着 a 方向, 一个位移沿着 $-a$ 方向, 因此, 即使在 A 位离子相同或完全无序的情况下, 反铁畸变位移仍然不能完全抵消, 形成总的铁电极化. 即在 $n = 2$ 的 R-P 结构中, A 位离子有序不再是获得 HIF 的前提, 这极大地扩展了 HIF 材料的范围. 事实上, 在 n 为偶数的 R-P 结构中均可出现 HIF, 但由于一个单胞中只有一个反铁畸变位移

没有抵消, 随着 n 的增加, 晶胞体积增加, 故总的极化值降低. 因此, $n = 2$ 的 R-P 结构是最具有研究价值的^[16–18].

按照朗道相变理论, HIF 在无外加电场下的自由能 F 可以表示为^[32]

$$F = A_1(T - T_0)\omega^2 + A_2\omega^4 + A_3\omega^6 + C_1X\omega_2\omega_3 + C_2X^2 + C_3P\omega_2\omega_3 + C_4P^2 + C_5(P^2\omega_2^2 + P^2\omega_3^2), \quad (1)$$

式中 ω 在直角坐标系中为 $\left(\frac{\omega_3}{\sqrt{2}}, \frac{\omega_3}{\sqrt{2}}, \omega_2\right)$, ω_2 和 ω_3 分别为两个对称模 X_2^+ 和 X_3^- 的模量; X 为反铁畸变位移; P 为铁电极化; A 为初级序参量偶数阶项的朗道系数, 而 C 则为次级序参量二阶项及其与初级序参量耦合项的朗道系数. 其中 $C_3P\omega_2\omega_3$ 项尤为重要, 正是由于该三次耦合项的存在, 铁电极化才能出现. 从 (1) 式可以推导出铁电极化、介电响应等随着温度的变化规律, 并能给出其相变特征^[32].

HIF 中的铁电极化是由氧八面体的面内旋转和面外倾侧耦合导致的. 因此, 铁电极化的翻转必然导致氧八面体的倾转反转. 如果在氧八面体中心是磁性元素 (如 Mn^{4+} , Fe^{3+} 等), 其通过超交换作用形成 (倾斜的) 反铁磁长程有序. 由于铁电极化是由 A 位离子的反铁畸变位移引起的, 与氧八面体中的离子无关, 只要在氧八面体中加入磁性离子形成长程有序, 就可形成单相多铁性材料. 另外, 由于超交换作用对于 O^{2-} —磁性离子— O^{2-} 键角十分敏感, 在氧八面体倾转反转时, 该键角必然会随之变化, 从而导致材料的磁学性能发生变化, 这是一个典型的电控磁特性^[16–18]. 因此, HIF 可能是获

得具有电控磁特性多铁性材料的有效途径, 可望同时实现室温大铁电极化与强磁电耦合.

综上所述, HIF 是指在具有钙钛矿结构单元的金属氧化物中由氧八面体面内旋转和面外倾侧耦合而诱导出的二阶铁电序, 其有望在强磁电耦合多铁性材料中获得重要应用, 并将极大地拓展铁电体物理学的内涵和外延.

3 R-P 结构杂化非本征铁电体的最新进展

早在 2008 年, Bousquet 等 [33] 在研究 $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 超晶格的铁电性时, 发现当把两层的比例从 9/3 降到 2/3 时, 其性能从本征铁电性转变为非本征铁电性. 而该非本征铁电性是由两个氧八面体

倾转诱导的, 这应该是 HIF 的研究肇始.

2011 年 Benedek 和 Fennie [17] 利用第一性原理预测了 $\text{Ca}_3\text{M}_2\text{O}_7$ ($M = \text{Ti}, \text{Mn}$) 块体中存在 HIF, 并提出了 HIF 的概念和物理模型, 但在很长时间内没有得到实验确认. 直到 2015 年, Oh 等 [24] 成功地生长出了 $(\text{Ca}, \text{Sr})_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 单晶, 并在室温下利用 PUND (positive-up-negative-down) 方法测得了电滞回线, 具体结果如图 3 所示. 首先利用 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 拟合出晶胞参数, 然后由晶胞参数计算出正交度, 最后通过正交度确定 $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ 在 $0 \leq x \leq 0.9$ 是正交相 [24]. 当置换量高于这个范围, 则为四方相. 图 3 (a) 和图 3 (b) 分别给出了 $a^0a^0c^+$ 和 $a^-a^-c^0$ 两个氧八面体倾转模式的示意图, 并同时用红色和蓝色箭头表示了 A

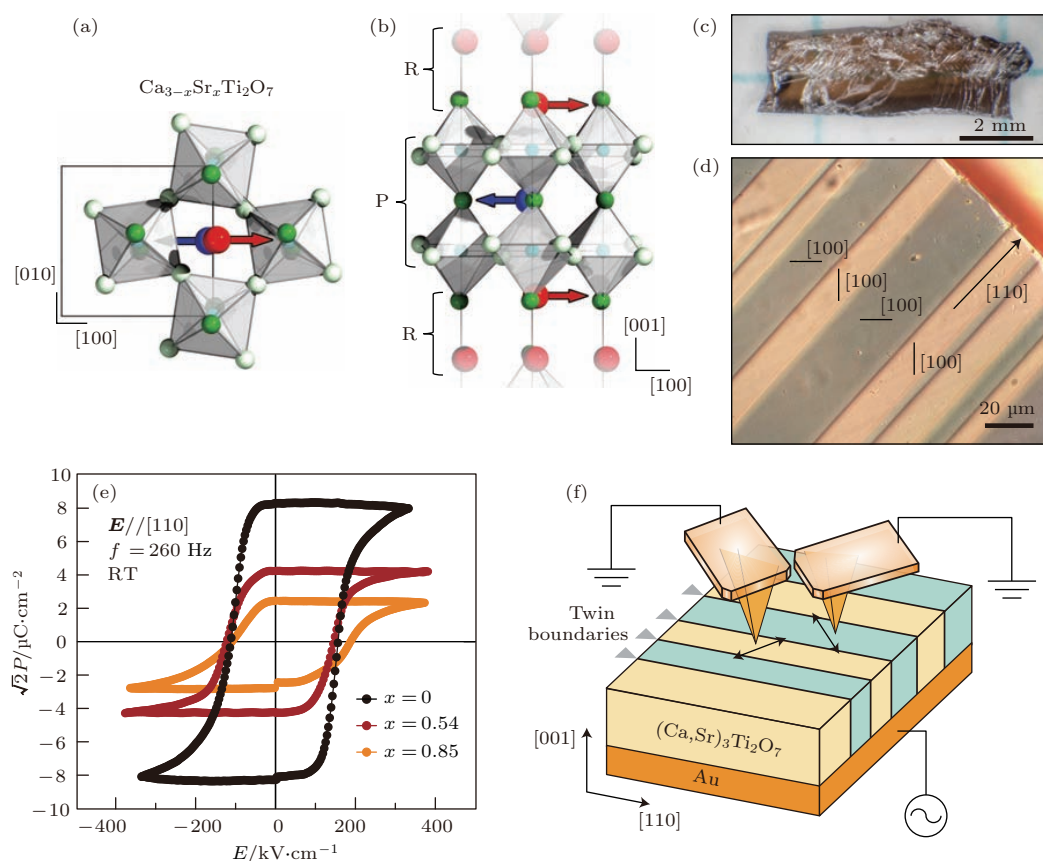


图3 $(\text{Ca}, \text{Sr})_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 单晶的铁电性 (a) 和 (b) 空间群为 $A2_1am$ 的 $(\text{Ca}, \text{Sr})_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 单晶晶体结构; (c) 和 (d) 为 $\text{Ca}_{2.46}\text{Sr}_{0.54}\text{Ti}_2\text{O}_7$ 单晶的 (001) 解理表面照片和室温环形差干涉衬度照片; (e) $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.54, 0.85$) 单晶沿 $[110]$ 方向的电滞回线; (f) IP-PFM 的配置示意图 [24]

Fig. 3. Planar electric polarization of $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ single crystals at room temperature: (a) and (b) Crystallographic structure of $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ with the orthorhombic $A2_1am$ space group (the layered perovskite structure consists of a perovskite (P) block and a rock-salt (R) block); (c) photographic and (d) circular differential interference contrast image of a cleaved (001) surface of a $\text{Ca}_{2.46}\text{Sr}_{0.54}\text{Ti}_2\text{O}_7$ single crystal; (e) ferroelectric hysteresis loops of $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.54, 0.85$) single crystal along $[110]$ orientation; (f) schematic picture of our IP-PFM measurement [24].

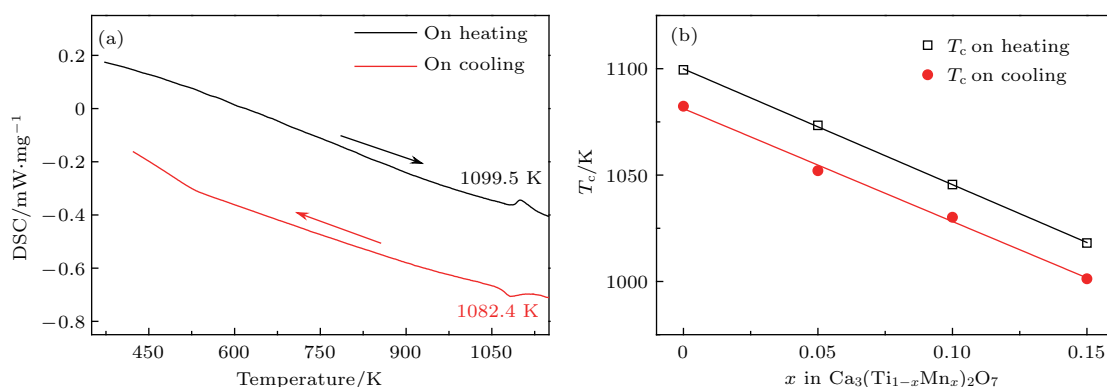


图4 (a) $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 陶瓷的DSC信号在升温 and 降温的条件下随着温度的变化; (b) $\text{Ca}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{O}_7$ 陶瓷的吸热或放热峰温度 T_c 随着成分的变化规律, 其中实线为拟合结果 [25]

Fig. 4. (a) Temperature dependence of DSC signs for $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ceramics during the heating and cooling cycles; (b) temperature T_c of endothermic or exothermic peak for $\text{Ca}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{O}_7$ ceramics, and solid lines are the linear fitting results [25].

位(Sr,Ca)离子的反铁畸变位移. 图3(c)和图3(d)则分别给出了 $\text{Ca}_{2.46}\text{Sr}_{0.54}\text{Ti}_2\text{O}_7$ 单晶的(001)面的表面形貌和环形差分干涉衬度照片, 可以明显看出该晶体中存在正交孪晶. 图3(e)则给出了 $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.54, 0.85$)单晶在室温下测得沿[110]方向的电滞回线. 从图3(e)可知, 晶体中确实存在可翻转的自发极化, 其剩余极化最高可达 $8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 这首次从实验上确认了HIF的存在. 同时, 其矫顽场约在 $150 \text{ kV}/\text{cm}$, 远低于计算预期, 这应该是实际翻转路径与理论预测不一致导致的. 另外, 还测试了沿[001]方向的电滞回线, 结果为一条通过原点的直线, 说明晶体沿着 c 轴方向上没有可翻转的自发极化, 这进一步验证了该材料的铁电性确实起源于 A 位离子未抵消的反铁畸变位移. 为了进一步探索其铁电畴结构, 使用如图3(f)所示的面内压电响应力显微镜(in-plane piezo-response force microscopy, IP-PFM)来表征材料中的铁电畴, 发现了丰富的头对头的导电畴壁和尾对尾的绝缘畴壁. Huang等[28]则利用原位电子衍射结合介电响应在 $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($x = 0.915-1$)附近发现了一个新的四方 $P4_2/mnm$ 相.

Liu等[25]随后利用标准固相反应法制备了 $\text{Ca}_3(\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{O}_7$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$)陶瓷, 也在室温下使用PUND方法获得了非线性电滞回线. 相对于单晶材料而言, 陶瓷的剩余极化值小一个数量级, 最大极化值约为 $0.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 但两者矫顽场基本一致. 为了研究材料的居里温

度, 通过高温差示扫描量热法(differential scanning calorimetric, DSC)测量在 $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 陶瓷升温至 1099.5 K 附近观察到一个吸热峰, 同时降温至 1082.4 K 附近出现了一个放热峰(图4(a)). 同样, 在其他3个成分中也发现了吸热和放热峰, 其具体温度如图4(b)所示. 按照相变分类, 存在热滞的相变为一相变. 由于这些温度存在线性关系, 可通过拟合推测出 $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 的相变温度, 约为 550 K , 与文献[34]报道相近. Liu等[25]利用上海光源的原位高温XRD测定了其相变温度以上的晶体结构. 高温XRD的拟合结果表明, $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 陶瓷在 1173 K 为四方 $I4/mmm$ 相, 这与理论预测一致[17]. Li等[29]也利用高温DSC研究了 $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$)陶瓷的相变温度随着 Sr^{2+} 置换量的变化规律. 研究表明, 该系列陶瓷也呈现出一级相变特征, 且其相变温度随着 Sr^{2+} 置换量的增加而线性下降, 外推的结果与Huang等[28]的结果一致.

Li等[26]利用脉冲激光沉积首次在(110) SrTiO_3 基板上成功地生长了 $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 薄膜, 并用一系列微结构表征证明了 $[001]\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7//[001]\text{SrTiO}_3$ 和 $[110]\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7//[110]\text{SrTiO}_3$ 外延关系. 铁电测试表明, 其自发极化沿着面内的 a 轴. 令人特别感兴趣的是, 薄膜的矫顽场仅为 $5 \text{ kV}/\text{cm}$, 大大低于单晶和陶瓷的矫顽场. 第一性原理计算表明, 块体和薄膜的矫顽场应该一致, 而薄膜中如此低的矫顽场应该归结于薄膜中的非完美晶格.

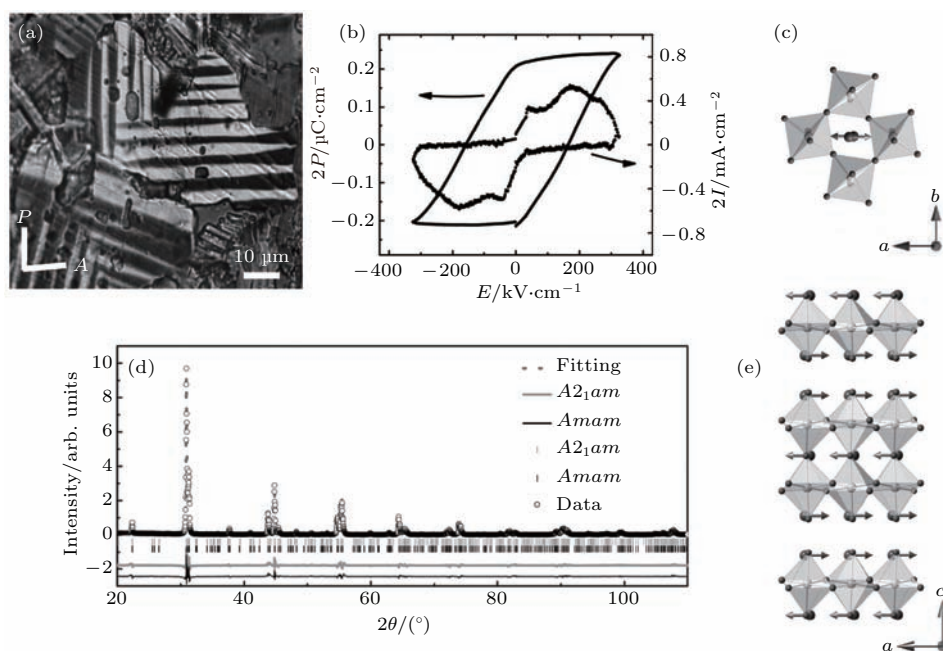


图5 多晶 $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ 样品的室温正交孪晶结构和铁电极化 (a) 抛光表面在透射模式下的偏振光显微照片; (b) 室温下的电滞回线; (c) 285 K下的XRD图谱; (d) 和 (e) 铁电 $a^-a^-c^+$ 畸变模式在 c 和 b 轴方向投影^[30]

Fig. 5. Orthorhombic twin domains and switchable electric polarization of a polycrystalline $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ specimen at room temperature: (a) Polarized optical microscope images of the polished surface in a transmission mode; (b) electric polarization (P) and compensated current (I) versus electric field (E) hysteresis loop by a PUND method; (c) XRD pattern of $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ at 285 K; (d) and (e) c -direction and b -direction views of the ferroelectric $a^-a^-c^+$ distortion in $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ ^[30].

Wang等^[30]还在 $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ 陶瓷中观察到HIF, 具体结果如图5所示. 首先利用偏光显微镜的透射模式观察多晶薄片, 观察到了如图5(a)所示的明暗相间衬度, 这些衬度是由正交孪晶结构引起的. 随后利用PUND方法测试了室温电滞回线(图5(b)), 其剩余极化在 $0.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 左右, 矫顽场在 $200 \text{ kV}/\text{cm}$ 左右. XRD的分析结果表明, 衍射结果既可以用极性 $A2_1am$ 相拟合, 也可以用非极性 $Amam$ 相拟合, 但结合前面的电滞回线结果, 则应该用极性相拟合. 图5(d)和图5(e)则分别给出了铁电 $a^-a^-c^+$ 倾转模式在 c 和 b 轴方向投影. 同时还用透射电镜的暗场相模式确认了材料确实是由极性相组成的.

4 R-P结构多铁性材料

HIF中铁电位移是由 A 位离子未完全抵消的反铁畸变位移引起的, 而磁性则由氧八面体中心磁性元素的超交换引起的. 因此, 铁电和磁性共存的多铁性材料应该容易获得. Pitcher等^[31]率先在铁基R-P结构中获得了极性相和弱铁磁性共

存的室温多铁性材料, 并在低温下测得了线性磁电耦合系数, 具体结果如图6所示. 为了获得室温多铁性材料, 选取了反铁磁奈尔温度较高的铁基材料作为改性基体, 然后通过引入半径较小的离子, 降低材料的许容因子, 从而引入氧八面体的倾转, 达到获得HIF的目的. 图6(a)给出了 $(1-x)(\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.6})_{1.15}\text{Tb}_{1.85}\text{Fe}_2\text{O}_{7-x}\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.30$)的结构和磁性相图, 反铁磁奈尔温度随着 x 的增加而缓慢降低, 而铁电极性相的相变温度随着 x 的增加而增加, 在中间区域里出现了极性相和弱铁磁相共存的现象. 图6(b)给出了该区域的放大图, 从图中可知, 室温多铁性存在于 $0.13 < x < 0.20$. 随后, 又在60和100 K的低温下测试了其磁电耦合系数, 进一步证实了该多铁性材料中存在磁电耦合效应.

作为HIF在多铁性中应用的模型材料 $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$, 其电滞回线一直没有报道, 而其磁电耦合效应却异常地高. 最近, Gao等^[27]成功地生长了 $\text{Ca}_3\text{Mn}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$ ($x = 0, 0.1, 1.0, 1.5, 2.0$)单晶, 发现Mn含量较高的 $\text{Ca}_3\text{Mn}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$ ($x = 0, 1.0$)单晶在77 K可测得可信的线性电滞回线, 即不

存在可翻转的自发极化. 而在Ti含量较高的成分中则可以获得非线性的电滞回线, 即存在可随电场翻转的自发极化. 利用暗场透射电子显微镜观察其铁电畴, 发现 $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 单晶中存在大量的 90° 孪晶畴与铁电畴交错排布, 而这些孪晶的存在阻碍

了铁电畴的翻转. 因此, 该材料中虽然存在铁电畴, 但铁电畴翻转十分困难, 故只能测出线性的电滞回线, 其磁电耦合效应也很小. 而在 $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 中, 不存在上述的孪晶畴与铁电畴交错排布的现象, 铁电畴容易翻转, 故可获得完美的电滞回线.

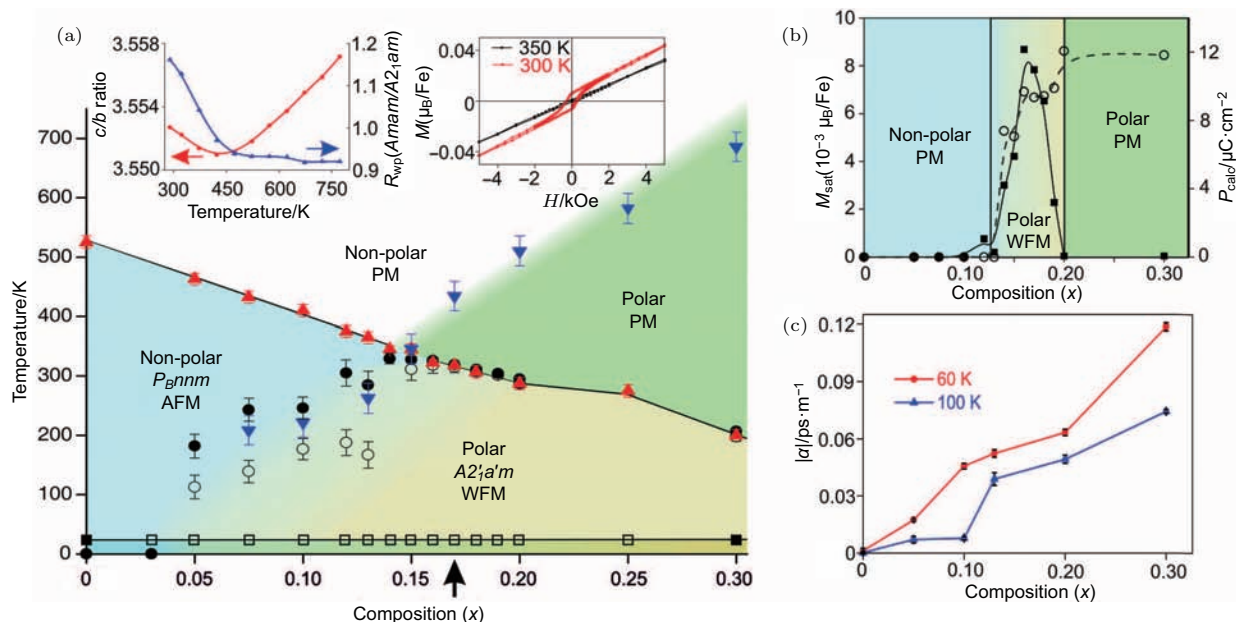


图6 多晶 $(1-x)(\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.6})_{1.15}\text{Tb}_{1.85}\text{Fe}_2\text{O}_{7-x}\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.30$) 的相图及在极性和弱磁性共存区存在的磁电耦合 (a) 晶体结构、磁结构以及磁化强度随成分和温度的变化; (b) 300 K 温度下相图的局部放大图, 计算铁电极化和饱和磁化强度随着成分的变化, 中间区域说明极性和弱铁磁性共存; (c) 在 60 和 100 K 温度下的线性磁电耦合系数随着成分的变化 [31]

Fig. 6. Phase diagram of polycrystalline $(1-x)(\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.6})_{1.15}\text{Tb}_{1.85}\text{Fe}_2\text{O}_{7-x}\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 0.30$) and the occurrence of magnetoelectric coupling in the polar and weak ferromagnetic region: (a) Dependence of crystal structure, magnetic structure and magnetization on composition and temperature; (b) cross section of the phase diagram at 300 K (saturated magnetic moment per Fe plotted with calculated polarization showing the simultaneous emergence of magnetization and polarization as x increases); (c) linear magnetoelectric susceptibility versus composition at 60 and 100 K showing that the magnetoelectric coupling increases with polarization [31].

5 结论与展望

R-P 结构的杂化非本征铁电体是由位于顺电四方相布里渊区 X 点上的 X_2^+ 和 X_3^- 两个非极性模耦合诱导的, 其铁电极化是由 A 位未抵消的反铁畸变位移引起的. 它不但能避免本征铁电体与磁性电子构型相斥的难题, 还具有内禀的电控磁特性, 有望在 R-P 结构中发现室温强磁电耦合的多铁性材料.

R-P 结构的 HIF 的实验研究主要集中在 $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 基单晶、陶瓷和薄膜以及 $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ 陶瓷中, 人们在这些材料中均确认了室温 HIF 的存在. 相对于传统铁电材料, 其剩余极化值较低, 矫顽场较高. 因此, 如何降低矫顽场和提高剩余极化

值是今后 R-P 结构 HIF 的研究重点, 而许容因子的精细调控应该是解决该难题的有效手段.

R-P 结构的多铁性探索集中在铁基和 $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 基材料中. 在铁基材料中, 通过材料设计, 获得了室温极性相与弱铁磁性相共存的多铁性材料, 并在低温测得了磁电耦合效应. 可惜的是, 没能观察到室温非线性电滞回线, 也未能测得室温磁电耦合效应. 因此, 获得室温非线性电滞回线和磁电耦合效应是 R-P 结构多铁性材料的研究机遇和挑战, 而材料漏导的有效控制有望克服该难题.

参考文献

- [1] Scott J F 2007 *Science* **315** 954

- [2] Yang S Y, Seidel J, Byrnes S J, Shafer P, Yang C H, Rossell M D, Yu P, Chu Y H, Scott J F, Ager III J W, Martin L W, Ramesh R 2010 *Nat. Nanotech.* **5** 143
- [3] Ma J, Hu J, Li Z, Nan C W 2011 *Adv. Mater.* **9** 1062
- [4] Dong S, Liu J M, Cheong S W, Ren Z 2015 *Adv. Phys.* **64** 519
- [5] Liu J M, Nan C W 2014 *Physics* **43** 88 (in Chinese) [刘俊明, 南策文 2014 物理 **43** 88]
- [6] Hill N A 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 6694
- [7] Wang J, Neaton J B, Zheng H, Nagarajan V, Ogale S B, Liu B, Viehland D, Vaithyanathan V, Schlom D G, Waghmare U V, Spaldin N A, Rabe K M, Wuttig M, Ramesh R 2003 *Science* **299** 1719
- [8] Kimura T, Goto T, Shintani H, Ishizaka K, Arima T, Tokura Y 2003 *Nature* **426** 55
- [9] Shi X X, Liu X Q, Chen X M 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1604037
- [10] Liu J, Sun T L, Liu X Q, Tian H, Gao T T, Chen X M 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1706062
- [11] Liu J, Liu X Q, Chen X M 2017 *J. Am. Ceram. Soc.* **100** 4045
- [12] Shi X X, Liu X Q, Chen X M 2016 *J. Appl. Phys.* **119** 064104
- [13] Liu J, Liu X Q, Chen X M 2016 *J. Appl. Phys.* **119** 204102
- [14] Shi X X, Qin Y, Chen X M 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 192902
- [15] Liu J, Liu X Q, Chen X M 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 174101
- [16] Young Y, Stroppa A, Picozzi S, Rodinelli J M 2015 *J. Phys.: Condens. Matter.* **27** 283202
- [17] Benedek N A, Fennie C J 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 107204
- [18] Mulder A T, Benedek N A, Rodinelli J M, Fennie C J 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 4810
- [19] Zhao H J, Iniguez J, Ren W, Chen X M, Bellaiche L 2014 *Phys. Rev. B* **89** 174101
- [20] Zhao H J, Ren W, Yang Y R, Iniguez J, Chen X M, Bellaiche L 2014 *Nat. Commun.* **5** 4021
- [21] Fukushima T, Stroppa A, Picozzi S, Perez-Mato J M 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 12186
- [22] Schaak R E, Mallouk T E 2002 *Chem. Mater.* **14** 1455
- [23] Chen C, Ning H, Lepadatu S, Cain M, Yan H, Reece M J 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 19
- [24] Oh Y S, Luo X, Huang F T, Wang Y, Cheong S W 2015 *Nat. Mater.* **14** 407
- [25] Liu X Q, Wu J W, Shi X X, Zhao H J, Zhou H Y, Qiu R H, Zhang W Q, Chen X M 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 202903
- [26] Li X, Yang L, Li C F, Liu M F, Fan Z, Xie Y L, Lu C L, Lin L, Yan Z B, Zhang Z, Dai J Y, Liu J M, Cheong S W 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 042901
- [27] Gao B, Huang F T, Wang Y, Kim J W, Wang L, Lim S J, Cheong S W 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 222906
- [28] Huang F T, Gao B, Kim J W, Luo X, Wang Y, Chu M W, Chang C K, Sheu H S, Cheong S W 2016 *NPJ Quantum Mater.* **1** 16017
- [29] Li G J, Liu X Q, Zhu H Y, Chen X M 2018 *J. Appl. Phys.* **123** 014101
- [30] Wang Y, Huang F T, Luo X, Gao B, Cheong S W 2017 *Adv. Mater.* **29** 1601288
- [31] Pitcher M J, Mandal P, Dyer M S, Alaria J, Borisov P, Niu H, Claridge J B, Rosseinsky M J 2015 *Science* **347** 420
- [32] Xu B, Wang D, Zhao H J, Iniguez J, Chen X M, Bellaiche L 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 3626
- [33] Bousquet E, Dawber M, Stucki N, Lichtensteiger C, Hermet P, Gariglio S, Triscone J, Ghosez P 2008 *Nature* **452** 732
- [34] Kamba S, Adamo C, Goian V, Zhang H, Beamland R, Gupta A S, Gopalan V, Drahokoupil J, Vanek P, Svatuska M, Seiner H, Palatnius L, Klementova M, Benedek N A, Reaney I, Maca K, Fennie C J, Schlom D G 2014 *Abstract Book of Electroceramics XIV* Bucharest, Romania, June 16–20, 2014 p269

SPECIAL TOPIC — Multiferroicity: Physics, materials, and devices

Hybrid improper ferroelectricity and multiferroic in Ruddlesden-Popper structures^{*}

Liu Xiao-Qiang Wu Shu-Ya Zhu Xiao-Li Chen Xiang-Ming[†]

(School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(Received 9 February 2018; revised manuscript received 13 March 2018)

Abstract

Hybrid improper ferroelectricity (HIF) is a secondary ferroelectric ordering induced by the coupling between oxygen octahedral in-plane rotation and out-of-plane tilt in a metal-oxide containing the perovskite structure units. Investigation of HIF will greatly extend the connotation and denotation of ferroelectric physics and material science, and it is expected to develop the room temperature single phase multiferroic material with large polarization and strong magnetoelectric coupling, owing to its intrinsic characteristic of the electric-field control of magnetism through HIF in magnet. In the present paper, the recent primary progress of HIFs and the multiferroics with Ruddlesden-Popper structures is reviewed, and the perspective of the future development is also presented.

Keywords: multiferroic, hybrid improper ferroelectricity, oxygen octahedron tilt, Ruddlesden-Popper structure

PACS: 75.85.+t, 77.80.-e, 77.80.B-

DOI: 10.7498/aps.67.20180317

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51332006, 51772266).

[†] Corresponding author. E-mail: xmchen59@zju.edu.cn

低维铁电材料研究进展

胡婷 阚二军

Research progress of low-dimensional ferroelectric materials

Hu Ting Kan Er-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 157701 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180483

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180483>

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

铁电材料光催化活性的研究进展

Research progress on photocatalytic activity of ferroelectric materials

物理学报.2017, 66(16): 167702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.167702>

基于 BiFeO₃/ITO 复合膜表面钝化的黑硅太阳能电池性能研究

Performance investigation of black silicon solar cells with surface passivated by BiFeO₃/ITO composite film

物理学报.2017, 66(16): 167701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.167701>

压电材料全矩阵材料常数超声谐振谱反演技术中的变温模式识别

Mode identification via temperature variation in resonant ultrasonic spectroscopy technique for piezoelectric material

物理学报.2017, 66(2): 027703 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.027703>

基于介质与铁氧体的通阻捷变磁可调频率选择表面设计研究

Design and research of magnetic tunable frequency selective surface based on dielectric and ferrite

物理学报.2016, 65(19): 197701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.197701>

交联聚丙烯压电驻极体的压电性能及振动能量采集研究

Piezoelectric property of cross-linked polypropylene piezoelectret and its application in vibration energy harvester

物理学报.2015, 64(17): 177701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.177701>

多铁性: 物理、材料及器件专题

低维铁电材料研究进展*

胡婷 阚二军†

(南京理工大学理学院应用物理系, 南京 210094)

(2018年3月19日收到; 2018年4月30日收到修改稿)

铁电材料是一类重要的功能材料, 铁电元件的小型化、集成化是当今铁电材料发展的一大趋势. 但是尺寸效应、表面效应等的存在制约了传统块体铁电材料在纳米尺度下的应用, 因而低维度纳米材料中的铁电性能研究成为当前材料科学领域的研究热点之一. 本文综述了近年来理论和实验上关于低维铁电材料的探索, 包括二维范德瓦耳斯层状铁电材料、共价功能化低维铁电材料、低维钙钛矿材料、外界调控以及二维“铁电金属”等材料的理论预言与实验铁电性的观测; 也提出一些物理新机制来解释低维下的铁电性; 最后对该领域今后的发展进行了展望.

关键词: 铁电性, 范德瓦耳斯层状材料, 共价功能化, 钙钛矿氧化物

PACS: 77.84.-s, 81.07.-b, 73.22.-f, 77.55.fp

DOI: 10.7498/aps.67.20180483

1 引言

铁电材料是指在居里温度以下具有自发极化且其自发极化的取向能随外加电场的改变而改变的材料. 由于自身结构的原因, 铁电体同时具有压电性和热释电性, 此外一些铁电晶体还具有非线性光学效应、电光效应、声光效应、光折变效应等, 这些性质使它们成为一类重要的功能材料, 在信息存储记忆、压电换能、电声换能、热释电红外探测、光波导、介质移相器、压控滤波器等一系列高新技术领域具有广泛的应用前景, 是当前国际高新技术材料中非常活跃的研究领域之一^[1-4]. 通常铁电材料根据其铁电相变的微观机制主要分为两种类型, 即原子位移型铁电和电子型铁电. 在传统的原子位移型铁电体中, 自发极化的产生主要是由于阴阳离子的位移, 包括原子平衡位置相对于顺电相发生了偏移的位移型相变以及原子在顺电相有多个平衡位置无序分布、而在铁电相则趋于有序化的有序-无序型相变. 在强关联电子系统中,

电子的关联也可以导致电偶极矩, 从而产生铁电性, 如钙钛矿锰氧化物 $\text{Pr}(\text{Ca})\text{MnO}_3$ ^[5] 以及磁铁矿 Fe_3O_4 ^[6] 和电荷阻挫体系 LuFe_2O_4 ^[7] 等.

近年来, 随着制备技术的进步和微电子集成技术的飞速发展, 铁电元件的小型化、集成化、功能化已成为发展趋势, 对铁电纳米材料以及纳米尺度铁电性能的研究已成为国际上研究新型功能材料的热点. 对于传统的如钛酸钡、钛酸铅等钙钛矿型铁电材料, 当材料的尺寸降低到纳米尺度时, 受到表面异质性及薄膜表面附近极化产生的表面效应以及表面束缚电荷引起的退极化场、表面力及电学边界条件等尺寸效应的影响, 居里温度和极性大小会随着膜片厚度的减小而降低, 对于某些铁电薄膜, 当其厚度低于某一临界值时, 薄膜的铁电性能可能会完全消失^[8-11]. 如何在低维度下设计和制备室温下可用的纳米铁电材料, 提升铁电材料的功能, 获得高性能铁电薄膜是开发纳米级电子器件的一大挑战.

另一方面, 自石墨烯2004年被成功制备以来,

* 国家自然科学基金(批准号: 11604146, 51522206, 11574151, 11774173)、江苏省自然科学基金(批准号: BK20130031)和教育部分子计划(批准号: NCET-12-0628)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ekan@njjust.edu.cn

其独特的电子结构、光学性质以及机械性质等引起了人们的广泛关注,并进行了大量的研究^[12,13]. 石墨烯的研究热潮使其他的二维范德瓦耳斯层状纳米材料也引起了广泛关注,包括二硫化钼等过渡金属二硫化物^[14]、硒化锡等第四主族单硫化物^[15]、磷烯^[16]、h-BN^[17]等,它们具有一定的直接或间接带隙,并且在垂直于平面方向的量子限制效应使其具有不同于体材料的特殊性质. 如单层二硫化钼具有可见光波长范围内的直接带隙^[18],在光电器件领域有潜在的应用价值. 磷烯的褶皱结构使其具有各向异性的机械性质以及电子性质^[19,20],并且磷烯具有高电导率和低热导率等性质,使其在热电器件领域有一定的应用前景^[21].

尽管低维纳米材料呈现出如此新奇丰富的性质,但在电子设备中的实际应用还有一定的距离. 而同时,低维纳米材料的兴起也为研究者提供了功能材料设计的新思路. 一方面,由于低维体系具有巨大的表面积比,人们可以通过表面吸附、外加应变等手段对材料的性质进行调控. 另一方面,从基础研究角度看,当体系的维度降低到二维甚至一维时,由于出现量子限制效应、长程库仑力截断等因素,能否出现铁电性以及产生铁电极化的机制与宏观块体材料相比有何异同,也是凝聚态物理和材料科学研究的热点. 因此,如何在二维或更低维纳米材料中设计整合铁电性、铁磁性等功能性质,发展多稳态多功能纳米电子设备成为研究者追求的目标. 近年来,研究者从理论和实验上都对低维材料中的铁电性进行了大量的研究. 本文接下来的部分将具体介绍铁电系统中常用的研究理论以及低维铁电材料相关的最新研究进展.

2 铁电材料的研究理论

2.1 Ginzburg-Landau-Devonshire 唯象理论

当温度超过居里温度时,铁电材料的自发极化消失,发生铁电相到顺电相的相变. 铁电相变是结构相变的一类,通常低温相的对称性较低,高温相的对称性较高. 系统对称性的改变反映了系统内部有序化程度的改变. Landau 理论将有序化程度与对称性的变化联系起来,描述系统内部有序化程度的参量称为序参量. 在铁电相变中,序参量为自发极化. Ginzburg-Landau-Devonshire (GLD)

唯象理论是基于 Landau 理论的铁电体宏观热力学理论, Landau 理论是用来讨论连续相变的理论, Ginzburg^[22] 和 Devonshire^[23] 为了讨论一级相变,在其基础上进行了推广,提出能够处理一级和二级铁电相变的自由能表达式:

$$G = G_0 + \frac{1}{2}A(T - T_C)P^2 + \frac{1}{4}BP^4 + \frac{1}{6}CP^6,$$

其中, P 为铁电体电极化强度; T 为温度, T_C 为居里温度; 系数 A , C , D 与温度无关. 对于一级相变, $A, C > 0, B < 0$; 而对于二级相变, $A, B > 0, C = 0$. 其基本思想是将自由能展开为极化强度的各次幂之和,从自由能的极小值来确定体系的物理性质,建立展开式中各系数与测量参量的关系,从而得到与实验测量参量相比较的结果.

2.2 软模理论

软模理论是从原子层面上阐述铁电性的微观理论. 20 世纪 60 年代初, Cochran^[24] 和 Anderson^[25] 几乎同时各自独立提出铁电相变理论应该在晶格动力学范围内加以研究,将铁电性的产生联系于布里渊区中心某个振动模式的软化. “软化”在这里表示频率降低,软化到频率为零时,原子不能回复到原来的平衡位置,导致振动“冻结”,相应的模式称为“软模”. 软模本征矢的“冻结”造成了原子的静态位移,从而使晶体中出现自发极化. 晶格振动频率取决于两部分的贡献,一个是短程恢复力,另一个为长程库仑力. 对于横光学模 (TO 模) 而言,这两部分力是相消的. 如果这两部分力大小相等,则促使原子恢复到平衡位置的力等于零,原子偏离平衡位置的位移被冻结,即原子进入新的平衡位置,晶体由一种结构进入到另一种结构,从而发生相变. 对于纵光学模 (LO 模),这两部分作用力是相长的,总作用始终不会等于零,所以 LO 模不对铁电相变负责. 软模理论只集中注意晶格振动,没有考虑电子结构变化的贡献. 但是晶格振动和电子之间存在耦合,要全面解释自发极化现象,要计入电子的贡献,在这个基础上后来出现了铁电性振动-电子理论.

软模理论最初只是用来处理位移型系统,后来人们认识到其基本观点也适用于有序无序系统^[26,27]. 在有序无序系统中,相变时软化的集体激发不是晶格振动模而是赝自旋波,赝自旋波描述了粒子在双势阱中的分布和运动. 在处理有序无序型

铁电相变时, 横场 Ising 模型^[28]也是广泛采用的理论模型.

3 低维铁电材料探索

3.1 二维范德瓦耳斯层状铁电材料

在纳米薄膜等低维材料中实现铁电性由于其基础科学领域的重要性以及在纳米电子设备中潜在的应用价值, 一直是研究工作着长期追求的目标. 早在1944年, Onsager^[29]就利用理想 Ising 模型预言了二维铁电的存在, 但是如何在室温下保持薄膜中的铁电性仍然是巨大的挑战. 对于传统的铁电薄膜材料如 BaTiO_3 和 PbTiO_3 等, 随着薄膜厚度减小到临界值 12 Å 和 24 Å 时, 退极化场、表面能效以及电子屏蔽的存在就会破坏薄膜中的铁电性^[9,11].

通常来说自发电极化的存在需要打破结构的中心反演对称性, 而和体材料相比, 二维材料由于维度的降低通常会失去一些对称性, 从而在一定程度上为铁电性的存在提供了可能性. 近年来一些基于第一性原理的理论工作预言了在二维范

德瓦耳斯层状材料中铁电性的存在. Shirodkar 和 Waghmare^[30]发现在 1T 相单层 MoS_2 中不稳定的 K_3 光学模使得 Mo 原子发生如图 1(a) 和图 1(c) 所示的三聚化畸变, 由中心对称的 c1T 结构转变为低对称性的 d1T 结构, 并在费米面附近打开了一定的带隙 (如图 1(b) 所示); 结构畸变与极化模之间的非线性耦合产生了垂直平面的方向可翻转自发极化, 而图 1(d) 中 d1T 结构与 c1T 结构电荷密度差的中心反演对称破缺也证实了垂直平面铁电性的存在. Sante 等^[31]预言在低褶皱的二维六角 AB 双元素单层结构中存在垂直平面的铁电性, 这里 A, B 属于第 IV 族或 III-V 族元素, 包括第 IV 族双元素结构 SiGe, SiSn, GeSn 以及 III-V 族双元素结构 AlSb, GaP, GaAs, InP, InAs, InSb 等. 双元素打破了原石墨烯、硅烯等六角结构中的中心反演对称性, 从而产生了垂直平面的自发极化, 且自发极化的方向可以通过调整低褶皱角度而翻转. 另外, Guan 等^[32]通过计算发现最近实验成功合成的 $\beta\text{-GeSe}$ ^[33] 单层结构中存在平面内的自发极化, 相应的居里温度约为 200 K 且可以通过外加应变提高.

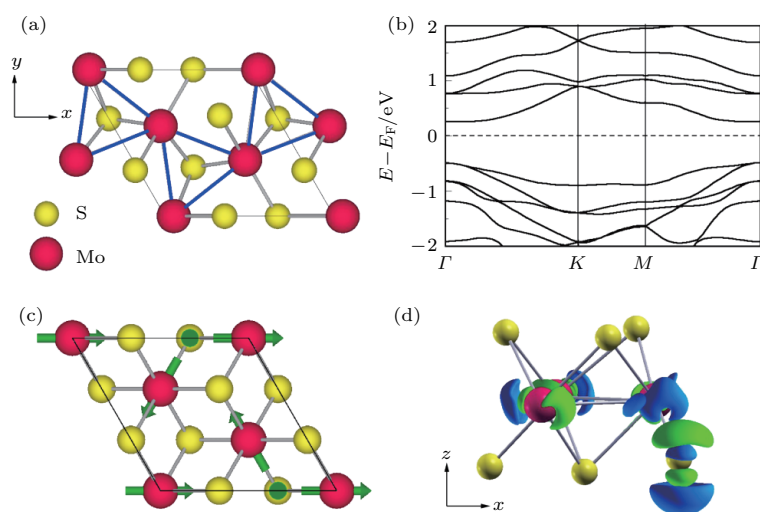


图1 结构、能带以及 d1T 和 c1T 结构对比 (a) 畸变的低对称性 d1T 结构 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 元胞中 Mo 原子三聚化和 (b) 电子结构; (c) d1T 相相对 c1T 相的位移矢量 (绿色箭头); (d) 具有向上极化方向的铁电 d1T 态与 c1T 态电荷密度差等值面, 绿色 (浅灰色) 表示负电荷, 蓝色 (深灰色) 表示正电荷, 电荷密度差的中心反演对称破缺证实了三聚化基态结构中的铁电性^[30]

Fig. 1. Structure, band structure, and comparison of d1T with c1T: (a) Trimerization of Mo atoms in the distorted low symmetry 1T form with a $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ unit cell and (b) electronic structure of d1T MoS_2 ; (c) displacement vectors (green arrows) of the d1T phase with respect to the c1T phase; (d) an isosurface of the difference in charge densities of ferroelectric d1T state with up polarization and the c1T state; green color (light grey) denotes negative charge and blue (dark grey) denotes positive charge; the broken inversion symmetry in the charge density difference confirms ferroelectricity in the cell-tripled ground state structure^[30].

上述理论预言的铁电二维材料都是多元素材料, 而Xiao等^[34]则预测铁电性并不仅仅是多元素材料的专属, 在单元素材料中也可能存在铁电性. 他们通过第一性原理计算发现二维第V族单元素材料As, Sb, Bi具有类似单层磷烯的褶皱结构, 如图2(a)和图2(b)所示. 但和单层磷烯结构(图2(b)中的B相结构)相比, 上下半原子层中的原子沿 z 方向出现了一定的起伏, 如图2(b)所示, 上下半层的起伏高度分别用 h_U 和 h_L 表示. 对于As, Sb, Bi单层来说分别有 $h_U = h_L > 0$ 和

$h_U = h_L < 0$ 两个能量简并结构, 称为A相和A'相. 垂直平面起伏的出现打破了中心反演对称性, 从而产生了平面内的自发极化. 从自由能随起伏高度(h_U, h_L)的等高线(图2(c))可以看出, 两个基态结构A与A'相和鞍点B相形成了典型的双势阱, 也进一步印证了铁电性的存在. 另外, 通过计算声子谱可以发现引起铁电极化的位移不稳定性与对称结构中的软光学模相关, 而且对于Bi单层, 除了引起铁电相变的软模外, 还存在二重简并的另一个软声子模, 对应了具有中心对称性的反铁电结构.

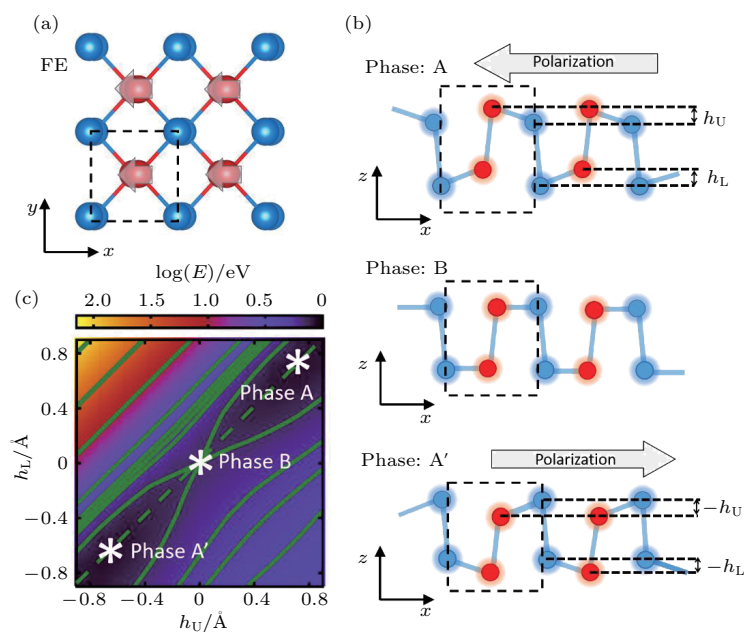


图2 (a) 第V族单元素单层结构俯视图, 黑色虚线矩形表明晶胞大小; (b) 两个能量简并的畸变非中心对称结构(A和A'相)以及非畸变的中心对称结构(B相, 和磷烯结构一致)的侧视图, 红色与蓝色位点在上下半层的高度差分别用 h_U 和 h_L 表示; (c) 单层As自由能随起伏高度(h_U, h_L)的等高线, A, A'和B相在图中标注出来^[34]

Fig. 2. (a) Top view of group-V elemental monolayer; the rectangle with black dashed lines indicates the unit cell; (b) side views of the two energy-degenerate distorted non-centrosymmetric structures (phases A and A') and undistorted centrosymmetric structure (phase B, corresponding to the phosphorene structure); the height differences between red and blue colored sites in upper and lower atomic layers are labeled as h_U and h_L , respectively; (c) free energy contour for As monolayer versus the buckling heights (h_U, h_L); the phases A, A' and B are marked^[34].

另一方面, 二维范德瓦耳斯层状材料中铁电性不仅在理论上被预言, 有些材料的铁电性在实验上也得到了验证. Chang等^[35]利用分子束外延技术制备出了原子级厚度的SnTe薄膜, 如图3所示. 并利用扫描隧道显微镜(STM)观测到铁电畴、极化电荷引起的能带弯曲以及STM针尖诱导的极化翻转, 证明了单原胞厚度的SnTe薄膜存在稳定的铁电性, 并且该二维铁电体的临界转变温度高达270 K, 远高于体材料的98 K. 他们还发现2—4个原胞厚度的SnTe薄膜具有更高的临界温度, 其铁电性在

室温下仍然存在. 通过分析发现量子尺度效应引起的能隙增大、高质量薄膜中缺陷密度以及载流子浓度的降低是SnTe薄膜中铁电增强的重要原因, 然而其电极化产生的机理仍待进一步研究^[36]. Wan等^[37]对第IV族碲化物 $X\text{Te}$ ($X = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$)的铁电性进行了理论研究, 发现其单层是如图4所示的铰链状结构, X 与Te原子沿着 $\langle 100 \rangle$ 方向发生相对位移, 从而出现了平面内的铁电性, 然而其结果与实验 $\langle 110 \rangle$ 方向的平面极化有所出入. 此外, Ding等^[38]在理论上预言了层状材料 In_2Se_3 在平面内以

及垂直平面方向均存在室温下的可翻转自发极化,并探索了其在二维范德瓦耳斯异质结等功能材料中的可能应用,比如 In_2Se_3 /石墨烯异质结可通过调节 In_2Se_3 垂直平面的极化方向改变界面肖特基势垒, In_2Se_3 /WSe₂异质结通过改变 In_2Se_3 极化方向带来了明显的带隙变化.随后,Zhou等^[39]给出了 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 纳米片平面外压电和铁电的实验证据.

他们通过扫描透射电子显微镜、二次谐波以及拉曼光谱对其非中心对称的 $R3m$ 对称性进行了证实.利用压电力显微镜观测到具有相反极化的铁电畴,通过单点支撑实验说明其极化有可能会在厚度低至约10 nm时发生翻转.最后,通过对云母衬底的弯曲实现了对电荷运输的调整,同时证明了这一柔性器件在机械以及压电传感器领域的应用潜力.

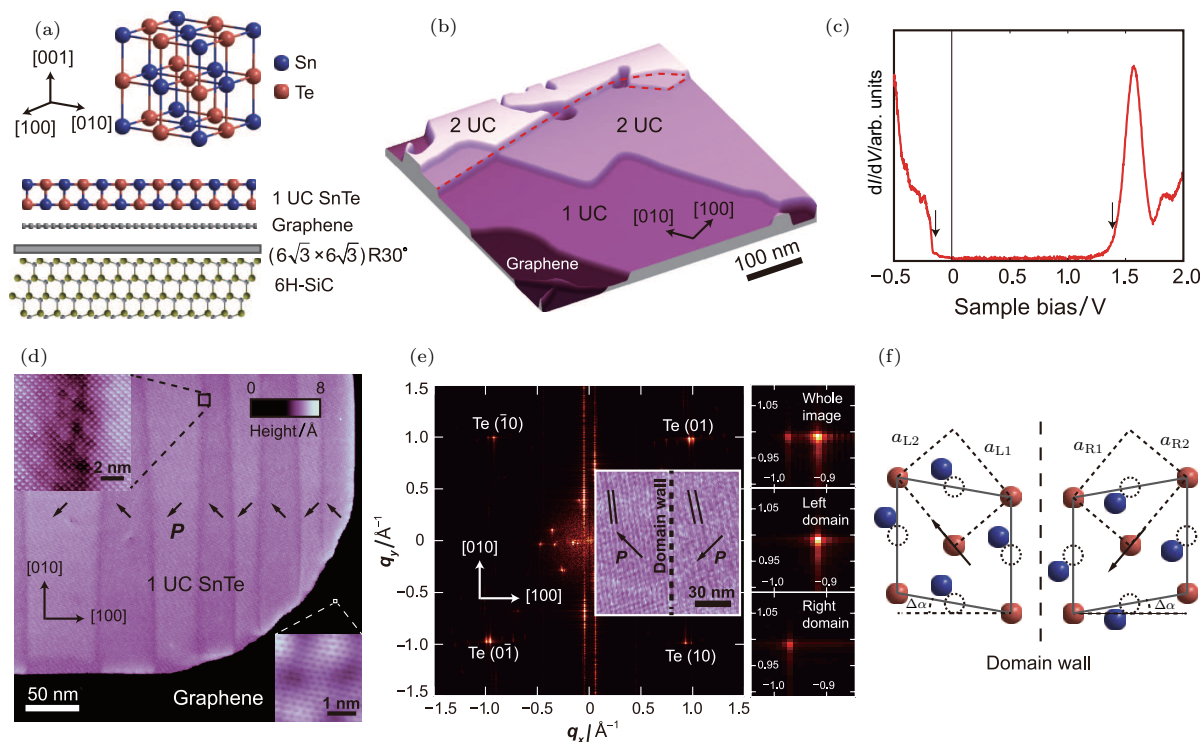


图3 SnTe薄膜的结构和晶格畸变^[35]
Fig. 3. Structure and lattice distortion of SnTe film^[35].

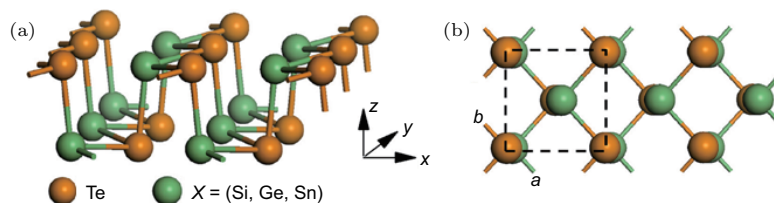


图4 单层 $X\text{Te}$ ($X = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$)晶体结构的(a)侧视图和(b)俯视图^[37]
Fig. 4. (a) and (b) Side and top views of the crystal structure of monolayer $X\text{Te}$ ($X = \text{Si}, \text{Ge}, \text{and Sn}$), respectively^[37].

我们知道,如果材料中同时具有两种或两种以上基本铁性(如铁磁性、铁电性和铁弹性)并实现相互耦合,则构成了多铁性.多铁性材料将多种序参量耦合在一起,从而可能实现不同铁性之间的相互调控,是一种新型多功能材料,在纳米电子学等领域有着广阔的应用前景.Zeng^[40],Yang^[41]和Qian^[42]课题组通过第一性原理计算都发现第四主

族单硫化物 MX ($M = \text{Ge}, \text{Sn}; X = \text{S}, \text{Se}$)在平面内具有较大的自发极化.单层 MX 的结构如图5所示,由于具有类似黑磷的结构,它们也具有自发铁弹性晶格应变^[40,42].二维单层 MX 的铁序能在室温下热力学稳定,并可以通过弹性形变对其铁电极化和相变势垒进行控制,此外强耦合的铁电序、铁弹序以及与偏振相关的激子的吸收、可见光吸收

谱中的光致发光等性质使其在超薄机械-光-电转换材料中的应用具有非常大的潜力, 为二维多铁材料小型化低功耗的光电子和光子应用开辟了新的途径.

另外, Wu课题组^[43]通过第一性原理计算发现二维材料中的垂直于平面方向的铁电极化可存在于BN, AlN, ZnO, MoS₂, GaSe等一系列范德瓦耳斯双层材料中, 可极大地提高数据存储密度. 一些铁磁性二维材料的双层结构如MXene, VS₂和MoN₂中还可能出现多铁性, 这使得以电场调控其磁性成为可能. 由于垂直铁电性由层间的相对平移产生, 因此在层间小角度扭曲或者应变差异存在的情况下, 还可能产生一种层间电压随空间变化的铁电莫列超晶格, 并获得周期性的N/P型掺杂区域. 层间电压和相对平移之间的电-机耦合, 可用于制造纳米发电机、收集人体活动、海浪、机械振动等各种能量. 此外, 该课题组在低维铁电-铁磁耦合方面进行了一系列的研究, 发现某些有机过渡金属分子纳米线中同时存在铁电极化和有序的磁矩^[44], 并且第一个在理论上预测了C₆N₈H是铁电-铁磁耦合的二维有机多铁材料, 赋予二维有机多电材料在电子设备中潜在的应用价值^[45].

除了上述低维双元素或单元素结构外,

另一类材料过渡金属硫代磷酸盐(TMTP)也引起了研究者的关注. TTMP的化学通式为 $M_x^I M_y^{II} P_2(S/Se)_6$, 也是一类范德瓦耳斯层状材料, 并且其中一些材料的体结构是铁电体^[46,47], 因此研究者有望通过机械剥离的方法获得纳米尺度的铁电薄膜. CuInP₂S₆是一个典型的过渡金属硫代磷酸盐, 其体结构为范德瓦耳斯亚铁电晶体, 极化方向垂直于层状平面. 多个课题组对该体系的铁电性随纳米薄膜厚度的关系进行了实验测量^[48–50], 发现CuInP₂S₆薄膜厚度降至4 nm时仍能观测到室温下的铁电性, 铁电转变温度约为320 K. 另外, Xu等^[51]以及Song等^[52]分别从理论角度预言了AgBiP₂Se₆以及CuInP₂Se₆单层中存在垂直平面的自发极化. 单层AgBiP₂Se₆的结构如图6所示, 位于硒八面体中心的Ag⁺离子和Bi³⁺离子发生结构畸变, 沿垂直平面的相反方向发生了不同大小的位移, 在垂直平面方向产生了亚铁电序. 通过这种层内亚铁电序减小了自发极化值, 从而在一定程度上降低了退极化场对垂直平面极化的影响. 并且, 该材料具有合适的带边位置, 垂直平面的自发极化又可有效分离电子和空穴, 从而在光裂解水领域有一定的潜在应用价值.

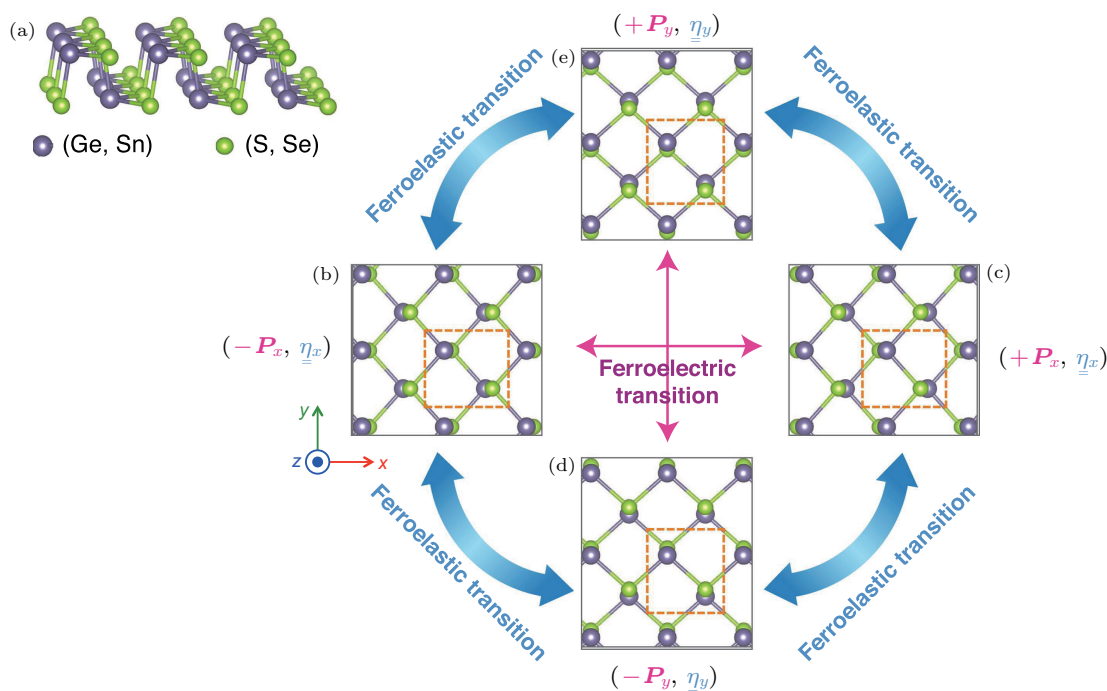


图5 单层第四主族单硫化物MX的结构及其铁弹、铁电序^[42]

Fig. 5. Structure of monolayer group IV monochalcogenides (MX) and their ferroelastic and ferroelectric orders^[42].

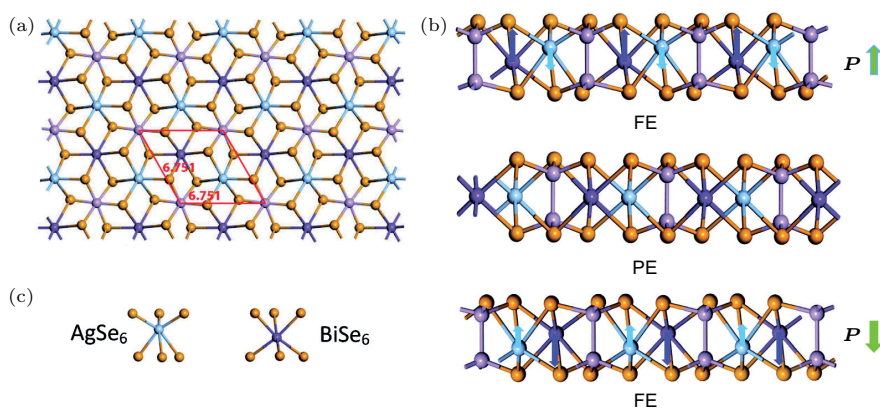


图6 (a) 单层 $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ 结构俯视图, 其中棕色、粉色、紫色和蓝色小球分别代表 Se, P, Bi 和 Ag 原子, 红色虚线是元胞; (b) 两个具有不同极化方向的畸变铁电相 (上下图) 和高对称顺电相 (中间图) 结构侧视图, 其中紫色和蓝色箭头分别代表 Bi^{3+} 离子和 Ag^+ 离子贡献的极化, 绿色箭头代表单层 $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ 总极化; (c) 畸变的含 Ag 的硒八面体 (左) 和含 Bi 的硒八面体 (右) 侧视图 [51]

Fig. 6. (a) Top-view of the structure of monolayer $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$; the brown, pink, purple and blue balls represent Se, P, Bi and Ag atoms, respectively; the red dashed line is the unit cell; (b) schematic side-views of the two distorted ferroelectric phases with different polarization directions (upper and lower images) and the high symmetry paraelectric phase (centre image); the purple and blue arrows represent the polarizations contributed by the Bi^{3+} and Ag^+ ions, respectively; the green arrow represents the total polarization of monolayer $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$; (c) schematic side-views of the distorted selenium octahedral with the Ag (left) and Bi (right) ions inside [51].

3.2 共价功能化低维铁电材料

石墨烯等具有高迁移率的二维材料有望取代硅材料成为新一代电路基本材料, 但是石墨烯的六角晶格中心反演对称性使其不可能自发极化, 限制了其在信息非易失性存储设备中的应用. 然而由于二维材料具有极大的比表面积, 使得研究者可以通过表面共价修饰来调控其性质. 近年来, 我们课题组 [53] 和 Wu 课题组 [54] 都对石墨烯表面进行极化官能团羟基的吸附进行了理论研究, 发现羟基吸附后的石墨烯产生了较大的平面内自发极化, 这是一种是基于氢键相互作用形成的位移型二维铁电材料, 也是第一例关于二维铁电材料的预言. 并且通过理论模拟我们发现材料的居里温度超过室温高达 700 K, 赋予二维有机铁电体在电子设备中潜在的应用价值. 之后, Wu 课题组 [55] 围绕共价功能化低维铁电材料进行了进一步研究, 通过第一性原理计算表明, 表面的某些极性化学基团 (如 $-\text{CH}_2\text{F}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$ 和 $-\text{CONH}_2$ 等) 的修饰可以使得一系列非铁电二维体系获得平面内的铁电性, 且具有较高的居里温度. 这些二维体系包括石墨烯、锗烯、锡烯、二硫化物等一系列人们所熟知的二维材料, 如图 7 所示以及硅 (111) 表面或是作为二维材料衬底的二氧化硅表面. 而这些体系中

不少在以往的实验中已经成功合成, 它们可直接集成于以传统半导体或二维材料为基础的电路中, 并有望将高迁移率窄带隙半导体和室温铁性相结合, 进而可以此设计出一系列多功能异质结器件, 如高开关比的二维铁电场效应晶体管、狄拉克费米子可在空穴/电子之间调控的拓扑晶体管、二维铁电甚至多铁隧穿结等, 使信息非破坏性读取和快速写入同时成为可能, 在未来多功能器件中拥有重要应用价值.

基于二维材料的铁电体有望解决因硅基内存进一步小型化后棘手的量子隧穿和散热问题, 而为了提高数据存储密度, 通常更需要的是铁电薄膜垂直方向的极化特性. Wu 课题组 [56] 通过第一性原理计算发现, 卤素功能化的磷烯双层不仅具有垂直平面的电极化, 还具有“可移动”的磁性. 一般而言, 铁电性和铁磁性在信息读写方面各有优势和劣势, 最佳组合则是“电写磁读”, 因而兼具铁电性和铁磁性并相互耦合的多铁材料是多功能纳米材料研究领域的热点. Wu 课题组的研究表明, 卤素功能化磷烯双层中的垂直极化可归因于共价铁电体不同于离子铁电体的特性, 该规律可扩展至其他二维材料 (如石墨烯、二硫化钼等) 双层, 其中每个插入的卤素或氢吸附原子都可存储 1 比特的数据, 与上层成键时可表述为“0”, 与下层成键时可表述为“1”,

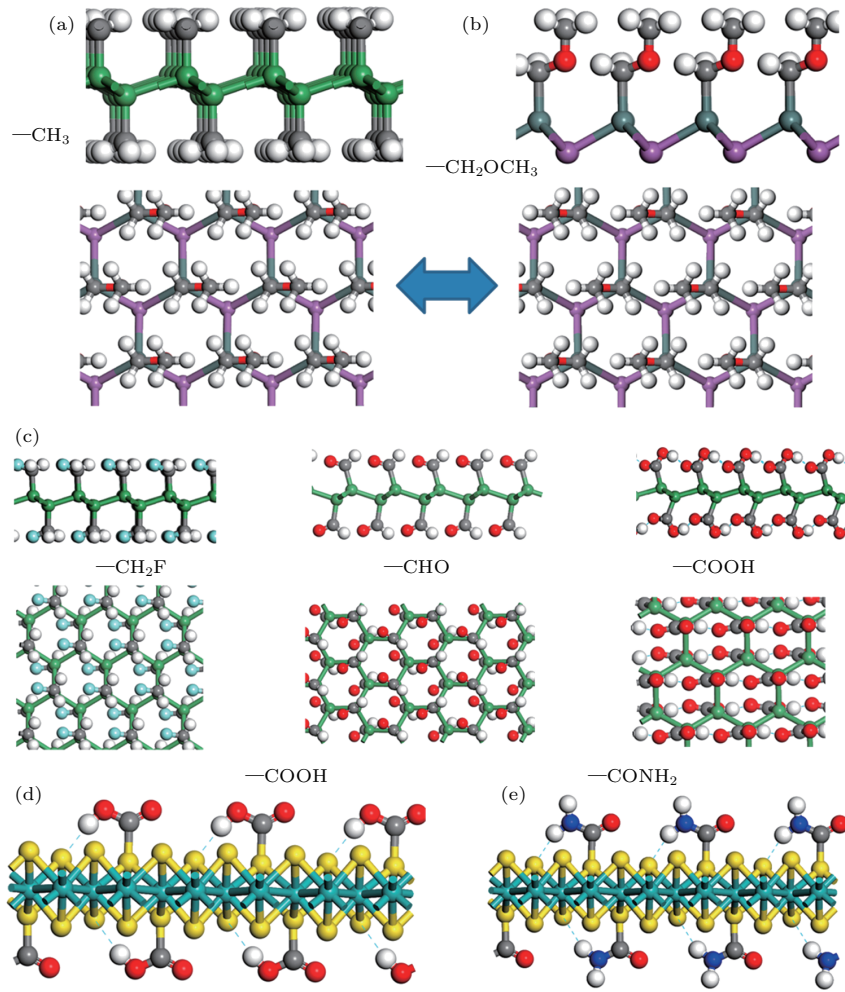


图7 (a) 甲基封端的锗烯/锡烯侧视图; (b) $\text{Sn(P, As, Sb)-CH}_2\text{OCH}_3$ 侧视图和俯视图, 其中蓝色箭头表示极化翻转; (c) $-\text{CH}_2\text{F}$, $-\text{CHO}$ 和 $-\text{COOH}$ 基团修饰的锗烯/锡烯侧视图和俯视图; (d) $-\text{COOH}$ 和 (e) $-\text{CONH}_2$ 修饰的单层 MoS_2 侧视图 [55]

Fig. 7. Side and top views of (a) methyl-terminated germanene/stanene and (b) $\text{Sn(P, As, Sb)-CH}_2\text{OCH}_3$, where the blue arrow denotes that the polarization is switchable; side and top views of (c) germanene/stanene functionalized by $-\text{CH}_2\text{F}$, $-\text{CHO}$, and $-\text{COOH}$, respectively; side view of MoS_2 monolayer functionalized by (d) $-\text{COOH}$ and (e) $-\text{CONH}_2$, respectively [55].

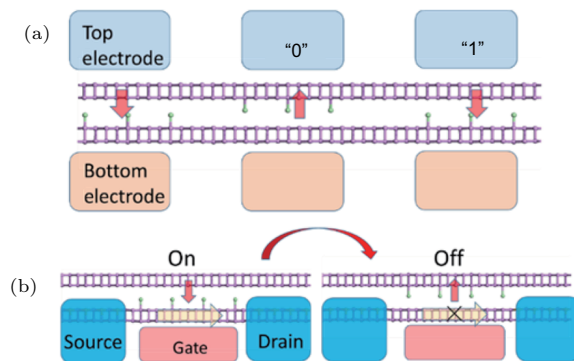


图8 (a) 高密度二维多铁隧道结设计, 其中上下电极是具有不同屏蔽长度的金属; (b) 二维多铁场效应晶体管设计, 只有下层磷烯接触源极和漏极; 红色箭头表示垂直极化方向 [56]

Fig. 8. (a) Design of high-density two-dimensional multiferroic tunnel junction array, where top and bottom electrodes are metals with significantly different screening lengths; (b) design of two-dimensional multiferroic field-effect transistor, where only the bottom phosphorene layer is attached to the source and drain electrodes. Red arrows denote the direction of vertical polarizations [56].

如图 8(a) 所示. 这一结构设计有望用于制成高密度存储的单原子内存. 并且, 卤素功能化的磷烯双层磁性可以由其铁电性控制, 在高自旋极化、高 p 掺杂的“开”状态和无磁绝缘的“关”状态之间转换, 如图 8(b) 所示, 从而使“电写磁读”成为可能. 该功能单元还可集成于二维材料的晶圆中, 形成类似于硅晶圆的 PN 沟道结构. 此外, Chandrasekaran 等 [57] 对氧修饰的过渡金属碳化物 Sc_2CO_2 进行了理论研究, 发现其既有平面内自发极化, 也有垂直平面自发极化, 并且在铁电极化翻转过程中出现反铁电中间态. 垂直平面的极化起源是 O 与 C 之间的共价相互作用, 且垂直平面极化值达到 $1.60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. 在双层 Sc_2CO_2 中, 层与层之间的极化是铁电堆叠, 层间电极化的不连续性导致了上层的导带和下层的价带之间的重叠, 从而在上层出现二维电子气, 下层出现二维空穴气, 在极化光伏器件领域有着潜在的应用前景.

3.3 低维钙钛矿材料

传统的铁电设备大多是基于钙钛矿氧化物的, 为了能更方便地与当前技术衔接制备二维铁电设备, 钙钛矿氧化物薄膜中的二维铁电性也有非常重要的研究价值. 通常对于 ABO_3 型钙钛矿晶

体, 其稳定性以及可能形成的结构主要由容差因子 $t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$ 所决定, 其中 r_A , r_B , r_O 分别指的是 A 原子、B 原子和 O 原子的半径. 当 t 较大时 ($t \approx 1$), 氧八面体没有明显的倾斜, 晶格为菱面体 (rhombohedral) 结构 (三方晶系); 当 t 较小时 ($t < 1$), 氧八面体发生明显倾斜, 对称性转变为四方 (tetragonal) 或斜方 (orthorhombic) 结构.

Xiang 课题组 [58] 对二维钙钛矿氧化物薄膜的铁电性进行了理论研究, 发现三种可能的平面铁电微观机制. 对于 BaTiO_3 等具有较大容差因子且有空的 3d 轨道的结构, 研究发现其薄膜有两种铁电态: 一种由 B 原子的空 3d 轨道与 O 原子的 2p 轨道杂化形成的二阶 Jahn-Teller 效应而产生的本征铁电性, 极化方向如图 9(b) 所示沿 [110] 方向, 称为铁电 110-P 相, 其铁电性随着薄膜厚度的减小而变弱; 另一种则是由表面效应引起的铁电性, 如图 9(c) 所示, 称为铁电 FE-100-S 相. 和顺电相相比, 铁电 100-S 相沿着 [100] 方向有较大畸变, 理论计算发现其极化值和铁电转变能垒均随薄膜厚度的减小而增大. 对于 SrSiO_3 等具有较大容差因子但不含空 3d 轨道的结构, 其体结构不是铁电体, 但在薄膜材料中存在由表面引起的铁电性, 极化会随薄膜厚度减小而增大.

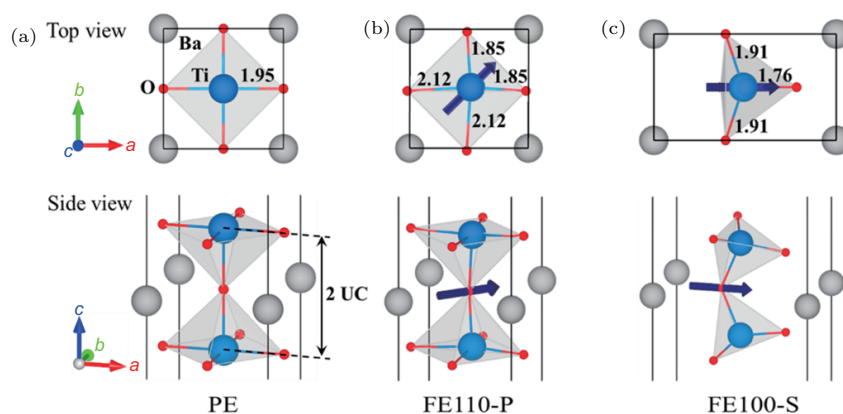


图 9 TiO_2 封端的 2-单元厚度 BaTiO 薄膜 (a) 顺电相、(b) 铁电 110-P 相和 (c) 铁电 100-S 相几何结构俯视图和侧视图; 蓝色箭头代表极化方向, 和顺电相相比, 铁电 100-S 相沿着 [100] 方向有较大畸变; 数字代表 Ti—O 键的键长 (单位为 Å) [58]

Fig. 9. Top and side views of the geometrical structure of the 2-UC BaTiO thin film with TiO_2 termination for the (a) paraelectric (PE), (b) FE 110-P, and (c) FE 100-S phase. The blue arrow represents the polarization direction. Compared with the PE phase, the FE 100-S phase has a big distortion along the [100] direction. The numbers denote the Ti—O bond lengths (in Å) [58].

另外, 对于较小容差因子的 CaSnO_3 等材料而言, 其奇数层 SnO_2 的薄膜含有偶数层极化方向相反的 CaO_2 层, 因而没有铁电性, 但偶数层 SnO_2 的

薄膜则含有奇数层 CaO_2 层, 因此具有净的沿 [110] 方向的铁电极化, 如图 10(a) 所示. 该铁电为非本征的铁电性, 称为铁电 110-IP 相. 由于只有一个

CaO₂层贡献净极化, 所以该铁电极化随薄膜厚度的增加而降低. 理论表明该铁电性是由A位位移铁电模 Γ_5^- 和两个氧八面体旋转模 M_2^+ 与 M_5^- (如图10(b)所示)的三线性耦合形成的. 对于铁电100-S和铁电110-IP两种铁电机理, 由于铁电性的存在不依赖于B位3d空轨道的存在, 因此这种铁电序可以与B位含3d磁离子的磁序共存, 从而实现铁电-铁磁共存的多铁性材料, 比如两层厚度的SrVO薄膜同时具有FE-100-S型铁电和G型反铁磁, 而两层厚度的CaFeO薄膜则同时具有FE-110-IP型铁电和A型反铁磁, 且沿垂直方向有较弱的铁磁性.

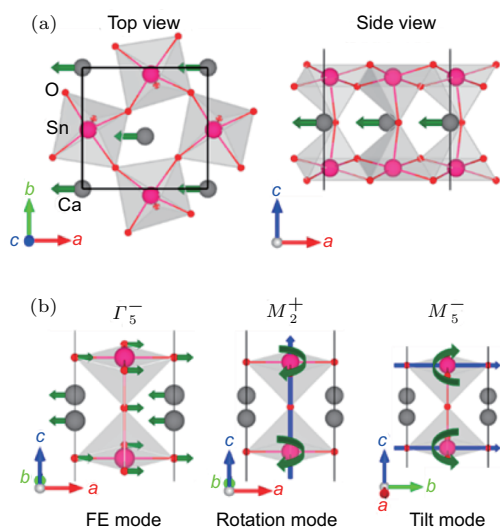


图10 (a) SnO₂封端的2-单元厚度CaSnO薄膜铁电110-IP相俯视图与侧视图, 绿色箭头代表极化方向; (b) 铁电110-IP态相对于顺电态的铁电模、旋转模和倾斜模示意图^[58]

Fig. 10. (a) Top and side view of the 2-UC SnO₂-terminated CaSnO thin films with the FE 110-IP state; the green arrows represent the direction of polarization; (b) schematic illustration of the FE, rotation and tilt modes presented in the FE 110-IP state relative to the PE state^[58].

3.4 其他低维铁电材料设计

外加应变和电场作为一种有效的调控手段, 常被用来研究和调控低维纳米材料的性质. 在铁电材料中, 由于压电效应的存在, 应力也常常是调控极化的有效途径. 因此, 能否通过外界调控在原来非铁电材料的低维材料中引入铁电性也是设计低维铁电材料的一种思路. Zhang等^[59]通过第一性原理计算发现二维单层PbTe基态结构具有中心反演对称性, 从而限制了自发极化的存在. 但当施加平面双向拉伸应变后, 结构将由高对称性 $P4/nmm$ 转变为 $Pmn2_1$ 对称性, Pb和Te原子发生平面内相对位移, 从而在平面内产生自发极化, 得到平面内铁电性. 我们课题组对磷烯纳米带在外加电场调控下的铁电性质进行了理论研究, 发现黑磷扶手椅边纳米带中可以通过外加垂直平面电场调控实现基于电子极化的平面内铁电性, 极化的产生主要来自外加电场下电荷的移动, 并且双层磷纳米带中的极化强度与传统的钙钛矿铁电材料相当^[60]. 另外, 我们还研究了层状过渡金属卤化物体系中通过电荷掺杂引入铁电性的可能性. 本征的过渡金属卤化物, 如CrBr₃, 由于其高对称性(D_{3d})的结构而不具有铁电性. 我们的研究发现, 通过掺杂Li等阳离子在CrBr₃晶格中引入奇数个电子, 将在相邻的Cr-Br₆格点上引发反常的非对称Jahn-Teller畸变, 如图11所示. 畸变同时打破了体系原本的轨道序与电荷序, 从而引发面内的铁电极化. 并且该体系中的电极化与磁化具有较强的关联性, 为磁电耦合及二维多铁性材料的研究提供了新的平台^[61].

通常来说铁电体都是绝缘体, 理论上铁电性不能和金属性并存. 但随着研究的深入, 人们发现其

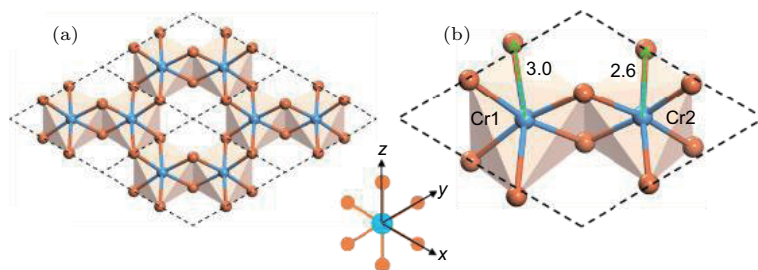


图11 优化的单层(a) CrBr₃和(b) CrBr₃^{0.5-}结构俯视图, 其中棕色和蓝绿色小球分别代表Br和Cr原子, 菱形虚线代表初基胞^[61]

Fig. 11. Top view of the optimized CrBr₃ (a) and CrBr₃^{0.5-} (b) monolayer. Brown and cyan balls represent Br and Cr atoms, respectively. Dashed rhombus represents the primitive cell^[61].

实两者之间也并非那么泾渭分明. 早在1965年, Anderson 和 Blount^[62] 就曾提出“铁电金属”这个概念, 意指某些金属相变会发生对称性破缺并产生极化轴的类铁电相转变. 近年来实验上也在5d氧化物新材料LiOsO₃中首次发现了在金属状态下的铁电结构转变, 特征为连续的二级结构相变, 伴随着对称中心消失和特征极化轴的出现^[63]. 对于三维的“铁电金属”, 如图12(a)所示, 虽然它具有非零的电极化和双势阱能量面, 但金属性限制了外加电场对极化方向的调控. 而当材料的维度降低到二维时, 情况就和三维材料中不太一样了. 如图12所示, 二维“铁电金属”中的极化方向可能是在平面内, 也可能是垂直于平面方向. 对于平面内极化的“铁电金属”(图12(b)), 和三维材料中类似, 外加电场并不能改变极化的方向; 但如果是极化方向垂直于平面的“铁电金属”(图12(c)), 由于电子是限制在平面内的, 在垂直方向并不传导, 因此可以通过垂直电场改变极化方向, 从而实现真正的铁电性. 此外, 一般较强的铁磁性都是存在于金属中, 因此, 结合二维“铁电金属”, 研究者可以设计兼具铁电性和铁磁性并相互耦合的二维多铁材料. Luo等^[64]正是基于此思路提出了二维超铁电金属(hyperferroelectric metal)的概念, 即具有垂直平面自发极化的金属, 并通过理论计算发现二维CrN是金属性的铁磁-铁电多铁材料, 二维CrB₂则具有反铁磁/平面基态和铁磁/垂直平面铁电的亚稳态结构, 因此可以通过外加垂直电场实现电场对磁性的控制.

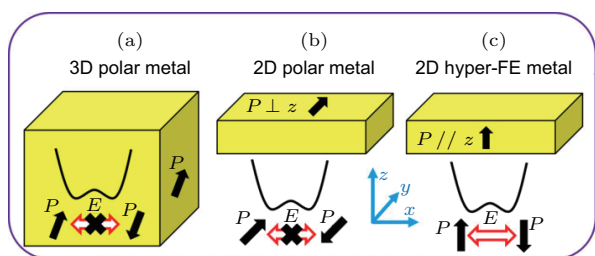


图12 (a) 三维极化金属, (b) 具有平面内极化的二维极化金属和 (c) 具有垂直平面极化的二维超铁电金属示意图^[64]

Fig. 12. The schematic diagrams of (a) three-dimensional polar metal, (b) two-dimensional polar metal with an in-plane polarization and (c) two-dimensional hyperferroelectric metal with an out-of-plane polarization^[64].

4 总结与展望

本文简要介绍了低维铁电材料的研究背景和常用研究理论, 并从二维范德瓦耳斯层状铁电材料、共价功能化低维铁电材料、低维钙钛矿材料、外界调控以及二维“铁电金属”等方面介绍了近年来低维铁电材料的研究进展. 由于现代多功能纳米电子设备的要求, 低维铁电材料引起了国内外研究者的极大关注. 近年来在低维铁电材料方面的探索也成功发现了一些新的二维铁电材料, 并且观测到较强的室温下铁电性, 也提出了一些物理新机制来解释低维下的铁电性及其中的效应. 然而对于低维铁电体的研究仍处于初始阶段, 更多的在室温下稳定存在的低维铁电材料还有待进一步的探索. 此外, 如何更多地将低维铁电材料与实际应用相结合, 设计并制备低维多铁性耦合的存储设备或铁电光催化材料等多功能器件, 也是未来铁电材料领域需要深入研究的方向.

参考文献

- [1] Lu H, Bark C W, de los Esque Ojos D, Alcala J, Eom C B, Catalan G, Gruverman A 2012 *Science* **336** 59
- [2] Choi T, Lee S, Choi Y J, Kiryukhin V, Cheong S W 2009 *Science* **324** 63
- [3] Scott J F 2007 *Science* **315** 954
- [4] Wen Z, Li C, Wu D, Li A, Ming N 2013 *Nat. Mater.* **12** 617
- [5] Efremov D V, van den Brink J, Khomskii D I 2004 *Nat. Mater.* **3** 853
- [6] Rado G T, Ferrari J M 1975 *Phys. Rev. B* **12** 5166
- [7] Ikeda N, Ohsumi H, Ohwada K, Ishii K, Inami T, Kaku-raki K, Murakami Y, Yoshii K, Mori S, Horibe Y, Kitô H 2005 *Nature* **436** 1136
- [8] Dawber M, Rabe K M, Scott J F 2005 *Rev. Mod. Phys.* **77** 1083
- [9] Junquera J, Ghosez P 2003 *Nature* **422** 506
- [10] Spaldin N A 2004 *Science* **304** 1606
- [11] Fong D, Stephenson G, Streiffer S, Eastman J, Auciello O, Fuoss P, Thompson C 2004 *Science* **304** 1650
- [12] Novoselov K, Geim A, Morozov S, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S, Grigorieva I, Firsov A 2004 *Science* **306** 666
- [13] Novoselov K, Geim A, Morozov S, Jiang D, Katsnelson M, Grigorieva I, Dubonos S, Firsov A 2005 *Nature* **438** 197
- [14] Yoon Y, Ganapathi K, Salahuddin S 2011 *Nano Lett.* **11** 3768
- [15] Li L, Chen Z, Hu Y, Wang X, Zhang T, Chen W, Wang Q 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 1213

- [16] Liu H, Neal A T, Zhu Z, Tomanek D, Ye P D 2014 *ACS Nano* **8** 4033
- [17] Topsakal M, Akturk E, Ciraci S 2009 *Phys. Rev. B* **79** 115442
- [18] Conley H J, Wang B, Ziegler J I, Haglund Jr R F, Pantelides S T, Bolotin K I 2013 *Nano Lett.* **13** 3626
- [19] Qin G, Yan Q B, Qin Z, Yue S Y, Hu M, Su G 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 4854
- [20] Kou L, Chen C, Smith S C 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 2794
- [21] Fei R, Faghaninia A, Soklaski R, Yan J A, Lo C, Yang L 2014 *Nano Lett.* **14** 6393
- [22] Ginzburg V L 1949 *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **19** 36
- [23] Devonshire A F 1954 *Adv. Phys.* **3** 85
- [24] Cochran W 1960 *Adv. Phys.* **9** 387
- [25] Anderson P W 1960 *Fizika Dielektrikov* (Moscow: Akad. Nauk. SSSR)
- [26] De Gennes P G 1963 *Solid State Commun.* **1** 132
- [27] Brout R, Müller K A, Thomas H 1966 *Adv. Phys.* **4** 507
- [28] Zhou J H, Yang C Z 1997 *Solid State Commun.* **101** 639
- [29] Onsager L 1944 *Phys. Rev.* **65** 117
- [30] Shirodkar S N, Waghmare U V 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 157601
- [31] Sante D D, Stroppa A, Barone P, Whangbo M H, Picozzi S 2015 *Phys. Rev. B* **91** 161401
- [32] Guan S, Liu C, Lu Y, Yao Y, Yang S A 2017 [arXiv:171204265v2](https://arxiv.org/abs/171204265v2) [cond-mat.mtrl-sci]
- [33] von Rohr F O, Ji H, Cevallos F A, Gao T, Ong N P, Cava R J 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 2771
- [34] Xiao C, Wang F, Yang S A, Lu Y 2017 [arXiv:1706.05629](https://arxiv.org/abs/1706.05629) [cond-mat.mtrl-sci]
- [35] Chang K, Liu J, Lin H, Wang N, Zhao K, Zhang A, Jin F, Zhong Y, Hu X, Duan W, Zhang Q, Fu L, Xue Q K, Chen X, Ji S H 2016 *Science* **353** 274
- [36] Kooi B J, Noheda B 2016 *Science* **353** 221
- [37] Wan W, Liu C, Xiao W, Yao Y 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 132904
- [38] Ding W, Zhu J, Wang Z, Gao Y, Xiao D, Gu Y, Zhang Z, Zhu W 2017 *Nat. Commun.* **8** 14956
- [39] Zhou Y, Wu D, Zhu Y, Cho Y, He Q, Yang X, Herrera K, Chu Z, Han Y, Downer M C, Peng H, Lai K 2017 *Nano Lett.* **17** 5508
- [40] Wu M, Zeng X C 2016 *Nano Lett.* **16** 3236
- [41] Fei R, Kang W, Yang L 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 097601
- [42] Wang H, Qian X 2017 *2D Mater.* **4** 015042
- [43] Li L, Wu M 2017 *ACS Nano* **11** 6382
- [44] Wu M, Burton J D, Tsybal E Y, Zeng X C, Jena P 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 14423
- [45] Tu Z, Wu M, Zeng X C 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 1973
- [46] Maisonneuve V, Cajipe V B, Simon A, von der Muhll R, Ravez J 1997 *Phys. Rev. B* **56** 10860
- [47] Studenyak I P, Mitrovicij V V, Kovacs G S, Gurzan M I, Mykajlo O A, Vysochanskii Y M, Cajipe V B 2003 *Phys. Status Solidi B* **236** 678
- [48] Belianinov A, He Q, Dziaugys A, Maksymovych P, Eliseev E, Borisevich A, Morozovska A, Banys J, Vysochanskii Y, Kalinin S V 2015 *Nano Lett.* **15** 3808
- [49] Chyashavichyus M, Susner M A, Ievlev A V, Eliseev E A, Kalinin S V, Balke N, Morozovska A N, McGuire M A 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 172901
- [50] Liu F, You L, Seyler K L, Li X, Yu P, Lin J, Wang X, Zhou J, Wang H, He H, Pantelides S T, Zhou W, Sharma P, Xu X, Ajayan P M, Wang J, Liu Z 2016 *Nat. Commun.* **7** 12357
- [51] Xu B, Xiang H, Xia Y, Jiang K, Wan X, He J, Yin J, Liu Z 2017 *Nanoscale* **9** 8427
- [52] Song W, Fei R, Yang L 2017 *Phys. Rev. B* **96** 235420
- [53] Kan E, Wu F, Deng K, Tang W 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 193103
- [54] Wu M, Burton J D, Tsybal E Y, Zeng X C, Jena P 2013 *Phys. Rev. B* **87** 081406
- [55] Wu M, Dong S, Yao K, Liu J, Zeng X C 2016 *Nano Lett.* **16** 7309
- [56] Yang Q, Xiong W, Zhu L, Gao G, Wu M 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 11506
- [57] Chandrasekaran A, Mishra A, Singh A K 2017 *Nano Lett.* **17** 3290
- [58] Lu J, Luo W, Feng J, Xiang H 2018 *Nano Lett.* **18** 595
- [59] Zhang X, Yang Z, Chen Y 2017 *J. Appl. Phys.* **122** 064101
- [60] Hu T, Wu H, Zeng H, Deng K, Kan E 2016 *Nano Lett.* **16** 8015
- [61] Huang C, Du Y, Wu H, Xiang H, Deng K, Kan E 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 147601
- [62] Anderson P W, Blount E I 1965 *Phys. Rev. Lett.* **14** 217
- [63] Shi Y, Guo Y, Wang X, Princep A J, Khalyavin D, Manuel P, Michiue Y, Sato A, Tsuda K, Yu S, Arai M, Shirako Y, Akaogi M, Wang N, Yamaura K, Boothroyd A T 2013 *Nat. Mater.* **12** 1024
- [64] Luo W, Xu K, Xiang H 2017 *Phys. Rev. B* **96** 235415

SPECIAL TOPIC — Multiferroicity: Physics, materials, and devices

Research progress of low-dimensional ferroelectric materials*

Hu Ting Kan Er-Jun†

(Department of Applied Physics, School of Science, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

(Received 19 March 2018; revised manuscript received 30 April 2018)

Abstract

Ferroelectricity, which exhibits a spontaneous electrical polarization under Curie temperature, is of potential value for sensors, photonics and energy-efficient memories, solar cell, and photoelectrochemical applications. With the rapid development of high-density electronic devices, miniaturized and integrated ferroelectric devices have been a development tendency for ferroelectric materials. However, the size effect and surface effect restrict the applications of traditional bulk ferroelectric materials on a nanometer scale. Therefore the ferroelectric properties of low-dimensional nanomaterials have become an extensively studying subject in the field of material science. In this article, we review the theoretical and experimental researches of low-dimensional ferroelectric materials in recent years, including two-dimensional van der Waals layered ferroelectric materials, covalent functionalized ferroelectric materials, low-dimensional perovskite materials, external regulation and two-dimensional “hyperferroelectric metal”. We first give a concise outline of the basic theory, which relates to the existence of ferroelectricity. And then, we introduce the intrinsic ferroelectricity into two-dimensional materials. Many samples have been predicted, and the origin of ferroelectricity can be attributed to the soft modes of phonon, which leads to the ion displacements. Further, we discuss the ferroelectricity in covalent-modified two-dimensional materials. In such structures, the modified groups produce spontaneous electric dipoles, and lead to the macroscopical ferroelectricity. Therefore, we focus on how to design such structures, and the consequent ferroelectricity. Considering the big potential of perovskite structures in ferroelectric family, we also discuss the recently reported low-dimensional perovskite structures, indicating several competitive mechanisms in such complex compounds. Additionally, we also introduce the research progress of other aspects in this field, including charge-polar induced ferroelectricity, two-dimensional ferromagnetic ferroelectrics, and hyperferroelectric metal. The reported new physical mechanisms are also provided to explain the low-dimensional ferroelectrics. Thus, such results not only mark the research of low-dimensional materials entering into a new stage, but also provide abundant physics in this area. Finally, the development prospects for low-dimensional ferroelectrics are also discussed.

Keywords: ferroelectricity, van der Waals layered materials, covalent functionalization, perovskite oxides**PACS:** 77.84.-s, 81.07.-b, 73.22.-f, 77.55.fp**DOI:** 10.7498/aps.67.20180483

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11604146, 51522206, 11574151, 11774173), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK20130031), and the New Century Excellent Talents in University, China (Grant No. NCET-12-0628).

† Corresponding author. E-mail: ekan@njust.edu.cn

铁电体的光伏效应

蔡田怡 雒胜

Photovoltaic effect in ferroelectrics

Cai Tian-Yi Ju Sheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 157801 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180979

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180979>

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

[Cu₂O/ZnO 氧化物异质结太阳电池的研究进展](#)

Progress of Cu₂O/ZnO oxide heterojunction solar cells

物理学报.2018, 67(11): 118401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172037>

[湿度环境下钙钛矿太阳能电池薄膜微结构演化的同步辐射原位实时研究](#)

An in-situ real time study of the perovskite film micro-structural evolution in a humid environment by using synchrotron based characterization technique

物理学报.2017, 66(1): 018401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.018401>

[ZnO 电子传输层对于反型结构聚合物太阳电池光浴效应的影响](#)

Effect of ZnO electron-transport layer on light-soaking issue in inverted polymer solar cells

物理学报.2015, 64(8): 088401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.088401>

[高效率钙钛矿太阳能电池发展中的关键问题](#)

Key issues in highly efficient perovskite solar cells

物理学报.2015, 64(3): 038404 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038404>

[有机无机杂化固态太阳能电池的研究进展](#)

Recent progress in research on solid organic-inorganic hybrid solar cells

物理学报.2015, 64(3): 038405 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038405>

多铁性: 物理、材料及器件专题

铁电体的光伏效应*

蔡田怡[†] 睢胜[‡]

(苏州大学物理科学与技术学院, 苏州 215006)

(2018年5月18日收到; 2018年6月13日收到修改稿)

介绍了铁电光伏效应的发展历史和现状, 通过与传统半导体 p-n 结光伏器件比较, 旨在阐述铁电光伏器件非比寻常的优点和重要的应用前景. 铁电光伏效应分为体光伏效应和反常光伏效应, 多种物理机制已被发现, 无疑为铁电光伏效应的提高指明了方向. 还对钙钛矿氧化物、卤化物和双钙钛矿结构氧化物等铁电体中的光伏效应进行了阐述, 讨论了通过引入新的自由度实现多功能性光伏器件的可能性.

关键词: 铁电体, 光伏效应, 多铁性材料, 太阳能电池**PACS:** 78.56.-a, 84.60.Jt, 77.84.-s, 75.85.+t**DOI:** 10.7498/aps.67.20180979

1 引言

在现代经济迅速发展的驱动下, 世界各国对能源的需求与日俱增, 已成为世界经济可持续快速发展所面临的重大难题. 在这一形势下, 推进能源生产和消费革命, 构建清洁低碳、安全高效的能源体系已成为我国近期的重要发展目标之一. 开发和利用清洁、可再生的太阳能是解决问题和实现目标的重要思路. 太阳能光伏电池的研究和设计也因此吸引了众多国内外研究者的广泛关注, 其原理是利用光伏效应将太阳的光能转换为电能^[1]. 目前, 基于无机或有机半导体材料的光伏电池已经得到大量的研究, 其中硅型光伏电池开发最早^[2]、技术也最为成熟, 已得到规模化生产, 但其光电转换机制决定其转换效率不能突破 Shockley-Queisser 极限^[3]. 虽然近来提出可以通过电池叠装等复杂的制造工艺提高光电转换效率, 但毫无疑问造价不菲^[4-6]. 因此, 寻找新型的光伏材料以研制性能更优良、功能更丰富的太阳能电池已成为目前这一领域的研究热点.

40年前, Fridkin^[7]提出可以利用铁电体实现光电能量转换, 他甚至指出基于所谓的“光铁电晶体”能够制备太阳能电池. 但在后来的研究工作中, 以铁电体为基础的光伏器件研究大多仅仅局限于纯粹的学术领域, 工业上的实际应用受到低量子效率以及低导电能力的限制. 在理论上, 铁电性的起源也并不清晰, 直到现代铁电极化理论的建立^[8], 这一问题才得到明确的认识. 近年来, 很多令人兴奋的突破性成果在铁电体中被发现^[9,10], 包括高于能隙的光生电压、低能隙铁电体的发现和高光电转换效率, 激发了众多研究者对铁电体光伏器件的研究热情.

需要注意的是, 电子有电荷、晶格和自旋等多个自由度, 自由度间相互作用、相互耦合, 使铁电极化强度的量值和方向容易受到物理、化学和力学等多种外加手段的调控, 使铁电体具有丰富的功能性和非比寻常的应用前景. 例如, 铁电体已经被用于制备记忆存储介质^[11,12]、铁电场效应管和铁电随机存储器^[13,14]等. 铁电性和力学参量的耦合使铁电体还被设计应用于多种传感器中. 最为重要的

* 国家自然科学基金 (批准号: 11374220, 11104193)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2014CB920900)、江苏省青蓝工程和苏州大学东吴学者计划资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: caitianyi@suda.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: jusheng@suda.edu.cn

是, 在一类“特殊”铁电体即多铁性材料中, 还存在着活跃的磁性序参量, 它与铁电序参量间存在着耦合作用, 从而表现出丰富的磁电效应^[15–18], 例如, 锰氧化物中的庞磁电阻、铁磁性和电荷序的共存以及巨磁介电效应等. 这使多铁性材料从出现伊始就得到自旋电子学、磁电子学和光电子学等多个领域研究者的广泛关注^[19–22].

本文以传统半导体中的光伏效应为出发点, 介绍铁电体光伏效应的主要机制, 包括体光伏效应和反常光伏效应, 讨论铁电体在太阳能电池中的可能应用, 探索增强光伏效应的方法, 为铁电光伏效应引入新的自由度和新的调控手段.

2 传统光伏效应

当半导体吸收高于本征能隙能量的光子时, 价带顶的电子将被激发跃迁至导带, 产生电子和空穴载流子. 这些被激发的载流子将很快衰减至基态, 并通过发射光子或声子保持能量守恒. 但是, 当半导体中的静电势具有不对称结构(内建电场)时, 可能将电子载流子和空穴载流子分离, 向相反方向

运动, 从而出现光生净电子流或空穴流, 即光电流. 显然, 光伏效应依赖于两个基本过程: 首先是光生载流子的产生, 这可以通过半导体吸收光实现; 其次是在内建电场下光生电子和空穴被分离和收集, 形成向特定方向流动的净电流. 当人们认识到半导体对光的吸收能力后, 后者成为设计制造太阳能电池的关键.

在太阳能电池的早期实验中, 研究者曾在两个不同金属电极间插入硒薄层, 形成肖特基势垒结构, 不同金属电极间的功函数差异使金属-半导体接触界面附近的静电势不再对称, 导致整流效应的出现. 在1950年左右, 研究者又设计出另一种结构以分离光生电荷. 通过在硅薄膜的两端区域分别掺杂磷元素和硼元素, 形成p-n结. 如图1(a)所示, p-n结中的内建电场使光激发的电子空穴对被迅速分离, 导致更为显著的光伏效应^[23]. 传统光伏器件中, 内建电场通常是依靠光伏器件结构中材料之间的显著差别在界面及其附近实现的, 如p-n同质结、p-n异质结(例如CdS/CdTe薄膜电池)以及p-i-n结等.

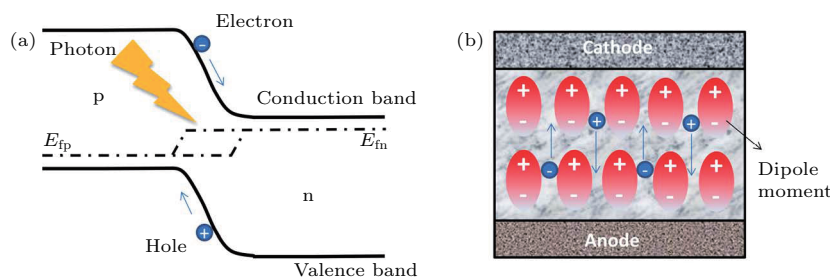


图1 产生光伏效应的示意图^[23] (a) 半导体p-n结; (b) 铁电光伏效应
Fig. 1. The photoelectric effect in (a) the semiconductor p-n junction and (b) the ferroelectrics^[23].

通过与理想光伏器件功率进行对比, 可以容易地得到光电转换效率 (power conversion efficiency, PCE) 的一般定义. 若入射光的功率为 P_{in} , 则光电能量转换效率 η 正比于开路电压 V_{oc} , 短路电流 J_{sc} 和填充因子 FF 表示为

$$\eta = \frac{V_{oc} J_{sc} FF}{P_{in}}. \quad (1)$$

如图2所示, 开路电压 V_{oc} 和短路电流 J_{sc} 分别是光伏器件在理想条件下光生电压和光电流的最大值, 理想太阳能电池产生的功率可以表示二者的乘积 P_{max} . 由于载流子间的复合不可避免地带来能量的损失, 实际器件在 J - V 曲线上所能得到的最大功

率总是低于理想功率, 它们的比值被称为填充因子 (FF). 显然, 为了得到高光电转换效率的光伏器件, 不仅要求具备良好的可见光吸收率和量子效率 (输出电流), 同时要求足够强的内建电场 (输出电压). 在传统的半导体光伏器件中, 半导体对太阳光谱的吸收能力决定 J_{sc} 值的大小, 而 V_{oc} 的值受半导体的能隙所限制. 另一方面, 被光激发的热载流子通过非弹性散射弛豫至导带底, 这一过程中能量的损失必然会导致 PCE 的降低. 另外, 为了得到较高的光电流, 传统的半导体p-n结光伏器件对半导体/金属界面和制备薄膜技术均要求较高.

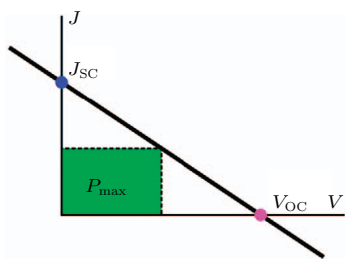


图2 太阳能电池的短路电流 J_{sc} 、开路电压 V_{oc} 和理想功率 P_{max} [24]

Fig. 2. Schematic of solar cell output current as a function of voltage, for a shift current solar cell, displaying the linear relationship between current and voltage. Also shown are short-circuit current J_{sc} and open-circuit voltage V_{oc} points, and maximum power point, P_{max} [24].

3 铁电光伏效应

为了突破光生电压的这一限制, 研究者开始寻找产生内建电场的新机制, 铁电体因为其具有高自发铁电极化强度而进入研究者的视野. 研究者猜测铁电体中的铁电极化可以扮演“内建电场”的角色, 迅速分离光生载流子向不同方向运动, 并且这一相对较强的电场还将有效地降低载流子间的复合率, 提高光电转换效率(图1(b)) [23]. 实验上也证实, 利用铁电体制备的太阳能电池可以得到较高的开路电压 (V_{oc}), 并不受材料的本征能隙限制, 在这一点上, 明显优于 p-n 结半导体光伏器件.

目前, 对铁电光伏材料和器件的研究包含以下独立的方向. 随着单原子层可控的现代沉积技术的发展和现代铁电极化理论的建立, 研究者试图从基础物理和材料设计的角度, 探讨铁电氧化物中光伏效应的机制, 寻找提高光电转换效率的新途径, BiFeO_3 成为这一方向上最受青睐的研究对象 [25–29]; 受到发现高光电转换效率的鼓舞, 越来越多的研究者将目光投向有机-无机杂化卤化物钙钛矿材料 [30–36], 尤其是 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, 这无疑引领着太阳能研究领域新的发展趋势; 还有些研究者进一步挖掘铁电光伏器件潜在的多功能性, 在铁电体中, 新的自由度(自旋自由度)被引入, 光伏效应可被电场、磁场等多种外加手段所调控.

3.1 铁电光伏效应的唯象理论 [37]

在短路条件下, 光照使无对称中心的均匀介质产生稳态光电流 j_{pv} , 并且 j_{pv} 的值与光的极化相关. 在开路条件下, 这一结构可作为电流源, 产生

光电压,

$$U_{pv} = \frac{j_{pv}l}{\sigma_d + \sigma_{pv}}, \quad (2)$$

其中 σ_d 和 σ_{pv} 分别是暗电导和光电导, l 是电极之间的距离. 当 $\sigma_{pv} \gg \sigma_d$ 时, 光伏效应产生的光生电场可以简化为

$$E_{pv} = \frac{J_{pv}}{\sigma_{pv}}, \quad (3)$$

其中 $\sigma_{pv} = eI_0\alpha\varphi(\hbar\omega)^{-1}(\mu\tau)_{pv}$. 这里 μ_{pv} 和 τ_{pv} 分别是非平衡载流子的迁移率和寿命. I_0 是入射光的强度, α 是吸收系数, $\hbar\omega$ 是光子能量, φ 用来描述量子特征, e 是电子电荷. 当 σ_{pv} 足够小(大部分铁电体都是如此), 晶体中的光电压可能超过能隙宽度几个数量级.

光电流的张量性质可以用下式表示:

$$J_{pv}^i = \alpha e_j e_l G_{ijl} I_0, \quad (4)$$

式中, e_j 和 e_l 是描述光极化的矢量分量; G_{ijl} 是三阶压电张量, $G = eI_0\zeta\varphi(\hbar\omega)^{-1}$, 其中参数 ζ 用来描述激发的反对称性. 简单地, 可以得到如下的标量关系:

$$j_{pv} = \alpha G I_0, \quad (5)$$

$$E_{pv} = \frac{G}{\varphi(\mu\tau)_{pv}} \frac{\hbar\omega}{e}. \quad (6)$$

单位面积铁电体的光电转换效率可以被定义为负载消耗的功率 Q_R 和吸收光的功率 Q_{pv} 的比值, 其中 $Q_R = j_{pv}^2 R$, $R = \sigma_{pv}^{-1} l$, $\sigma_{pv}^{-1} \sim (\mu\tau)_{pv}^{-1}$, 而 $Q_{pv} = \alpha I_0 l$, 因此,

$$\eta = \frac{Q_R}{Q_{pv}} = \frac{j_{pv}^2}{\alpha I_0 (\mu\tau)_{pv}}. \quad (7)$$

考虑到(5)式, 光电转换效率进一步简化为 $\eta = GE_{pv}$. 目前, 实验上已经对大部分常见铁电体和压电体的 G 和 E_{pv} 进行测量 [38,39]. 以 BaTiO_3 块材 (C_{4v} 对称性) 为例, 实验发现 $G_{31} \sim (3-6) \times 10^{-9} \text{ cm/V}$, $E_p \sim 10^2 \text{ V/cm}$, 可以估计 $\eta \sim 10^{-7}$ [38,40], 显然这是个极低的值. 但是, 当铁电晶体的厚度减小到纳米尺度, 即 l 与基态载流子的位移相比拟或者较小时, 光生电场和光电效率会显著增强. 当 $l \approx l_0$ 时, 所有光生载流子均不是热载流子, 都对光电流有贡献, 此时光电流达到最大值. l_0 的值由反对称参数 ζ 和光激发的能量决定. 基于固体能带理论的估算表明 l_0 的范围在 10–100 nm 之间 [38], 这暗示着铁电光伏器件在纳米尺度的应用前景.

3.2 体光伏效应

未掺杂单晶样品中的光伏效应被称为体光伏效应. 最早关于体光伏效应的报道出现于1956年^[41], 对BaTiO₃单晶样品的光电流测量结果表明, 光电流的值与样品的宏观电极化强度和方向密切相关. 类似的实验结果在其他具有非对称中心的材料中也被发现, 例如LiNbO₃, LiTaO₃以及被广泛关注的BiFeO₃.

最早试图解释体光伏效应的理论模型认为铁电体中可能存在反对称的散射中心^[42]. 如图3(a)所示, 铁电体中随机分布着一些取向一致的楔形散射中心. 即使仅存在载流子的随机扩散和漂移, 铁电体内也会出现净电流. 但是, 由于熵增原理的限制, 基于这一机制产生的电流在实空间上是局域的, 并且不能持久.

另一个理论模型则基于静电势的不对称^[43],

图3(b)显示电子和空穴的扩散过程, 此时吸收中心的势具有明显的各向异性(可由电极化导致). 当载流子吸收光子从 E_0 态被激发至 E 态, 若 $E < V_1$ 则被激发的电子将陷落在势阱中, 只有能量较高($E \gg V_2$)的载流子才能各向同性地离开势阱的束缚. 对于能量处于势阱高度之间的载流子($V_1 < E < V_2$), 向左的运动将被散射势垒部分散射, 从而在整体上出现方向向右的净电流. 正如上文所讨论的, 基于这一机制产生的电流对整个光电流的贡献将在超薄膜中表现得最为明显, 这是因为晶体厚度减小至与光生载流子的衰减长度相当($l \approx l_0$). 图4展示的是晶体中的这一弹道输运过程, 光照下, 热载流子被激发, 晶体中原有的细致平衡被破坏. 当晶体中无对称中心时, 热光生载流子在导带中存在着不对称的动量分布, 当它们损失能量, 重新衰减至导带底时, 在实空间内对应着特征长度为 l_0 的位移^[37].

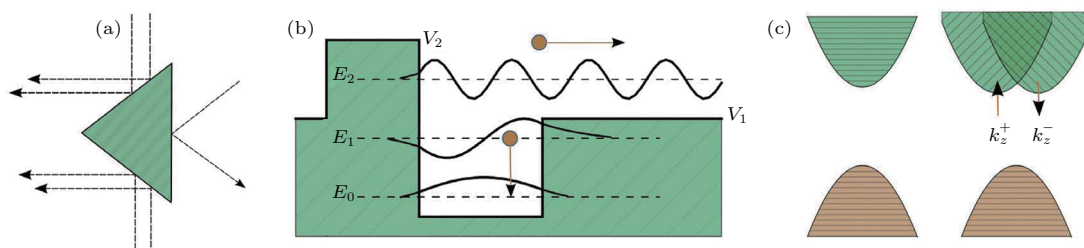


图3 体光伏效应模型^[10], 当(a)楔形散射中心^[42]、(b)不对称的势阱^[43]和(c)自旋轨道耦合作用^[44]存在时净电流的产生
Fig. 3. Models for the bulk photovoltaic effect^[10]: (a) Asymmetric carrier scattering centres, resulting in a net flow from randomly drifting carriers, following Belinicher^[42]; (b) asymmetric potential well at a carrier generation centre; photogenerated carriers have a preferred direction of exit, following Lines^[43]; (c) relativistic splitting of the conduction band minimum establishes two distinct channels for electron excitation, polarized light promotes electrons preferentially to one channel, following Fridkin^[44].

研究者认为当铁电体中存在较强的自旋-轨道耦合时, 体光伏效应有着不同的物理起源^[44]. 在这一机制中, 同样需要晶体反演对称性的破缺^[45]. 当自旋-轨道相互作用较弱时, 所有的价带电子在吸收足够的光子后被激发的概率相等. 但如果自旋-轨道耦合作用较强, 在Rashba自旋轨道耦合作用下, 导带进一步劈裂(如图3(c)所示), 光生载流子的动量依赖于自旋, 即不同极化的光照射将导致净电流, 例如顺时针极化的光将激发 $k_z > 0$ 的电子, 而逆时针极化的光将激发 $k_z < 0$ 的电子. 由于价带和导带由不同的轨道所贡献, 因此电子和空穴的自旋劈裂并不相同. 当材料中含有重元素(Pb或Bi)时, 自旋轨道耦合作用将变得更为重要, 近年来

对CH₃NH₃PbI₃的研究正说明了这一点^[46,47].

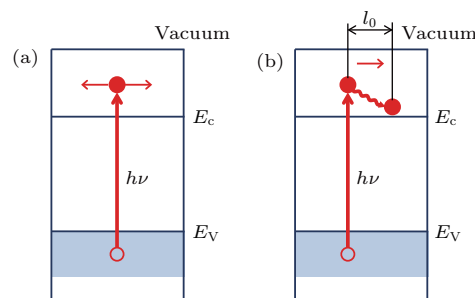


图4 与(a)有反演中心的晶体对比, (b)无反演中心的晶体中载流子具有非对称的动量分布, 并产生净电流^[37]

Fig. 4. (a) Isotropic and (b) anisotropic nonequilibrium carriers momentum distribution in centrosymmetric and noncentrosymmetric crystals corresponding to the classical and bulk photovoltaic effects, respectively^[37].

以上的三个物理模型虽然描述不同,但本质上都认为净光电流的产生是由于晶格势中运动的光生载流子具有不对称的速率(动量)导致. 近来,有观点指出,净光电流的产生还可能与不对称的电子密度相关. 载流子在能量空间里的激发,也伴随着实空间里的“虚”位移,即位移电流模型. 事实上,位移电流导致的体光伏效应已经在铁电体^[48–51]、量子阱^[52]、有机晶体^[53]和二维界面^[54]等多种体系中发现. von Baltz和Kraut^[55]首先提出用位移电流模型解释BaTiO₃中的体光伏效应,在理论上很快用格林函数方法^[56],在非线性光学的理论框架^[57]下推导出位移电流的表达式. Young和Rappe^[26]重新推导位移电流的表达式,使其可被用于第一性原理计算,并首次将计算得到的位移电流的值直接与实验结果相比较. 在后来的第一性原理相关工作中,位移电流被认为是铁电体体光伏效应的主要贡献^[24,58–62].

3.3 反常光伏效应

正如前文所描述,在传统的半导体器件中,能够获得的光电压一般被光吸收材料的能隙所限. 但是,1946年Starkiewicz等^[63]在PbS薄膜上的实验结果却首次打破了这一规则. 紧接着,类似的实验结果也在CdTe, ZnTe和InP多晶样品中被报道^[64–66]. 而对大量铁电薄膜光伏效应的研究表

明,导致光伏性能提高的因素纷繁复杂,薄膜的铁电性能^[67–70]、界面的结构和状态^[70–74]、薄膜厚度、晶粒和电畴尺寸等尺度效应^[67]以及空间电荷效应^[69]等,都会对铁电薄膜的光伏性能有明显的影响. 在已有的实验结果中,上百倍甚至上千倍于材料本征能隙的光电压被发现,光电流也得到提高,但光伏性能的改善敏感于样品的制备条件,因此实验结果很难被重复. 目前还无法用统一的模型解释以上所有的实验现象,但研究者普遍认为这些显著的光伏效应,并不是材料本身所具有的,而更多地与材料的纳米或微米结构相关,区别于体光伏效应,称之为反常光伏效应. 并大致可以归结为以下三种外禀因素.

1) 铁电畴的畴壁. 在铁电体中,光生载流子的分离由材料自身的电极化强度所驱动,畴与畴间产生电场. 如图5所示, Yang等^[25]在研究BiFeO₃薄膜光伏效应时发现, BiFeO₃中的光生电压随着极化方向上畴壁数量的增加线性增加. 而垂直于极化方向上则没有观察到明显的光伏效应. 简单估算可以发现,垂直于畴壁方向的电极化强度分量在畴壁处产生约10 mV的电压,畴壁宽度约为2 nm,因此电极化在畴壁处产生的电场高达 5×10^6 V/m,远大于传统半导体p-n结中的内建电场,可以驱动光生载流子的分离,产生反常光伏效应. 由于铁电体

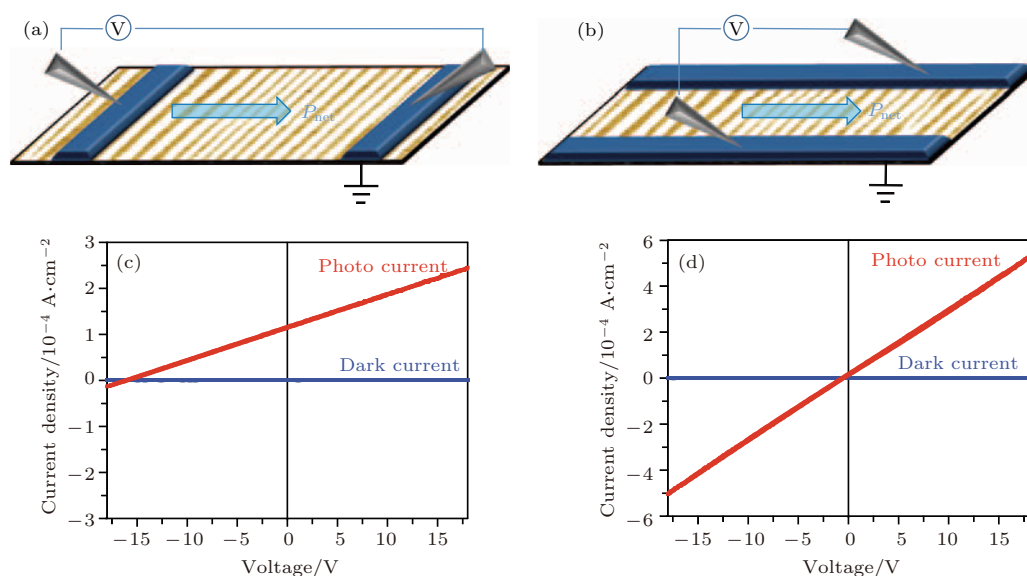


图5 与畴壁相关的反常铁电光伏效应^[25] (a) 电极方向垂直于畴壁, (b) 平行于畴壁; (c), (d) 分别是图 (a) 和 (b) 中相应的 I - V 曲线

Fig. 5. Schematics of the anomalous photovoltaic effect with (a) electrodes perpendicular to the domain wall and (b) electrodes parallel to the domain wall. The corresponding photocurrent-voltage curve for the devices in (a) and (b) are shown in (c) and (d), respectively^[25].

中电畴数目很多, 在电场的作用下, 被电极化的畴首尾相连, 畴壁如同一个个串联起来的纳米尺度的微电池. 若这些铁电畴壁用串联的方式叠加起来, 光生电压也可以沿着电极化方向逐渐累加, 输出电压是每一个单元的和. 当电极间距离越大, 铁电畴壁越多, 光照下产生的光生电压也就越高, 这一模型可以很好地解释反常光伏效应.

2) 肖特基结. 当铁电体和金属电极相互接触时, 界面处的能带将会发生弯曲, 即肖特基势垒. 起源于能带弯曲的内建电场可能驱动光生电子-空穴对的分离, 产生光电流. 显然, 光电流强度主要由肖特基势垒的高度和电极附近耗尽层的宽度决定^[72,75]. 与传统半导体太阳能电池类似, 这一机制所产生的光生电压仍然受到铁电体本征能隙的限制. 当采用不同电极构建铁电薄膜光伏器件时, 由于上下两个电极与铁电体构成的肖特基结并不相同, 产生的光生电压和电流不能相互抵消, 这一效应将变得格外重要. 例如, 已有实验报道, 在具有垂直结构的铁电光伏器件中光伏效应的增强可以归结为这一机制的贡献^[76]. 另一方面, 金属电极和铁电体界面处的肖特基势垒高度与铁电体的电极化强度相关, 因此可以利用外加电场对肖特基势垒的高度进行调控, 从而影响光生电压^[73]. 由 Au/BFO/Au 构成的具有垂直结构的铁电二极管中, 光生电流及光生电压都随着电极化方向的变化而变化^[77].

3) 退极化场效应. 当铁电薄膜被极化时, 薄膜表面具有高密度的极化电荷. 当铁电薄膜与金属或半导体接触时, 剩余极化所引起的表面电荷被金属或半导体中的自由电荷部分屏蔽, 铁电薄膜内仍留下退极化场. 退极化场可能具有很大的值. 在 BaTiO₃ 薄膜 (10—20 nm) 中, 当采用 SrTiO₃ 作为电极, BaTiO₃ 中的退极化场高达 45×10^6 V/m^[78]. 显然, 这么强的退极化场可以驱动光生载流子的分离. 退极化场的大小主要与铁电体的自发电极化强度、介电常数、厚度和电极的介电常数相关^[74]. 越强的退极化场将产生较高的光生电压.

为了避免结型器件中界面态的控制问题, 还有的研究者另辟蹊径, 直接采用铁电体-半导体耦合方式构建器件^[79]. 如图 6 所示, 分离光生载流子的内建电场由电极化的纳米尺度电偶极子所形成的极化电场提供, 利用包裹电偶极子颗粒的半导体吸光材料产生光生载流子. 显然, 在这一结构中,

光生载流子的产生和分离被区分在不同材料内进行. 电偶极子的作用仅是提供分离光生载流子的电场, 并不参与光吸收, 也不必考虑载流子在其中的输运问题. 因此, 纳米尺度电偶极子和半导体间不需要很好的电接触, 可以降低对界面态的控制要求, 在不削弱内建电场的同时, 显著降低工艺难度和成本. 理论计算表明^[79], 合理浓度的 CdS 纳米颗粒可以产生均匀且足够强的宏观电场, 电场达到 3×10^4 V/cm, 与理想 p-n 结内建电场相当. 目前, 实验上已在这一体系中获得超过 8% 的转换效率^[80].

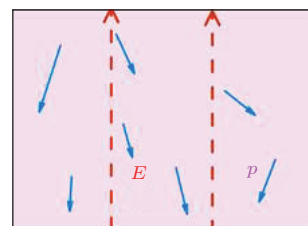


图 6 偶极子极化产生的电场示意图^[79]

Fig. 6. The electric field induced by the electric dipole^[79].

综上所述, 铁电薄膜中的光伏效应可按照其起源分为体光伏效应和反常光伏效应, 并存在多种物理机制. 实验上测量得到的铁电体光伏效应可能来自于多种机制的贡献. 因此, 实验工作者的困惑在于如何区分体光伏效应和各种反常光伏效应的贡献. 值得庆幸的是, 现代极化理论的发展使研究者可以利用第一性原理方法计算各种不同机制对光伏效应的贡献, 计算得到的结果已能与实验初步符合^[26].

4 钙钛矿结构氧化物

大部分铁电体都具有钙钛矿结构, 一般由三种元素组成, 分子式可以表示为 ABO_3 . B 位阳离子和氧离子形成 BO_6 八面体结构, 通过分享顶点原子的方式形成三维空间结构. 高温时, 钙钛矿结构的铁电体大多具有高对称性的晶体结构, 不表现出铁电极化. 当温度降低, 晶体结构发生畸变, 转变为对称性较低的相, 例如, 长方、正交、菱面结构, 并具有铁电性或反铁电性. 由于钙钛矿结构氧化物铁电体同时具有长程序和短程序, 它们的相图一般都非常复杂^[81]. 大部分钙钛矿氧化物都是具有宽带隙的绝缘体, 高温时以离子导电为主^[82,83]. 对于离

子型导电的氧化物, 可以利用变价掺杂增加空位浓度而不是电子或空穴浓度. 目前已有的实验结果表明基于钙钛矿氧化物的太阳能电池能量转换效率较低. 例如基于体光伏效应的单晶 BaTiO_3 太阳能电池, 仅有 10^{-7} 的极低能量转换效率^[37]. 然而, 近年来, 通过减少层厚, 优化畴壁结构和电极界面结构等方式, 引入各种反常光伏效应, 钙钛矿结构氧化物铁电体的光电能量转换效率得到显著提高^[84].

阻碍钙钛矿氧化物铁电体实际应用的最主要因素之一是宽能隙, 至少 3 eV 的能隙宽度导致其主要吸收波段在紫外区域. 由于紫外光对太阳光谱的贡献仅为 8%, 因此目前在宽带隙铁电体中获得的最高能量转换效率仅为 1.25%, 这一数值是在 PbZrTiO_3 与窄带隙的非晶硅薄膜的复合结构中得到的^[85]. 针对这一缺陷, 已有研究者对钙钛矿结构氧化物进行能带工程调控, 使这些氧化物既保持良好的铁电性质, 又有合适的能隙进行光吸收, 从而提高光电转换效率^[86,87]. 例如, 相对于传统铁电材料, BiFeO_3 的能隙减小为 2.7 eV, 但仍保持有较大的铁电极化, 同时具有奇异的线性和非线性光学响应^[88] 以及光伏效应^[28,29,51,76,77,89-91]. 当用 Cr 替换 BiFeO_3 中的部分 Fe 时, 所形成的双钙钛矿结构 $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ 光学带隙变化幅度可达几个 eV, 将能量转换效率提高至 8.1%^[84].

5 钙钛矿结构卤化物

杂化钙钛矿卤化物以极高的光电能量转换效率吸引着研究者以极大的热情投入到一个新的领域. 自杂化钙钛矿卤化物首次作为光伏材料被报道以来^[30], 非晶和薄膜结构的器件研究已经获得显著进展^[31-33,92-95], 近来报道光电转换效率甚至已经超过 20%. 杂化钙钛矿卤化物的结构与钙钛矿氧化物类似, 卤素原子取代氧离子, 导致阳离子价态的平均值为 +3. 以 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 为例, 能带结构计算表明, 能量最高的价带由 I 5p 带贡献, 这导致价带顶能量高于钙钛矿氧化物. Pb 离子的自旋-轨道耦合作用较强^[96], 导带的进一步劈裂使导带底的能量也明显低于钙钛矿氧化物. 以上两种因素共同作用导致钙钛矿卤化物的光学能隙远小于具有同样结构的氧化物^[47,97], 可见光区域吸收强度显著增强^[98]. 同时, 钙钛矿结构所特有的丰富的物理和化学性质仍得到保留.

这类材料的另一个特别之处在于占据 A 位的不再是无机离子, 而是有机分子, 毫无疑问, 这将引入额外的自由度. 即使 BX_6 八面体形成的三维结构仍可以导致铁电极化的出现, 但晶体的对称性被明显降低. 已有研究表明, CH_3NH_3 分子具有较大的电偶极矩, 对晶体的电极化强度以及优良的光伏性能有重要的贡献^[99]. A 位有机分子的取向也会导致材料结构的变化^[100]. 不仅如此, 通过改变有机分子的大小, 卤化物的结构发生改变, 能隙也会随之得到调节^[98]. 例如, 尺寸较大的阳离子导致三维结构无法保持, 断裂为二维层状结构^[101-103]. 仅当选取尺寸较小的离子作为阳离子时, 三维结构才是稳定的.

对钙钛矿结构卤化物的光伏性能研究发现, J - V 曲线表现出特殊的电滞行为^[104], 离子扩散和铁电性被认为是导致这一异常现象的原因. 目前不仅在实验上已经观测到铁电畴的存在^[105], 第一性原理计算结果也表明这类材料具有较大的自发电极化强度, 量值可与无机钙钛矿材料相比拟^[99]. A 位有机分子电偶极矩的取向无序随着温度和应力的改变而变化, 这无疑增加了这类材料的复杂程度. 研究者还利用第一性原理方法对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的位移电流进行计算, 发现在可见光区域的显著体光伏效应是一般钙钛矿氧化物的三倍, 并且这一效应明显依赖于 A 位有机分子电偶极矩的取向^[106].

6 自旋相关的铁电光伏效应

研究者不仅致力寻找具有高铁电极化强度、窄带隙和高输出功率的极性半导体材料, 还试图引入新的自旋自由度, 利用电场和磁场同时对光伏器件进行调控, 丰富光伏器件的多功能性, 发展新型光敏感多功能器件. 双钙钛矿结构氧化物为这一方向的研究提供了广阔的研究平台.

除了目前已受到广泛关注的 $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ 以及六角对称性的锰氧化物^[107] 外, 近年来, 大量 LiNiO_3 型铁电和多铁材料被成功合成, 例如 Zn-SnO_3 ^[108], ZnTiO_3 ^[109], PbNiO_3 ^[110], ScFeO_3 ^[111] 和 $\text{Zn}_2\text{FeTaO}_6$ ^[112]. LiNiO_3 型结构是一种高畸变钙钛矿结构, 具有菱面体对称性, 空间群类型为 $R\bar{3}c$, 当选取不同阳离子 A 位和 B 位时, 相邻氧八面体的反向旋转和阴阳离子的相对位移将改变较大, 并具有不同的铁电性和磁性质^[113-119].

ScFeO₃ 即是其中一种性质较为特别材料, 它不仅具有较高的铁电极化强度, 还具有弱铁磁性, 这在已经发现的多铁性材料中并不多见. 我们选取 ScFeO₃ 为母体材料, 用另一种磁性离子对 B 位离子进行掺杂和替换, 试图在保持母体所具有的高铁电极化强度的同时, 对能隙进行调控, 并引入自旋自由度 [22]. 第一性原理计算结果表明, ScFe_{1-x}Cr_xO₃ (0.17 ≤ x ≤ 0.83) 具有较高的铁电自发极化强度 (100 μC/cm²)、弱铁磁性 (磁化强度约为 170 emu/cm³) 以及适中的带隙宽度 (1.8 eV). 由于 ScFe_{1-x}Cr_xO₃ 明显改善的可见光波段吸收, 我们预测这一材料将优于传统的钙钛矿氧化物铁电体和多铁性材料, 甚至是目前广受青睐的有机-无机杂化钙钛矿卤化物 [120] (图 7).

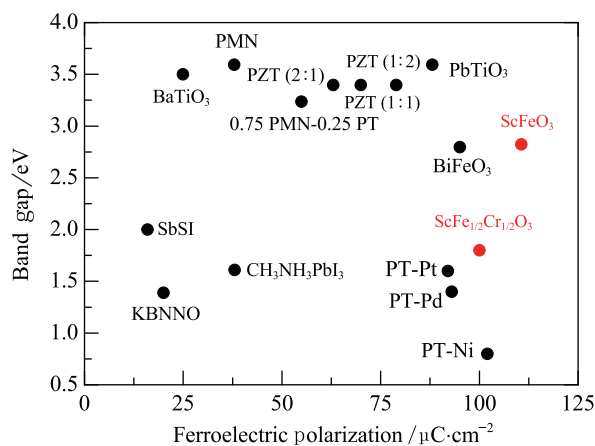


图 7 已研究的铁电光伏材料的铁电极化强度和能隙宽度 [22]

Fig. 7. Map of ferroelectric polarization and band gap of popular polar materials [22].

更为重要的是, 考虑如图 8(a) 所示的具有不同自旋的光生载流子, ScFe_{1-x}Cr_xO₃ 的能带计算结果表明, 吸光后产生的光生载流子具有百分之百的自旋极化率 (图 8(b)). 显然, 如果利用 ScFe_{1-x}Cr_xO₃ 制备光伏器件, 光电流也将是百分之百被自旋极化的, 因此 ScFe_{1-x}Cr_xO₃ 可能被应用于光自旋电子学的器件中, 实现显著的多功能性. 如图 9(a) 所示, 我们基于 ScFe_{1-x}Cr_xO₃ 进一步设计具有典型三明治结构的太阳能电池, 模型计算发现不同的电极化方向会导致太阳能电池内静电势的分布发生变化 (图 9(b)), 从而导致具有显著差异的整流行为 (图 9(c)). 图 9(d) 表明仅考虑反常光伏效应, 在这一体系中计算得到其能量转换效率高达 9.0%. 可以预期, 如果再叠加体光伏效应的贡献, 基于 ScFe_{1-x}Cr_xO₃ 的光伏器件将具有显

著的优势. 另一方面, 计算表明基于这一太阳能电池的输运行为表现出明显的自旋极化的特征, 几乎在整个可见光谱范围内产生的光电流都是 100% 自旋极化的, 这为该类型的光伏器件在光伏产业和自旋电子学领域的应用开辟了新的途径, 例如高效太阳能电池、自旋光伏器件等.

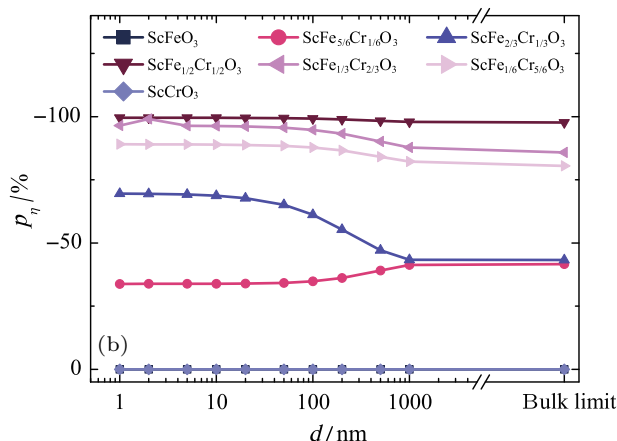
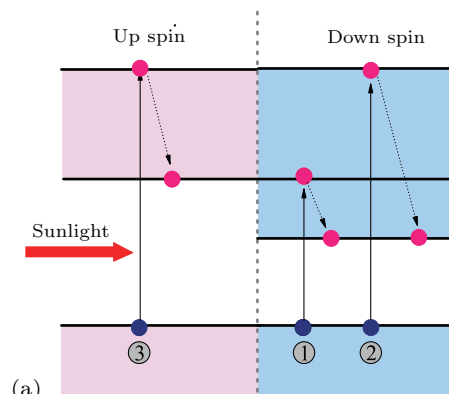


图 8 (a) 自旋极化的 ScFe_{1-x}Cr_xO₃ 中光生载流子的弛豫过程; (b) 光转换效率的自旋极化率 [22]

Fig. 8. (a) Relaxation processes of photoexcited electrons in spin-polarized ScFe_{1-x}Cr_xO₃; (b) spin polarization of the photo conversion efficiency [22].

事实上, 不仅铁电体的光伏效应可能受到自旋自由度的调控, 它的其他非线性光学性质也被发现与自旋自由度相关. 我们对具有四方对称性的 BiFeO₃ 薄膜 [121,122] 和块材 [88], Bi₂FeCrO₆ [114], BiCoO₃ [123] 和 PbVO₃ [124], 甚至极性材料 BiInO₃, BiAlO₃ [125] 和 Bi₂ZnTaO₃ [126] 的非线性光学性质进行了计算. 如图 10 所示, 以 BiFeO₃ 块材的计算为例, 我们发现介电常数的实部和虚部能与实验符合得很好, 说明第一性原理计算结果的可靠性 [88]. 进一步, 第一性原理计算结果表明, 这些材料的二次谐波产生 (second harmonic generation, SHG) 系数受到体系磁有序的影响, 当磁有序从非铁磁序

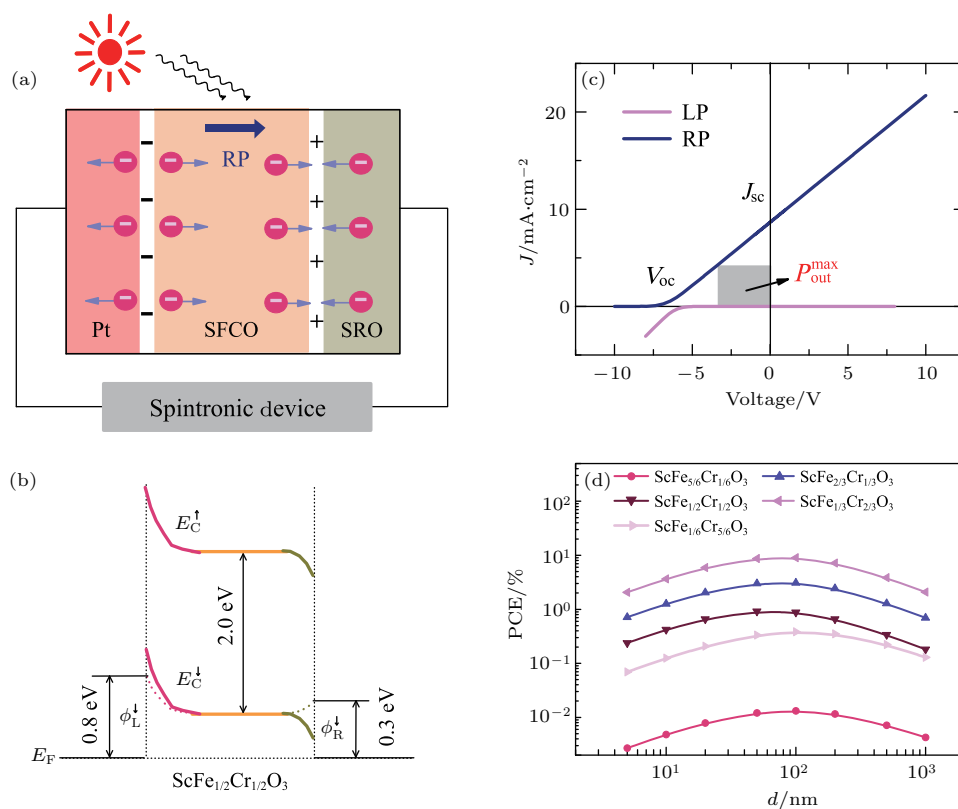


图9 (a) $\text{ScFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ 三明治结构作为光伏器件的示意图; (b) 铁电极化反转导致静电势的改变; (c) J - V 曲线; (d) PCE 随厚度的变化 [22]

Fig. 9. (a) Illustration of generation and separation of photo-induced spinpolarized carriers in a $\text{ScFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ -based sandwich structure. (b) Potential profile for $\text{ScFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ (here, $x = 1/2$), with the ferroelectric polarization pointing to the right-hand-side electrode. The dotted line shows the situation without ferroelectric polarization. (c) Current-voltage relationship of this sandwich structure with 100-nm-thick $\text{ScFe}_{1/2}\text{Cr}_{1/2}\text{O}_3$. The shaded area is the maximum power output. (d) PCE as a function of the thickness of $\text{ScFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($1/6 \leq x \leq 5/6$). Here, SFCO is for $\text{ScFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, SRO is for SrRuO_3 , RP and LP are for the ferroelectric polarization pointing to the right and the left, respectively [22].

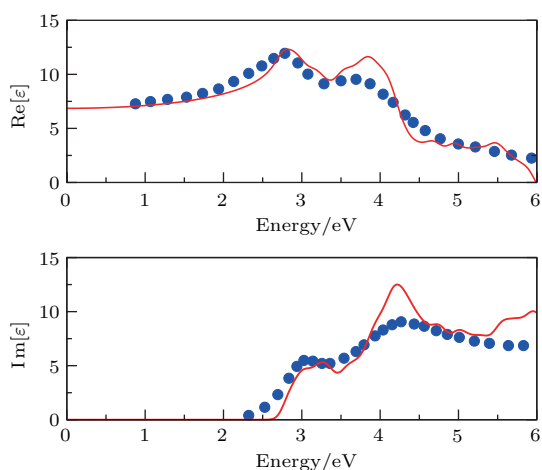


图10 计算得到的 BiFeO_3 块材实部和虚部, 计算结果 (红色实线) 与实验数据 (蓝色圆点) 符合较好 [88]

Fig. 10. Real and imaginary parts of the averaged dielectric function. *Ab initio* results with $U = 7$ eV (red solid line) in good agreement with experimental data (blue round dot) [88].

转变至铁磁序时, SHG 系数明显增强, 这表明可以利用磁场对它们的非线性光学性质进行调控, 预示着多铁性材料光、磁和电的多功能性. 归根结底, 自旋自由度对多铁性材料非线性光学性质的调控起源于磁电序参量间的耦合作用. 以 BiFeO_3 为例, 其铁电性主要来源于 A 位 Bi 离子的孤对电子, 而铁磁性则主要由 B 位 Fe 离子的贡献. 显然, 铁电性和铁磁性具有截然不同的物理起源, 毫无疑问, 这意味着在 BiFeO_3 中磁电耦合效应较弱. 但即使在基态时电极化和磁化强度之间的耦合非常小, 在光频段磁电耦合作用却变得十分重要, 导致多铁性材料可能具有非常有趣的磁电线性和非线性光学性质.

7 结 论

铁电光伏效应因为其重要的应用前景和丰富的物理内涵受到国内外研究者的广泛关注. 目前,

研究者已经对铁电光伏效应的多种机制有比较深入的认识, 找到了提高光伏效应的途径, 探索具有高光电转换效率的新材料, 并积极地通过引入新的自由度, 实现铁电光伏器件的多功能性. 但是, 要将铁电光伏效应应用于实际的太阳能器件, 还有很多的问题亟需解决. 例如, 如何区分多种机制对铁电光伏效应的贡献仍然比较困难, 这无疑为准确、有效地提高光电转换效率带来不小的难度. 如何利用能带工程原理结合薄膜制备技术, 搜寻能隙较小、厚度较薄但铁电性优良的铁电体, 实现较高的光电能量转换效率; 如何更加深入地理解新的自由度(自旋自由度)在光生载流子的产生、输运和复合等过程中所扮演的角色及其对光伏效应的影响, 这将帮助我们实现和开拓铁电光伏器件光敏感的多功能性. 这些都是值得进一步研究的问题.

参考文献

- [1] Green M A, Bremner S P 2017 *Nat. Mater.* **16** 23
- [2] Chapin D M, Fuller C S, Pearson G L A 1954 *J. Appl. Phys.* **25** 676
- [3] Shockley W, Queisser H J 1961 *J. Appl. Phys.* **32** 510
- [4] Lopez N, Reichertz L A, Yu K M 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 028701
- [5] Jackson E D 1958 *Trans. Conf. Use Solar Energy* **5** 122
- [6] Green M A, Keevers M J, Thomas I, Lasich J B, Emery K 2015 *Prog. Photovolt.* **23** 685
- [7] Fridkin V M 1979 *Photoferroelectrics* (Berlin: Springer-Verlag)
- [8] King-Smith R D, Vanderbilt D 1993 *Phys. Rev. B* **47** 1651
- [9] Seidel J, Eng L M 2014 *Curr. Appl. Phys.* **14** 1083
- [10] Bulter K T, Frost J M, Walsh A 2015 *Energy Environ. Sci.* **8** 838
- [11] Hu Z, Tian M, Nysten B, Jonas A M 2009 *Nat. Mater.* **8** 62
- [12] Scott J F 2007 *Science* **315** 954
- [13] Garcia V, Bibes M 2012 *Nature* **483** 279
- [14] Lee D, Yang S M, Kim T H, Jeon B C, Kim Y S, Yoon J G, Lee H N, Baek S H, Eom C B, Noh T W 2012 *Adv. Mater.* **24** 402
- [15] Dong S, Liu J M, Cheong S W, Ren Z 2015 *Adv. Phys.* **64** 519
- [16] Garcia V, Bibes M, Bocher L, Valencia S, Kronast F, Crassous A, Moya X, Enouz-Vedrenne S, Gloter A, Imhoff D, Deranlot C, Mathur N D, Fusil S, Bouzehouane K, Barthlmy A 2010 *Science* **327** 1106
- [17] Ramesh R 2010 *Nat. Mater.* **9** 380
- [18] Meyerheim H L, Klimenta F, Ernst A, Mohseni K, Osttanin S, Fechner M, Parihar S, Maznichenko I V, Mertig I, Kirschner J 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 087203
- [19] Cai T Y, Ju S, Sun H, Li Z Y 2008 *Prog. Phys.* **1** 50 (in Chinese) [蔡田怡, 睢胜, 孙华, 李振亚 2008 物理学进展 **1** 50]
- [20] Weng Y K, Lin L F, Dagotto E, Dong S 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 037601
- [21] Cai T Y, Ju S, Lee J, Sai N, Demkov A A, Niu Q, Li Z Y, Shi J R, Wang E G 2009 *Phys. Rev. B* **80** 140415
- [22] Cai T Y, Liu S C, Ju S, Liu C Y, Guo G Y 2017 *Phys. Rev. Appl.* **8** 034034
- [23] Yuan Y, Xiao Z, Yang B, Huang J 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 6027
- [24] Tan L Z, Zheng F, Young S M, Wang F, Liu S, Rappe A M 2016 *npj Comput. Mater.* **2** 16026
- [25] Yang S Y, Seidel J, Byrnes S J, Shafer P, Yang C H, Rossell M D, Yu P, Chu Y H, Scott J F, Ager III J W, Martin L W, Ramesh R 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 143
- [26] Young S M, Rappe A M 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 116601
- [27] Grinberg I, West D V, Torres M, Gou G, Stein D M, Wu L, Chen G, Gallo E M, Akbashev A R, Davies P K, Spanier J E, Rappe A M 2013 *Nature* **503** 509
- [28] Alexe M, Hesse D 2011 *Nat. Commun.* **2** 256
- [29] Bhatnagar A, Chaudhuri A R, Kim Y H, Hesse D, Alexe M 2013 *Nat. Commun.* **4** 2835
- [30] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [31] Lee M M, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami T N, Snaith H J 2012 *Science* **338** 643
- [32] Burschka J, Pellet N, Moon S J, Humphry-Baker R, Gao P, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2013 *Nature* **499** 316
- [33] Heo J H, Im S H, Noh J H, Mandal T N, Lim C S, Chang J A, Lee Y H, Kim H J, Sarkar A, Nazeeruddin M K 2013 *Nat. Photon.* **7** 486
- [34] Park N G 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 2423
- [35] Bass K K, McAnally R E, Zhou S, Djurovich P I, Thompson M E, Melot B C 2014 *Chem. Commun.* **50** 15819
- [36] Bhachu D, Scanlon D, Saban E, Bronstein H, Parkin I, Carmalt C, Palgrave R 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 9071
- [37] Zenkevich A, Matveyev Y, Maksimova K, Gaynutdinov R, Tolstikhina A, Fridkin V M 2014 *Phys. Rev. B* **90** 161409
- [38] Sturman B S I, Fridkin V M 1992 *Photovoltaic and Photorefractive Effects in Noncentrosymmetric Materials* (Philadelphia: Gordon and Breach)
- [39] Fridkin V M, Popov B N 1978 *Sov. Phys. Usp.* **21** 981V
- [40] Koch W T H, Munser R, Ruppel W, Wurfel P 1975 *Solid State Commun.* **17** 847
- [41] Chynoweth A G 1956 *Phys. Rev.* **102** 705
- [42] Belinicher V I, Sturman B I 1980 *Phys.-Usp.* **23** 199
- [43] Lines M E, Glass A M 1977 *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Oxford: Clarendon Press)
- [44] Fridkin V M 2012 *Applications of Ferroelectrics Held Jointly with 2012 European Conference on the Applications of Polar Dielectrics and 2012 International Symp Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials (ISAF/ECAPD/PFM)*, Aveiro, Portugal, July 9–13, 2012, pp1, 2

- [45] Dresselhaus G 1955 *Phys. Rev.* **100** 580
- [46] Even J, Pedesseau L, Jancu J M, Katan C 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 2999
- [47] Brivio F, Butler K T, Walsh A, van Schilfgaarde M 2014 *Phys. Rev. B* **89** 155204
- [48] Auston D H, Glass A M, Ballman A A 1972 *Phys. Rev. Lett.* **28** 897
- [49] Glass A M, von der Linde D, Negran T J 1974 *Appl. Phys. Lett.* **25** 233
- [50] Somma C, Reimann K, Flytzanis C, Elsaesser T, Wörner M 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 146602
- [51] Ji W, Yao K, Liang Y C 2010 *Adv. Mater.* **22** 1763
- [52] Bieler M, Pierz K, Siegner U, Dawson P 2007 *Phys. Rev. B* **76** 161304
- [53] Ogden T R, Gookin D M 1984 *Appl. Phys. Lett.* **45** 995
- [54] Nakamura M, Kagawa F, Tanigaki T, Park H S, Matsuda T, Shindo D, Tokura Y, Kawasaki M 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 156801
- [55] von Baltz R, Kraut W 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5590
- [56] Král P 2000 *J. Phys.: Condens. Matter* **12** 4851
- [57] Sipe J E, Shkrebtii A I 2000 *Phys. Rev. B* **61** 5337
- [58] Nastos F, Sipe J E 2010 *Phys. Rev. B* **82** 235204
- [59] Young S M, Zheng F, Rappe A M 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 236601
- [60] Young S M, Zheng F, Rappe A M 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 057201
- [61] Tan L Z, Rappe A M 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 237402
- [62] Wang F, Young S M, Zheng F 2016 *Nat. Commun.* **7** 10419
- [63] Starkiewicz J, Sosnowski L, Simpson O 1946 *Nature* **158** 28
- [64] Johnson H R, Williams R H, Mee C H B 1975 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **8** 1530
- [65] Goldstein B, Pensak L 1959 *J. Appl. Phys.* **30** 155
- [66] Uspenskii M D, Ivanova N G, Malkis I E 1968 *Semiconductors* **1** 1059
- [67] Qin M, Yao K, Liang Y C 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 061624
- [68] Ichiki M, Furue H 2006 *Proc. SPIE* **6035** 60350P
- [69] Xu J, Cao D W, Fang L, Shen M R 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 113705
- [70] Cao D W, Xu J, Fang L, Shen M R 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 192101
- [71] Qin M, Yao K, Liang Y C 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 022912
- [72] Yang S Y, Martin L W, Byrens S J 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 062909
- [73] Zheng F G, Xu J, Fang L, Shen M R 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 172101
- [74] Chen B, Li M, Liu Y W 2011 *Nanotechnology* **22** 195201
- [75] Cao D W, Zhang H, Fang L, Shen M R 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 102104
- [76] Yi H, Choi T, Choi S, Oh Y S, Cheong S W 2011 *Adv. Mater.* **23** 3403
- [77] Choi T, Lee S, Choi Y J, Kiryukhin V, Cheong S W 2009 *Science* **324** 63
- [78] Kim D, Jo J, Kim Y 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 237602
- [79] Shvydaka D, Karpov V G 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 053507
- [80] Huang F, Liu X 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 103501
- [81] Zhang N, Yokota H, Glazer A, Ren Z, Keen D, Keeble D, Thomas P, Ye Z G 2014 *Nat. Commun.* **5** 5231
- [82] Catlow C R A, Guo Z X, Miskufova M, Shevlin S A, Smith A G H, Sokol A A, Walsh A, Wilson D J, Woodley S M 2010 *Philos. Trans. R. Soc. A* **368** 3379
- [83] Walsh A, Catlow C R A, Smith A G H, Sokol A A, Woodley S M 2011 *Phys. Rev. B* **83** 220301
- [84] Nechache R, Harnagea C, Li S, Cardenas L, Huang W, Chakrabartty J, Rosei F 2015 *Nat. Photon.* **9** 61
- [85] Zheng F, Xin Y, Huang W, Zhang J, Wang X, Shen M R, Dong W, Fang L, Bai Y, Shen X, Hao J 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 1363
- [86] Wang F, Grinberg I, Rappe A M 2014 *Phys. Rev. B* **89** 235105
- [87] Wang F, Grinberg I, Rappe A M 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 152903
- [88] Ju S, Cai T Y, Guo G Y 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 214708
- [89] Guo R, You L, Zhou Y, Lim Z S, Zou X, Chen L, Ramesh R, Wang J 2013 *Nat. Commun.* **4** 1990
- [90] Hu W J, Wang Z, Yu W, Wu T 2016 *Nat. Commun.* **7** 10808
- [91] Yang M, Luo Z, Kim D J, Alexe M 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 183902
- [92] Kim H S, Mora-Sero I, Gonzalez-Pedro V, Fabregat-Santiago F, Juarez-Perez E J, Park N G, Bisquert J 2013 *Nat. Commun.* **4** 2242
- [93] Carnie M J, Charbonnaeu C, Davies M L, Troughton J, Watson T M, Wojciechowski K, Snaith H, Worsley D A 2013 *Chem. Commun.* **49** 7893
- [94] Liu M, Johnston M B, Snaith H J 2013 *Nature* **501** 395
- [95] Zhou H, Chen Q, Li G, Luo S, Song T B, Duan H S, Hong Z, You J, Liu Y, Yang Y 2014 *Science* **345** 542
- [96] Noel N K, Stranks S D, Abate A, Wehrenfennig C, Guarnera S, Haghighirad A, Sadhanala A, Eperon G E, Pathak S K, Johnston M B, Petrozza A, Herz L, Snaith H 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 3061
- [97] Umari P, Mosconi E, de Angelis F 2014 *Sci. Rep.* **4** 4467
- [98] Brivio F, Walker A B, Walsh A 2013 *APL Mater.* **1** 042111
- [99] Frost J M, Butler K T, Brivio F, Hendon C H, van Schilfgaarde M, Walsh A 2014 *Nano Lett.* **14** 2584
- [100] Gottesman R, Haltzi E, Gouda L, Tirosh S, Bouhadana Y, Zaban A, Mosconi E, de Angelis F 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 2662
- [101] Mitzi D B, Wang S, Field C A, Chess C A, Guloy A M 1995 *Science* **267** 1473
- [102] Calabrese J, Jones N, Harlow R, Herron N, Thorn D, Wang Y 1991 *J. Am. Chem. Soc.* **113** 2328
- [103] Borriello I, Cantele G, Ninno D 2008 *Phys. Rev. B* **77** 235214
- [104] Snaith H J, Abate A, Ball J M, Eperon G E, Leijtens T, Noel N K, Stranks S D, Wang J T W, Wojciechowski K, Zhang W 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1511
- [105] Kutes Y, Ye L, Zhou Y, Pang S, Huey B D, Padture N P 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 3335

- [106] Zheng F, Takenaka H, Wang F, Koocher N Z, Rappe A M 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 31
- [107] Huang X, Paudel T R, Dong S, Tsymbal E Y 2015 *Phys. Rev. B* **92** 125201
- [108] Inaguma Y, Yoshida M, Katsumata T 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 6704
- [109] Inaguma Y, Aimi A, Shirako Y, Sakurai D, Mori D, Kojitani H, Akaogi M, Nakayama M 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 2748
- [110] Inaguma Y, Tanaka K, Tsuchiya T, Mori D, Katsumata T, Ohba T, Hiraki K, Takahashi T, Saitoh H 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 16920
- [111] Li M R, Adem U, McMitchell S R, Xu Z, Thomas C I, Warren J E, Schiffmann F 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 3737
- [112] Li M R, Stephens P W, Retuerto M, Sarkar T, Grams C P, Hemberger J, Croft M C, Walker D, Greenblatt M 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 8508
- [113] Baettig P, Spaldin N A 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 012505
- [114] Ju S, Guo G Y 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 202504
- [115] Pálová L, Chandra P, Rabe K M 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 037202
- [116] Diéguez O, Íñiguez J 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 057601
- [117] Wang P S, Ren W, Bellaiche L, Xiang H J 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 147204
- [118] Young S M, Zheng F, Rappe A M 2015 *Phys. Rev. Appl.* **4** 054004
- [119] He J, Franchini C, Rondinelli J M 2016 *Chem. Mater.* **28** 25
- [120] Stroppa A, Sante D D, Barone P, Bokdam M, Kresse G, Franchini C, Whangbo M H, Picozzi S 2014 *Nat. Commun.* **5** 5900
- [121] Ju S, Cai T Y 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 112506
- [122] Ju S, Cai T Y 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 231906
- [123] Ju S, Cai T Y, Wei C I, Guo G Y 2009 *Opt. Lett.* **34** 3860
- [124] Ju S, Cai T Y 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 251904
- [125] Ju S, Cai T Y 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 191908
- [126] Ju S, Guo G Y 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 194704

SPECIAL TOPIC — Multiferroicity: Physics, materials, and devices

Photovoltaic effect in ferroelectrics*

Cai Tian-Yi[†] Ju Sheng[‡]

(School of Physical Science and Technology, Soochow University, Suzhou 215006, China)

(Received 18 May 2018; revised manuscript received 13 June 2018)

Abstract

Ferroelectric oxides are attractive materials for constructing efficient solar cells. The mechanism includes the anomalous photovoltaic effect (APE) and the bulk photovoltaic effect (BPE). The BPE refers to the generation of a steady photocurrent and above-bandgap photovoltage in a single-phase homogeneous material lacking inversion symmetry. The mechanism of BPE is different from the typical p-n junction-based photovoltaic mechanism in heterogeneous materials. We survey the history, development and recent progress in understanding the mechanisms of BPE, with a focus on the shift current mechanism, an intrinsic BPE that is universal to all materials lacking inversion symmetry. We also review the important factors to the APE, i.e., the domain boundary, the Schottky junction, and the depolarization field. The recent successful applications of inorganic and hybrid perovskite structured materials in solar cells emphasize that ferroelectrics can be used in conventional photovoltaic architectures. We review the development in this field, with a particular emphasis on the perovskite materials and the theoretical explanations. In addition to discussing the implication of a ferroelectric absorber layer and the solid state theory of polarization, the design principles and prospect for high-efficiency ferroelectric photovoltaics are also mentioned. Considering the coupling between the degrees of freedom, some special ferroelectrics are expected to have prominent multi-functionality. With the introduction of the additional degree of freedom, some ferroelectrics, i.e., $\text{ScFe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_3$ ($1/6 \leq x \leq 5/6$), can be a promising candidate for highly efficient solar cells and spin photovoltaic devices.

Keywords: ferroelectrics, photovoltaics, multiferroics, solar cells**PACS:** 78.56.-a, 84.60.Jt, 77.84.-s, 75.85.+t**DOI:** 10.7498/aps.67.20180979

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11374220, 11204193), the National Basic Research Program of China (Grant No. 2014CB920900), the Qinlan Project of Jiangsu Province, and the Dongwu Scholar Project of Soochow University.

[†] Corresponding author. E-mail: caitianyi@suda.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: jusheng@suda.edu.cn

多铁性钙钛矿薄膜的氧空位调控研究进展

赵润 杨浩

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

Zhao Run Yang Hao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 156101 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181028

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181028>

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

[Nb 掺杂 \$\gamma\$ -TiAl 金属间化合物的电子结构与力学性能](#)

Electronic structure and mechanical properties of Nb-doped γ -TiAl intermetallic compound

物理学报.2017, 66(19): 196101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.196101>

[非掺杂锐钛矿相 \$\text{TiO}_2\$ 铁磁性的第一性原理研究](#)

Ferromagnetism of undoped anatase TiO_2 based on the first-principles calculations

物理学报.2017, 66(5): 056101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.056101>

[Al 和 O 间隙原子对 \$\alpha\$ - \$\text{Al}_2\text{O}_3\$ 热力学性质影响的第一性原理计算](#)

Effects of the doping of Al and O interstitial atoms on thermodynamic properties of α - Al_2O_3 :first-principles calculations

物理学报.2017, 66(1): 016103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.016103>

[Cu 离子注入单晶 \$\text{TiO}_2\$ 微结构及光学性质的模拟研究](#)

A simulation study of structural and optical properties in Cu ions implantation single-crystal rutile

物理学报.2016, 65(20): 206102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.206102>

[阳离子空位磁矩起因探讨](#)

Study on magnetic moment of cation-vacancy

物理学报.2015, 64(17): 176101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.176101>

多铁性: 物理、材料及器件专题

多铁性钙钛矿薄膜的氧空位调控研究进展*

赵润^{1)†} 杨浩^{2)‡}

1) (苏州科技大学数理学院, 苏州 215009)

2) (南京航空航天大学理学院, 南京 211106)

(2018年5月28日收到; 2018年7月2日收到修改稿)

精确调控 ABO_3 钙钛矿结构中氧空位的位置与浓度已被证明可调控多铁性薄膜的不同物理性质, 包括输运特性、光学特性和多铁性质等. 本文回顾了多种典型的多铁性材料, 从氧空位形成机理、氧八面体结构、应变-氧空位关系和具体物性调控效应(多铁、超导和电化学性能)等角度介绍了该体系中氧空位调控效应. 同时依托氧空位调控的最新研究进展, 尤其是对氧空位调控单相材料多铁性质方面工作的分析, 为探索新型磁电功能性材料与器件提供了重要参考.

关键词: 钙钛矿, 多铁性, 氧空位

PACS: 61.72.-y, 61.72.jd, 68.37.-d, 77.55.Nv

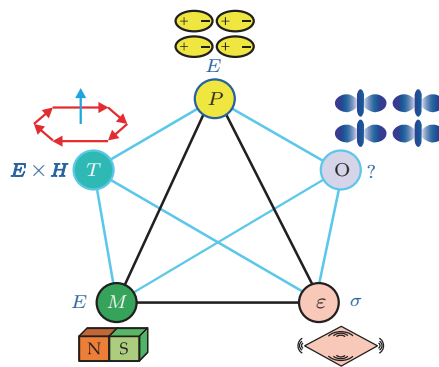
DOI: 10.7498/aps.67.20181028

1 引言

多铁性材料是指单一材料中同时存在着两种或两种以上基本铁序, 并且多种基本铁序之间存在着耦合作用, 如图 1 所示^[1]. 常见的基本铁序包括铁电、铁磁、铁弹和铁环等, 因此这类材料具有新颖的物理机理^[2]和丰富的物理性质^[3], 已成为近期先进功能材料的重要研究领域之一. 过去的 20 年, 多铁性材料在基础研究方面已经取得了大量卓越的成果^[4-10]. 在环境、能源、医学和微电子等多领域也都有着广泛的应用, 尤其是在传感器、敏感器和信息存储器等电子器件中已取得突破性进展^[11-13]. 可以预见的是, 多铁性材料仍将是未来基础和应用研究的重要方向之一.

在众多的多铁性材料体系中, 研究最多和最深的仍旧是 ABO_3 钙钛矿结构材料体系. 这主要基于以下三点原因. 其一, ABO_3 钙钛矿结构往往都是高对称性立方结构, 其中顶角位置 A 位由碱土金

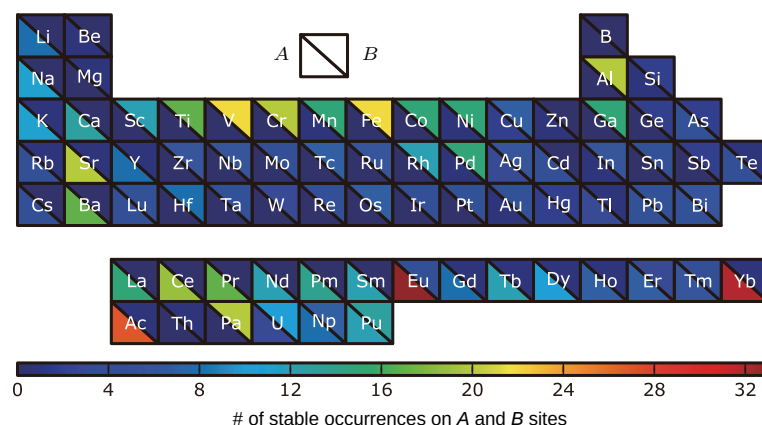
属、碱金属或稀土离子占据, AO_{12} 配位多面体起到框架作用; 此外, 体心位置 B 位则常由过渡金属离子占据, 并与其周围的氧离子形成氧八面体 BO_6 . 上述钙钛矿结构为后面介绍的丰富物理性质提供了稳定的晶体结构. 其二, 虽然目前国际国内钙钛矿材料研究非常热门, 但是钙钛矿材料的研究范围其实仍是非常有限的. 具体而言, 元素周期表中 A 和 B 占位的可供选择元素共有 73 种, 那么潜在的

图 1 多铁序及其耦合示意图^[1]Fig. 1. Interactions in multiferroics^[1].

* 国家自然科学基金 (批准号: 11704272, U1632122, 11774172) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: NE2016102, NP2017103) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zr@usts.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: yanghao@nuaa.edu.cn

图2 A和B位置的占位元素列表^[14]Fig. 2. List of elements considered for the A and B sites^[14].

钙钛矿材料种类多达惊人的5329种 ($73^2 = 5329$), 其中大部分材料体系都还没有被发掘. 图2给出了不同元素的A和B占位可能性之高低, 为该材料体系的拓展提供了理论依据^[14]. 其三, 在如此庞大数量的占位离子中, 既有磁性离子例如Fe, Co和Eu等离子, 也有过渡金属3d, 4d和5d离子. 当不同功能性离子组合到一起, 就会在材料中产生新颖的物理性质与功能特性. 同时, 在组合的过程中A和B位离子具有多样化的电荷配对组态 ($A^{1+}B^{5+}$, $A^{2+}B^{4+}$, $A^{3+}B^{3+}$ 和 $A^{4+}B^{2+}$), 这些组态很大程度上影响了材料的电子性质. 因此, 钙钛矿材料在强关联电子研究体系中成为重要的研究对象^[15–20].

基于以上所提的钙钛矿材料体系, 实验上通过不同的物理和化学调控手段可进一步改变并获得新颖和丰富的物理性质. 其中常见的物理调控手段包括应变、高压、负压和位错等^[21–25], 化学手段则包含掺杂、缺陷控制、氧空位调控以及氟化处理等方式^[26–29]. 通过对比不同的调控手段, 不难发现这些调控手段都存在着类似的共性, 即借助改变材料晶体结构以实现增强物性的目的. 例如, 在多铁性薄膜材料中最为常见的是水平应变调控, 其主要来源于衬底和薄膜之间的晶格不匹配. 这种晶格畸变导致薄膜的晶体结构发生变化以及对称性降低, 最终达到增强多铁性甚至创造出新的铁序. 典型的例子是EuTiO₃(ETO)这种多铁性材料, 其多铁基态分别是反铁磁-顺电态. 当ETO薄膜上施加+0.75%的水平张应变时, 发现立方相畸变成为四方相, 并观察到了铁磁-铁电序转变^[30,31]. 此外, 值得关注的是负压力调控, 当在目标晶格上施加外加负压力时, 晶体结构在三维方向上都得到不同程度

的拉伸作用, 这种变化有利于增强PbTiO₃纳米线的铁电性和压电性^[32,33]. 但是不难发现, 以上所提的多种手段往往需要借助外界因素和条件来实现其调控物性的目的. 例如水平应变往往受限于衬底的选择, 掺杂效果则决定于较困难的掺杂精确位置控制.

因此, 本文将关注点回溯到多铁性块材和薄膜的制备过程中, 氧气是直接参与到化学反应和晶体结晶过程当中的. 不同的材料体系需要相对应的生长氧压窗口, 选择合适的氧压条件也是块材烧结和薄膜制备非常重要的步骤之一. 那么在允许的氧压窗口范围内, 适当地调控材料中氧元素含量就会有利的调控. 其中在烧结和制备过程中, 能够实现精确地减少材料中氧含量以便获得一定浓度的氧空位. 这些氧空位不仅可以改变晶体结构 (主要是通过改变氧离子与周围阳离子的键长以达到降低对称性)^[34,35], 而且可以改变能带结构 (主要是通过两个额外电子填充能级和氧八面体畸变等方式来实现)^[36,37]. 在烧结和制备过程中就可同步实现该调控手段, 不仅完成了晶格结构和电子结构的重构过程, 还在一定程度上降低了调控的复杂度. 此外虽然ABO₃钙钛矿材料体系中A和B位离子可供替换的选择很多, 但是不同体系中恒定不变的则是由O离子组成的氧八面体, 这更说明了氧八面体在此体系中拥有很重要的地位. 已有大量前期工作证明了改变氧空位浓度, 可直接改变包括氧八面体的旋转和倾斜角度等特性^[38–40].

综上所述, 作为一种可行且直接的调控手段, 氧空位调控在多铁性薄膜领域中也是极受欢迎的. 本文着重从以下几个方面介绍氧空位调控效应: 首

先通过介绍几种典型的多铁性材料体系, 加深多铁性薄膜这种研究对象的理解; 其次分别从氧空位形成和测量、氧八面体旋转、应力-氧空位关系和物性调控机理等方面系统地认知氧空位调控效应; 最后结合最新的氧空位调控研究动态, 对其在多铁性体系中物理机理研究和器件性能开发中的潜在应用做出展望.

2 多铁性材料

多铁性材料的研究历史可追溯到19世纪初, 丹麦物理学家 H. C. Oersted 最早发现了电磁效应, 即电流边的小磁针会发生偏转. 随后的整个世纪中, 大量物理学家研究和解释了这种电磁作用的现象. 在此过程中, 经典的电磁学理论和电动力学统一理论应运而生. 直到19世纪末, 法国物理学家 Curie^[41] 不仅发现了铁磁转变的临界温度(居里温度)且总结出居里抗磁性定律和顺磁性定律, 而且基于对称性理论预测了电场诱导的磁化强度和磁场诱导的电极化. 1954年, 在实验上证实了 Cr_2O_3 材料为第一个磁电耦合材料, 随后磁电耦合材料成为世界范围内最热门的研究领域. 1970年, Aizu^[42] 总结出铁电、铁磁和铁弹三种性质的共同特点(如畴、回线、相变点附近性质突变等), 并定义了铁序的概念. 但是限于当时的研究水平和自然界中具有多种铁序的单相材料极少, 随后研究热潮快速退去. 直到1994年, 瑞士的 Schmid^[43] 明确提出了多铁性材料的新概念, 使得其再次引起了广大科学家的重视. 而在进入21世纪以后, 由于高质量单晶样品的制备、第一性原理计算的出现、薄膜生长技术的发展和高精密度测试手段, 使得多铁性材料再次成为功能材料研究的热点. 下面介绍几种最具代表性的多铁性材料体系.

2.1 BiFeO_3

已被研究的 $R\text{FeO}_3$ 材料体系很多, 包括 BiFeO_3 (BFO), LuFeO_3 , YbFeO_3 和 GaFeO_3 等, 大量试验工作都证明了这些材料是多铁材料并且存在一定的共性^[44–48]. 此体系的晶体结构大致可分为两种: 正交和六角. 当然正交结构相对于六角结构来说更为稳定, 因此我们要介绍的就是多铁材料中被研究得最多的 BFO 材料. 室温下块材 BFO 晶体是正交钙钛矿结构, 其中氧八面体沿着立

方 [111] 轴发生了旋转, 如图 3(a) 所示^[49]. 众所周知, BFO 的铁电性来源于 A 位离子 Bi^{3+} 的 $6s^2$ 孤电子对(类似于 d^0 轨道), 铁电居里温度高达 1103 K; 而其 G 型反铁磁性来源于具有高自旋态的 Fe^{3+} 离子, 反铁磁奈尔温度也达到 643 K^[50]. 直到 2003 年, Wang 等^[44] 报道了沉积在 SrTiO_3 (STO) 衬底上的 BFO 外延薄膜剩余极化沿着 [001] 轴高达约 $55 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (图 3(b)), 以及约 $0.5\text{--}1.0 \mu\text{B}/\text{Fe}$ 的磁化强度.

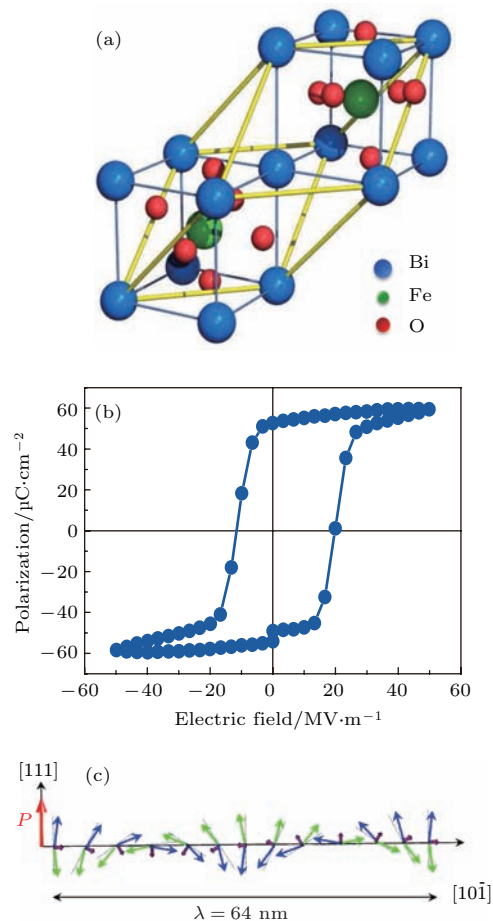


图3 (a) BFO 材料中极化等效轴和倾斜角度的示意图^[49]; (b) 室温条件下沿着 [001] 轴的电滞回线^[44]; (c) 反铁磁序沿 [101] 轴旋转的示意图, 周期大约 64 nm^[51]

Fig. 3. (a) A schematic of the equivalent axes of polarizations and their inclined angles in BFO^[49]; (b) a typical room temperature ferroelectric hysteresis measured along the pseudo-cubic [001]-axis^[44]; (c) a schematic of the antiferromagnetic circular cycloid along the pseudo-cubic [101]-axis, whose period is about 64 nm^[51].

这种室温条件下极化强度和磁化强度极大的特点, 使 BFO 成为随后的十年中研究得最多的多铁性材料. 在此过程中, 探索和获得了大量有趣的实验结果和新颖的物理机理. 首先, 要提到的是 BFO 的磁性来源, 理论上 G 型反铁磁序 (G-AFM)

的最相邻自旋都是反向的, 这样的排列就会导致BFO材料的净磁化强度为零. 此结果与实验结果就不一致了, 实际上通过后续细致的观察发现G型反铁磁排列上还叠加了微小的螺旋倾斜, 旋转的周期大约在62—64 nm, 如图3(c) [51]. 这种变化使得Dzyaloshinskii-Moriya (DM) 交换在薄膜中成为可能, 进而使得BFO薄膜能够测到非零的净磁化强度. 其次, 为了进一步增大BFO材料的极化强度, 水平应变这种调控手段被应用到BFO薄膜的物性改良上. 具体来说, 当BFO薄膜受到水平压应变时, 其晶体结构在面外方向上就会拉伸. 这样的变化使得BFO相由正交结构(R)转变为四方结构

(T), c/a 值可高达1.27 [52]. 同时, 体心位置的Fe离子就会产生偏心的位置畸变(类比于BaTiO₃中的d⁰Ti). 这种沿着 c 轴的Fe—O键长的拉长有利于增强BFO薄膜的极化强度和增大 c/a 比值(图4(a)和图4(b)). 理论和实验上都验证了BFO薄膜的极化强度可提高到约150 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ [53,54]. 2009年, Zeches等 [52] 通过高分辨透射电镜直接观察到了应变的BFO转变为四方结构, 如图4(c)中所标出的T相. 并且这两相还会被外加电场控制而发生翻转, 主要是因为BFO材料中存在着极强的压电效应 [55,56]. 这项发现有望在材料的形变记忆器件和无铅压电器件中得到应用.

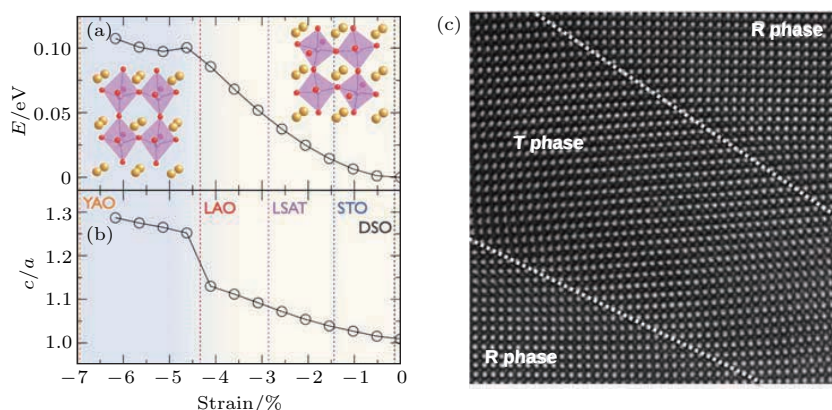


图4 (a) BFO 结构能量和 (b) c/a 晶格常数比相对于水平应变强度的变化规律; (c) R 和 T 相界面的高分辨透射电镜图片 [52]

Fig. 4. Evolution of (a) the energy structure and (b) the c/a lattice parameter ratio of the BFO as a function of in-plane strain; (c) high-resolution TEM image of the boundaries between R and T regions [52].

2.2 EuTiO₃ 和 SrMnO₃

单相材料中铁磁性和铁电性存在着互斥性 [57], 这主要是因为以下两点: 1) 铁电体中过渡金属d轨道上无电子占据(d⁰), 相反铁磁体则需要半满电子占据的非空轨道; 2) 铁电体常表现为绝缘特性(漏电流产生的大量载流子会破坏电极化过程), 而大多数铁磁体则表现为金属性(价态变化会导致组分偏析和电子跃迁电导 [58]). 因此自然界常见的多铁性材料多呈现出铁电-反铁磁序. 这是因为反铁磁材料多为绝缘性, 使得两铁序之间不存在导电互斥性. 但是反铁磁物质内部相邻的自旋方向相反, 在宏观上得不到净磁矩, 这在很多实际应用领域就失去了竞争力. 因此需要寻找新的物理机理和调控手段, 使得铁电-铁磁两相在单相材料中共存并能获得更强的磁电耦合效应. 下面要介绍的两种代表性体系分别是ETO和SrMnO₃ (SMO), 这两种典型

的反铁磁材料都能被调控出铁磁性, 甚至能够得到铁电-铁磁体.

首先介绍立方钙钛矿结构的ETO. 室温条件下, 块材ETO属于 $Pm-3m$ 空间点群, 拥有与STO晶体相同的晶格常数($a = b = c = 3.905 \text{ \AA}$) [59,60]. 低温条件下, 块材ETO的基态分别是顺电(PE)和反铁磁态 [61,62]. 具体情况是: 温度低于30 K时, 其介电常数不再随温度降低而发生改变, 表现出典型的量子顺电性 [62]. 由于A位占位离子Eu²⁺的4f轨道上有7个未配对的自旋并且最近邻的Eu²⁺离子的自旋方向都相反, 块材ETO的磁性质为G型反铁磁性(奈尔转变温度为5.5 K) [61]. 此外, 低于奈尔温度和零磁场条件下, 块材ETO的介电常数随着温度降低减小了3.5%; 当外加磁场达到1.5 T时, 介电常数反而增大了7% [63]. 这些实验结果表明ETO材料中磁性和电学性质之间存在着极强的耦合效应. 基于上述一系列实验结果, 可以发现

ETO 材料是作为多铁性调控的理想对象之一。

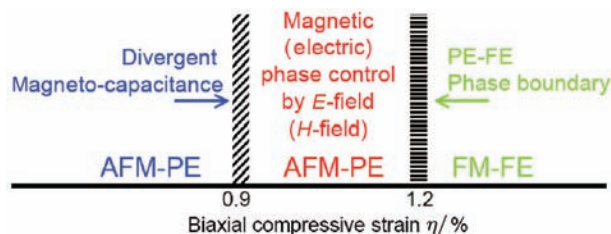


图5 压应变条件下 ETO 材料相图 [30]

Fig. 5. Phase diagram of strained ETO [30].

关于这种材料的多铁性调控效应, 理论物理学家走在了前面, 并给后续实验提供了坚实基础. Fennie 和 Rabe [30] 借助第一性原理计算获得了 ETO 材料中自旋-晶格耦合 (spin-lattice coupling) 的物理图像, 通过红外声子和 Born 效应电荷的能态密度计算, 发现自旋和 TO1 红外声子之间存在着耦合作用. 在此基础之上, 计算了压应变条件下

晶体结构-TO1 声子-Eu 自旋之间的耦合效应, 最终总结了不同压应变强度状态下铁序的变化规律, 如图 5 所示, 当强度大于 +1.2% 时可使得本征的顺电-反铁磁序完全转变为铁电-铁磁序 (FE-FM). 随后大量的实验结果验证了此调控手段 [31,64–67], 其中 Lee 等 [31] 在 (110) DyScO₃ 衬底上沉积的应变 ETO 所展现出来的转变效果最具影响力. 图 6 (a) 给出了光学二次谐波 (second harmonic generation, SHG) 曲线中明显的蝴蝶状特征, 以及图 6 (b) 中薄膜介电常数峰值出现在 250 K 左右. 上述两点证明了应变 ETO 薄膜在低温下表现为铁电性. 同时 2 K 温度的磁光克尔效应 (magneto-optic Kerr effect, MOKE) 测试, 发现薄膜有明显的磁滞现象, 如图 6 (c) 所示. 并且通过磁化强度随温度变化的曲线确定了铁磁居里温度为 4.24 K (图 6 (d)), 此温度接近于上面所提的奈尔温度. 这些磁性测试结果表明应变 ETO 薄膜在低温下表现为铁磁性. 此项工

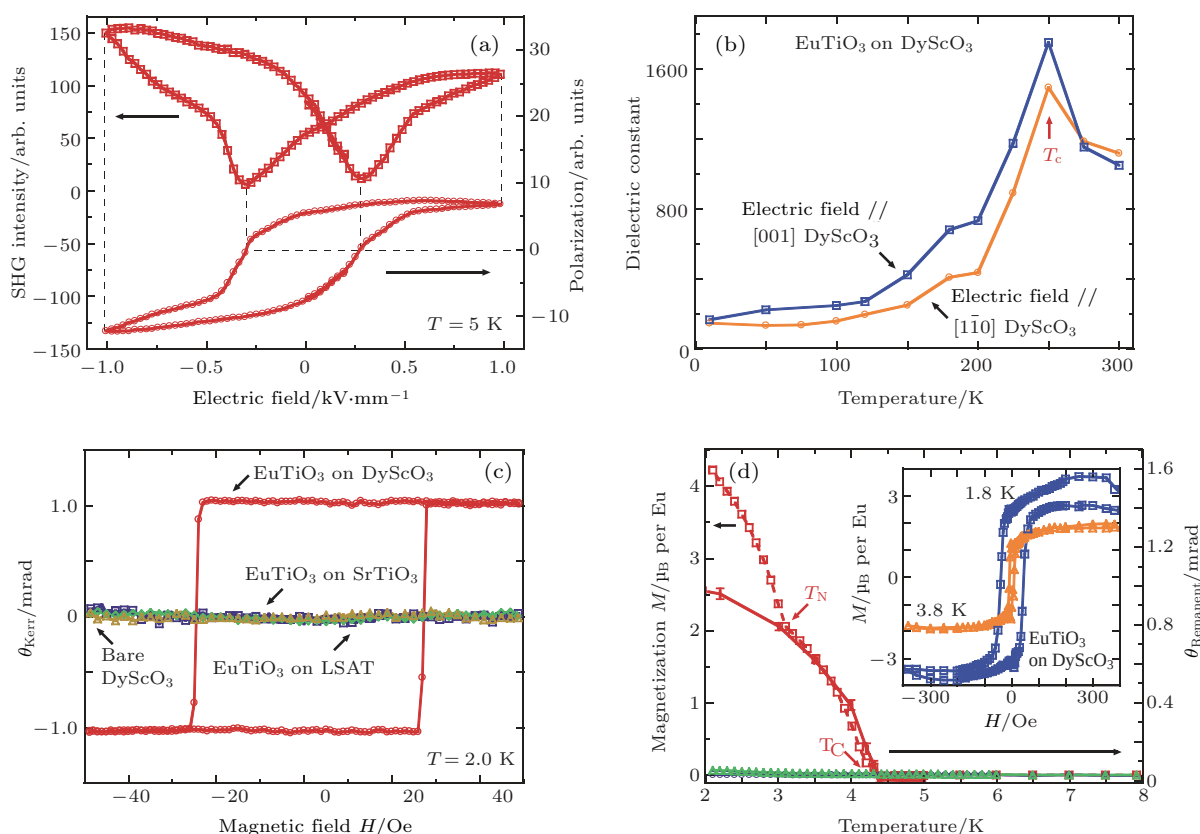


图6 应变 ETO 薄膜的 (a) 5 K 温度下 SHG 电滞回线 (上图) 和电极化强度曲线 (下图); (b) 介电常数随温度变化曲线; (c) 2 K 温度下 MOKE 测试的磁滞曲线; (d) 磁化强度随温度变化曲线, 插图为 1.8 K 和 3.8 K 温度下磁化强度随磁场变化曲线 [31]

Fig. 6. (a) The hysteresis loop (top) and corresponding polarization loop (bottom) for a ETO film on the DyScO₃ substrate at 5 K; (b) the temperature dependence of dielectric constant; (c) the measured magnetic hysteresis loops of ETO thin films on DyScO₃ (red); (d) the temperature dependence of magnetization; inset is the isothermal magnetization hysteresis loops at 1.8 and 3.8 K [31].

作证明了在水平应变作用下, 实现了铁电-铁磁性的 ETO 外延薄膜. 除此之外, 掺杂也是在此材料体系中使用比较多的调控手段^[68–71]. 考虑到面外 Eu 4f 和 Ti 3d 间的超交换作用(反铁磁性)强于面内 Eu-Eu 交换作用(铁磁性), 本征 ETO 材料中反铁磁性占据竞争主导地位^[72,73]. 因此在 B 位掺入不同半径的阳离子(Al^{3+} 或 Ga^{3+})起到了两重调控效果: 其一, 减小 Eu—Ti—Eu 超交换键角以增强铁磁性^[72]; 其二, 增加 Ti^{4+} 离子偏移量以增强铁电性^[74]. 当然 ETO 材料体系中不可忽视的调控手段仍是氧空位调控, 将在下文具体阐述. 此外, 具有磁性质的 ETO 材料还被创造性地引入到传统的 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ (LAO/STO) 二维电子气体系中, 实验上界面处插入两层晶胞的铁磁性 ETO 材料以形成非中心对称的 LAO/ETO/STO 二维电子气^[75]. 并在 ETO/STO 界面处测得了电子的自旋极化过程, 来源于 Ti-3d 轨道的巡游电子和磁矩间的磁交换作用.

考虑到 ETO 的磁电性质分别来源于两个不同的占位离子, 这就导致了其磁电耦合非常弱. 因此, 我们将注意力聚焦到另外一种多铁材料 SMO 上. 常见的 SMO 晶体结构包括立方和六角结构, 这里将着重讨论立方相 SMO 的物理性质. 室温的 SMO 块材表现出顺电-G 型反铁磁性, 其中 G 型反铁磁性来源于 Mn-O-Mn 之间的超交换作用^[76], 奈尔转变温度区间为 233–260 K^[77,78]. 无论顺电性还是反铁磁性(零净磁化强度)在实际器件应用中存在着天然的缺陷. 因此, 自旋-晶格耦合机理再次被理论物理学家所使用, 借助水平应变调控了 SMO 材料多铁性以便获得铁电-铁磁序共存^[76]. 如图 7(a) 所示, 随着应变强度增大, 铁序转变四个过程为 $\text{G-AFM/PE} \rightarrow \text{G-AFM/FE} \rightarrow \text{C-AFM/FE} \rightarrow \text{A-AFM/FE} \rightarrow \text{FM/FE}$. 值得关注的是, 应变 SMO 铁电性来自于磁性 Mn^{4+} 离子的位置畸变(沿着 [110] 轴方向), 类似于 ETO 材料中非磁性 Ti^{4+} 离子所起的作用. 可以发现驱动磁性和铁电性调控的离子都是 $\text{Mn}^{4+}(\text{d}^3)$, 这样有利于强磁电耦合效应的出现, 这也是 SMO 材料相对于 ETO 材料所展现出的优势. 基于以上的第一性原理计算结果, Becher 等^[79] 使用脉冲激光沉积(pulsed laser deposition, PLD)制备了外延 (001) SMO 薄膜, (001) 取向的衬底 $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$ (LSAT) 提供了 1.7% 的水平张应变. 参照上文理论计算所提的应变强度

范围, 其铁序应转变为反铁磁和铁电序. 图 7(b) 的实验结果验证了此预言的正确性, 400 K 和 250 K 分别对应于铁电和反铁磁转变温度. 最新的研究工作还揭示了氧空位-应力对应关系^[80]、氧空位-磁性质对应关系^[81] 和 (111) 取向应变 SMO 的类 Goldstone 声子模式^[82].

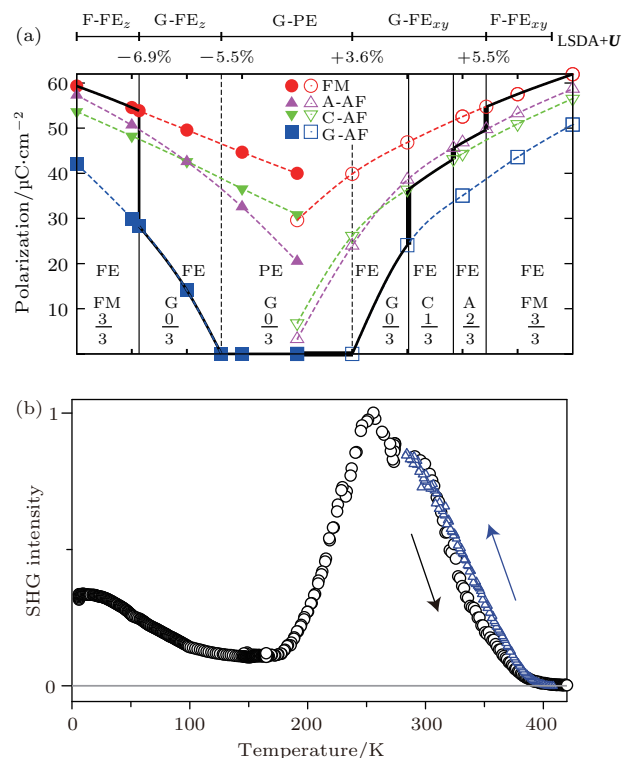


图 7 (a) 应变 SMO 材料的相图, 空心圆和实心圆分别代表氧八面体沿着 [110] 和 [001] 旋转^[76]; (b) 温度变化的 SHG 曲线显示可逆的非中心对称相出现于 400 K^[79]

Fig. 7. (a) The phase diagram of strained SMO; open and solid symbols represent structures where R rotation is along [110] and [001], respectively^[76]; (b) the temperature-dependent normalized SHG intensity reveals the reversible emergence of a noncentrosymmetric phase at 400 K^[79].

除了研究单相 SMO 薄膜的物理性质, 这种材料还常被应用到超晶格体系中. 由于持有 Mn^{4+} 的 SMO 是一种典型的 G 型反铁磁性绝缘体, 当与包括 LaMnO_3 , SrIrO_3 和 LaAlO_3 等材料组合成超晶格结构时, 分别表现出负磁阻^[83]、高电子输运^[84] 和界面电子重构^[20,85] 等新颖的物理现象.

2.3 $\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_7$

无论是 BFO 还是 ETO 材料中, 晶体结构都存在着一个常见的畸变: 氧八面体旋转或倾斜, 本质上属于反铁畸变(antiferrodistortion transition, AFD)的一种^[86]. 这种畸变会在每个 B-O-B 键

长附近形成局域的电偶极子,但是最近邻的电偶极子必定沿着相反的方向,这将压制多铁性材料的极化强度.因此,需要寻找相应的方式去消除钙钛矿材料中反铁性畸变的出现.此时一种较老的材料又回到了人们的视野,这就是1957年Ruddlesden和Popper^[87]发现的Ruddlesden-Popper (RP)结构的多铁性材料.图8(a)给出了 $A_3B_2O_7$ 的典型结构,从图中可以看到A-O和B-O面不是交替出现的,同时氧八面体 BO_6 还存在两种AFD分别是旋转 X_2^+ 和倾斜 X_3^- .当这两种畸变同时存在

时,晶体的空间群转变为极化的 $A2_1am$,具体氧八面体旋转的相关内容将在下文展开讨论.最初Benedek和Fennie^[88]利用第一性原理计算预言了 $Ca_3Ti_2O_7$ 和 $Ca_3Mn_2O_7$ 两种材料的杂化铁电性.相对于传统的铁电体,这种新型的铁电体不能使用常规的朗道理论公式来描述.因此,两位科学家命名这种材料体系为“混合非本征铁电体 (hybrid improper ferroelectric)”.随后大量的实验结果验证了上述理论预言:在单晶 $Ca_3Ti_2O_7$ 材料中,室温下直接观察到了剩余铁电极化为 $8\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的电滞

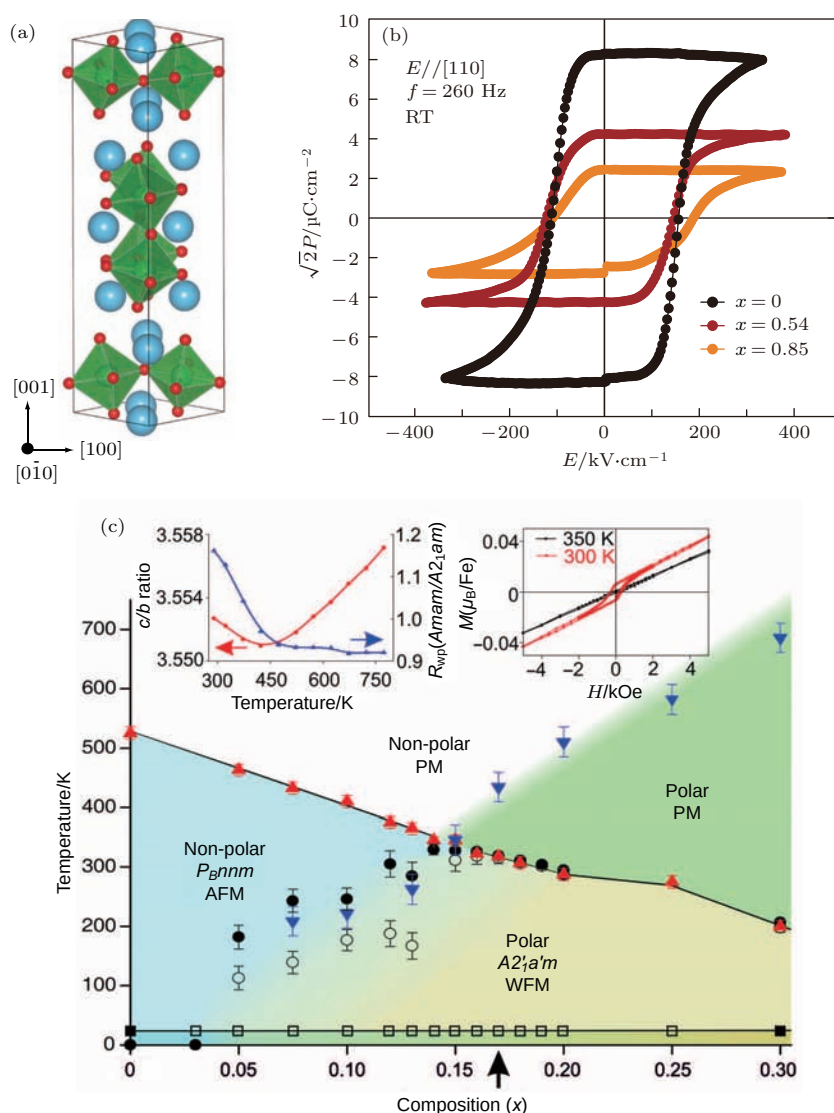


图8 (a) 具有氧八面体旋转和倾斜的 $A_3B_2O_7$ 晶体结构^[88]; (b) 室温条件下 $Ca_{3-x}Sr_xTi_2O_7$ ($x = 0, 0.54, 0.85$) 单晶的电滞回线^[89]; (c) $[1-x](Ca_{0.6}Sr_{0.4})_{1.15}Tb_{1.85}Fe_2O_7-[x]Ca_3Ti_2O_7$ 材料体系的相图, 其中包括晶体结构-磁结构-磁化强度-温度等序参量^[92]

Fig. 8. (a) The crystal structure of $A_3B_2O_7$ with the octahedra tilting and rotation; (b) electric polarization (P) versus electric field (E) hysteresis loops of $Ca_{3-x}Sr_xTi_2O_7$ ($x = 0, 0.54, 0.85$) single crystals at room temperature^[88]; (c) structural-magnetic phase diagram showing dependence of crystal structure (polarity), magnetic structure, and magnetization on composition and temperature in the series $[1-x](Ca_{0.6}Sr_{0.4})_{1.15}Tb_{1.85}Fe_2O_7-[x]Ca_3Ti_2O_7$ ^[92].

回线(图 8(b)). 并在 A 位掺杂 Sr 以降低氧八面体旋转, 进而减弱了材料的铁电性, 这直接证明了 RP 结构的铁电性来源于氧八面体旋转的组合^[89]. 而在外延 $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7(001)$ 薄膜中, 电滞矫顽场仅为 5 kV/cm 左右, 这个数值低于块材的数值, 可能是薄膜中的缺陷导致而非水平应变^[90]. 除了铁电特性之外, 该体系的磁性质同样值得关注. 在 $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 晶体结构中, 自旋偏离 [100] 轴的变化所产生的 DM 交换作用, 此材料的净磁化强度可达到约 $0.045 \mu_{\text{B}}/\text{Mn}$ ^[88]. 同样中子衍射实验还发现 $\text{PrSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 和 $\text{PrCa}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 等材料的反铁磁转变^[91]. 显然, 在此 RP 材料的磁性机理中 AFD 再次起到了至关重要的作用, 这也为氧八面体畸变调控磁电耦合效应提供了可能性.

此外, 在 $[1-x](\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{1.15}\text{Tb}_{1.85}\text{Fe}_2\text{O}_7-x[\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7]$ (结构类似于 $\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_7$) 体系中, 分别可得到反铁磁性、铁电性和亚铁磁-铁电性的三种状态, 如相图 8(c) 所示^[92]. 当 $0.13 < x < 0.20$ 时, 室温条件下可获得弱铁磁-铁电序共存的状态. 具体来说, 如图 8(c) 插图中 c/b 比值随温度变化的曲线确定了铁电转变温度大约在 450 K, 并在 300 K 下测得了磁滞回线. 这些测量结果验证了室温条件下这种材料为铁磁-铁电体. 最后还通过体系中随 x 变化的磁电耦合系数, 证实了 RP 体系中磁电耦合的存在. 当然, 自然界中存在的层状类钙钛矿材料种类还很多, 例如 Double-Perovskite, Aurivillius 以及 $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ 等. 这些材料体系已被证实均具有室温或近室温的多铁性质^[93], 这里不再赘述.

3 氧空位调控效应

钙钛矿氧化物 ABO_3 的完美化学计量比为 1 : 1 : 3, 这样的比例能够保证晶体结构中两种金属阳离子分别位于顶角和体心位置, 并且体心位置的金属阳离子与周围的氧离子形成氧八面体. 依据上文提到的几种常见多铁性钙钛矿氧化物材料, 无论是占位阳离子还是氧八面体都会影响该材料的基本物理性质. 但是有些材料在室温下所表现出的本征性质例如顺电或者顺磁等, 不利于材料的后续器件应用^[94,95]. 因此, 大量的调控手段被用于改变材料的本征性质. 常见的方式例如金属阳离子掺杂, 主要改变的是 A 位和 B 位占位离子的价态

和键长等, 这不是本文介绍的重点. 本文关注的是 $\text{ABO}_{3-\delta}$ 晶体结构中组成氧八面体的氧离子变化情况.

3.1 形成和测量

众所周知, 钙钛矿氧化物的氧元素可来自于两个途径: 其一是带有目标金属元素的制备原材料; 其二则是环境提供的氧气. 考虑到一定的金属元素比 (A/B), 制备原材料中氧元素的比例同样是确定的且很难发生改变. 实验上如果需要改变材料中氧离子的浓度, 改变制备环境的氧气压是最直接的方法之一. 下面我们以 PLD 制备氧化物薄膜的过程为例来阐述氧空位的形成及其特点, 这也是钙钛矿薄膜最常见的一种制备手段. 该制备过程一般是在真空环境下进行并且可以选择不同的制备氧压, 例如常用范围为 10^{-6} —50 Pa. 在如此之大的压力跨度作用之下, 参与到薄膜沉积反应的氧离子浓度也就不同. 我们以 STO 薄膜同质生长来说明不同氧压条件对氧空位浓度和薄膜沉积的影响. 倘若真空系统在沉积过程中提供足够多的氧气, 理论上原位 STO 薄膜应该具有与衬底 STO(001) 完全一致的晶体结构和晶格常数. 但是在实验上发现随着氧压的降低 STO 薄膜的晶格常数随之增大, 这说明低氧压气氛导致材料中产生了氧空位进而使得其晶体结构发生畸变^[96]. 因此合适的制备氧压窗口对于薄膜物性的调控至关重要. 相对而言, 有时候需要减少薄膜中氧空位浓度, 在薄膜制备中主要是通过氧气氛下高温后退火来实现的, 例如为了减小铁电 BaTiO_3 薄膜漏电, 常在 450 °C 和 0.5 atm 条件下进行后退火处理^[97].

当钙钛矿薄膜中含有氧空位之后, 就需要利用不同的检测手段去表征氧空位的浓度和分布等特征. 首先介绍的是一种最为常见也是最直观的检测手段即透射电子显微镜 (TEM), 随着 TEM 分辨率的不断提高以及更多新组件的加入, 用于测量氧空位的精度和信息量也在不断增加. 2004 年, Muller 等^[98] 分析了 TEM 测试中低角度暗场信号 (LAADF) 发现, 不同氧压下 (5×10^{-7} 和 5×10^{-5} Torr (1 Torr = 1.33322×10^2 Pa)) 连续生长的 $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ 和 SrTiO_3 两相之间出现了分层现象, 如图 9(a) 所示. 这在当时普遍使用高角度暗场信号 (HAADF) 得不到氧空位信息的状况下, 也算是氧空位测量迈出的非常重要的一步. 后续

大量研究工作借助TEM去测量和分析不同钙钛矿材料中氧空位的特征,这也得益于高分辨TEM (HRTEM) 技术的发展^[99]. 随着近年来扫描透射电子显微镜(STEM)技术的迅猛发展,实验上已经可以通过该手段获得更多氧空位的信息^[100–102]. 例如,美国橡树岭国家实验室Borisevich教授课题

组就使用该技术在 $\text{LaCoO}_3/\text{SrTiO}_3$ 超晶格结构中直接观察了氧空位层(图9(b)),具体的位置集机理我们将在下文阐述氧空位的分布趋势时给出. 我们有理由相信不久的未来随着科技水平的突破,精确测量氧空位带来的晶格畸变将不再是难题.

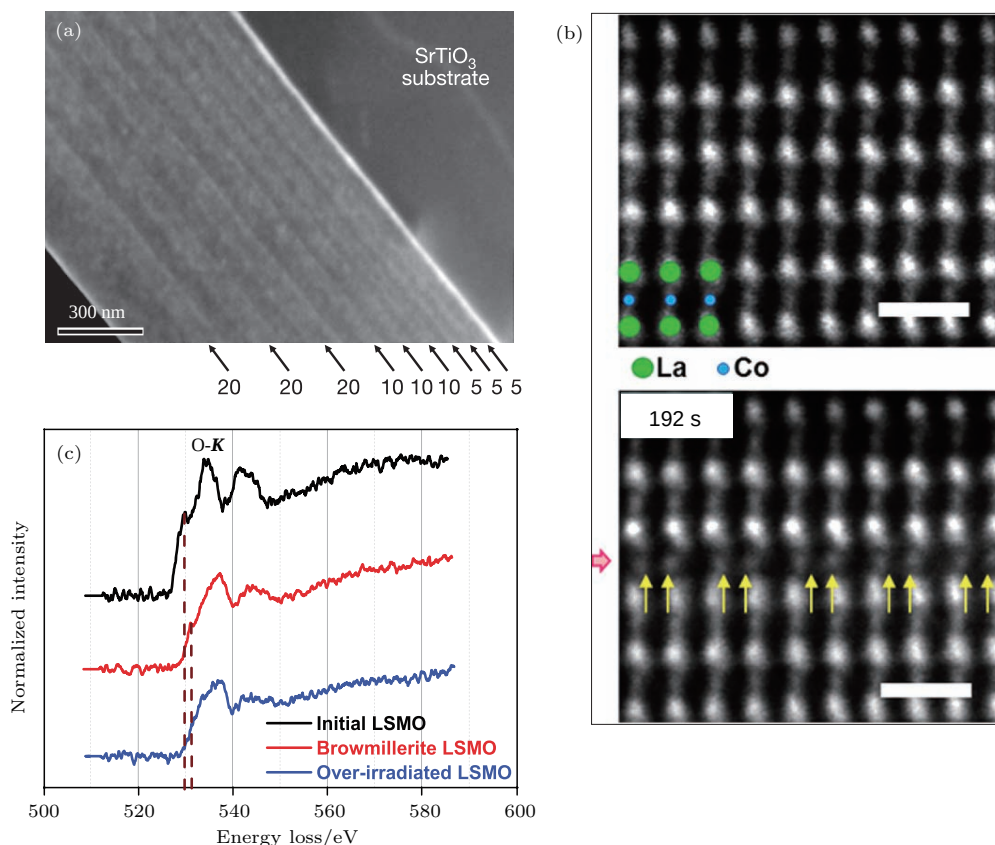


图9 (a) 不同氧含量的STO超晶格的LAADF图^[98]; (b) 氧空位集聚位于 LaCoO_3 的 $[110]$ 轴处^[101]; (c) O-K吸收边的STEM-EELS谱^[103]

Fig. 9. (a) A LAADF image of an oxygen-modulated STO superlattice^[98]; (b) V_O ordering in LaCoO_3 observed down the $[110]$ direction^[101]; (c) STEM-EELS spectra of the O-K edge^[103].

当然,除去TEM和STEM这两种电子显微镜的手段,多种光谱也同样被应用到测量氧空位的领域. 第一种测量手段就是X射线光电子能谱,其主要是通过测量光电子的束缚能(binding energy)来进行元素的定性和定量分析. $\text{O } 1s$ 峰常由三部分组成: 530.15, 531.25和532.40 eV,其中531.25 eV位置的部分常代表氧空位^[104]. 因此测量数据中没有该位置的峰则说明材料中氧空位浓度可忽略不计. 如果拥有该位置的峰,比较该光电子峰的面积就可以计算得到氧空位浓度. 第二种是集成在TEM上的电子能量损失谱(EELS),该技术主要是对截面薄膜微区的元素组成、化学键及电子结构等进行分析. 具体测量和分析的是O-K吸收边,其位置大约

在528 eV附近. 2014年, Yao等^[103]通过分析O-K边前区峰位移动的趋势,确定了 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LSMO)薄膜中氧空位出现的成因. 图9(c)分别给出了钙钛矿(ABO_3)、钙铁石($\text{ABO}_{2.5}$ 由适度电子轰击所产生)和类钙钛矿(过度电子束轰击所致)的O-K边前区峰值对比,实验结果表明钙钛矿-钙铁石转变过程中能量损失的增加说明了氧空位的出现,因此可使用其变化趋势来判断材料中是否存在着氧空位. 当然涉及到的两类相变与氧空位的有序排列相关,具体成因将在下段详细介绍. 第三种测量手段是X射线吸收结构谱(XAS),类似于EELS谱中的光电子被目标原子散射所收集到的信息,这种手段同样能够分析样品的元素组成、化学键及

电子结构等结果. 因此使用该手段去测量氧空位时, 同样观察的是 O-*K* 吸收边附近峰值变化的趋势. 这三种光谱手段主要研究的是氧空位浓度问题, 但我们更为关心的是氧空位在材料中具体是如何分布的.

早在 20 世纪 70 年代到 80 年代, 实验研究就观察到氧化物材料中氧空位倾向于有序排列成平面结构^[105,106]. 谈到氧空位有序排列的问题, 不得不首先提到一类材料就是铁电材料. 早期深入探讨氧空位有序排列成因的出发点就是为了解决铁电材料的疲劳性问题. 2000 年, Scott 和 Dawber^[107] 就给出了钙钛矿铁电材料疲劳是由于氧空位的二维平面排列所导致的. 该项工作先通过单个缺陷到多个缺陷的晶体结构演变过程, 发现氧空位链常分布在钙钛矿结构的 (101) 面. 再以锆钛酸铅为例分析预言了氧空位平面结构会钉扎住畴壁运动进而使得铁电性能出现疲劳. 随后大量的研究工作不仅证明了氧空位团聚在二维平面上^[108,109], 而且还发现上述的平面氧空位会出现在畴壁处, 并给畴壁提供了额外的载流子进而导致畴壁处导电. 例如 2013 年, He 和 Vanderbilt^[110] 利用第一性原理计算了 PbTiO_3 材料中氧空位和 180° 畴壁之间的对应关系. 通过计算发现位于畴壁处氧空位的形成能比在块材处的能量要低, 这也就说明氧空位会迁移到畴壁处进而钉扎住畴壁. 2010 年, Seidel 等^[111] 通过控制 La 掺杂的 BFO 薄膜的生长氧压 (500 Torr 和 100 mTorr) 来引入不同含量的氧空位. 导电原子力显微镜结果发现随着氧压的降低集聚在畴壁处的氧空位数目增加, 具体的表现形式就是畴壁处测得的电流增大了一个数量级. 这些结果都说明氧空位的位置具有一定的规律性.

根据上文所述随着氧空位测量的精度提高和手段更新, 其不仅被用在铁电材料分析中还被应用到了更多的材料体系中. 并在更多合适的材料体系中发现了更详细的氧空位变化规律, 下面我们举三个例子来说明这个问题. 其一是生长在 STO 衬底上的 LSMO 薄膜, Nord 等^[100] 结合 TEM 和 EELS 等手段测量了面外晶格常数、氧元素 O-*K* 的吸收边和锰离子的价态情况. 分析并发现氧空位主要集聚在 LSMO/STO 的二维界面处并使得 LSMO 的晶体结构转变为钙钛矿结构. 其二是 LaCoO_3 /STO 超晶格体系, 如图 9(b) 所示, 上图为原位生长的超晶体结构截面 TEM 图, 可以看到清晰的钙钛矿结

构; 下图为借助电子束曝光作用之后的截面 TEM 图. 对比上下两图可以发现晶体结构发生了明显的变化, 分别是 La-La 面外间距拉伸和 Co-Co 面内间距畸变, 这样的晶格变化给出了氧空位有序排列在 [110] 方向上的直接证据. 其三是 LSMO 薄膜中钙钛矿和钙铁石两种结构之间的互换. 上文已经介绍过 O-*K* 边前区结果说明相变使得氧空位浓度增加, 并且根据已知的结论得知此时氧空位的位置应该是二维平面结构. 随后, 利用电子束轰击钙铁石 LSMO 薄膜会使其结构恢复成类钙钛矿结构. 但是在图 9(c) 中可以看到类钙钛矿 LSMO 薄膜的 O-*K* 边前峰与钙铁石的几乎一致, 说明此相变的形成机理是氧空位的有序排列被破坏而非化学计量比的缺失^[103]. 通过以上三个例子, 不难发现氧空位的有序排列和材料晶体结构之间存在着必然的联系.

3.2 氧八面体

在介绍氧八面体具体的变化过程之前, 我们先介绍 AFD 相变. 相对于区域中心的铁电畸变 (例如 *B* 位 Ti 离子的位置畸变), 非极性的 AFD 则产生于区域边界, 例如 *B* 位周围的氧八面体旋转和倾斜^[86]. 由于铁电畸变方向沿着 *c* 轴方向即氧八面体和阳离子相反移动, 这种变化趋势在宏观上就表现为极性 (图 10(c)). 相反, 无论是氧八面体的旋转还是倾斜过程, 这种变化只能改变材料的晶体结构, 比如立方变为四方, 而得不到净极化强度, 因此这两种变化称为 AFD 相变. 此外在某种特定的材料中, 这两种畸变模式同时存在并且互相竞争, 其中某一畸变占据主导地位时则在基态中表现出其宏观特性. 下面从两种单相材料出发, 简述 AFD 相变的特征. 常被用作沉积衬底的 STO 材料在室温或者高温下具有最稳定的立方晶体结构. 但是在低温条件下 (低于 105 K) 时, 其晶体结构由立方相转变为四方相. 具体的实验现象是比热在 105 K 处出现了峰值, 此反常变化对应于 AFD 相变^[112]. 与 STO 材料晶格常数一致的 ETO 材料中同样发现了相似的 AFD 相变, 相变温度为 282 K^[113]. 这两种材料还有另外一个共同点是初始铁电性, 这说明在两种相变的竞争关系中 AFD 相变占据了主导地位, 此结论在 ETO 材料中通过 X 射线衍射仪倒空间测量得到了验证^[114]. 如图 10(a) 所示, 倒易空间图中 H -*K* 扫描中 $(3/2 \ 1/2 \ 5/2)$ 处的卫星峰代表着氧八面体在面内发生了旋转, 也就是说发生了 AFD 相

变; 图 10(b) 中 L 扫描在 $(4\ 4\ 2)$ 附近的峰值代表 Ti 离子的位置畸变即反铁电相变 (antiferroelectric). 并在随温度变化的强度曲线中, 发现 AFD 相变的卫星峰直到 285 K 才消失, 这与上面的比热测量结果一致.

接着详细地介绍氧八面体旋转和倾斜的过程. 先介绍模式分类. 常见的模式包括以下三种: 1) M_4^- 模式为氧离子绕着 $[001]$ 轴面内旋转且相邻的旋转方向相反, 如图 10(d) 中的 AFD_{z0} ; 2) M_2^+ 模式为氧离子绕着 $[001]$ 轴水平面内旋转且相邻的旋转方向相同, 如图 10(e) 中的 AFD_{zi} ; (3) M_5^- 模式为氧离子绕着 $[010]$ 轴或者 $[100]$ 轴倾斜, 统称为 AFD_{xy} . 为了便于记忆和理解旋转和倾斜过程, 在钙钛矿结构中常使用格雷泽符号 (Glazer's notation) [116]. 如果没有旋转或者倾斜, 晶体结构就是完美的立方结构, 表达式就是 $a^0a^0a^0$ (0 代表没有

发生任何的改变). 上面提到的前两种 AFD_{z0} 和 AFD_{zi} 的符号分别是 $a^0a^0c^-$ 和 $a^0a^0c^+$ ($-$ 和 $+$ 分别代表旋转反向和同向), 两者对应的晶体结构是两种空间群的四方相 ($I4/mcm$ 和 $P4/mbm$). 当然在很多其他材料中还存在倾斜的情况, 考虑到两个面外转动轴的可能性, 其过程更为复杂, 例如正交的 $a^-a^-c^+$ 和单斜的 $a^-a^-c^-$ 等.

考虑到单相钙钛矿的周期性晶格排列导致氧八面体的旋转过程也表现出周期性, 因此宏观上材料表现为非极性, 这在实际器件应用方面是不希望看到的结果. 后续为了改变这种非极性特征, 多种调控手段包括电场和应变等都被利用 [117]. 但是这些调控手段不是本文介绍的重点, 我们仍将侧重于材料本身氧八面体旋转的调控效应. 在介绍具体的实验工作之前, 需要先给出关于铁电畸变和 AFD 耦合的 Landau 理论公式:

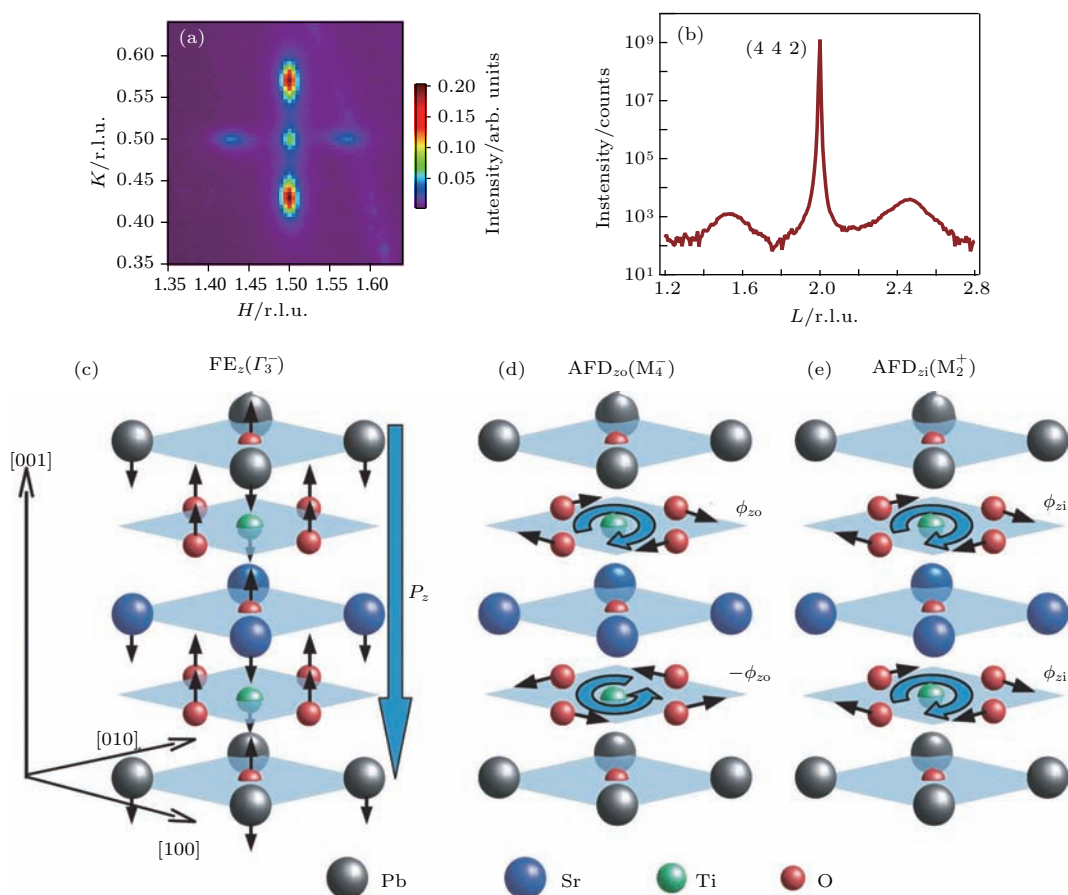


图 10 (a) 倒易空间图中 H - K 扫描 $(3/2\ 1/2\ 5/2)$ 附近的峰值; (b) 5.2 K 温度处 L 扫描在 $(4\ 4\ 2)$ 附近的峰值 [114]; (c) 铁电畸变导致了极化强度; (d) 旋转角度为 ϕ_{z0} 的 AFD 相变 (M_4^- 模式); (e) 旋转角度为 ϕ_{zi} 的 AFD 相变 (M_2^+ 模式) [115]

Fig. 10. (a) Reciprocal space map in H and K of the antiferro distortive octahedral order reflection at $(3/2\ 1/2\ 5/2)$; (b) L scan through the $(4\ 4\ 2)$ Bragg reflection and an atomic model of the titanium displacement at 5.2 K [114]; (c) FE_z giving rise to a polarization P_z ; (d) AFD_{z0} (M_4^- mode) with oxygen rotation angle ϕ_{z0} ; (e) AFD_{zi} (M_2^+ mode) with oxygen rotation angle ϕ_{zi} [115].

$$\Phi = (T - T_C)(a_{zi}\phi_{zi}^2 + a_{zo}\phi_{zo}^2) + \alpha P_z^2 - g\phi_{zi}\phi_{zo}P_z + 4\text{th order terms},$$

式中 T_C 和 P_z 分别是相变温度和沿着 [001] 轴的极化强度; a_{zi} , a_{zo} , α 和 g 都是与温度相关的系数; ϕ_{zo} 和 ϕ_{zi} 对应于 AFD_{zo} 和 AFD_{zi} 两种 AFD 模式的旋转角度. 不同于常规铁电体仅用一阶 P_z 确定其铁电性, 在 AFD 体系中最低阶 P_z 项是 $-g\phi_{zi}\phi_{zo}P_z$, 因此需要两种 AFD 模式同时存在才能得到极化强度. 为了实现这种非本征铁电性, 2008 年, Bousquet 等^[115] 将上述两种 AFD 模式结合在 PbTiO₃/STO 超晶格中, 如图 10(d) 和图 10(e) 所描述的超晶格结构被研究以期抑制 AFD 而增强铁电畸变. 并在实验上选择合适的两相层数比 (2/3), 得到了较高的自发极化强度 ($\sim 11 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) 和室温介电常数 (~ 600). 这项重要的进步证明了两种 AFD 耦合产生了新的材料基态, 促进了实验上寻找和构造更多合适的超晶格或者界面, 并让此领域再次重视 AFD 研究的重要性.

接下来的研究历程, 在上文已经有所交代. 2011 年, Benedek 和 Fenni^[88] 阐明了 RP 钙钛矿系列中 Ca₃Mn₂O₇ 材料杂化铁电性的成因. 对比不同晶体结构的特征确定了该材料中存在着两种不同 AFD 模式的耦合, 分别是 X_2^+ 旋转和 X_3^- 倾斜. 根据上文已知, 当材料晶体结构共含有两种 AFD 和一种铁电畸变时, 其极化强度决定于最低阶的 $-g\phi_{zi}\phi_{zo}P_z$ 项, 并且两种 AFD 都能达到调控极化强度的目的. 考虑到这种杂化铁电性主要来自于结构畸变, 预言了其相变温度远高于室温可达到 500—600 K, 这是非常吸引人的优势. 但是考虑到 Ca₃Mn₂O₇ 材料的反铁磁奈尔温度只有 115 K, 所以非常可惜的是未能得到室温条件下的磁电材料. 为了验证氧八面体旋转对于杂化铁电性的重要性, Oh 等^[89] 对比了不同掺杂浓度 Ca_{3-x}Sr_xTi₂O₇ ($x = 0, 0.54, 0.85$) 的极化强度, 如图 8(b) 所示. 由于 Ca 和 Sr 的离子直径相差较大, 直径更大的 Sr 离子倾向于占据两层钙钛矿结构 (P) 的体心位置. 随着 Sr 掺杂浓度的增加, $a^0a^0c^+$ 和 $a^-a^-c^0$ 角度的减小导致其极化强度的减弱. 该实验结果充分证明了氧八面体畸变过程对于 RP 材料杂化铁电性的重要性.

随之而来的问题就是如何调控氧八面体旋转或者倾斜, 应变仍是最常用的调控手段之一. 具体

的调控效果得一分而为二来分析, 这是因为单相钙钛矿材料中需要抑制氧八面体畸变, 而层状钙钛矿结构中则需要增强这种畸变强度与铁电畸变的耦合. 首先, 我们以 CaMnO₃ 为例来说明单相材料中应力与氧八面体畸变之间的对应关系. Bhattacharjee 等^[118] 确定了该材料中 AFD 和铁电畸变之间存在着竞争关系, 且在无应力作用下 AFD 占主导, 使得斜方结构具有非极性. 当施加大于 +2% 张应变时, 基态转变为极性可理解为 AFD 受到抑制; 而在压应变的条件下未出现极性转变. 类似的情况在钛酸盐氧化物 ETO 中呈现, Yang 等^[119] 系统地计算了不同应变强度作用下的晶体结构变化规律: 平衡状态下四方 $I4/mcm$ 结构存在着约 6° 的氧八面体倾斜, 对应于之前提到的 285 K 的四方相变. 在张应变的作用下, 倾斜角度随着应力的增大而减小, 当强度大于 +2% 时主导机理转变为铁电畸变并出现极化强度; 而在压应变作用下倾斜角度表现出增大趋势, 因此需要极大的应变 (-5.4%) 才能使得倾斜消失. 通过锰氧化物和钛氧化物的例子说明, 水平压应变更有利于抑制氧八面体畸变, 进而使得铁电极化占据主导地位.

其次, 我们来探讨层状 RP 材料中氧八面体畸变的应力调控效应. 2016 年, Lu 和 Rondinelli^[120] 计算发现应变 Ca₃Ti₂O₇ 材料在 (001) 取向上出现了极性 ($Cmc2_1$) 至非极性 ($Pbcn$) 的转变, 如图 11(b) 所示. 这样的转变主要来源于氧八面体受到应变的影响, 图 11(a) 列出了随应变强度变化的三种 AFD 改变趋势. 随着应变强度的增大, 当 AFD 占比 (图 11(c)) 逐渐增大的同时铁电相变-反铁畸变 (FE-AFD) 耦合占比 (图 11(d), 之前提到的 $-g\phi_{zi}\phi_{zo}P_z$ 项) 在逐渐减小, 最终导致该材料的晶体结构由极性转变为非极性. 因此在杂化铁电体中应变改变的是 FE-AFD 之间的耦合作用, 当应变增大时减弱了该耦合作用进而抑制了极化强度, 这与之前提到单相材料中的调控效应刚好相反.

综上所述, 在不同晶体结构中氧八面体畸变的过程具有多样性. 单相材料的 FE 和 AFD 之间的竞争关系决定了需要抑制 AFD 作用来实现 FE 增强的目的. 而在层状 RP 材料体系中 FE 和 AFD 之间既存在着耦合作用还存在着竞争关系, 因此这就需要找到最佳的 AFD 模式来增强 FE-AFD 耦合以及抑制单独作用的 AFD 模式.

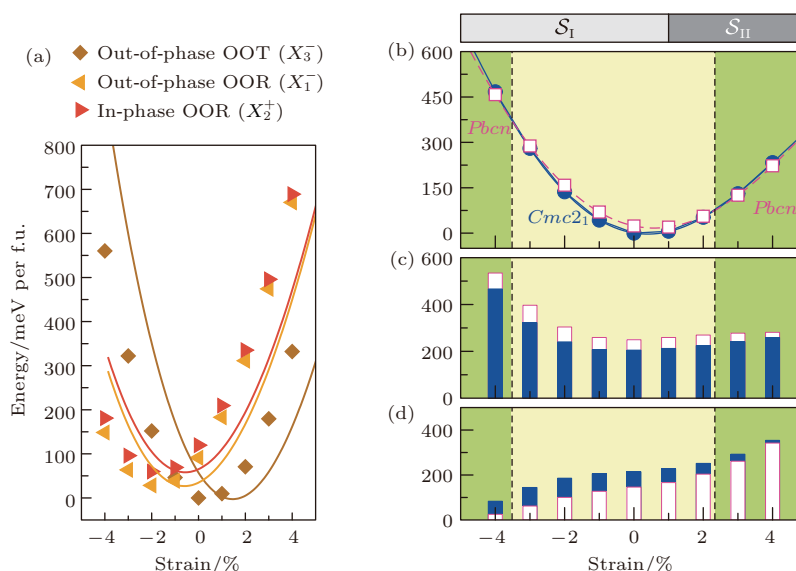


图 11 (a) 随应力变化的 $Q_{X_3^-}$, $Q_{X_1^-}$ 和 $Q_{X_2^+}$ 模式能量; (b) 随应力变化的 $Cmc2_1$ 和 $Pbcn$ 相能量; (c) AFD 和 (d) FE(AFE)-AFD 作用相对于 $I4/mmm$ 结构的能量对比值 [120]

Fig. 11. (a) Calculated energies versus strain for the $Q_{X_3^-}$, $Q_{X_1^-}$ and $Q_{X_2^+}$ modes; (b) stability of the $Cmc2_1$ and $Pbcn$ phases with strain; energy contributions from (c) the AFD and (d) FE(AFE)-AFD interaction terms to the energy gains with respect to the $I4/mmm$ structure, respectively, with strain [120].

3.3 应变和氧空位

上文提到氧空位的有序排列和晶体结构之间存在着关联, 那么如果想改变材料中固有的氧空位排列位置, 就需要引入外加因素来进行调控. 我们介绍了晶体结构的改变最直接和最有效的办法就是应变调控, 那么当薄膜受到应力作用的同时, 宏观尺度上氧空位的分布情况是否会发生改变, 也就成为氧空位调控非常重要的一个课题. 在讨论这个话题之前, 需要了解钙钛矿结构中氧离子的位置可区分为面内和面外位置: 具体定义是水平方向上与体心 B 离子平行的就是面内氧离子, 与顶角 A 离子平行的则是面外氧离子. 2007年, 南京大学 Shu 等 [121] 利用第一性原理计算阐述了金红石 $TiO_2(110)$ 表面处应变和氧空位之间的对应关系, 分别指出无应变作用下氧空位分布于材料界面第一层, 3% 张应变则使得面内氧空位增加以及 2% 压应变则使得氧空位远离界面. 这项工作不仅计算了氧空位的形成能, 而且还具体分析了不同应变强度作用下氧空位的位置分布差异. 至此氧空位研究不再局限于氧空位的形成机理, 而是更为细致地对其位置分布展开讨论. 其中最具影响力和代表性的工作当属 2013 年 Aschauer 等 [122] 以 $CaMnO_3$ 为研究对象, 系统地预测和计算了应变作用下氧空位的形成过程和排列特征. 图 12 总结出了当受到水平

压应变或张应变时 ABO_3 结构的不同变化规律, 除去键长和倾斜的变化规律之外, 确定了阳离子空位 (压应变导致) 和氧空位 (张应变导致) 的形成过程是十分关键的. 其次还发现压应变不能影响氧空位的分布, 反之 4% 张应变能使得氧空位更倾向于面

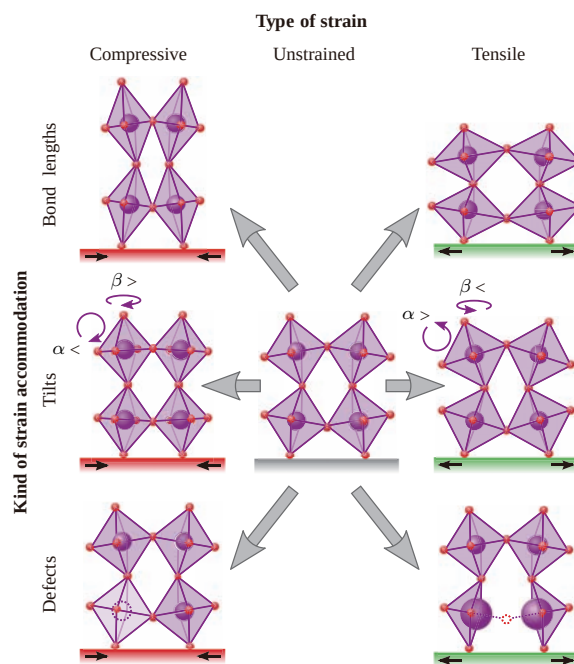


图 12 钙钛矿材料中外延应变调节机理的示意图 [122]

Fig. 12. Schematic illustration of possible mechanisms for epitaxial strain accommodation in perovskites [122].

内分布. 鉴于此项工作的成功, 后续大量的材料体系中氧空位和应变之间的关联性被验证, 包括 STO, AMnO_3 ($A = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) 和 SrCoO_3 等^[123–125]. 众所周知, 应变和材料物性之间存在

着极强的耦合作用. 通过上述的理论工作不难发现, 氧空位作为一种新的调控序参量也能为物性调控所利用, 如图 13(a) 所示. 氧空位如何调控材料物性过程在下文具体介绍.

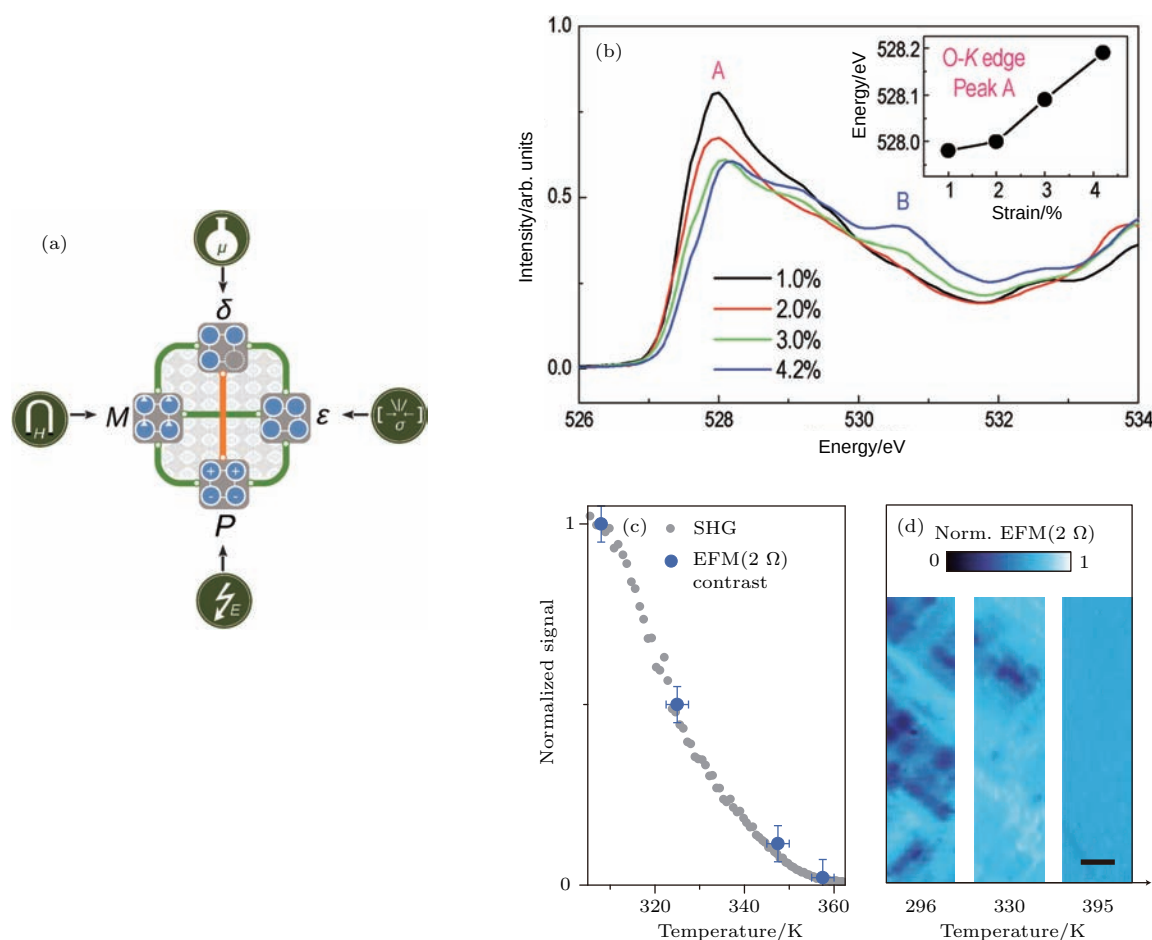


图 13 (a) 应变 ϵ 、极化 P 、磁性 M 和氧空位 δ 之间的耦合(绿线)和竞争(橙线)作用示意图^[124]; (b) 不同衬底上 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 薄膜 O 元素 K 吸收边的 XAS^[126]; (c) 随温度变化的 SHG 信号和静电力显微镜数据的对比图; (d) 不同温度处相同区域的静电力显微镜图^[79]

Fig. 13. (a) Schematic illustration of cooperative (green) and competing (orange) behavior between stress ϵ , polarization P , magnetization M , and oxygen vacancies δ ^[124]; (b) XAS O- K edge of $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ films on the different substrates^[126]; (c) comparison between SHG signal and electrostatic force microscopy contrast as a function of temperature; (d) electrostatic force microscopy images of nearby regions taken at different temperatures^[79].

随着检测手段升级和精度提高, 在实验上直接或者间接观察到氧空位的产生和分布成为可能. 其中 XAS 常被用来确定氧空位和应变之间的变化规律, 已在 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ ^[126] 和 $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ ^[127] 等薄膜中使用并得到确认. 不同应变强度条件下 O 元素 K 吸收边区域 (526–534 eV) 的峰值变化情况, 可用于说明氧空位含量的变化趋势 (如图 13(b)). 在 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 薄膜中, 图 13(b) 标出的两个 A 和 B 位置分别是完全和部分氧化的状态. 随着应变强度的增大, B 位置的峰值逐渐增强, 与此同时 A 位置

的峰值则逐渐减弱, 这充分说明了张应变使得薄膜的氧空位浓度增加. 同样的氧空位变化规律也在 $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ 薄膜中被重复. 除了这种测试方法, 我们知道 TEM 可提供高空间分辨率的应变信息, 在此平台上结合 EELS 可获得氧空位调控的信息. 实验上分析 O 元素的边前区和吸收边, 同样确定了 $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ 薄膜中张应变有利于氧空位浓度的增加^[80]. 此外, Iglesias 等^[128] 通过拟合 Nb-SrTiO₃ 的载流子浓度曲线推导得到氧空位形成焓并对比了不同衬底上氧空位的形成焓差异, 确定了张应变

或者压应变都有利于此体系中氧空位的出现. 上述这些工作都在实验上验证了氧空位形成与应变之间的对应关系. 更加令人振奋的工作是, Becker 等^[79]结合第一性原理计算和导电 AFM 测量等方法验证了应变调控氧空位分布的过程. 图 13(c) 和图 13(d) 对比了 $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ 结构相变温度附近的氧空位分布情况: 当温度高于居里温度时 (等同于无应变状态), 氧空位均匀分布; 随着温度降低, 结构相变过程 (应变随之增大) 导致氧空位局限于 (100) 或 (010) 取向的畴壁处, 这与理论计算结果相符合. 以上的实验结果直接证明了应变可以精确控制氧空位的分布位置.

3.4 物性调控

大量的理论和实验工作证实了多铁材料的丰富性质很大程度上取决于晶体结构中的氧离子. 正如上文所提到的, 氧八面体的形态会影响到材料的电子结构以致相应基态的呈现. 当稳定的氧八面体结构中某个氧离子脱离并形成氧空位, 除了会提供两个额外的电子, 氧空位还常会导致材料化学量比的偏离、金属阳离子价态的变化和晶体结构的相变等. 这一系列的改变都被证实能有效地改善和调控材料的物理性质. 钙钛矿材料的物理性质包括铁电性质、磁性质和其他电学性质等. 下面我们选择

最具代表性的工作来介绍氧空位调控效应的过程和内在机理.

首先, 介绍氧空位对铁电性能的调控过程. 一种典型的材料就是 STO, 其 (001) 取向常被用作沉积氧化物薄膜的衬底 (由于其适中的晶格常数). 此外, 低温条件下由于受到量子扰动的作用, 其表现出初始铁电体 (incipient ferroelectric) 的特性, 即始终维持在量子顺电序^[129]. 2007 年, Kim 等^[130]在 (001) STO 衬底上制备了含有不同氧空位浓度的 $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ 薄膜. 利用压电原子力显微镜在室温条件下直接观察到了其铁电畴的翻转, 如图 14(a) 和图 14(b) 所给出的相位和振幅图. 同时为了验证 $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ 薄膜的铁电性, 他们还在不同温度下测量了 P - V 曲线, 无论是在低温还是在室温都能获得较好的电滞回线, 说明氧空位的出现导致了 $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ 薄膜转变为铁电性. 从微观能带结构角度来说, 氧空位会导致 Sr-O-O 缺陷链以致费米能级附近出现局域态, 最终实现了该薄膜的铁电转变^[131].

除去类似的极性材料中的调控效应, 在非极性材料中氧空位同样实现了铁电性调控的目的. 2014 年, Mishra 等^[132]在 $(\text{LaFeO}_3)_2/(\text{SrFeO}_3)$ 超晶格薄膜中观察到了与铁电性相关的极性特征.

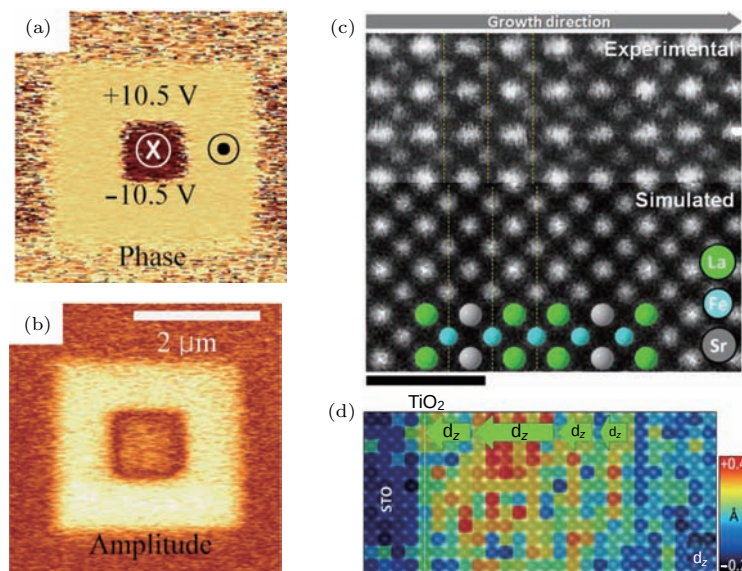


图 14 +10.5 和 -10.5 V 偏压下的压电畴 (a) 相位和 (b) 振幅图^[130]; (c) 超晶格结构的 STEM 图 (上图) 和模拟图 (下图); (d) 沿着面外方向 (d_z) 的 Fe 离子分布图^[132]

Fig. 14. (a) Phase and (b) amplitude of the piezoelectric domain after application of +10.5 and -10.5 V bias^[130]; (c) STEM image (upper panel) and simulated image (lower panel) of the superlattice structure; (d) Fe cation displacement map obtained along the out-of-plane (d_z) direction^[132].

常识上来说 LaFeO_3 和 SrFeO_3 这两种材料都不是铁电材料, 因为这两种材料的 B 位 Fe 离子不存在位置畸变. 但是, 当两种材料按 2 : 1 比例组成超晶格并在体系中引入了氧空位后, 通过高分辨 STEM 测试发现氧八面体中心 Fe 离子沿着面外方向发生了位移, 如图 14 (c) 和图 14 (d). 该测试结果直接证明了 LaFeO_3 和 SrFeO_3 材料由非极性材料转变为极性材料, 也就意味着这种超晶格薄膜具有了室温铁电性.

接着, 我们讨论氧空位对磁性质的调控过程, 相对而言这方面的工作更为复杂. 众所周知, 钙钛矿材料的磁性质往往决定于 B 位离子的价态 (例如 Fe^{4+} , Co^{4+} , Ni^{3+} 等). 氧空位的介入经常会导致 B 位离子价态的改变, 进而诱导出多样的磁性质. 其中一个例子是 2005 年, Ederer 和 Spaldin^[133] 在计算 BFO 多铁性调控的工作中, 将氧空位作为序参量引入到理论计算中. 计算结果发现 BFO 的磁性质不受应变的影响, 而是受到氧空位的调控. 氧空位会通过改变 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比例以增大磁化强度数值, 但是很可惜实验上观察到的剩余磁化强度增量很小^[134].

而在另外一种锰氧化物体系中, 这种氧空位引起的磁性质变化趋势刚好相反^[135–138]. 当氧空位浓度不同时, 最直接的改变就是 Mn^{4+} 变为 Mn^{3+} 的离子数目. 伴随着氧空位浓度越大的是 Mn^{3+} 离子越多, 该价态变化会导致锰氧化物磁性质的退化. 在抑制磁性质的过程中, 氧空位起到了三重作用: 1) 氧空位引入的多余电子会抑制铁磁性的 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ 交换作用; 2) 当氧空位破坏氧八面体的对称性时, 局域电子贡献的超交换作用 (反铁磁性) 成为主导的磁性机理并使得其饱和磁化强度降低; 3) 氧空位还会产生氧八面体旋转和局域的结构畸变, 将会减小 $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ 键角进而减弱 $\text{Mn}-\text{O}$ 杂化作用. 因此在氧气氛下后退火处理有利于减小氧空位浓度和增强锰氧化物的磁性质. 上面的实验结果说明氧空位并不是对全部磁性材料有益, 这需要深入研究材料的具体晶体结构和价态变化情况.

最后, 我们讨论氧空位对材料其他电学性质的影响. 当然这方面所涉及的领域是最为广泛的, 包括了超导、太阳能电池、电化学器件和基本的电学特性等. 其一是漏电机理问题, 这也是钙钛矿薄膜中最基本的电学性质. 鉴于一个氧空位能够提供两

个额外的载流子, 这部分增加的载流子会直接导致氧化物薄膜漏电流的增大. 但是较大的漏电流常常会抑制铁电材料的极化强度和电滞回线, 以及产生载流子隧穿过程甚至损坏功能器件^[4,139]. 因此, 大量前期研究工作通过减少氧空位浓度以达到降低漏电流的目的, 主要的手段包括氧气氛后退火和构造垂直微结构等^[140–143]. 在改变氧空位浓度和漏电流密度的同时, 钙钛矿薄膜中主导的漏电机理也在发生变化. 现仍以 BFO 材料为例, (001) 取向的 BFO 外延薄膜表现通过后退火处理消除了大部分氧空位, 并表现出主导漏电机理为 Poole-Frenkel 发射机理 ($\ln(J/E)-E^{1/2}$ 曲线为直线)^[140]. 当该薄膜中增加了约 10% 的氧空位数量之后, 漏电流密度相对地增大了两个数量级^[142]. 与此同时, 其主导漏电机理被证明转变成为 Fowler-Nordheim 隧穿机理 ($\ln(J/E^2)-1/E$ 曲线为直线). 通过上述实验结果直接证明了氧空位浓度会直接影响钙钛矿薄膜的漏电流密度和导电机理.

其二是历史悠久的超导问题, 该研究领域最为关心的是超导转变温度 T_C (材料电阻变为零的温度点). 早期在典型的铜基超导材料钇钡铜氧 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) 中已被证明氧空位与其超导性能之间存在着密切的关联. 例如 1987 年, Ourmazd 和 Spence^[144] 利用 HRTEM 直接观察到了氧空位在该材料中有序排列. 在此基础上, Cava 等^[145] 研究了氧空位含量 (δ) 对超导转变温度的影响. 该项实验结果表明随着氧空位浓度的增加, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 材料的超导转变温度在逐渐减小 (由常规的 92 K 迅速下降到 30 K 附近). 不难发现, 这种变化规律与我们所期望的高温超导体是相违背的, 因此铜基氧化物超导体中需要减少甚至消除氧空位以便提高 T_C . 通过该例子再次说明氧空位调控效应需要加载于合适的材料体系之上才能发挥其功效, 否则只会事倍功半.

最后介绍的也是近期非常热门的研究领域, 即新能源材料, 主要包含了电化学材料和太阳能电池等方面的研究. 先以一种热门电化学材料 SrCoO_3 来说明氧空位对其电化学性质的调控效应, 该材料将在下文最新研究进展中重点介绍. 2013 年, 美国橡树岭国家实验室 Lee 教授课题组^[146] 开创性地研究了氧空位浓度对 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 薄膜晶体结构和电化学性质的影响. 实验结果表明氧空位可用于调控该材料的晶体结构, 并可在不同晶体结构

之间发生可逆循环过程. 图 15(a) 和图 15(b) 对比可知, 当 δ 为 0.5 时, 该薄膜 ($\text{SrCoO}_{2.5}$) 表现为钙铁石结构; 而 δ 小于 0.125 时, 则 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 薄膜表现为钙钛矿结构. 同时通过变温 X 射线衍射 (XRD) 测试发现此可逆循环过程的本质是氧化还原反应, 如图 15(c) 和图 15(d) 所示. 在真空环境下加热至 210 °C, 薄膜就由 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 相转变为 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 相, 该过程就等同于还原反应; 而在富氧的环境下加热至 350 °C, 则晶体结构发生了相对应的逆过程, 等同于氧化反应. 该材料的氧化还原反应有两大优势: 1) 反应温区 (200—350 °C) 相对其他材料来说较低; 2) 反应过程所花费的时间很短, 基本在 1 min 之内能够实现逆变过程. 基于以上两点优势, 这种材料成为了高灵敏和低温区电化学传感器和阴极材料的极佳选择之一.

此外, 在有机-无机杂化的叠层太阳能电池中同样也涉及到氧空位调控. 此平面结构中电子传输层由氧化物薄膜组成, 例如 TiO_2 和 SnO_2 等. 无论

是基于物理沉积还是化学制备的基础之上, 常会导致该层中含有不同比例的氧空位. 2016 年, Zhang 等^[147] 在不同氧压环境 (0.02—1.0 个大气压) 下, 制备并获得了含有不同氧空位浓度的 TiO_2 电子传输层. 最直观的实验现象就是随着氧空位浓度的增加 TiO_2 层由透明状态转变为蓝色, 这说明氧空位导致了带宽变窄并吸收了可见光中更多的蓝光部分. 接着考虑到氧空位常会聚集在电极/钙钛矿层之间的界面处, 这样的变化规律会导致电子复合的加速, 最终导致出现电滞回线的现象. 但是该回线的现象不利于提高太阳能电池的效率, 因此减少该层中氧空位浓度有利于抑制该电滞回线的出现.

综上, 氧空位调控效应与钙钛矿材料的晶体结构和能带结构之间存在着紧密的联系. 但是并非需要盲目地增加氧空位浓度, 而是需要寻找到合适的氧空位浓度窗口才能调控出最佳的物理性质. 甚至在某些极端的情况下, 需要完全消除掉钙钛矿材料的氧空位, 才有利于发挥器件的优势.

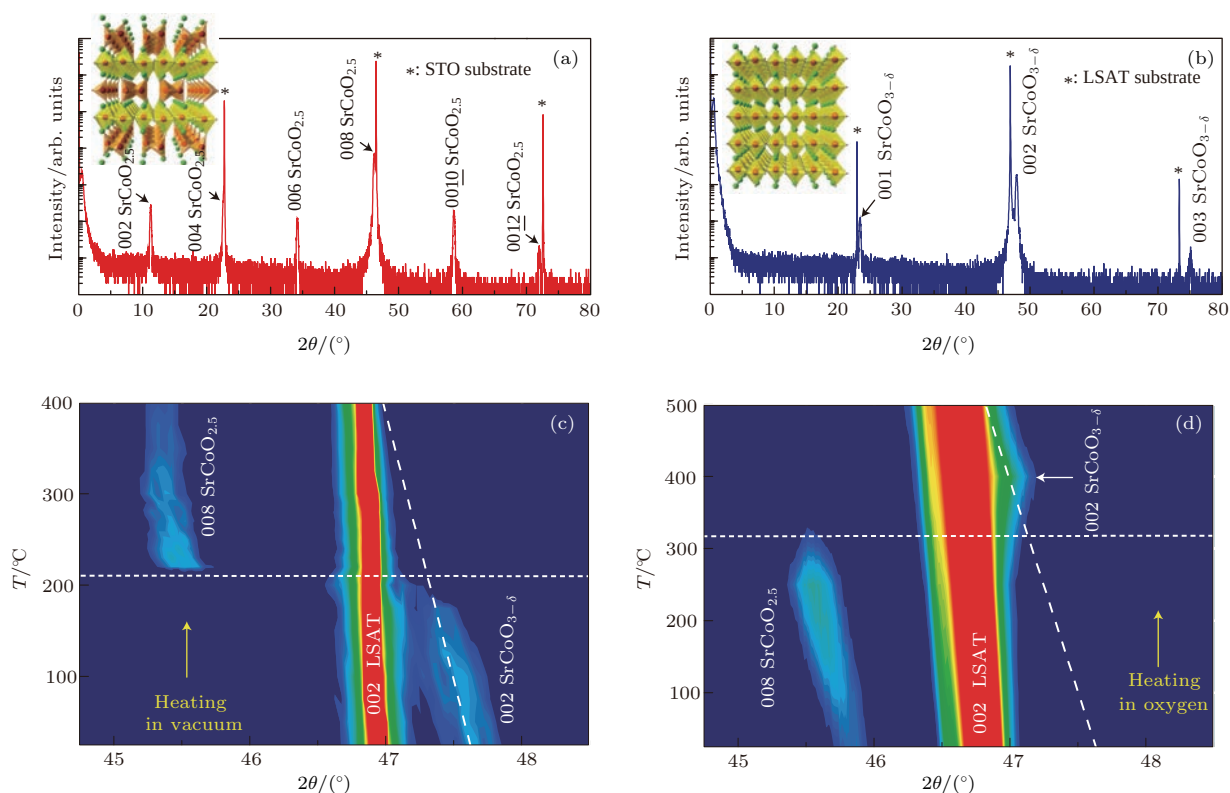


图 15 (a) 钙铁石 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 和 (b) 钙钛矿 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 的 XRD 图; 实时随温度变化的 XRD θ - 2θ 图清晰地表明 (c) 真空中 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ - $\text{SrCoO}_{2.5}$ 转变 (还原反应), (d) 氧气中 $\text{SrCoO}_{2.5}$ - $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 转变 (氧化反应)^[146]

Fig. 15. XRD scans of (a) a brownmillerite $\text{SrCoO}_{2.5}$ film and (b) a perovskite $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ film. Real-time temperature-dependent XRD θ - 2θ scans clearly revealing (c) the $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ - $\text{SrCoO}_{2.5}$ transition (reduction) in vacuum and (d) the $\text{SrCoO}_{2.5}$ - $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ transition (oxidation) in oxygen^[146].

4 最新研究动态

4.1 界面物性

考虑到氧空位倾向于二维平面排列, 薄膜和衬底之间或者薄膜微结构之间的界面往往能够获得丰富的物理性质. 下面我们结合最新的研究进展来说明氧空位对于界面物性的重要性, 这其中包括了氧离子输运和二维空穴气.

首先介绍氧化还原反应过程中最为关键的一个问题——氧离子输运问题, 尤其是在氧化催化剂和固态燃料电池中. 虽然上文介绍的氧空位测量方法中, 透射电子显微镜能够直接观察到氧空位的空间分布, 但是输运问题具有动态特点, 因此传统的TEM测量就不再适用. 2017年, 中国科学院物理研究所Zhang等^[148]构造了如图16(a)所示的特殊

纳米微结构, 从而使得在截面电镜测量的同时能够给 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 薄膜施加特定数值的电压. 对比了不同外加电压条件下近邻Sr-Sr之间的距离, 发现外加电场诱导 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 薄膜中产生了氧空位; 以及当电压由0.4 V增加到1.5 V时, 氧空位 δ 值由0.24变为0.41. 同时通过图16(b)截面电镜图发现大于1.5 V时 $\text{SrCoO}_{2.5-\delta}$ 薄膜的晶体结构发生了畸变, 出现了沿着(110)方向的对称微结构. 此外, 对比了图16(c)—(e)中的明场信号, 半占据和全占据的信号证明了SrO层不仅是氧空位产生的初始位置, 还是氧离子输运的扩散通道. 此项研究在实验上直接观察到了电场改变材料晶体结构的过程, 并证明了该晶体结构畸变的起因是氧空位的出现, 类似的电学-电化学-力学的耦合机理可推广到更多的电化学材料和器件中.

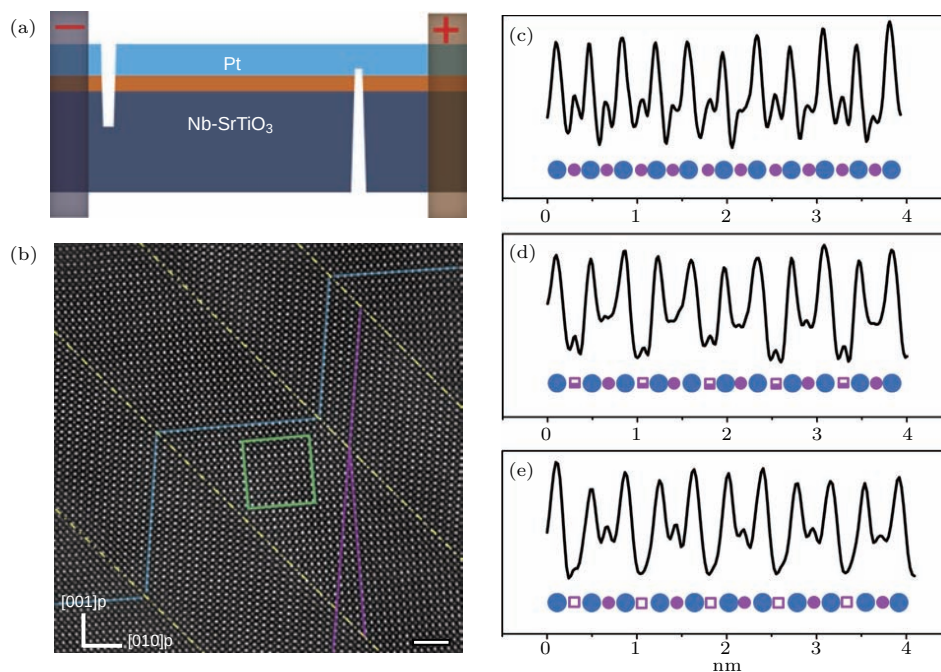


图16 (a) 集成外加电场的TEM制样示意图; (b) 周期性纳米对称结构 $\text{SrCoO}_{2.5-\delta}$ 的HAADF图; (c) 钙铁石结构、(d) 低电阻状态和 (e) 1 V-低电阻状态下的ABF密度图^[148]

Fig. 16. (a) The experimental setup of applying an electric field normal to the film in a TEM; (b) HAADF images of NSCO with periodic nano-twined structures; the ABF images intensities for the (c) pristine state, (d) LRS and (e) 1 V-LRS^[148].

接下来讨论非常引人关注的二维空穴气 (two-dimensional hole gas, 2DHG) 问题. 相对于我们已熟知的二维电子气 (two-dimensional electron gas, 2DEG) 及其丰富的物理性质^[149–153], 两种表面电子气最大的区别点在于界面处集聚载流子的

不同. 其中2DEG的载流子是电子, 因此该界面常被称为n型界面. 而相对的2DHG的载流子为空穴, 其界面则为p型界面. 2018年, Lee等^[154]在STO/LAO/STO的特殊异质结构中实现和验证了2DHG. 如图17(a)所示, 该结构中处理的STO

衬底与LAO薄膜之间的下界面是常规的n型界面,而与STO薄膜和LAO薄膜之间的上界面则为p型界面.此外通过霍尔测量确定了上述结果,并确定了上下界面的载流子分别是空穴和电子(图17(b)).为了深入探索上界面的2DHG形成机理,实验上通过阴极发光光谱测量了氧空位随薄膜深度的变化规律.具体的分布趋势总结在图17(c)中,在STO衬底中氧空位浓度随深度增加而大幅增加;而在顶层STO薄膜中氧空位含量

极低(低于衬底的值),并且随深度变化无明显改变(图17(d)).这样的氧空位浓度分布趋势,说明2DHG需要在界面处大幅减少氧空位浓度(维持在一个较低的量级之上),这与2DEG的调控机理刚好相反.考虑到该实验中LaAlO₃薄膜的厚度,如果后续实验适当减小该层厚度,在这样的异质结中同时出现的2DHG和2DEG可形成电子空穴耦合现象,进而寻找到更为丰富的物理性质也是大有希望的.

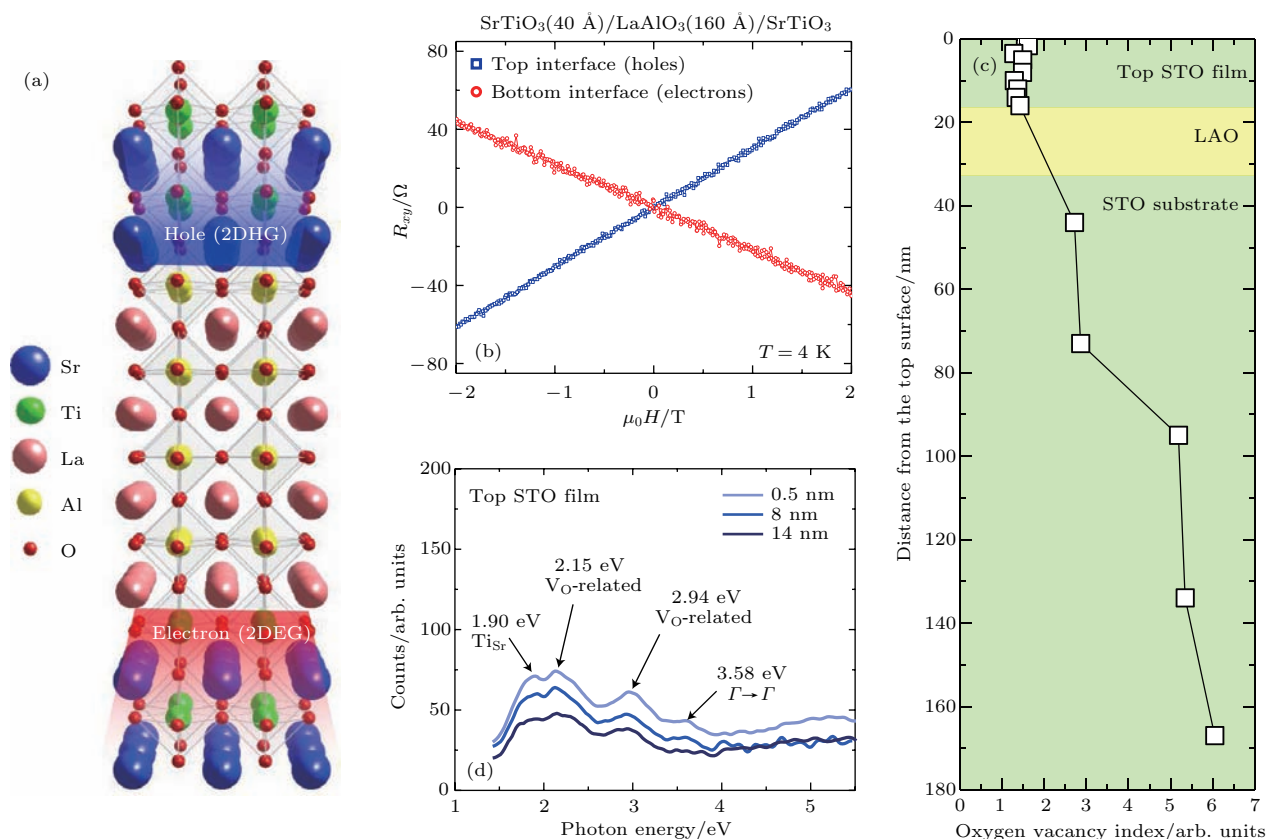


图17 (a) 氧化物异质结的电子重构示意图; (b) 4 K条件下上下界面处的霍尔测量结果; (c) 氧空位浓度随深度的变化趋势; (d) 顶层STO薄膜的阴极发光光谱数据^[154]

Fig. 17. (a) Schematics that depict the electronic reconstruction across the oxide heterostructure; (b) Hall resistance versus magnetic field for the top and bottom interfaces at 4 K; (c) profile of the oxygen-vacancy index across the interfaces; (d) the representative CLS data in the top STO film^[154].

4.2 多铁性质调控

氧空位是否能够同时调控多种铁序进而形成强磁电耦合效应已成为该领域的热门课题之一.根据相关的晶体结构和多铁机理,不难发现钙钛矿氧化物中钛酸盐和锰酸盐是最佳的调控对象,这是因为B位Ti⁴⁺和Mn⁴⁺离子直接影响到材料的磁性和铁电性.这里以钛酸盐中的ETO为例,尽管早在2011年已有理论工作者预言氧空位可调控出铁磁序^[155].但是这方面的实验工作进展很慢,

主要是因为氧空位的引入趋向于改变Eu离子的价态而非所需的Ti价态^[156].2017年,南京航空航天大学Li等^[157,158]通过A位掺杂半数Ba离子制备了(001)Eu_{0.5}Ba_{0.5}TiO_{3-δ}(EBTO_{3-δ})薄膜以期固定Eu²⁺价态,并在制备过程中改变沉积氧压以保证薄膜中氧空位含量浓度的不同.图18(a)给出了明显的磁滞回线,其铁磁居里温度约为1.85 K,这些都说明EBTO_{3-δ}薄膜的磁性由反铁磁性转变为铁磁性.具体的磁性调控机理如下:随着氧空

位浓度的增加, $\text{EBTO}_{3-\delta}$ 薄膜中 $\text{Ti}^{4+} (3d^0)$ 离子转变为 $\text{Ti}^{3+} (3d^1)$ 的数目逐渐增加, 这部分位于费米能级附近的 $3d^1$ 态与 $\text{Eu}^{2+} 4f^7$ 态之间的杂化作用就会导致材料的铁磁关联(图 18(c)). 同时, 通过 STEM 测定了此薄膜中 Ti 离子的位置畸变, 这种

畸变增强了铁电性能, 并且发现铁电居里温度随着氧空位含量的增加而升高, 如图 18(b) 所示. 此工作直接证明了氧空位能够同时调控单相材料里面的多种基本铁序, 未来极有可能应用到相关薄膜器件的实际应用中.

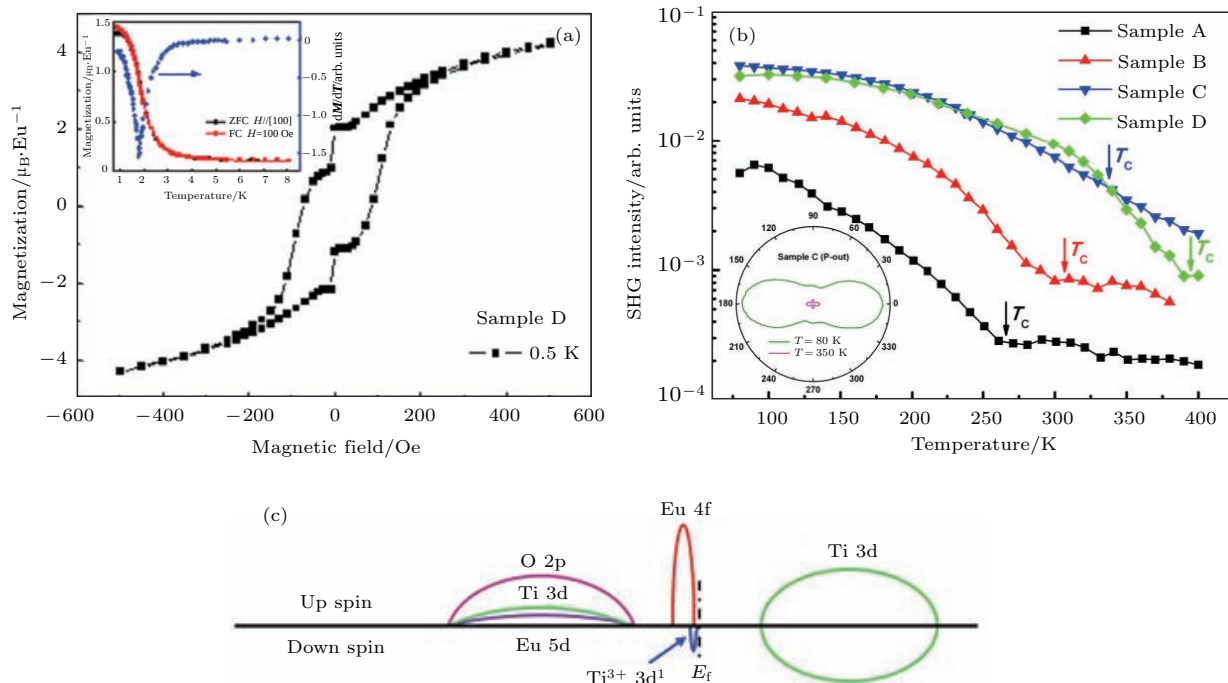


图 18 (a) $\text{EBTO}_{3-\delta}$ 薄膜的磁滞回线; (b) 不同温度条件下样品 A—D 的 SHG 曲线; (c) $\text{EBTO}_{3-\delta}$ 薄膜的能带图 [157]

Fig. 18. (a) Magnetic hysteresis loops for the $\text{EBTO}_{3-\delta}$; (b) SHG intensity as a function of temperature for samples A to D; (c) band diagram of the $\text{EBTO}_{3-\delta}$ [157].

4.3 双离子调控三态相变

以上的讨论都是基于沉积过程中引入氧空位的基础之上, 受限传统物理沉积方法, 此过程往往需要高温高压的苛刻沉积条件. 因此如何在室温条件下产生氧空位已成为急需攻克的技术瓶颈, 这就需要寻找到新的制备方式以丰富材料物性的调控思路.

2017 年, 清华大学 Yu 课题组 [159] 创造性地将物性调控与电化学方式结合起来, 实现了室温条件下电场控制 SrCoO_x 薄膜材料三相转变进而调控出多样化的光、电和磁等物理性质. 如图 19 所示, 通过负电压控制离子液体 DEME-TFSI, 诱导 O^{2-} 离子进入 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 相随之填充氧空位形成 SrCoO_3 相; 再翻转电压可发生上述的相变逆过程. 反之, 在离子液体上先加正电压再翻转电压, 则 H^+ 离子的注入和脱离过程可实现 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 相和

$\text{HSrCoO}_{2.5}$ 相之间的互相转换. 在此非易失性相变的基础之上, 不仅 SrCoO_x 材料晶体结构发生了变化, 而且此材料的光、电和磁等物理性质也展现出多样性. 从图 20(a) 可知, 当 O^{2-} 离子和 H^+ 离子分别增加时, 材料的透光率可分别达到减弱和增强的要求. 这种电压连续调控材料透光特性的手段有望集成到智能窗户等智能应用上. 另一方面, 弱铁磁绝缘性 $\text{HSrCoO}_{2.5}$ 、反铁磁绝缘性 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 和铁磁金属性 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ (图 20(b) 和图 20(c)) 之间的相互转换完全取决于注入电压的正负, 实验结果还表明在不同温度区间三相的磁性质也发生了明显改变. 尤其值得注意的是, 图 20(d) 中室温下 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 相表现为反铁磁性而另外两相则为顺磁性, 那么通过电压控制可使得此材料体系中反铁磁序表现出“开”和“关”的状态. 目前来看, 这种全新的调控手段在磁电和自旋器件中有着极强的应用前景.

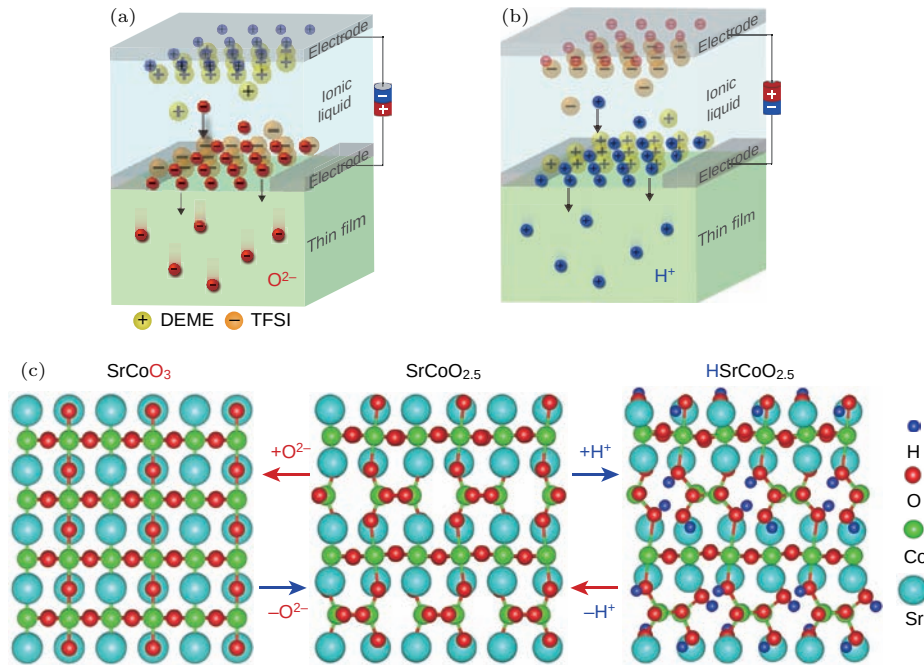


图 19 离子液体注入可用于薄膜材料中引入 (a) O^{2-} 或 (b) H^+ 离子; (c) 电场控制双离子转换过程中, $\text{SrCoO}_{2.5}$ 材料的相变示意图 [159]

Fig. 19. Ionic liquid gating can be used to induce the insertion of (a) O^{2-} or (b) H^+ ions into a thin film material; (c) reversible phase transformation of $\text{SrCoO}_{2.5}$ through an electric-field-controlled, dual-ion (O^{2-} and H^+) switch [159].

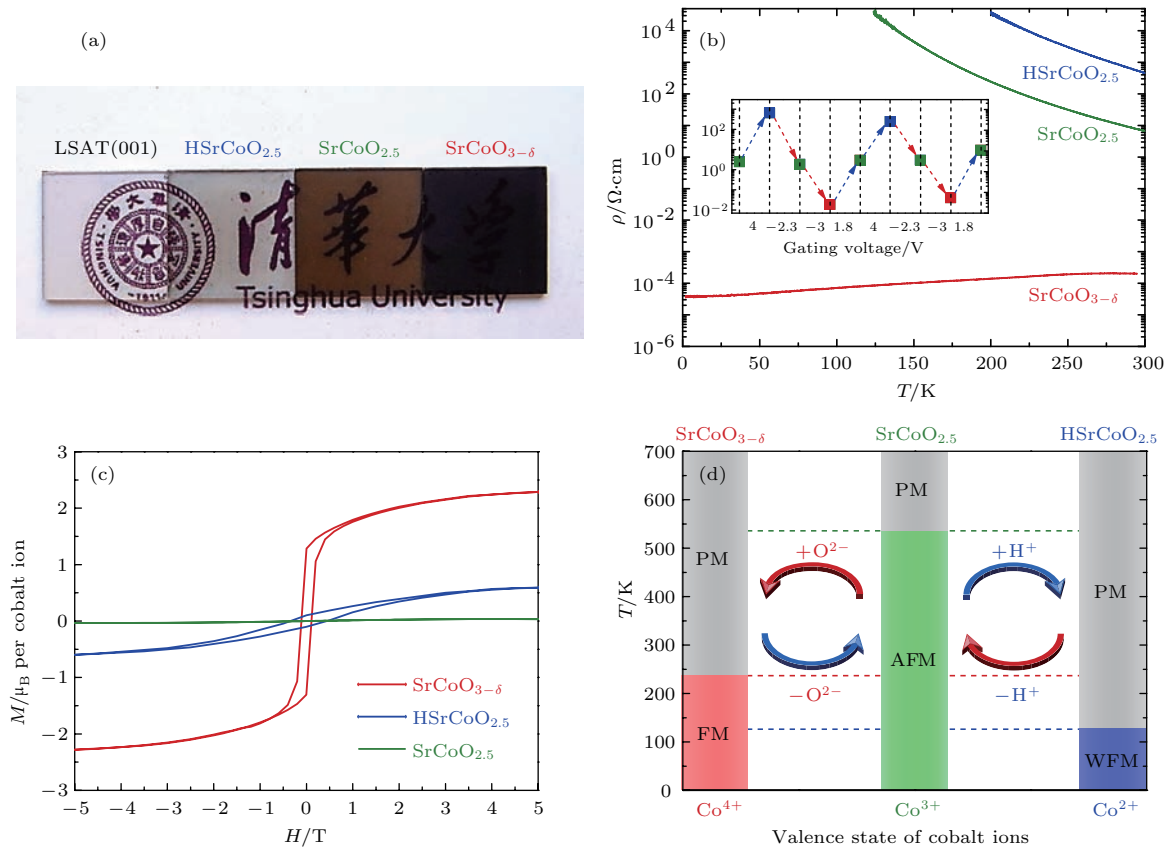


图 20 (a) $\text{HSrCoO}_{2.5}$, $\text{SrCoO}_{2.5}$ 和 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 薄膜的照片; (b) 三相随温度变化的电阻曲线; (c) 三相的面内磁滞回线; (d) 不同温区的磁电效应示意图 [159]

Fig. 20. (a) Optical photographs of thin films of $\text{HSrCoO}_{2.5}$, $\text{SrCoO}_{2.5}$ and $\text{SrCoO}_{3-\delta}$; (b) temperature dependence of electrical resistivity for the three phases; (c) in-plane magnetic hysteresis loops for the three phases; (d) magnetoelectric effects in different temperature regions [159].

同一期《Nature》上特意刊登了Ramanathan教授^[160]撰写的评论文章,其中着重提到了这种开创性物性调控手段的优点:1)驱动离子转移的方式是电场而非额外的热能,这使得整个调控过程能在室温环境中实现;2)离子液体中很小的驱动电流使得此过程中能耗降到了最低.随后这一重大突破加速了采用这种创新手段来调控材料的各种功能性.例如,通过低电场控制离子液体,在FeCoB/Ru/FeCoB等多层结构中调控了Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida间接交换^[161];在 $\text{La}_{0.74}\text{Sr}_{0.26}\text{MnO}_3$ 和 WO_3 薄膜上分别获得了快速翻转的铁磁性^[162]和金属-绝缘转变^[163];验证了 WO_3 基场效应晶体管中薄膜金属特性源自于氧空位^[164].

5 结 论

近十年来,在多铁性钙钛矿材料体系中关于氧空位调控效应的理论研究和实验研究都有了快速的发展,这也得益于先进的纳米技术和测量手段.目前,研究者们已对氧空位调控机理有了更为深入的理解和认识,并在多领域开始使用了该调控手段.但是,如何精确控制多铁性薄膜材料中氧空位调控效应,以及如何将调控手段应用到实际微电子器件上,仍然存在着很多技术上的难题.这也将是该研究领域后续必须关注的重要问题.

参考文献

- [1] Spaldin N A, Cheong S W, Ramesh R 2010 *Phys. Today* **63** 38
- [2] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F 2006 *Nature* **442** 759
- [3] Ma J, Hu J, Li Z, Nan C W 2011 *Adv. Mater.* **23** 1062
- [4] Ramesh R, Spaldin N A 2007 *Nat. Mater.* **6** 21
- [5] Mannhart J, Schlom D G 2010 *Science* **327** 1607
- [6] Zubko P, Gariglio S, Gabay M, Ghosez P, Triscone J M 2011 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **2** 141
- [7] Martin L W, Schlom D G 2012 *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **16** 199
- [8] Yadav A K, Nelson C T, Hsu S L, Hong Z, Clarkson J D, Schlepütz C M, Damodaran A R, Shafer P, Arenholz E, Dedon L R, Chen D, Vishwanath A, Minor A M, Chen L Q, Scott J F, Martin L W, Ramesh R 2016 *Nature* **530** 198
- [9] Mundy J A, Brooks C M, Holtz M E, Moyer J A, Das H, Rébola A F, Heron J T, Clarkson J D, Disseler S M, Liu Z, Farhan A, Held R, Hovden R, Padgett E, Mao Q, Paik H, Misra R, Kourkoutis L F, Arenholz E, Scholl A, Borchers J A, Ratcliff W D, Ramesh R, Fennie C J, Schiffer P, Muller D A, Schlom D G 2016 *Nature* **537** 523
- [10] Dong S, Liu J M, Cheong S W, Ren Z 2015 *Adv. Phys.* **64** 519
- [11] Wen Z, Li C, Wu D, Li A, Ming N 2013 *Nat. Mater.* **12** 617
- [12] Lee C H, Orloff N D, Birol T, Zhu Y, Goian V, Rocas E, Haislmaier R, Vlahos E, Mundy J A, Kourkoutis L F, Nie Y, Biegalski M D, Zhang J, Bernhagen M, Benedek N A, Kim Y, Brock J D, Uecker R, Xi X X, Gopalan V, Nuzhnyy D, Kamba S, Muller D A, Takeuchi I, Booth J C, Fennie C J, Schlom D G 2013 *Nature* **502** 532
- [13] Fang Y W, Gao Y C, Gong S J, Duan C G 2013 *Prog. Phys.* **33** 382 (in Chinese) [方跃文, 高永超, 龚士静, 段纯刚 2013 物理学进展 **33** 382]
- [14] Emery A A, Wolverton C 2017 *Sci. Data* **4** 170153
- [15] Hwang H Y, Iwasa Y, Kawasaki M, Keimer B, Nagaosa N, Tokura Y 2012 *Nat. Mater.* **11** 103
- [16] Calder S, Garlea V O, McMorro D F, Lumsden M D, Stone M B, Lang J C, Kim J W, Schlueter J A, Shi Y G, Yamaura K, Sun Y S, Tsujimoto Y, Christianson A D 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 257209
- [17] Yan B, Jansen M, Felser C 2013 *Nature Phys.* **9** 709
- [18] Chen Y, Lu Y M, Kee H Y 2015 *Nat. Commun.* **6** 6593
- [19] Jiang Y C, Liu G Z, Gao J, Wang J F 2016 *Phys. Rev. B* **94** 245310
- [20] Zhong Z, Hansmann P 2017 *Phys. Rev. X* **7** 011023
- [21] Sun Y, Thompson S E, Nishida T 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 104503
- [22] Schlom D G, Chen L Q, Fennie C J, Gopalan V, Muller D A, Pan X, Ramesh R, Uecker R 2014 *MRS Bull.* **39** 118
- [23] Schlom D G, Fennie C J 2015 *Nat. Mater.* **14** 969
- [24] Zhu X, Chen X X, Liu G Z, Gao J, Jiang Y C 2017 *J. Suzhou Univ. Sci. Tech. (Nat. Sci.)* **34** 25 (in Chinese) [朱霞, 陈晓霞, 刘国珍, 高炬, 姜昱丞 2017 苏州科技大学学报(自然科学版) **34** 25]
- [25] Yin Y Y, Wang X, Deng H S, Zhou L, Dai J H, Long Y W 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 030201 (in Chinese) [殷云宇, 王潇, 邓宏芑, 周龙, 戴建洪, 龙有文 2017 物理学报 **66** 030201]
- [26] Cheng S, Li M, Deng S, Bao S, Tang P, Duan W, Ma J, Nan C, Zhu J 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 3589
- [27] Copie O, Varignon J, Rotella H, Steciuk G, Boullay P, Pautrat A, David A, Mercey B, Ghosez P, Prellier W 2017 *Adv. Mater.* **29** 1604112
- [28] Xu K, Lu X Z, Xiang H 2017 *npj Quantum Mater.* **2** 1
- [29] Kobayashi Y, Yoshihiro T, Kageyama H 2018 *Ann. Rev. Mater. Res.* **48** 303
- [30] Fennie C J, Rabe K M 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 267602
- [31] Lee J H, Fang L, Vlahos E, Ke X, Jung Y W, Kourkoutis L F, Kim J W, Ryan P J, Heeg T, Roeckerath M, Goian V, Bernhagen M, Uecker R, Hammel P C, Rabe K M, Kamba S, Schubert J, Freeland J W, Muller D A,

- Fennie C J, Schiffer P, Gopalan V, Johnston-Halperin E, Schlom D G 2010 *Nature* **466** 954
- [32] Wang J, van Wylie Eerd B, Sluka T, Sandu C, Cantoni M, Wei X K, Kvasov A, McGilly L J, Gemeiner P, Dkhil B, Tagantsev A, Trodahl J, Setter N 2015 *Nat. Mater.* **14** 985
- [33] Kvasov A, McGilly L J, Wang J, Shi Z, Sandu C S, Sluka T, Tagantsev A K, Setter N 2016 *Nat. Commun.* **7** 12136
- [34] Yao L, Inkinen S, van Dijken S 2017 *Nat. Commun.* **8** 14544
- [35] Wang Y, Cai C, Li L, Yang L, Zhou Y, Zhou G 2016 *AIP Adv.* **6** 095113
- [36] Picozzi S, Ma C, Yang Z, Bertacco R, Cantoni M, Cattoni A, Petti D, Brivio S, Ciccacci F 2007 *Phys. Rev. B* **75** 094418
- [37] Chunlan M, Zhongqin Y, Silvia P 2006 *J. Phys.: Condens. Matter* **18** 7717
- [38] Akamatsu H, Kumagai Y, Oba F, Fujita K, Tanaka K, Tanaka I 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 1864
- [39] Shi Y, Bork A H, Schweiger S, Rupp J L M 2015 *Nat. Mater.* **14** 721
- [40] Xu T, Shimada T, Araki Y, Wang J, Kitamura T 2016 *Nano Lett.* **16** 454
- [41] Curie P 1894 *J. Phys. Theor. Appl.* **3** 393
- [42] Aizu K 1970 *Phys. Rev. B* **2** 754
- [43] Schmid H 1994 *Ferroelectrics* **162** 317
- [44] Wang J, Neaton J B, Zheng H, Nagarajan V, Ogale S B, Liu B, Viehland D, Vaithyanathan V, Schlom D G, Waghmare U V, Spaldin N A, Rabe K M, Wuttig M, Ramesh R 2003 *Science* **299** 1719
- [45] Jeong Y K, Lee J H, Ahn S J, Jang H M 2012 *Chem. Mater.* **24** 2426
- [46] Mukherjee S, Roy A, Auluck S, Prasad R, Gupta R, Garg A 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 087601
- [47] Disseler S M, Borchers J A, Brooks C M, Mundy J A, Moyer J A, Hillsberry D A, Thies E L, Tenne D A, Heron J, Holtz M E, Clarkson J D, Stiehl G M, Schiffer P, Muller D A, Schlom D G, Ratcliff W D 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 217602
- [48] Kuo C Y, Hu Z, Yang J C, Liao S C, Huang Y L, Vasudevan R K, Okatan M B, Jesse S, Kalinin S V, Li L, Liu H J, Lai C H, Pi T W, Agrestini S, Chen K, Ohresser P, Tanaka A, Tjeng L H, Chu Y H 2016 *Nat. Commun.* **7** 12712
- [49] Heron J T, Schlom D G, Ramesh R 2014 *Appl. Phys. Rev.* **1** 021303
- [50] Teague J R, Gerson R, James W J 1970 *Solid State Commun.* **8** 1073
- [51] Lebeugle D, Colson D, Forget A, Viret M, Bataille A M, Gukasov A 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 227602
- [52] Zeches R J, Rossell M D, Zhang J X, Hatt A J, He Q, Yang C H, Kumar A, Wang C H, Melville A, Adamo C, Sheng G, Chu Y H, Ihlefeld J F, Erni R, Ederer C, Gopalan V, Chen L Q, Schlom D G, Spaldin N A, Martin L W, Ramesh R 2009 *Science* **326** 977
- [53] Kwi Young Y, Dan R, Takeshi K, Minoru N, Masanori O 2004 *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** L647
- [54] Ricinschi D, Yun K Y, Okuyama M 2006 *J. Phys.: Condens. Matter* **18** L97
- [55] Zhang J X, Xiang B, He Q, Seidel J, Zeches R J, Yu P, Yang S Y, Wang C H, Chu Y H, Martin L W, Minor A M, Ramesh R 2011 *Nat. Nanotech.* **6** 98
- [56] Sando D, Yang Y, Bousquet E, Carrétéro C, Garcia V, Fusil S, Dolfi D, Barthélémy A, Ghosez P, Bellaiche L, Bibes M 2016 *Nat. Commun.* **7** 10718
- [57] Hill N A 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 6694
- [58] Farheen A, Gadipelly T, Singh R 2017 *AIP Con. Proc.* **1832** 040019
- [59] McGuire T R, Shafer M W, Joenk R J, Alperin H A, Pickart S J 1966 *J. Appl. Phys.* **37** 981
- [60] Chien C L, DeBenedetti S, Barros F D S 1974 *Phys. Rev. B* **10** 3913
- [61] Lee J H, Ke X, Podraza N J, Kourkoutis L F, Heeg T, Roeckerath M, Freeland J W, Fennie C J, Schubert J, Muller D A, Schiffer P, Schlom D G 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 212509
- [62] Goian V, Kamba S, Hlinka J, Vaněk P, Belik A A, Kolo-diaznyy T, Petzelt J 2009 *Eur. Phys. J. B* **71** 429
- [63] Katsufuji T, Takagi H 2001 *Phys. Rev. B* **64** 054415
- [64] Ryan P J, Kim J W, Birol T, Thompson P, Lee J H, Ke X, Normile P S, Karapetrova E, Schiffer P, Brown S D, Fennie C J, Schlom D G 2013 *Nat. Commun.* **4** 1334
- [65] Petrović A P, Kato Y, Sunku S S, Ito T, Sengupta P, Spalek L, Shimuta M, Katsufuji T, Batista C D, Saxena S S, Panagopoulos C 2013 *Phys. Rev. B* **87** 064103
- [66] Li Z G, Zhao R, Li W, Wang H, Yang H, Song Y I 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 162904
- [67] Bussmann H A, Roleder K, Stuhlhofer B, Logvenov G, Lazar I, Soszyński A, Koperski J, Simon A, Köhler J 2017 *Sci. Rep.* **7** 40621
- [68] Rushchanskii K Z, Kamba S, Goian V, Vaněk P, Savinov M, Prokleška J, Nuzhnyy D, Knížek K, Laufek F, Eckel S, Lamoreaux S K, Sushkov A O, Ležaić M, Spaldin N A 2010 *Nat. Mater.* **9** 649
- [69] Akahoshi D, Horie H, Sakai S, Saito T 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 172407
- [70] Jiang Y C, Gao J 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 081104
- [71] Li W, Gu J, He Q, Zhang K H L, Wang C, Jin K, Wang Y, Acosta M, Wang H, Borisevich A Y, MacManus-Driscoll J L, Yang H 2018 *Appl. Phys. Lett.* **112** 182906
- [72] Akamatsu H, Kumagai Y, Oba F, Fujita K, Murakami H, Tanaka K, Tanaka I 2011 *Phys. Rev. B* **83** 214421
- [73] Geng Y, Lee J H, Schlom D G, Freeland J W, Wu W 2013 *Phys. Rev. B* **87** 121109
- [74] Harrington S A, Zhai J, Denev S, Gopalan V, Wang H, Bi Z, Redfern S A T, Baek S H, Bark C W, Eom C B, Jia Q, Vickers M E, MacManus-Driscoll J L 2011 *Nature Nanotech.* **6** 491
- [75] Kan D, Aso R, Sato R, Haruta M, Kurata H, Shimakawa Y 2016 *Nat. Mater.* **15** 432
- [76] Lee J H, Rabe K M 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 207204
- [77] Chmaissem O, Dabrowski B, Kolesnik S, Mais J, Brown D E, Kruk R, Prior P, Pyles B, Jorgensen J D 2001 *Phys. Rev. B* **64** 134412

- [78] Søndena R, Ravindran P, Stølen S, Grande T, Hanfland M 2006 *Phys. Rev. B* **74** 144102
- [79] Becher C, Maurel L, Aschauer U, Lilienblum M, Magén C, Meier D, Langenberg E, Trassin M, Blasco J, Krug I P, Algarabel P A, Spaldin N A, Pardo J A, Fiebig M 2015 *Nature Nanotech.* **10** 661
- [80] Agrawal P, Guo J, Yu P, Hébert C, Passerone D, Erni R, Rossell M D 2016 *Phys. Rev. B* **94** 104101
- [81] Wang F, Zhang Y Q, Bai Y, Liu W, Zhang H R, Wang W Y, Li S K, Ma S, Zhao X G, Sun J R, Wang Z H, Wang Z J, Zhang Z D 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 052403
- [82] Marthinsen A, Griffin S M, Moreau M, Grande T, Tybell T, Selbach S M 2018 *Phys. Rev. Mater.* **2** 014404
- [83] Nakao H, Sudayama T, Kubota M, Okamoto J, Yamasaki Y, Murakami Y, Yamada H, Sawa A, Iwasa K 2015 *Phys. Rev. B* **92** 245104
- [84] Okamoto S, Nichols J, Sohn C, Kim S Y, Noh T W, Lee H N 2017 *Nano Lett.* **17** 2126
- [85] Hou F, Cai T Y, Ju S, Shen M R 2012 *ACS Nano* **6** 8552
- [86] Lines M E, Glass A M 1977 *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Oxford: Oxford University Press)
- [87] Ruddlesden S N, Popper P 1958 *Acta Crystallograph.* **11** 54
- [88] Benedek N A, Fennie C J 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 107204
- [89] Oh Y S, Luo X, Huang F T, Wang Y, Cheong S W 2015 *Nat. Mater.* **14** 407
- [90] Li X, Yang L, Li C F, Liu M F, Fan Z, Xie Y L, Lu C L, Lin L, Yan Z B, Zhang Z, Dai J Y, Liu J M, Cheong S W 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 042901
- [91] Deng G, Sheptyakov D, Pomjakushin V, Medarde M, Pomjakushina E, Conder K, Kenzelmann M, Studer A J, Gardner J S, McIntyre G J 2016 *J. Appl. Phys.* **119** 214102
- [92] Pitcher M J, Mandal P, Dyer M S, Alaria J, Borisov P, Niu H, Claridge J B, Rosseinsky M J 2015 *Science* **347** 420
- [93] Zhang D L, Chen Z W, Huang W C, Li X G 2017 *J. Chin. Ceramic Soc.* **45** 1707 (in Chinese) [张大龙, 陈志伟, 黄伟川, 李晓光 2017 硅酸盐学报 **45** 1707]
- [94] Shao K, Han H, Zhang W, Wang C Y, Guo Y L, Ren C L, Huai P 2017 *Chin. Phys. B* **26** 097101
- [95] Guan L, Tan F, Jia G, Shen G, Liu B, Li X 2016 *Chin. Phys. Lett.* **33** 087301
- [96] Tarsa E J, Hachfeld E A, Quinlan F T, Speck J S, Eddy M 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 490
- [97] Xing J, Jin K J, Lu H, He M, Liu G, Qiu J, Yang G 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 071113
- [98] Muller D A, Nakagawa N, Ohtomo A, Grazul J L, Hwang H Y 2004 *Nature* **430** 657
- [99] Balasubramanian G 2018 *Advances in Nanomaterials: Fundamentals, Properties and Applications* (Cham: Springer International Publishing) pp97–133
- [100] Nord M, Vullum P E, Moreau M, Boschker J E, Selbach S M, Holmestad R, Tybell T 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 041604
- [101] Jang J H, Kim Y M, He Q, Mishra R, Qiao L, Biegalski M D, Lupini A R, Pantelides S T, Pennycook S J, Kalinin S V, Borisevich A Y 2017 *ACS Nano* **11** 6942
- [102] Moon E J, He Q, Ghosh S, Kirby B J, Pantelides S T, Borisevich A Y, May S J 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 197204
- [103] Yao L, Majumdar S, Äkäsloppolo L, Inkinen S, Qin Q H, van Dijken S 2014 *Adv. Mater.* **26** 2789
- [104] Fan H B, Yang S Y, Zhang P F, Wei H Y, Liu X L, Jiao C M, Zhu Q S, Chen Y H, Wang Z G 2007 *Chin. Phys. Lett.* **24** 2108
- [105] Grenier J C, Darriet J, Pouchard M, Hagenmuller P 1976 *Mater. Res. Bull.* **11** 1219
- [106] Grenier J C, Pouchard M, Hagenmuller P 1981 *Ferrites-Transitions Elements Luminescence* (Berlin: Heidelberg) pp1–25
- [107] Scott J F, Dawber M 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3801
- [108] Woodward D I, Reaney I M, Yang G Y, Dickey E C, Randall C A 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 4650
- [109] Cuong D D, Lee B, Choi K M, Ahn H S, Han S, Lee J 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 115503
- [110] He L, Vanderbilt D 2003 *Phys. Rev. B* **68** 134103
- [111] Seidel J, Maksymovych P, Batra Y, Katan A, Yang S Y, He Q, Baddorf A P, Kalinin S V, Yang C H, Yang J C, Chu Y H, Salje E K H, Wormeester H, Salmeron M, Ramesh R 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 197603
- [112] Salje E K H, Gallardo M C, Jiménez J, Romero F J, Cerro J d 1998 *J. Phys.: Condens. Matter* **10** 5535
- [113] Bussmann H A, Köhler J, Kremer R K, Law J M 2011 *Phys. Rev. B* **83** 212102
- [114] Kim J W, Thompson P, Brown S, Normile P S, Schlueter J A, Shkabko A, Weidenkaff A, Ryan P J 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 027201
- [115] Bousquet E, Dawber M, Stucki N, Lichtensteiger C, Hermet P, Gariglio S, Triscone J M, Ghosez P 2008 *Nature* **452** 732
- [116] Glazer A 1972 *Acta Crystallograph. Section B* **28** 3384
- [117] Schlom D G, Chen L Q, Eom C B, Rabe K M, Streiffer S K, Triscone J M 2007 *Ann. Rev. Mater. Res.* **37** 589
- [118] Bhattacharjee S, Bousquet E, Ghosez P 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 117602
- [119] Yang Y, Ren W, Wang D, Bellaiche L 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 267602
- [120] Lu X Z, Rondinelli J M 2016 *Nat. Mater.* **15** 951
- [121] Shu D J, Ge S T, Wang M, Ming N B 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 116102
- [122] Aschauer U, Pfenninger R, Selbach S M, Grande T, Spaldin N A 2013 *Phys. Rev. B* **88** 054111
- [123] Al-Hamadany R, Goss J P, Briddon P R, Mojarad S A, O'Neill A G, Rayson M J 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 224108
- [124] Marthinsen A, Faber C, Aschauer U, Spaldin N A, Selbach S M 2016 *MRS Commun.* **6** 182
- [125] Cazorla C 2017 *Phys. Rev. Appl.* **7** 044025
- [126] Petrie Jonathan R, Mitra C, Jeon H, Choi Woo S, Meyer Tricia L, Reboredo Fernando A, Freeland John W, Eres G, Lee Ho N 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 1564

- [127] Chandrasena R U, Yang W, Lei Q, Delgado-Jaime M U, Wijesekara K D, Golalikhani M, Davidson B A, Arenholz E, Kobayashi K, Kobata M, de Groot F M F, Aschauer U, Spaldin N A, Xi X, Gray A X **2017 Nano Lett.** **17** 794
- [128] Iglesias L, Sarantopoulos A, Magén C, Rivadulla F **2017 Phys. Rev. B** **95** 165138
- [129] Zhong W, Vanderbilt D **1995 Phys. Rev. Lett.** **74** 2587
- [130] Kim Y S, Kim D J, Kim T H, Noh T W, Choi J S, Park B H, Yoon J G **2007 Appl. Phys. Lett.** **91** 042908
- [131] Kim Y S, Kim J, Moon S J, Choi W S, Chang Y J, Yoon J G, Yu J, Chung J S, Noh T W **2009 Appl. Phys. Lett.** **94** 202906
- [132] Mishra R, Kim Y M, Salafranca J, Kim S K, Chang S H, Bhattacharya A, Fong D D, Pennycook S J, Pantelides S T, Borisevich A Y **2014 Nano Lett.** **14** 2694
- [133] Ederer C, Spaldin N A **2005 Phys. Rev. B** **71** 224103
- [134] Béa H, Bibes M, Barthélémy A, Bouzehouane K, Jacquet E, Khodan A, Contour J P, Fusil S, Wyczisk F, Forget A, Lebeugle D, Colson D, Viret M **2005 Appl. Phys. Lett.** **87** 072508
- [135] Ouyang S, Wang C, Liu G, He M, Jin K, Dang Z, Lü H **2008 Sci. China Ser. G: Phys. Mech. Astron.** **51** 232
- [136] Chen X, Liu G, Zhu X, Qiu J, Yao J, Zhao M, Jiang Y, Zhao R, Gao J **2016 Sci. China Ser. G: Phys. Mech. Astron.** **59** 1
- [137] Yang Y Y, Gao J **2016 J. Suzhou Univ. Sci. Tech. (Nat. Sci.)** **33** 45 (in Chinese) [杨媛媛, 高炬 2016 苏州科技大学学报 (自然科学版) **33** 45]
- [138] Guo H, Wang Jo, He X, Yang Z, Zhang Q, Jin K J, Ge C, Zhao R, Gu L, Feng Y, Zhou W, Li X, Wan Q, He M, Hong C, Guo Z, Wang C, Lu H, Ibrahim K, Meng S, Yang H, Yang G **2016 Adv. Mater. Interf.** **3** 1500753
- [139] Li P, Xu Y T **2017 Acta Phys. Sin.** **66** 217701 (in Chinese) [栗苹, 许玉堂 2017 物理学报 **66** 217701]
- [140] Pabst G W, Martin L W, Chu Y H, Ramesh R **2007 Appl. Phys. Lett.** **90** 072902
- [141] Yang H, Wang H, Zou G F, Jain M, Suvorova N A, Feldmann D M, Dowden P C, DePaula R F, MacManus-Driscoll J L, Taylor A J, Jia Q X **2008 Appl. Phys. Lett.** **93** 142904
- [142] Yang H, Wang Y Q, Wang H, Jia Q X **2010 Appl. Phys. Lett.** **96** 012909
- [143] Zhao R, Li W, Chen A, Zhang W, Yang J, Liang Y, Tang R, Wang H, Yang H **2014 Appl. Phys. Lett.** **105** 072907
- [144] Ourmazd A, Spence J C H **1987 Nature** **329** 425
- [145] Cava R J, Batlogg B, Chen C H, Rietman E A, Zahurak S M, Werder D **1987 Nature** **329** 423
- [146] Jeon H, Choi W S, Biegalski M D, Folkman C M, Tung I C, Fong D D, Freeland J W, Shin D, Ohta H, Chisholm M F, Lee H N **2013 Nat. Mater.** **12** 1057
- [147] Zhang F, Ma W, Guo H, Zhao Y, Shan X, Jin K, Tian H, Zhao Q, Yu D, Lu X, Lu G, Meng S **2016 Chem. Mater.** **28** 802
- [148] Zhang Q, He X, Shi J, Lu N, Li H, Yu Q, Zhang Z, Chen L Q, Morris B, Xu Q, Yu P, Gu L, Jin K, Nan C W **2017 Nat. Commun.** **8** 104
- [149] Ohtomo A, Hwang H Y **2004 Nature** **427** 423
- [150] Thiel S, Hammerl G, Schmehl A, Schneider C W, Mannhart J **2006 Science** **313** 1942
- [151] Liu G Z, Qiu J, Jiang Y C, Zhao R, Yao J L, Zhao M, Feng Y, Gao J **2016 Appl. Phys. Lett.** **109** 031110
- [152] Liu G, Lei Q, Wolak M A, Li Q, Chen L Q, Winkler C, Sloppy J, Taheri M L, Xi X **2016 J. Appl. Phys.** **120** 085302
- [153] Liu G, Qiu J, Jiang Y, Zhao R, Gao J **2018 Mater. Res. Express** **5** 046308
- [154] Lee H, Campbell N, Lee J, Asel T J, Paudel T R, Zhou H, Lee J W, Noesges B, Seo J, Park B, Brillson L J, Oh S H, Tsymbal E Y, Rzechowski M S, Eom C B **2018 Nat. Mater.** **17** 231
- [155] Wu T Y, Cao H X, Lang F **2011 International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF/PFM) and 2011 International Symposium on Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials** Vancouver, BC, Canada, July 24–27, 2011 pp1–3
- [156] Zhao R, Li W W, Chen L, Meng Q Q, Yang J, Wang H, Wang Y Q, Tang R J, Yang H **2012 Appl. Phys. Lett.** **101** 102901
- [157] Li W, He Q, Wang L, Zeng H, Bowlan J, Ling L, Yarotski D A, Zhang W, Zhao R, Dai J, Gu J, Shen S, Guo H, Pi L, Wang H, Wang Y, Velasco-Davalos I A, Wu Y, Hu Z, Chen B, Li R W, Sun Y, Jin K, Zhang Y, Chen H T, Ju S, Ruediger A, Shi D, Borisevich A Y, Yang H **2017 Phys. Rev. B** **96** 115105
- [158] Li W, Zhao R, Wang L, Tang R, Zhu Y, Lee J H, Cao H, Cai T, Guo H, Wang C, Ling L, Pi L, Jin K, Zhang Y, Wang H, Wang Y, Ju S, Yang H **2013 Sci. Rep.** **3** 2618
- [159] Lu N, Zhang P, Zhang Q, Qiao R, He Q, Li H B, Wang Y, Guo J, Zhang D, Duan Z, Li Z, Wang M, Yang S, Yan M, Arenholz E, Zhou S, Yang W, Gu L, Nan C W, Wu J, Tokura Y, Yu P **2017 Nature** **546** 124
- [160] Ramanathan S **2017 Nature** **546** 40
- [161] Yang Q, Wang L, Zhou Z, Wang L, Zhang Y, Zhao S, Dong G, Cheng Y, Min T, Hu Z, Chen W, Xia K, Liu M **2018 Nat. Commun.** **9** 991
- [162] Molinari A, Hahn H, Kruk R **2018 Adv. Mater.** **30** 1703908
- [163] Wang M, Shen S, Ni J, Lu N, Li Z, Li H B, Yang S, Chen T, Guo J, Wang Y, Xiang H, Yu P **2017 Adv. Mater.** **29** 1703628
- [164] Kalhori H, Coey M, Abdolhosseini Sarsari I, Borisov K, Porter S B, Atcheson G, Ranjbar M, Salamati H, Stamenov P **2017 Sci. Rep.** **7** 12253

SPECIAL TOPIC — Multiferroicity: Physics, materials, and devices

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

Zhao Run^{1)†} Yang Hao^{2)‡}

1) (College of Mathematics and Physics, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

2) (College of Science, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, China)

(Received 28 May 2018; revised manuscript received 2 July 2018)

Abstract

By controlling the position and concentration of oxygen vacancies, the relevant physical properties of the multiferroic ABO_3 perovskite thin film can be modulated, including electric, optical and multiferroic properties. In this paper, we briefly review the various typical multiferroics. The details of oxygen vacancies are introduced, including the formation mechanism, oxygen octahedral structure, relationship between strain and oxygen vacancy, and specific tuning effect on the physical properties (multiferroic, superconductivity and electrochemical behavior). The latest research progress of the oxygen vacancies induced tuning effect, especially in the field of the multiferroic, provides valuable reference for exploring novel magnetoelectric functional materials and devices.

Keywords: perovskite, multiferroic, oxygen vacancy

PACS: 61.72.-y, 61.72.jd, 68.37.-d, 77.55.Nv

DOI: [10.7498/aps.67.20181028](https://doi.org/10.7498/aps.67.20181028)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11704272, U1632122, 11774172) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (Grant Nos. NE2016102, NP2017103).

† Corresponding author. E-mail: zr@usts.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: yanghao@nuaa.edu.cn

钙钛矿型氧化物非常规铁电研究进展

赵国栋 杨亚利 任伟

Recent progress of improper ferroelectricity in perovskite oxides

Zhao Guo-Dong Yang Ya-Li Ren Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 157504 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180936

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180936>

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 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 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

钙钛矿型氧化物非常规铁电研究进展*

赵国栋 杨亚利 任伟†

(上海大学理学院物理系, 上海大学材料基因组工程研究院, 上海大学量子与分子结构国际中心,
上海市高温超导重点实验室, 上海 200444)

(2018年5月10日收到; 2018年6月6日收到修改稿)

钙钛矿型氧化物因具有丰富的磁性、铁电、力学和光学等诸多功能属性, 在电子信息通信材料器件领域中有广阔的应用前景. 在各种物理性质之中, 铁电极化因其产生机制多样, 并能与磁性和晶格应变相互耦合形成多铁性等特点, 近十多年来一直被作为凝聚态物理研究的国际热点问题. 与以自发极化作为初级序参量的常规铁电材料不同, 非常规铁电材料中的铁电极化是被其他的序参量诱导而产生的. 本综述围绕无机钙钛矿型氧化物非常规铁电体的研究进展进行了总结. 回顾了该体系经典唯象理论和原子尺度的微观模型, 有序排列的人工钙钛矿超晶格型结构, 以及稀土正铁氧体单晶的反铁磁畴壁结构中非常规铁电的极化强度大小及其诱导机制, 为系统理解非常规铁电提供了理论途径.

关键词: 钙钛矿, 非常规铁电, 超晶格, 反铁磁畴壁

PACS: 75.85.+t, 75.30.Kz, 75.70.Kw, 77.80.-e

DOI: 10.7498/aps.67.20180936

1 引言

晶体和薄膜铁电材料可用于制作压电、光伏、信息存储和换能传感等电子器件^[1,2], 而对于铁电性的研究也拓宽了人们对对称性破缺等基本效应的认知, 促进了新奇物相与相关物理机制的研究进程^[3-8]. 铁电与铁磁两种铁性有序共存的磁电耦合多铁材料近年来一直备受关注, 因其具有磁电耦合效应有望实现基于电控磁的低功耗电子器件^[9,10], 甚至对利用凝聚态物质对高能粒子物理与宇宙学的理解也有潜在的启示和帮助^[11]. 然而, 能够在实际应用中取得颠覆性突破的材料并未被真正开发出来, 与磁性产生较强耦合的铁电极化是关键因素^[12], 设计筛选这类功能材料也是一个非常复杂的问题^[13-15]. 国内外的研究者们一直在努力寻找具有强磁电耦合的材料, 最好是电生磁、磁生电或者磁电共生. 研究表明, 在类似 PbTiO_3 的传统常规铁电体中寻找电生磁需要满足苛刻的条

件^[16], 而著名的铁酸铋 BiFeO_3 多铁材料中电和磁由不同的金属元素相对独立产生. 在非常规铁电(improper ferroelectrics)的铁电相变中, 铁电极化 P (polarization)不再是自发产生的序参量, 而是由氧八面体反铁畸变组合、自旋有序或电荷有序诱导的次级参量, 因此使得磁生电或电磁共生更为可能. 其实多铁材料中根据铁电性的起源不同有很多种分类方法, 更多非常详细的介绍可以参考综述文献^[17]的总结.

Landau在1937年提出相变唯象理论之后^[18], Ginzburg^[19-21]首先将Landau相变理论应用在了铁电理论中, 而Devonshire^[22-24]也独立为 BaTiO_3 的铁电性物理发展了与Landau相变理论类似的唯象理论, 并拓宽了这种理论使之应用到一级相变. 因此, 目前在铁电研究中常用的唯象理论被称为Landau-Ginzburg-Devonshire theory, 简称LGD理论. 在Rabe, Ahn和Triscone^[25]编写的铁电物理学专著中, Chandra和Littlewood对LGD理论做了深入浅出的讲解. 通常, 铁电体可在铁电

* 国家自然科学基金(批准号: 51672171, 11274222)、凝固技术国家重点实验室开放课题(批准号: SKLSP201703)、国家重大科学研究计划青年科学家项目(批准号: 2015CB921600)、霍英东教育基金会和上海市东方学者跟踪计划资助的课题.

† 通信作者. E-mail: renwei@shu.edu.cn

态与顺电态之间发生一级相变,其特征是在转变温度之下饱和极化强度发生不连续变化. 考虑将其自由能密度 $\mathcal{F}$ 作为极化强度 P 的函数级数展开,即可得到铁电行为的一个热力学形式表述. 对于存在铁电态的材料,我们假定函数的级数展开系数 a, b, c 等只有 $a = a_0(T - T_0)$ 线性地依赖于温度,略去高次项之后展开式可简化写为

$$\mathcal{F}_P = \frac{1}{2}a_0(T - T_0)P^2 + \frac{1}{4}bP^4 + \frac{1}{6}cP^6 - EP,$$

式中 E 是外加电场强度 (electric field). 一般铁电体的顺电相是空间结构反演对称的,它们不会有极化强度 P 的奇次幂项. 热平衡之下,通过 $\mathcal{F}$ 对 P 的偏导可找到 $\mathcal{F}$ 的极小值,得到自发极化强度 (spontaneous polarization). a_0 和 c 对铁电体来说都为正数,则 $T - T_0$ 的正负将决定非极化的顺电体是否稳定相变为极化的铁电体. 当 $b > 0$ 时,自发极化强度通过转变温度时会随着温度上升连续变为零,发生二级相变;当 $b < 0$ 时,转变温度附近自发极化强度随着温度上升不连续地跳变到零,发生一级相变^[26].

1974 年,前苏联的研究者基于朗道的相变唯象理论发表了一篇重要综述^[27],该综述详细阐述了非常规铁电的定义与特点,将预测的结果与实验结果进行了比较,并指出 Indenbom 早在 1960 年就首先理论预测了非常规铁电相变的存在^[28]. 除了铁电极化并非主导驱动的序参量之外,非常规铁电的介电异常现象与一般的铁电材料也有很大不同,如介电常数对温度的依赖关系不遵守居里-外斯定律 (Curie-Weiss law),又如电场无法抑制相变等. 非常规铁电的畴结构也具有特别的性质,它存在极化相同的畴结构,这是因为非常规铁电相变发生时的失稳并非对应于铁电极化. 需要注意的是,在某个体系中,若有物理量与极化有线性关系(在相变中同阶出现),而又因为其他的特定考虑将之选为了序参量,那么这种体系不能被归类为非常规铁电:如磷酸二氢钾中选了序参量的阳离子序^[27]. 1973 年, Holakovskiy^[29] 还提出一种所谓的触发型铁电相变 (triggered ferroelectric phase transition),该相变的能量项中包含了触发参量的平方与铁电极化强度的平方之间的双平方项乘积.

2008 年之前,除了对 YMnO_3 体系的少量研究工作以外^[30],在多铁领域关注钙钛矿材料中由反铁畸变产生非常规铁电的尚不多见^[14,31],即使在

2009 年 Khomskii^[32] 的综述中,也只是将这一类铁电体描述为“几何”铁电体而并非“非常规”铁电体. 当时的主要关注点还是由自旋产生的非常规铁电,如 2007 年在 Cheong 和 Mostovoy 撰写的综述中便特别强调了磁阻挫的非公度自旋有序通过逆 Dzyaloshinsky-Moriya (DM) 相互作用^[33,34] 产生铁电性的机理^[35]. 2006 年, Sergienko 等^[36] 发现自旋 zigzag 链结构的 E 型反铁磁正交钙钛矿锰氧化物和镍酸盐中会出现铁电极化,预测这种与自旋轨道耦合无关的 E 型反铁磁-铁电产生机制可以产生比类似 TbMnO_3 的自旋螺旋有序铁电极化大两个数量级的铁电极化. 人们通过求解微观自旋模型、第一性原理计算结合紧束缚近似研究了系列正交钙钛矿锰氧化物的磁性相图,以及随着稀土离子半径变化而呈现出的丰富物性^[37,38]. 自旋排布结构产生非常规铁电的优点是磁控电易,而缺点则是电控磁难^[35];即使是在可能比螺旋磁有序产生更大铁电极化的共线磁有序中,由磁生电的极化强度量级也很小^[36,39];同时还有重要的一点就是磁阻挫行为往往是发生在低温条件下的. 机制类似于 YMnO_3 但晶体结构却不不同的六角钙钛矿 2H-BaMnO_3 ^[40] 在低温条件下也可以出现反铁磁和非常规铁电极化. 另外 Park 等^[41] 在 2017 年的研究发现,在电荷有序的短周期 $\text{LaVO}_3/\text{SrVO}_3$ 钙钛矿超晶格中,通过调控三价和四价状态的钒离子可以存在的一个亚稳态拥有很大的极化强度. 稀土锰氧化物 RMn_2O_5 磁阻挫多铁体系中的磁电耦合效应也受到了国内外学者的广泛关注^[42-48].

2008 年, Bousquet 等^[49] 发表了关于非常规铁电实验和理论研究的开创性工作,他们首次在短周期 (short-period) 的钙钛矿超晶格 $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 中,发现了因异质结界面相互接近使氧原子大部分处于对称破缺的界面环境下而导致的非常规铁电行为. 在该体系中,产生了共存且相互竞争的铁电 FE_z 、反铁畸变 AFD_{z1} 和 AFD_{z0} , 他们对应于相互独立的参量 P_z , ϕ_{z1} 和 ϕ_{z0} . 其中铁电畸变不稳定性 FE_z 可被抑制,即极化强度 P_z 不是驱动的首要序参量. 作者根据高对称 $P4/mmm$ 相结构的声子谱在 $\Gamma(0,0,0)$ 和 $M(1/2,1/2,0)$ 两点出现的虚频,考虑到其存在不稳定模 $\text{FE}_z(\Gamma_3^-)$, $\text{AFD}_{z1}(M_2^+)$ 和 $\text{AFD}_{z0}(M_4^-)$. 查表知 ϕ_{z1}, ϕ_{z0} 的乘积转化为 P_z , 因此 P_z 不变量项的最低阶是形如 $-g\phi_{z1}\phi_{z0}P_z$ 的一阶项. 线性耦合项的存在加上实验中发现 ϕ_{z1} 和

ϕ_{zo} 恰有相同的相变温度, 至此非常规铁电性的条件便被满足. 体系的朗道自由能展开式可以表达为

$$F_P - F_0 = (T - T_C)(a_{zi}\phi_{zi}^2 + a_{zo}\phi_{zo}^2) - g\phi_{zi}\phi_{zo}P_z + \alpha P_z^2 + \text{四阶项} + \dots$$

原本纯体态 PbTiO_3 的铁电相变是一级相变, 但因为应力与极化强度的耦合作用, 实验发现 SrTiO_3 在拉伸应变作用之下, $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 超晶格在任意 PbTiO_3 原胞层数比例下都转变成了铁电二级相变^[50]. 考虑到弹性应变, 需在自由能密度的简化展开式中添加应变项. 一般来说极化会与一种或多种应变相耦合, 而因为对称性的限制, 应变与极化的最低阶耦合项可写作 ηP^2 . 在弹性应变 η 与极化 P 的耦合作用下, 压应力能使一个 $b < 0$ 的一级相变会变得更加“一级”(甚至可能使一个二级相变变成一级相变), 临界温度 T_0 也会升高. 且晶格常数的四方度 c/a 在此是与平方项 P_z^2 耦合, 而非长周期超晶格中的线性耦合^[51]. 一般平均场的铁电体满足自发极化强度 $P_s \propto (T_C - T)^{1/2}$, 但在这里的非常规铁电中 ϕ_{zi} 和 ϕ_{zo} 是各自与 $(T_C - T)^{1/2}$ 成正比的序参量, 因此从 P_z 的三线性耦合项可知 $P_z \propto \phi_{zi}\phi_{zo} \propto (T_C - T)$. 另外, 介电极化率 X 也不再遵守居里-外斯定律, 其数值与温度基本无关, 而只在相变点有一个跳变的台阶, 这样一个稳定的介电极化率也可能会有潜在的应用价值. 这项工作不仅表明了人工超晶格中界面结构的可控性, 还指出了其他一些材料中磁性也常与结构畸变有所关联, 为人们打开了一个能产生磁电耦合的新思路, 引发了在超晶格中利用氧八面体倾转畸变来实现高温磁电耦合的一系列工作. Sai 等 2009 年的研究发现, 在非常规铁电薄膜中甚至有希望突破使得铁电极化消失的临界厚度^[52,53], 进一步增加了人们对非常规铁电体的研究兴趣.

受 2008 年 Bousquet 等^[49] 的超晶格非常规铁电工作启发, Benedek 和 Fennie^[54] 于 2011 年仔细研究了 Ruddlesden-Popper 层状钙钛矿材料—— $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$, 并提出杂化非常规铁电 (hybrid Improper ferroelectrics) 的概念. Ruddlesden-Popper 型氧化物是一种以阳离子为间隔的层状钙钛矿结构^[55,56], 其中铁电性与磁性可同时由两种对称性不同的氧八面体倾转模式组合而产生的. 通过对这一新型材料体系的深度探索, 人们希望找到拥有更强磁电耦合效应的材料. 2012 和 2013 年相继

有文章总结了在杂化非常规铁电体中对于氧转的分析和设计原则^[57–59], 便于更有目标地去设计类似的新材料. 2013 年, 在金属-有机框架体系中也提出了杂化非常规铁电^[60]. 我们在钙钛矿超晶格中也开展了相关研究, 且预测有望在这类新奇体系中实现室温附近的磁电耦合效应^[61,62]. 2014 年, 我们超越朗道理论的唯一象分析方法, 创新性地提出了杂化非常规铁电的原子层次上的微观理论解释^[63], 这将有助于进行更加精准设计的材料开发和应用. 2015 年, 在层状钙钛矿晶体材料的实验中, 利物浦大学 Pitcher 等^[64] 通过化学元素替代合成并实现了 330 K 的室温以上的磁电耦合块材 $(\text{Ca}_y\text{Sr}_{1-y})_{1.15}\text{Tb}_{1.85}\text{Fe}_2\text{O}_7$. 同年, 在此类杂化非常规铁电的 Ruddlesden-Popper 结构中, 人们还发现了由于对称性导致的负热膨胀特性^[65]. 2016 年, Cheong 团队在 $n = 2$ 的 Ruddlesden-Popper 层状钙钛矿 $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ 结构相界附近发现了伴随复杂氧八面体倾转的八态涡旋-反涡旋对的拓扑缺陷^[66]. 此外, 在 2017 年, Kurushima 等^[67] 通过高分辨电子显微镜技术直接观测到了杂化非常规铁电的带电畴壁, Lee 等^[68] 也利用群论、微观和谱学技术研究了 $(\text{Ca}, \text{Sr})_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 杂化非常规铁电的反极化序参量和 Neel 类型带电畴壁.

近年来, 很多国内研究小组对非常规铁电的研究也非常活跃. 例如浙江大学刘小强和陈湘明等^[69] 报道了锰掺杂的 Ruddlesden-Popper 型 $\text{Ca}_3(\text{Ti}, \text{Mn})_2\text{O}_7$ 陶瓷中的非常规铁电性, 实验表明其居里温度高达 1000 K 以上, 并利用第一原理计算揭示了极化翻转的中间过渡正交相结构. 他们还研究了 Ruddlesden-Popper 型 $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ 陶瓷的晶体结构演化与杂化非常规铁电性^[70]. 天津师范大学和天津大学刘卫芳团队^[71] 在钠离子掺杂体系中观测到了 $\text{Ca}_{2.94}\text{Na}_{0.06}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 杂化非常规铁电体中的交换偏置. 华中科技大学陆成亮与南京大学合作者^[72] 在钛酸锶衬底上利用脉冲激光沉积技术制备了非常规铁电体 $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 外延薄膜, 并观测到薄膜面内电滞回线的超低矫顽场.

西安交通大学缙高阳和麻省理工学院李巨等通过第一原理计算预言了 Ruddlesden-Popper 型钙钛矿硫族化合物 $\text{Ca}_3\text{Zr}_2\text{S}_7$ 等系列半导体有望成为可见光区室温铁电光伏效应的候选材料^[73]; 缙高阳还与美国西北大学合作者 Rondinelli 发现 A 位有序的 $\text{LaScO}_3/\text{BiScO}_3$ 超晶格中出现具有杂化非常

规铁电性的“亚铁电相”和常规铁电性的“铁电相”，且在拉伸性外延应变下会发生由“亚铁电相”到“铁电相”的转变^[74]；另外设计了具有非常规铁电性的 A 位有序的双钙钛矿 $(\text{Cs/Rb})\text{SnI}_3$ ，并研究了其在铁电光伏方面的性质^[75]。根据对 Ruddlesden-Popper 钙钛矿卤化物 $\text{Cs}_3\text{Sn}_2\text{I}_7$ 和 $\text{Cs}_3\text{Sn}_2\text{Br}_7$ 的研究，浙江大学王杰团队^[76]发现压缩应变可以与反铁畸变产生较强的耦合，进一步诱发导致非常规铁电极化的出现，从能带计算得出这些化合物有可能被用于铁电光伏太阳能材料。利用理论施加拉伸应变或静水压，他们在 $\text{BaSnO}_3/\text{SrSnO}_3$ 超晶格的带隙和极化调控研究上做出了类似的作用光伏材料的预言^[77]。通过对钙钛矿容忍因子和电子能带的定量计算，进一步揭示了 Ruddlesden-Popper 钙钛矿硫族化合物 $\text{Ca}_3\text{Hf}_2\text{Se}_7$ 和 $\text{Ca}_3\text{Zr}_2\text{Se}_7$ 的铁电性可能更加有利于高效率光伏应用^[78]。通常情况下量子涨落会完全抑制先兆铁电体的铁电相变，由两种先兆铁电体钙钛矿组成的 $(\text{SrZrO}_3)_m/(\text{BaZrO}_3)_n$ 层状超晶格，也发现了非常相似的杂化非常规铁电性整数定则^[63,79]，并且总极化强度可以被拉伸应变进一步增大。清华大学朱静院士团队^[80]在非常规多铁体单晶 YMnO_3 中利用透射电子显微镜中的电子束研究了涡旋畴和带电畴壁的动力学演化；清华大学朱静和段文晖院士将球差校正电镜实验和密度泛函理论计算结合报道了 YMnO_3 六角多铁材料中氧空位缺陷可被用于调控表面重构及其磁电功能性质^[81]。华南师范大学曾敏团队^[82]成功制备了外延生长的六角 YMnO_3 薄膜并观测到了 20 nm 量级的铁电涡旋畴。南京大学刘俊明团队利用唯象理论研究了六角锰氧化物 RMnO_3 涡旋和反涡旋拓扑畴结构的各向异性^[83]，并利用相场模拟研究了外电场驱动下实空间中拓扑畴结构的动力学演化^[84]。最近他们还给出了六角锰氧化物 YMnO_3 中的两个序参量对温度和电场的依赖关系，提出从高温 $P6_3/mmc$ 到极化 $P6_3cm$ 结构的相变^[85]。东南大学董帅团队^[86]通过研究不同 A 位原子有序排列的 $\text{Y}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 化合物，发现其基态结构中钛离子具有铁磁性，其中一些构型可以出现杂化非常规铁电性以及磁电多铁性质，如果 A 位无序排列则有可能出现弛豫铁电行为。他们预言了铁硒化合物 BaFe_2Se_3 是一种磁性诱发亚铁电材料，比其能量略高的全铁电状态将出现较大的铁电极

化。铁原子的块状反铁磁结构通过交换收缩的机制可以产生临界温度很高的铁电性^[87]。2011 年，董帅和刘俊明团队合作^[88]实验报道了 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 是一种由磁性产生铁电性的多铁材料；2012 年，向红军和董帅团队合作^[89]理论计算解释了 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 由 Dzyaloshinskii-Moria (DM) 作用与交换收缩作用共同产生的巨大铁电极化。昆明理工大学代建清^[90]利用第一原理计算发现了螺旋磁有序结构 $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ 中 Mn3 位的磁矩方向对非常规铁电性的翻转作用。2011 年，复旦大学向红军团队提出了一种自旋螺旋序在三角形晶格反铁磁体中诱发铁电极化的普适理论，随后发展了包含电子和离子贡献的自旋导致铁电极化模型^[91,92]，在中心反演对称空间结构体系中引入反演中心和元素替换，实现了微观上设计出若干非常规铁电材料的新策略^[93]。对于几个晶胞厚度的二维钙钛矿氧化物薄膜，他们发现了 B 位离子二级 Jahn-Teller 效应导致的 $[110]$ 方向常规铁电，表面效应导致的 $[100]$ 方向铁电，和 $[110]$ 方向上的杂化非常规铁电极化，有趣的是后两种铁电极化态随着薄膜的厚度降低不会消失反而会增强^[94]。复旦大学向红军、龚新高团队^[95]综述回顾了自旋有序产生铁电性的微观原理，其中包括 Katsura-Nagaosa-Balatsky (KNB) 自旋流模型、键极化模型、逆 DM 作用模型、交换收缩模型等，并且提出了一个统一的铁电理论模型。中山大学郑跃团队综述总结了包括非常规铁电材料的铁磁、铁电和多铁体中涡旋结构的特点和可控性^[96]。华东师范大学段纯刚团队^[97]发表的综述强调总结了在多铁与磁电耦合研究中第一性原理的应用。南京大学万贤纲与段纯刚团队^[98]提出一种非阻挫的磁致铁电机理，即简单的原子间短程磁交换作用可以驱动铁电性。中国科学院物理研究所孙阳团队^[99]研究了 Y 型六角铁氧体 $\text{BaSrZnMgFe}_{12}\text{O}_{22}$ 螺旋磁有序下的磁电耦合效应，发现其多铁畴壁钉扎作用导致了一种反常的磁电记忆效应，低温下其铁电态可通过降低外磁场而部分恢复。

本文接下来分为以下三个部分：首先具体介绍最近在钙钛矿超晶格结构及双钙钛矿结构中诱导出的非常规铁电；然后详细讨论在钙钛矿单晶 (SmFeO_3) 块体结构中利用反铁磁畴壁诱导出非常规铁电；最后给出结论和展望。

2 超晶格结构诱导非常规铁电

2008年, Bousquet等^[49]基于钙钛矿氧化物普遍拥有氧八面体的倾转畸变这一特性, 实验上成功合成了非常短周期的 $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ (铁电/顺电)超晶格结构, 这一超晶格结构形成了一种新的界面耦合, 诱导了非常规铁电的产生. 自此, 这种原子尺度界面工程的研究方法便被广泛应用于人工合成铁电极化材料的研究, 为探索更多此类具有某些独特性质的多铁物质提供了创新的思路和途径. 随后Benedek和Fennie^[54]在这一实验的基础上提出了一种电极化与磁化耦合的新概念——杂化非常规铁电. 随后的研究表明, 这些人工合成的钙钛矿超晶格结构 $A'\text{BO}_3/A''\text{BO}_3$ 突破了传统铁电材料产生极化所需要的 d^0 规则或长程 ns^2 电子对的限制^[15], 在阳离子d或f轨道电子非零占据的情况下也能产生此种杂化非常规铁电^[57,58]. 究其实质, 杂化非常规铁电起源于一个复杂的晶格结构畸变模式组合, 该畸变模式组合由不同对称性的氧八面体旋转组成, 产生一个 PQ_1Q_2 的三线性项耦合. 这里 P 为电极化; Q_1 和 Q_2 为两种非极化模式, 分别代表普遍存在于钙钛矿中的氧八面体同相(Q_1)和反相(Q_2)倾转矢量. 这一解释可以基于经典的朗道理论, 从包含宏观序参量的对称参数中推导而得出的三线性项耦合能量. 此外, 如图1所示, 以上述 $A'\text{BO}_3/A''\text{BO}_3$ 钙钛矿超晶格结构中的杂化非常规铁电为研究对象, Zhao等^[63]最近在晶胞尺度上利用解析推导和图分析方法, 从材料中基本的原子间相互作用——亦即氧八面体倾转与A位阳离子位移畸变的三线性项耦合的角度解释了杂化非常规铁电的产生机理. 有别于此前基于对称性的朗道理论解释, 这一微观理论方法使我们能更深刻也更简单直观地理解杂化非常规铁电, 尤为重要是能解释氧八面体旋转、反铁电位移和阳离子有序在杂化非常规铁电中的作用, 以至于构建体系的有效哈密顿量. 通过直接的分析推导和相应的图形分析, 他们首先证明了此前由Bellaiche和Íñiguez提出的在氧八面体旋转和A位阳离子位移间存在的原子间耦合能量(ΔE_1 和 ΔE_2)^[100]可以解释 $(A'\text{BO}_3)_1/(A''\text{BO}_3)_1$ 层状钙钛矿超晶格结构中的杂化非常规铁电. 其次, 该方法能便捷地处理沿不同方向(例如[001]或[111])和不同晶胞厚度堆叠的钙钛矿超晶格结构. 我们可以很容易地解

释为何具有 $a^-a^-c^+$ 氧八面体旋转^[101]并沿[110]方向生长的层状钙钛矿超晶格结构并不能产生非常规铁电, 与之前Young和Rondinelli^[58]提出的结论相一致. 由于该方法的普遍性, 为预测先前在 $A'\text{BO}_3/A''\text{BO}_3$ 中其他类型的杂化非常规铁电提供了可能. 我们进一步利用该方法成功展示了在 $(A'\text{BO}_3)_m/(A''\text{BO}_3)_m$ 超晶格结构中杂化非常规铁电极化强度 P 随着 $A'\text{BO}_3$ 层数 n 及 $A''\text{BO}_3$ 层数 m 的变化而呈现出的正比于 $1/(n+m)$ 的定量化数学表达式. 图1展示了超晶格结构中杂化非常规铁电产生与否以及非零与否所遵循的规则, 当 n 与 m 均为偶数时, 体系呈现 $P2_1/c$ 空间群对称性, 无极化生成; 当 n 与 m 均为奇数时, 体系呈现 $Pmc2_1$ 对称性, 有沿着赝立方[110]方向的极化生成; 当 n 与 m 满足不同的奇偶性时, 体系呈现 $Pbnm$ 对称性, 无极化生成.

从实际应用的角度而言, 寻找能在室温或高温下具有电极化和铁磁有序的单相材料是目前极为重要的一个研究方向, 然而高温条件下多铁序参量共存和耦合的实现仍面临很大挑战^[12,15,102–104]. 对此, Ležaić和Spaldin^[102]基于密度泛函理论计算预测了 $\text{Bi}_2\text{MnReO}_6$ 和 $\text{Bi}_2\text{NiReO}_6$ 在室温下可能呈现铁电极化态, 又因为 Re 和 Ni/Mn 子晶格都为反铁磁序, 所以其整体在室温附近可为亚铁磁态. 类似情况还有诸如 GaFeO_3 的外延生长薄膜、六角 LuFeO_3 薄膜、由 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ (PZT)和 $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ (PFT)组成的固溶体PZTFT以及 LiNbO_3 型的 $\text{Zn}_2\text{FeOsO}_6$ ^[104–107]等. 早在2005年, Azuma等^[108]成功合成了具有岩盐结构的 $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ 双钙钛矿结构, 其铁电和铁磁序产生的临界温度分别为485 K和140 K. 虽然485 K的临界铁电温度能满足室温条件, 但140 K的铁磁序温度却使其无法满足实际应用. 尽管如此, Azuma等的研究结果为发现在室温下同时存在铁电和铁磁的其他双钙钛矿结构提供了借鉴和依据. 2004年, Bull和McMillan^[109]通过拉曼光谱对稀土双钙钛矿结构 $R_2\text{CoMnO}_6$ 和 $R_2\text{NiMnO}_6$ (R 为稀土元素, La, Sm等)进行了比较系统的研究. 他们发现此双钙钛矿结构在居里温度(T_C)下均为铁磁序, 且随着 R 离子半径减小也线性减小, 其中 $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ 的临界铁磁序温度高达287 K, $\text{Pr}_2\text{NiMnO}_6$ 也达到255 K, 然而, 此双钙钛矿结构并不呈现极化.

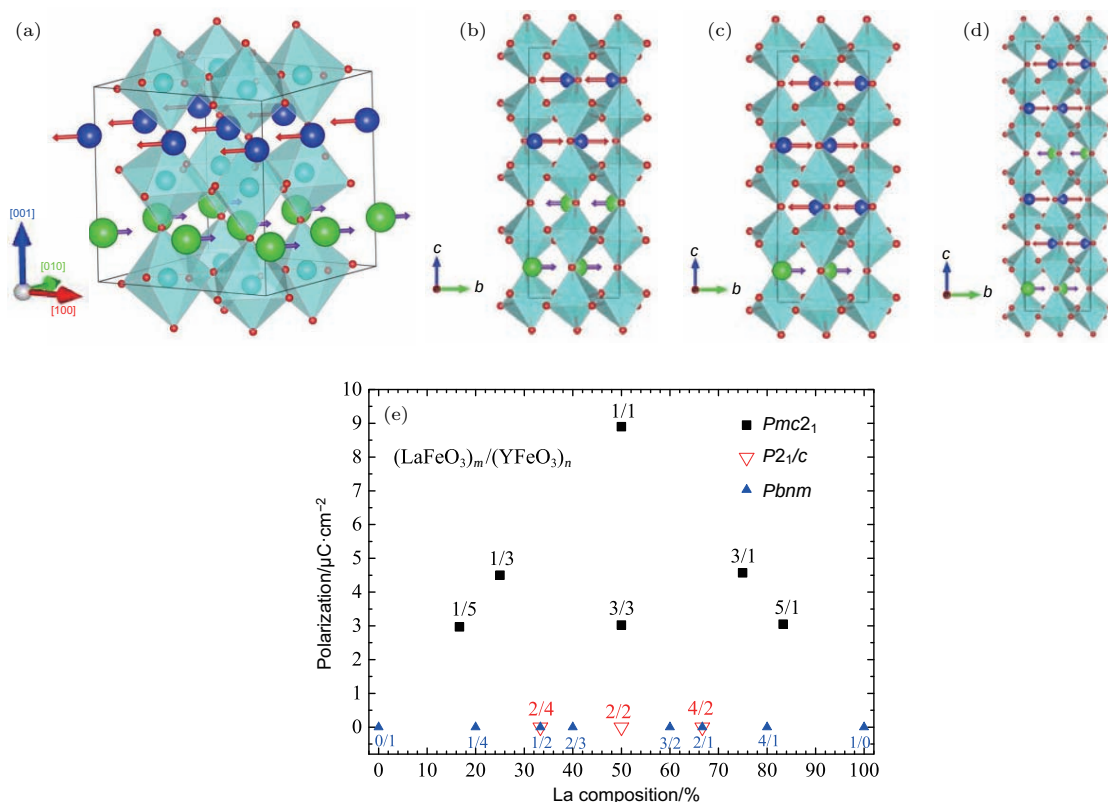


图1 [001]方向生长的 $(A'BO_3)_1/(A''BO_3)_1$ 及 $(A'BO_3)_m/(A''BO_3)_m$ 超晶格结构中导致杂化非常规铁电的反铁电位移, 其中 $A'BO_3$ 与 $A''BO_3$ 均具有 $a^-a^-c^+$ 氧八面体倾斜模式 (a)显示了 $(A'BO_3)_1/(A''BO_3)_1$ 中[110]方向的反铁电位移, 阳离子 A' 与 A'' 的相反方向位移(用长度不同的有色箭头表示)未能完全抵消, 致使生成杂化非常规铁电; (b)当 n 与 m 都为偶数时, $(A'BO_3)_m/(A''BO_3)_m$ 超晶格结构相邻 $A'O$ 层或相邻 $A''O$ 层方向位移相互抵消, 不产生极化; (c)表示了一个特例, 即当 n 与 m 同为奇数时, $(A'BO_3)_m/(A''BO_3)_m$ 超晶格结构产生杂化非常规铁电; (d)表示当 n 与 m 满足不同奇偶性时, $(A'BO_3)_m/(A''BO_3)_m$ 超晶格结构不可产生非零的极化; (e)表示不同的 n 与 m 整数组合条件下, 沿[001]方向生长的 $(LaFeO_3)_m/(YFeO_3)_n$ 超晶格结构中非常规铁电极化强度幅度与稀土阳离子成分的关系^[63]

Fig. 1. Sketches of the antipolar displacements leading to hybrid improper ferroelectricity in the $(A'BO_3)_1/(A''BO_3)_1$ and $(A'BO_3)_m/(A''BO_3)_m$ superlattice grown along [001] direction with both $A'BO_3$ and $A''BO_3$ having an $a^-a^-c^+$ tilting pattern. Panel (a) shows the antipolar displacement in the case of the $(A'BO_3)_1/(A''BO_3)_1$ along [110] direction. The lack of full compensation between the motions of the A' and A'' atom (represented by arrows of different lengths) leads to hybrid improper ferroelectrics. Panel (b) corresponds to the case when both n and m are even and shows that no polarization exist since antipolar motions precisely cancel each other in the $A'O$ and $A''O$ layers. Panel (c) shows the unique case in which hybrid improper ferroelectrics can occur, that is when n and m are both odd. Panel (d) represents the case when n and m are of different parity, which also results in a vanishing polarization. Panel (e) provides the magnitude of the polarization of (001) $(LaFeO_3)_m/(YFeO_3)_n$ superlattices as a function of lanthanide composition for different combinations of n and m ^[63].

通过对结构的仔细研究可以发现, R_2NiMnO_6 具有与 $a^-a^-c^+$ 氧八面体旋转^[101]伴随出现的反铁电位移, 结合之前对沿(001)方向生长的 $A'BO_3/A''BO_3$ 超晶格结构存在杂化非常规铁电的研究, Zhao等^[61]基于第一性原理实现了对沿(001)方向生长的 R_2NiMnO_6/La_2NiMnO_6 双钙钛矿超晶格结构的理论设计(如图2所示)及对其杂化非常规铁电与磁有序的研究. 由于镧系稀土离子半径的尺寸存在差别, 我们可以充分利用这一化学压强效应, 并结合金属氧化物外延生长技术实现的晶格应变来调控电极化和磁有

序结果. 图3显示了晶体几何结构和原子全优化的 R_2NiMnO_6/La_2NiMnO_6 超晶格特性随化学压^[110,111]的变化关系. 图3(a)表明随着化学压逐渐减小, 即 R^{3+} 离子半径减小时, 超晶格结构($P2_1$ 对称性空间群)的极化强度逐渐增大. 图3(b)给出了不同化学压条件下超晶格中各离子沿 b 轴方向所受的平均极化力(沿 a, c 轴方向无剩余平均极化力), 可以看出在所有受力离子中 R^{3+} 离子所受极化力占主导地位, 方向平行于 b 轴; 而且随着 R^{3+} 离子半径减小, 其所受极化力将增大. 由此可以得出结论: 在结构全优化的情况下, $R_2NiMnO_6/$

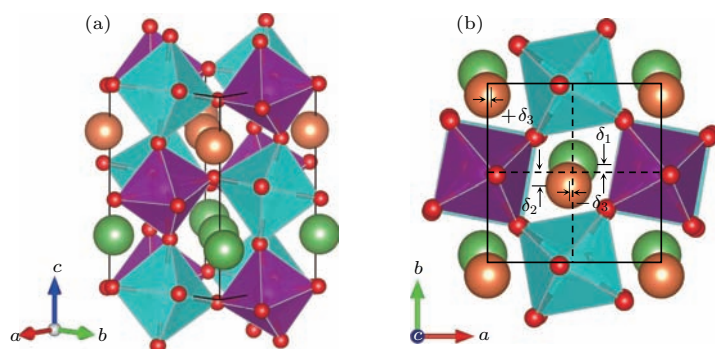


图2 $R_2\text{NiMnO}_6/\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ 超晶格 $P2_1$ 基态结构 (a), (b) 分别为晶体的三维视图和顶视图; La^{3+} , R^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{4+} 及 O^{2-} 等离子分别用绿色、橙色、蓝绿色、紫色及红色球表示; NiO_6 和 MnO_6 分别用蓝绿色和紫色八面体表示; 沿 b 轴方向, 相对于 La^{3+} 离子的反铁电位移矢量 δ_1 , R^{3+} 离子的反铁电位移 δ_2 大小不同, 这一非均匀性即是铁电极化产生的微观原因; 此外 RO 平面内 R^{3+} 沿 a 轴方向的反铁电位移可用 $+\delta_3$ 和 $-\delta_3$ 表示 [61]

Fig. 2. $P2_1$ ground state of the studied $R_2\text{NiMnO}_6/\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ superlattices. (a) Representation in three dimensions. (b) Representation in the (a, b) plane. The La^{3+} , R^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{4+} and O^{2-} ions are displayed as green, orange, cyan, purple and red spheres, respectively. The NiO_6 and MnO_6 octahedra are displayed using cyan and purple octahedra, respectively. The largest magnitude of the antipolar displacement (δ_2) of the R^{3+} ions with respect to those (δ_1) of the La^{3+} ions along the b axis is schematized here to emphasize that this inhomogeneity is the microscopic reason for the creation of the electrical polarization. The antipolar displacements along the a axis of the R ions within the RO plane (denoted as $+\delta_3$ and $-\delta_3$) [61].

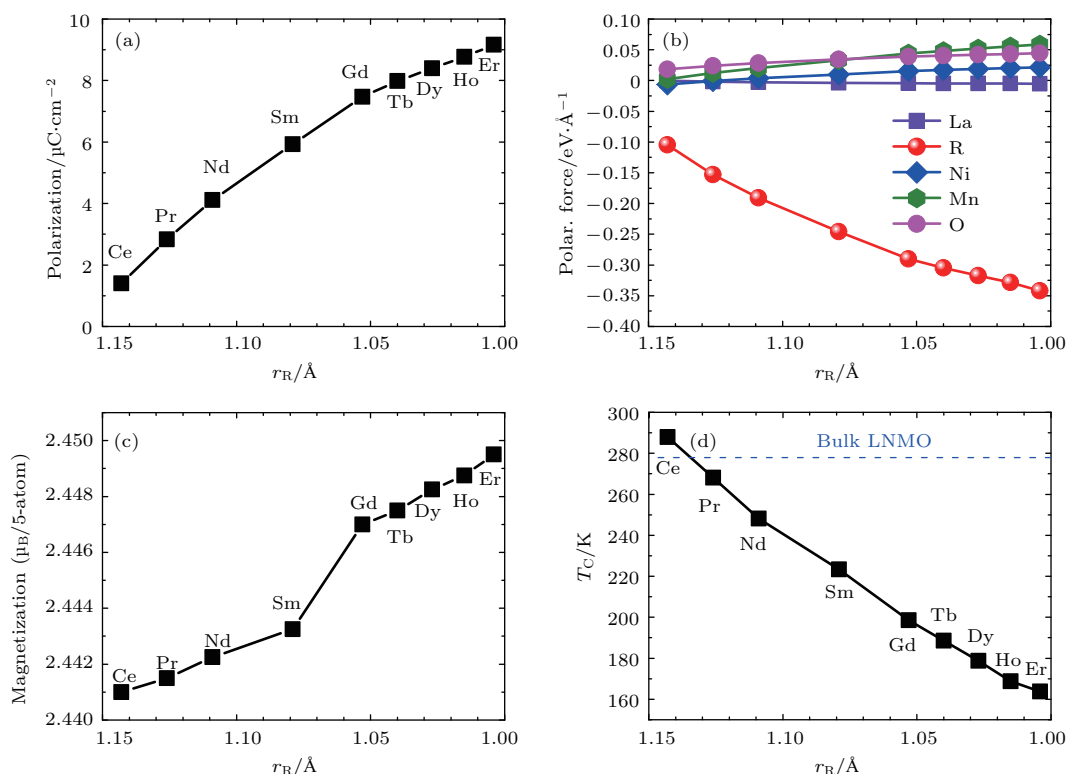


图3 稀土离子半径变化时 $R_2\text{NiMnO}_6/\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ 超晶格结构性质 (a), (c), (d) 分别为全优化条件下 $R_2\text{NiMnO}_6/\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ 超晶格处于 $P2_1$ 基态时所预测的电极化强度 (基于 Berry phase 计算)、磁化强度 ($T = 0\text{ K}$) 和顺磁-铁磁转变温度 (基于蒙特卡罗模拟); (b) 未优化条件下 $R_2\text{NiMnO}_6/\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ 超晶格中 La^{3+} , R^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{4+} 及 O^{2-} 离子沿 b 方向所受的平均力; 此时的晶格常数为 $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ 处于 $P2_1/n$ 顺电态时的晶格常数; (d) 中绿色水平虚线代表体相 $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ 的磁居里温度 [110,111]

Fig. 3. Properties of $R_2\text{NiMnO}_6/\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ systems as a function of the rare-earth ionic radius [110,111]: (a), (c), (d) The predicted electric polarization (as computed from Berry phase), magnetization (at $T = 0\text{ K}$) and paramagnetic-to-ferromagnetic transition temperature (as calculated by Monte Carlo simulation) in the relaxed $P2_1$ ground state of the superlattices, respectively; (b) the average forces (along the b direction) on La^{3+} , R^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{4+} and O^{2-} ions in the unrelaxed state of the $R_2\text{NiMnO}_6/\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ superlattice, for which the lattice parameters and atomic coordinates are those of the paraelectric $P2_1/n$ state of $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ and for which the R ions occupy the second AO layer of Fig. 1(a); the blue horizontal dashed line in (d) represents the magnetic Curie temperature of $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ bulk.

$\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ 超晶格中铁电极化主要来源于稀土 R 离子和 La 离子的幅度不同的反向反极化位移. 图 3(c) 和图 3(d) 分别给出了随 R^{3+} 离子半径变化时, 体系在 0 K 温度下磁化强度及通过蒙特卡罗模拟的顺磁-铁磁转变居里温度的变化情况. 可见随着 R^{3+} 半径减小体系的磁化强度微弱地单调增大, 相对应的顺磁-铁磁转变温度随之降低, 其中 $\text{Ce}_2\text{NiMnO}_6/\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ 的 290 K 为最高, 也令 $\text{Ce}_2\text{NiMnO}_6/\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ 极有希望成为室温多铁材料. 进一步的外延应变计算研究表明, 对 R_2CoMnO_6 和 R_2NiMnO_6 超晶格结构施加面内双轴应变时, 体系的极化大小不会呈现大的变化, 而顺磁-铁磁转变温度将有一个小幅度的涨落, 其中 $\text{Ce}_2\text{NiMnO}_6/\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ 的顺磁-铁磁转变温度将在其面内立方晶格常数处于 3.70—3.80 Å 范围内时出现在 290 K 附近.

3 反相磁畴壁诱导非常规铁电

稀土铁氧体 RFeO_3 和稀土铬氧体 RCrO_3 (R 为稀土元素) 拥有钙钛矿材料中最常见的 (GdFeO_3 型) 正交结构, 晶体空间群为非极性的中心对称结构 $Pbnm$ [112,113]. 然而, 最近的理论研究表明 [39] 在钙钛矿 RFeO_3 , RCrO_3 结构中, 若仅考虑 B 位 (Fe/Cr) 的 G 型反铁磁性而把 A 位 (R) 做无磁性处理 (即将 R 元素的 4f 电子冻结到离子核芯内), 则体系呈现中心反演对称性, 铁电极化无法产生. 若 A

位 (R) 和 B 位 (Fe/Cr) 同时存在适当的磁结构, 则特定的自旋排布将能在 ABO_3 中诱导出非常规铁电. 当 A , B 位均为 G 型反铁磁排列且相互平行时, 体系的极化值最大. 图 4 所示为 A , B 位磁矩相互平行且分别沿 a , b 和 c 三个不同方向排列, 体系晶体结构对称性为 $Pna2_1$, 极化沿 c 方向产生约为 $-0.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. 需要注意的是, 在图 4 中, 当 A , B 位的 G 型反铁磁沿 a 轴平行排列时, 体系将有朝向 c 轴的倾角弱铁磁产生; 当 A , B 位 G 型反铁磁沿 c 轴平行排列时, 倾角产生的弱铁磁朝向负 a 轴; 而当 A , B 位 G 型反铁磁沿 b 轴排列时, 体系将无弱铁磁生成. 由此可知, 体系极化畸变的产生并不依赖于体系净磁矩的产生与否. 然而我们知道, 在稀土铁氧体和稀土铬氧体中, 稀土离子呈现自旋有序排列的温度很低 [114,115], 因此该多铁性将很难运用于实际器件之中. 有趣的是, 作为稀土正铁氧体家族中的重要一员, 有报道称 SmFeO_3 在温度高达 670 K 以下能呈现铁电序, 引起了国际学者的广泛关注, 然而其极化生成的机理却存在巨大争论 [116–119]. 近期, 基于实验合成制备、物性表征和第一性原理计算, 人们发现在 $\text{Lu}_2\text{CoMnO}_3$ [120–122] 和 Y_2CoMnO_3 [123] 等双钙钛矿结构中 $B(B')$ 位离子存在特定的自旋序, 该自旋排列引起的磁畴壁能诱导出非常规铁电极化. 有别于前文所述超晶格结构产生的杂化非常规铁电, 这里非常规铁电的产生得益于自旋特定排列造成的对称性破缺, 可归类于所谓的共线磁结构“第二类”多铁材料 [32].

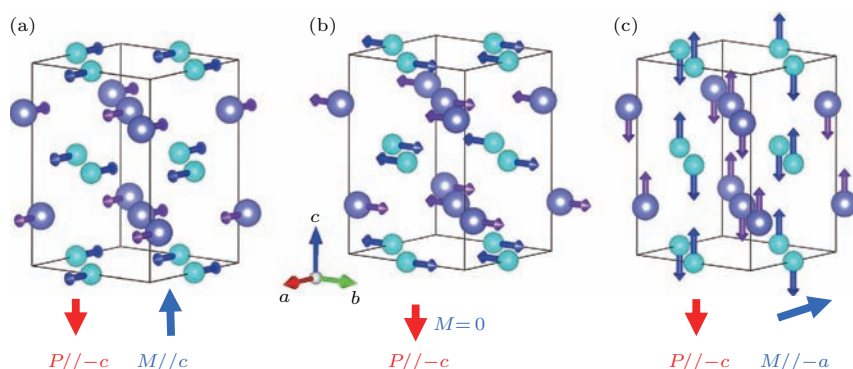


图 4 稀土钙钛矿中两套磁子晶格产生铁电极化的自旋构型 [39] (a), (b), (c) 中 G 型反铁磁矢量的主磁矩分别沿 $Pbnm$ 结构中的 a , b , c 轴取向; 图中蓝色较大圆球代表稀土离子, 青色较小圆球代表过渡金属离子

Fig. 4. Spin configurations yielding the ferroelectric polarizations are shown for two sublattices of magnetic ions in the rare earth perovskites [39]. In (a)–(c) the dominant G-type antiferromagnetic vectors are along a , b and c directions of $Pbnm$ phases, respectively. The bigger blue spheres represent the rare earth, and the smaller cyan spheres represent the transition metal ions.

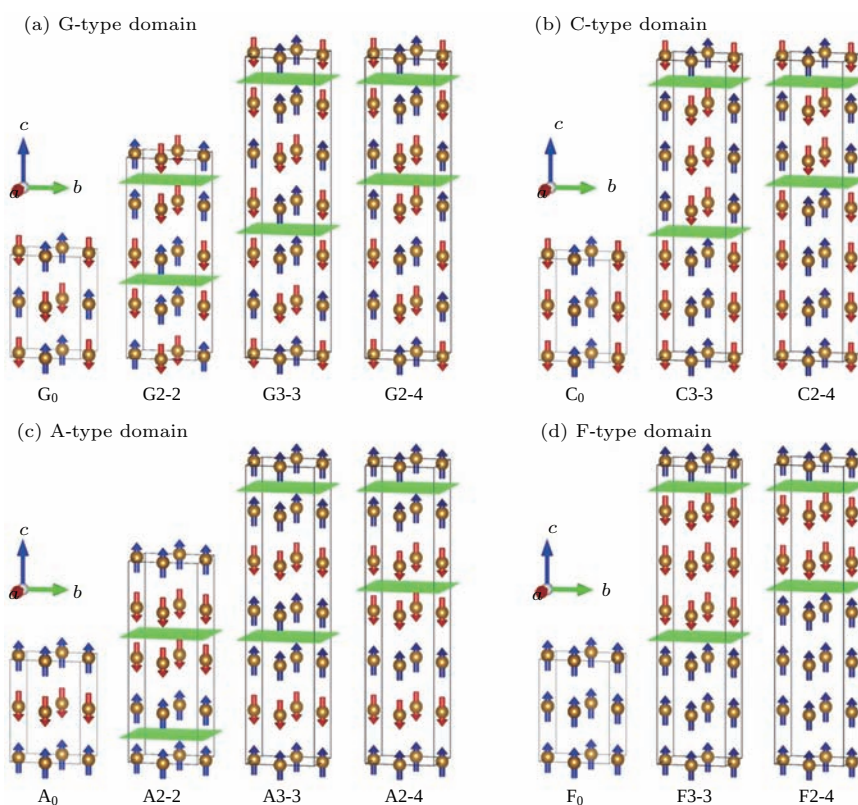


图5 铁酸钐晶体 SmFeO_3 中 X_0 磁单畴和几种 $Xn-m$ 磁畴内 Fe^{3+} 自旋排布示意图^[124] (a) G型反铁磁; (b) C型反铁磁; (c) A型反铁磁; (d) F铁磁构型; 绿色平面代表畴壁处, 畴结构中的蓝色和红色箭头分别表示自旋向上和自旋向下
Fig. 5. Schematic of the Fe^{3+} spin arrangement in the studied X_0 magnetic monodomains and some $Xn-m$ multidomains of SmFeO_3 for (a) G, (b) C, (c) A, and (d) F. The green planes locate the domain walls, while blue and red arrows represent spin up and spin down, respectively^[124].

Yang等^[124]最近基于第一性原理和模型计算, 在体相 SmFeO_3 中利用不同种类的特定自旋序构造了人工磁畴结构. 我们在此不考虑任何相对论效应及自旋轨道耦合, 仅利用简单的共线磁序排布构造出沿(001)方向的反铁磁畴壁. 如图5所示, X_0 为四种磁单畴结构 G_0 , C_0 , A_0 和 F_0 ($X = \text{G型反铁磁, C型反铁磁, A型反铁磁, F铁磁构型}$); $Xn-m$ 表示其磁畴结构, n 和 m 为每个磁畴中所包含的 FeO_2 层数, 而相邻的磁畴则组合成反相畴界. 在考虑结构弛豫时, 一方面我们先将晶格常数固定为实验报道的数值去优化原子位置, 可得如图6的铁电极化强度与 n 和 m 的依赖关系图, 图6(a)—(d) 分别对应于 $Gn-m$, $Cn-m$, $An-m$ 反铁磁畴壁和 $Fn-m$ 铁磁畴壁结构. 对单畴结构 X_0 而言, 反铁磁和铁磁四种类型自旋排布结构的晶体均为 $Pbnm$ 对称性, 不可生成铁电极化. 对畴壁结构 $Xn-m$ 而言, 当 n 和 m 相等且均为奇数时, 体系依旧是 $Pbnm$ 对称性, 不生成极化; 当 $n \neq m$ 且均为奇数时, 体系变为 $P2_1/c$ 对称性, 但不生成极化; 当 n 和 m 均为偶

数时, 体系将变为 $Pmc2_1$ 对称性, 有沿 b 方向的极化生成, 而且体系的总极化值随 n 和 m 之和的值的增大而逐渐减小. 这一点很容易理解, 因为同取向畴的体积变大而畴壁的密度降低导致铁电极化应当在趋于无畴壁的极限下趋于零. 有趣的是图6中铁电极化计算值的量级大小和方向(b 轴方向)与实验观测比较一致^[116]. 通过对 $Xn-m$ 畴结构进行离子平均位移分析得知(如图7), 体系内所有原子沿 b 方向均有位移(沿 a, c 方向也有位移但无净位移剩余, 这与体系沿 a, c 方向无极化生成相一致), 特别是处于反铁磁畴壁处的 O^{2-} 离子具有比其余离子大得多的位移. 然而, 对 n 和 m 均为奇数的磁畴体系而言, 其相邻反铁磁畴壁处 O^{2-} 离子位移相互抵消, 无净位移剩余; 对 n 和 m 均为偶数的体系而言, 其相邻反铁磁畴壁处位移朝向相同, 有净位移剩余, 生成与净位移方向相反的铁电极化. 进一步的理论模型分析表明此非常规铁电的生成机理为磁致交换伸缩效应导致在反铁磁畴壁处 O^{2-} 离子位移不能相互抵消, 存在界面上的电偶极矩. 另一方面,

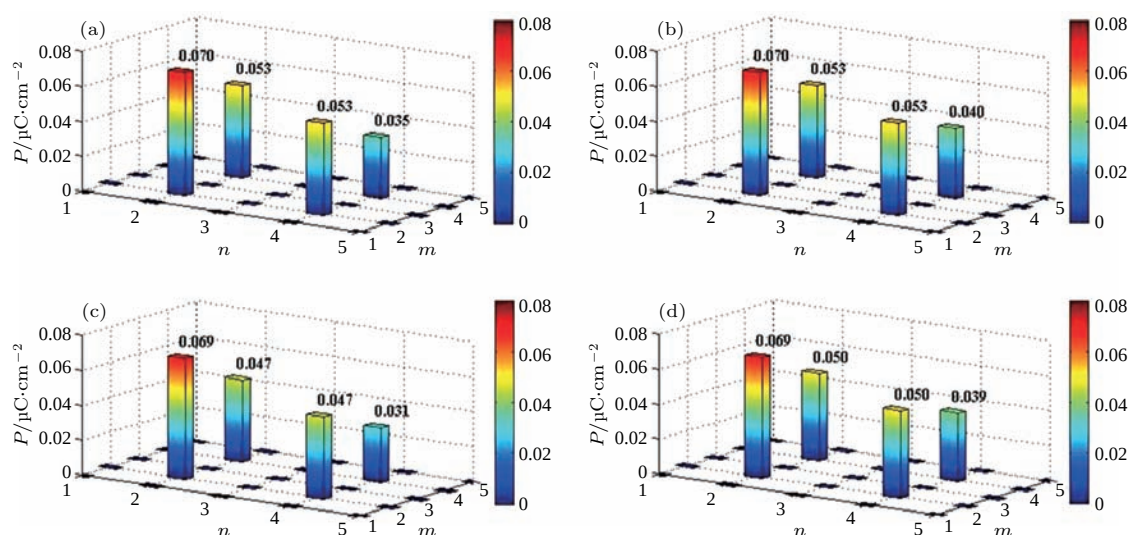


图6 铁电极化的理论计算值与 (a) $Gn-m$, (b) $Cn-m$, (c) $An-m$, (d) $Fn-m$ 磁畴构型中的 n 和 m 组合对应关系图^[124]

Fig. 6. Computed magnitude of the electrical polarization for the various studied combinations of n and m in the (a) $Gn-m$, (b) $Cn-m$, (c) $An-m$, and (d) $Fn-m$ structures^[124].

我们也对以上结构进行了全优化, 计算结果表明尽管与固定晶格常数的结果在定量上有些许差异, 但定性上两者的结论完全一致. 最后, 通过对多种 $R\text{FeO}_3$ 和 $R\text{CrO}_3$ 的计算表明, 我们人工构造的反铁磁畴壁均能在相应体系中普遍地诱导出非常规铁电.

4 结 论

本综述系统性地回顾了非常规铁电的最新进展, 根据近期的研究实例详细介绍了在钙钛矿氧化物中诱导非常规铁电的几种不同途径, 并对其理论机制进行了阐述. 通过对原子尺度层次超晶格结构的构造, 利用不同元素离子半径不同的特点可以成功设计出非常规铁电, 而且能够突破传统规则的限制使得磁性和铁电性共存, 实现钙钛矿氧化物的多铁性. 磁电耦合类多铁材料方面还可以利用对双钙钛矿结构的有序排列, 寻找出更多具有室温磁序与极化共存的复杂氧化物材料. 又或者不同于常规的第一类多铁材料, 通过人工构造特定磁结构(例如反铁磁畴壁)产生对铁电极化的诱导, 从而实现非常规的第二类多铁材料. 我们希望此综述能增进人们对非常规铁电材料以及与之紧密相关的诱导磁电耦合、调控手段方面的系统理解, 以促进实验与理论计算研究的结合, 探索更多诱导铁电性与多铁耦合材料的新物理.

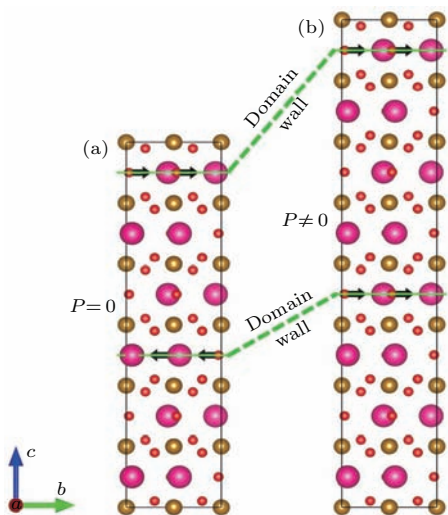


图7 奇偶性不同层数的反铁磁畴壁(绿色线)处氧离子的位移方向(黑色箭头)^[124] (a) 构型 G3-3 的两个磁畴中分别包含 3 层铁氧面; (b) 构型 G4-4 的两个磁畴中分别包含 4 层铁氧面

Fig. 7. Displacements of oxygen ions (represented by black arrows) located at domain walls (represented by green lines) in the (a) G3-3 and (b) G4-4 spin configurations which contain 3 FeO_2 planes and 4 FeO_2 planes in each domain, respectively^[124].

参考文献

- [1] Scott J F, de Araujo C A P 1989 *Science* **246** 1400
- [2] Martin L W, Rappe A M 2016 *Nat. Rev. Mater.* **2** 16087
- [3] Kennedy B J, Zhou Q, Zhao S, Jia F, Ren W, Knight K S 2017 *Phys. Rev. B* **96** 214105
- [4] Hu S, Jia F, Marinescu C, Cimpoesu F, Qi Y, Tao Y, Stroppa A, Ren W 2017 *RSC Adv.* **7** 21375

- [5] Hu S, Chen L, Wu Y, Yu L, Zhao X, Cao S, Zhang J, Ren W 2014 *Chin. Sci. Bull.* **59** 5170
- [6] Ren W 2013 *Adv. Manufact.* **1** 166
- [7] Ren W, Yang Y, Diéguez O, Íñiguez J, Choudhury N, Bellaiche L 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 187601
- [8] Ren W, Bellaiche L 2010 *Phys. Rev. B* **82** 113403
- [9] Bibes M, Barthélémy A 2008 *Nat. Mater.* **7** 425
- [10] Tokunaga Y, Furukawa N, Sakai H, Taguchi Y, Arima T H, Tokura Y 2009 *Nat. Mater.* **8** 558
- [11] Spaldin N A 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 17017
- [12] Eerenstein W, Mathur N, Scott J F 2006 *Nature* **442** 759
- [13] Benedek N A, Fennie C J 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 13339
- [14] Filippetti A, Hill N A 2002 *Phys. Rev. B* **65** 195120
- [15] Hill N A 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 6694
- [16] Fennie C J 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 167203
- [17] Dong S, Liu J M, Cheong S W, Ren Z 2015 *Adv. Phys.* **64** 519
- [18] Landau L D 1937 *Ukr. J. Phys.* **11** 19
- [19] Ginzburg V 1945 *Zh. Exp. Theor. Phys.* **15** 739
- [20] Ginzburg V 1949 *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **19** 36
- [21] Ginzburg V 1949 *Usp. Fiz. Nauk* **38** 400
- [22] Devonshire A F 1949 *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and J. Science* **40** 1040
- [23] Devonshire A F 1951 *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and J. Science* **42** 1065
- [24] Devonshire A 1954 *Adv. Phys.* **3** 85
- [25] Rabe K M, Ahn C H, Triscone J M 2007 *Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective* (Vol. 105) (Heidelberg: Springer Science & Business Media)
- [26] Cochran W 1960 *Adv. Phys.* **9** 387
- [27] Levanyuk A, Sannikov D G 1974 *Soviet Physics Uspekhi* **17** 199
- [28] Indenbom V 1960 *Kristallografiya* **5** 115
- [29] Holakovský J 1973 *Phys. Status Solidi* **56** 615
- [30] Fennie C J, Rabe K M 2005 *Phys. Rev. B* **72** 100103
- [31] Tokura Y 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **310** 1145
- [32] Khomskii D 2009 *Physics* **2** 20
- [33] Dzyaloshinskii I 1964 *Sov. Phys. JETP* **19** 17
- [34] Moriya T 1960 *Phys. Rev.* **120** 91
- [35] Cheong S W, Mostovoy M 2007 *Nat. Mater.* **6** 13
- [36] Sergienko I A, Şen C, Dagotto E 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 227204
- [37] Mochizuki M, Furukawa N 2009 *Phys. Rev. B* **80** 134416
- [38] Kováčik R, Murthy S S, Quiroga C E, Ederer C, Franchini C 2016 *Phys. Rev. B* **93** 075139
- [39] Zhao H J, Bellaiche L, Chen X M, Íñiguez J 2017 *Nat. Commun.* **8** 14025
- [40] Varignon J, Ghosez P 2013 *Phys. Rev. B* **87** 140403
- [41] Park S Y, Kumar A, Rabe K M 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 087602
- [42] Hur N, Park S, Sharma P A, Ahn J S 2004 *Nature* **429** 392
- [43] Higashiyama D, Miyasaka S, Tokura Y 2005 *Phys. Rev. B* **72** 064421
- [44] Fukunaga M, Sakamoto Y, Kimura H, Noda Y, Abe N, Taniguchi K, Arima T, Wakimoto S, Takeda M, Kakurai K 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 077204
- [45] Fukunaga M, Sakamoto Y, Kimura H, Noda Y 2011 *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** 014705
- [46] Lee N, Vecchini C, Choi Y J, Chapon L C, Bombardi A, Radaelli P G, Cheong S W 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 137203
- [47] Ge H, Zhang X Q, Ke Y J, Jin J L, Liao Z X, Cheng Z H 2013 *Chin. Phys. B* **22** 057502
- [48] Bukhari S H, Ahmad J 2017 *Chin. Phys. B* **26** 018103 4
- [49] Bousquet E, Dawber M, Stucki N, Lichtensteiger C, Hermet P, Gariglio S, Triscone J M, Ghosez P 2008 *Nature* **452** 732
- [50] Dawber M, Stucki N, Lichtensteiger C, Gariglio S, Ghosez P, Triscone J M 2007 *Adv. Mater.* **19** 4153
- [51] Ghosez P, Cockayne E, Waghmare U, Rabe K 1999 *Phys. Rev. B* **60** 836
- [52] Sai N, Fennie C J, Demkov A A 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 107601
- [53] Rault J, Ren W, Prosandeev S, Lisenkov S, Sando D, Fusil S, Bibes M, Barthélémy A, Bellaiche L, Barrett N 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 267601
- [54] Benedek N A, Fennie C J 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 107204
- [55] Ruddlesden S, Popper P 1957 *Acta Crystallogr.* **10** 538
- [56] Ruddlesden S, Popper P 1958 *Acta Crystallogr.* **11** 54
- [57] Rondinelli J M, Fennie C J 2012 *Adv. Mater.* **24** 1961
- [58] Young J, Rondinelli J M 2013 *Chem. Mater.* **25** 4545
- [59] Mulder A T, Benedek N A, Rondinelli J M, Fennie C J 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 4810
- [60] Stroppa A, Barone P, Jain P, Perez-Mato J M, Picozzi S 2013 *Adv. Mater.* **25** 2284
- [61] Zhao H J, Ren W, Yang Y, Iniguez J, Chen X M, Bellaiche L 2014 *Nat. Commun.* **5** 4021
- [62] Zanolli Z, Wojdeł J C, Íñiguez J, Ghosez P 2013 *Phys. Rev. B* **88** 060102
- [63] Zhao H J, Íñiguez J, Ren W, Chen X M, Bellaiche L 2014 *Phys. Rev. B* **89** 174101
- [64] Pitcher M J, Mandal P, Dyer M S, Alaria J, Borisov P, Niu H, Claridge J B, Rosseinsky M J 2015 *Science* **347** 420
- [65] Senn M, Bombardi A, Murray C, Vecchini C, Scherillo A, Luo X, Cheong S 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 035701
- [66] Huang F T, Gao B, Kim J W, Luo X, Wang Y, Chu M W, Chang C K, Sheu H S, Cheong S W 2016 *npj Quantum Mater.* **1** 16017
- [67] Kurushima K, Yoshimoto W, Ishii Y, Cheong S W, Mori S 2017 *Jpn. J. Appl. Phys.* **56** 10PB02
- [68] Lee M, Chang C P, Huang F T, Guo G, Gao B, Chen C, Cheong S W, Chu M W 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 157601
- [69] Liu X Q, Wu J W, Shi X X, Zhao H J, Zhou H Y, Qiu R H, Zhang W Q, Chen X M 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 202903
- [70] Li G J, Liu X Q, Lu J J, Zhu H Y, Chen X M 2018 *J. Appl. Phys.* **123** 014101
- [71] Li S, Wang S, Lu Y, Zhang C, Yang X, Gao J, Li D, Zhu Y, Liu W F 2018 *AIP Adv.* **8** 015009

- [72] Li X, Yang L, Li C F, Liu M F, Fan Z, Xie Y L, Lu C L, Lin L, Yan Z B, Zhang Z, Dai J Y, Liu J M, Cheong S W 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 042901
- [73] Wang H, Gou G, Li J 2016 *Nano Energy* **22** 507
- [74] Gou G Y, Rondinelli J M 2014 *Adv. Mater. Interfaces* **1** 1400042
- [75] Gou G Y, Young J, Liu X, Rondinelli J M 2016 *Inorganic Chem.* **56** 26
- [76] Zhang Y, Sahoo M P K, Shimada T, Kitamura T, Wang J 2017 *Phys. Rev. B* **96** 144110
- [77] Zhang Y, Sahoo M P K, Wang J 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 7032
- [78] Zhang Y, Shimada T, Kitamura T, Wang J 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 5834
- [79] Zhang Y, Wang J, Sahoo M P K, Wang X, Shimada T, Kitamura T 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 24024
- [80] Deng S, Cheng S, Zhang Y, Tan G, Zhu J 2017 *J. Am. Ceram. Soc.* **100** 2373
- [81] Deng S, Cheng S, Xu C, Ge B, Sun X, Yu R, Duan W H, Zhu J 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 27322
- [82] Pang H, Zhang F, Zeng M, Gao X, Qin M, Lu X, Gao J, Dai J, Li Q 2016 *npj Quantum Mater.* **1** 16015
- [83] Yang K, Zhang Y, Zheng S, Lin L, Yan Z, Liu J M, Cheong S W 2017 *Phys. Rev. B* **95** 024114
- [84] Yang K, Zhang Y, Zheng S, Lin L, Yan Z, Liu J M, Cheong S W 2017 *Phys. Rev. B* **96** 144103
- [85] Zhang C X, Yang K L, Jia P, Lin H L, Li C F, Lin L, Yan Z B, Liu J M 2018 *J. Appl. Phys.* **123** 094102
- [86] An M, Zhang H M, Weng Y K, Zhang Y, Dong S 2016 *Front. Phys.* **11** 117501
- [87] Dong S, Liu J M, Dagotto E 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 187204
- [88] Zhang G, Dong S, Yan Z, Guo Y, Zhang Q, Yunoki S, Dagotto E, Liu J M 2011 *Phys. Rev. B* **84** 174413
- [89] Lu X, Whangbo M H, Dong S, Gong X, Xiang H 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 187204
- [90] Dai J Q 2017 *J. Magn. Magn. Mater.* **424** 314
- [91] Xiang H J, Kan E, Zhang Y, Whangbo M H, Gong X 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 157202
- [92] Xiang H J, Wang P, Whangbo M H, Gong X 2013 *Phys. Rev. B* **88** 054404
- [93] Xu K, Lu X Z, Xiang H J 2017 *npj Quantum Mater.* **2** 1
- [94] Lu J, Luo W, Feng J, Xiang H 2018 *Nano Lett.* **18** 595
- [95] Wang P S, Lu X Z, Gong X G, Xiang H J 2016 *Comput. Mater. Sci.* **112** 448
- [96] Zheng Y, Chen W J 2017 *Rep. Prog. Phys.* **80** 086501
- [97] Fang Y W, Ding H C, Tong W Y, Zhu W J, Shen X, Gong S J, Wan X G, Duan C G 2015 *Sci. Bull.* **60** 156
- [98] Wan X G, Ding H C, Savrasov S Y, Duan C G 2016 *Sci. Rep.* **6** 22743
- [99] Wang F, Shen S P, Sun Y 2016 *Chin. Phys. B* **25** 087503
- [100] Bellaiche L, Íñiguez J 2013 *Phys. Rev. B* **88** 014104
- [101] Glazer A M 1972 *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Crystal Chem.* **28** 3384
- [102] Ležaić M, Spaldin N A 2011 *Phys. Rev. B* **83** 024410
- [103] He Q, Chu Y H, Heron J T, Yang S Y, Liang W I, Kuo C Y, Lin H J, Yu P, Liang C W, Zeches R J, Kuo W C, Juang J Y, Chen C T, Arenholz E, Scholl A, Ramesh R 2011 *Nat. Commun.* **2** 225
- [104] Mukherjee S, Roy A, Auluck S, Prasad R, Gupta R, Garg A 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 087601
- [105] Evans D, Schilling A, Kumar A, Sanchez D, Ortega N, Arredondo M, Katiyar R, Gregg J, Scott J 2013 *Nat. Commun.* **4** 1534
- [106] Wang W, Zhao J, Wang W, Gai Z, Balke N, Chi M, Lee H N, Tian W, Zhu L, Cheng X 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 237601
- [107] Wang P, Ren W, Bellaiche L, Xiang H 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 147204
- [108] Azuma M, Takata K, Saito T, Ishiwata S, Shimakawa Y, Takano M 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 8889
- [109] Bull C L, McMillan P F 2004 *J. Solid State Chem.* **177** 2323
- [110] Zhao H J, Ren W, Chen X M, Bellaiche L 2013 *J. Phys.: Condens. Matter* **25** 385604
- [111] Zhao H J, Ren W, Yang Y, Chen X M, Bellaiche L 2013 *J. Phys.: Condens. Matter* **25** 466002
- [112] Marezio M, Remeika J P, Dernier P D 1970 *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Crystallogr. Chem.* **26** 2008
- [113] Weber M C, Kreisel J, Thomas P A, Newton M, Sardar K, Walton R I 2012 *Phys. Rev. B* **85** 054303
- [114] Cao S, Zhao H, Kang B, Zhang J, Ren W 2014 *Sci. Rep.* **4** 5960
- [115] Yamaguchi T, Tsushima K 1973 *Phys. Rev. B* **8** 5187
- [116] Lee J H, Jeong Y K, Park J H, Oak M A, Jang H M, Son J Y, Scott J F 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 117201
- [117] Johnson R D, Terada N, Radaelli P G 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 219701
- [118] Lee J H, Jeong Y K, Park J H, Oak M A, Jang H M, Son J Y, Scott J F 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 219702
- [119] Kuo C Y, Drees Y, Fernández-Díaz M T, Zhao L, Vasylychko L, Sheptyakov D, Bell A M T, Pi T W, Lin H J, Wu M K, Pellegrin E, Valdivares S M, Li Z W, Adler P, Todorova A, Kuchler R, Steppke A, Tjeng L H, Hu Z, Komarek A C 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 217203
- [120] Yanez-Vilar S, Mun E D, Zapf V S, Ueland B G, Gardner J S, Thompson J D, Singleton J, Sanchez-Andujar M, Mira J, Biskup N, Senaris-Rodriguez M A, Batista C D 2011 *Phys. Rev. B* **84** 134427
- [121] Zhou H Y, Zhao H J, Zhang W Q, Chen X M 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 152901
- [122] Cui P, Zhang Q, Zhu H, Li X, Wang W, Li Q, Zeng C, Zhang Z 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 026802
- [123] Ma C Y, Dong S, Zhou P X, Du Z Z, Liu M F, Liu H M, Yan Z B, Liu J M 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 20961
- [124] Yang Y, Xiang H, Zhao H, Stroppa A, Zhang J, Cao S, Íñiguez J, Bellaiche L, Ren W 2017 *Phys. Rev. B* **96** 104431

SPECIAL TOPIC — Multiferroicity: Physics, materials, and devices

Recent progress of improper ferroelectricity in perovskite oxides*

Zhao Guo-Dong Yang Ya-Li Ren Wei†

(Department of Physics, College of Sciences, Materials Genome Institute, International Centre for Quantum and Molecular Structures, Shanghai Key Laboratory of High Temperature Superconductors, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

(Received 10 May 2018; revised manuscript received 6 June 2018)

Abstract

Perovskite oxides show many potential applications in the research fields of emerging materials and devices for electronics, information and communication because of their rich functionalities, e.g. magnetic, ferroelectric, multiferroic, mechanical and optical properties. Among them, ferroelectricity is currently being studied intensively due to the existence of many different mechanisms, and the coupling with magnetism and strain. In contrast to the proper ferroelectricity in which the polarization is the main order parameter as the driving force, the improper ferroelectricity possesses the ferroelectric polarization that becomes a secondary order parameter induced by other orders. In this review, we focus on the inorganic perovskite oxides to summarize the recent research progress of the improper ferroelectricity in general, but we review the magnitude of polarization, and the generation mechanism of improper ferroelectricity in perovskite superlattice, double perovskite structures and a specific SmFeO_3 single crystal possessing antiferromagnetic domain walls in particular. This review will hopefully provide routes to systematically understanding the improper ferroelectricity.

Keywords: perovskite, improper ferroelectricity, superlattice, antiferromagnetic domain wall

PACS: 75.85.+t, 75.30.Kz, 75.70.Kw, 77.80.-e

DOI: 10.7498/aps.67.20180936

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51672171, 11274222), the Fund of the State Key Laboratory of Solidification Processing in NWPU, China (Grant No. SKLSP201703), the National Key Basic Research Program of China (Grant No. 2015CB921600), the Fok Ying Tung Education Foundation, and the Eastern Scholar Program from Shanghai Municipal Education Commission, China.

† Corresponding author. E-mail: renwei@shu.edu.cn

多阶有序钙钛矿多铁性材料的高压制备与物性

周龙 王潇 张慧敏 申旭东 董帅 龙有文

High pressure synthesis and physical properties of multiferroic materials with multiply-ordered perovskite structure

Zhou Long Wang Xiao Zhang Hui-Min Shen Xu-Dong Dong Shuai Long You-Wen

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 157505 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180878

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180878>

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 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 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

多阶有序钙钛矿多铁性材料的高压制备与物性*

周龙¹⁾²⁾ 王潇¹⁾²⁾ 张慧敏³⁾ 申旭东¹⁾²⁾ 董帅³⁾ 龙有文^{1)2)†}

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

2) (中国科学院大学物理科学学院, 北京 100049)

3) (东南大学物理学院, 南京 211189)

(2018年5月4日收到; 2018年5月29日收到修改稿)

钙钛矿是研究磁电多铁性最重要的材料体系之一. 由于高的结构对称性, 在以往的立方钙钛矿晶格中尚未发现多铁现象. 另外, 现有的单相多铁性材料很难兼容大电极化和强磁电耦合, 严重制约多铁性材料的潜在应用. 本文简单综述了利用高压高温条件制备的两个多阶有序钙钛矿氧化物的磁电多铁性质. 在具有立方晶格的多阶钙钛矿 $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ 中, 观察到自旋诱导的铁电极化, 表明该材料是第一个被发现的具有多铁性的立方钙钛矿体系. 在另一个多阶有序钙钛矿 $\text{BiMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ 中, 随温度降低该材料依次经历了 I 类多铁相和 II 类多铁相. 正因为这两类不同多铁相的同时出现, $\text{BiMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ 同时展示了大的电极化强度和强的磁电耦合效应, 并且通过不同的电场调控可实现四重铁电极化态, 为开发多功能自旋电子学器件与多态存储提供了先进的材料基础.

关键词: 多铁性, 磁电耦合, 高压合成, 多阶有序钙钛矿

PACS: 75.85.+t, 75.50.-y, 77.84.-s, 81.40.Vw

DOI: 10.7498/aps.67.20180878

1 引言

磁电多铁性材料是指同时具有铁电极化和长程磁有序的材料体系, 其电极化 P 及磁化强度 M 不仅能够被电场 E 调控, 也可以被磁场 H 调控^[1-8]. 由于丰富新颖的物理性质以及在磁电器件方面的潜在应用, 磁电多铁性材料在过去十几年里受到了广泛关注, 是新型自旋电子学器件、非易失性存储器、换能器等的重要候选材料. 钙钛矿是研究多铁性最重要的材料体系之一, 在传统 ABO_3 钙钛矿中, 电极化来源于离子位移打破空间反演对称性. 因此, 人们通常认为在具有空间反演中心的高对称性立方晶格中, 将不会出现铁电有序与多铁性. 事实上, 此前尚未找到这些材料的真实案例.

为了寻找具有立方晶格的钙钛矿多铁性材料, 我们把过渡金属离子 A' 引入到钙钛矿的 A 位, 形成化学式为 $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ 的 A 位有序多阶钙钛矿 (图 1). 由于 A' 位过渡金属离子的半径远低于传统 A 位离子半径, 为了维持钙钛矿结构, BO_6 八面体会发生严重倾斜, 以致 $B-\text{O}-B$ 键角在 140° 左右. 因此, 多阶有序钙钛矿很难用常压合成条件来制备. 高压可有效压缩原子间距, 稳定八面体严重畸变的钙钛矿结构, 是制备 A 位有序钙钛矿材料的必要手段. 在 A 位有序多阶钙钛矿中, 过渡金属离子同时占据 A' 位与 B 位, 除了常见的 B 位相互作用外, 也存在新型的 A' 位相互作用甚至 $A'-B$ 位间的相互作用, 从而可导致一系列新颖物性的产生^[9-11]. 因此, 通过选择合适的 A' 位与 B 位过渡金属离子组合, 一方面可以维持材料晶体结构为立方晶系, 另一方面亦

* 国家自然科学基金 (批准号: 11574378, 51772324)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2014CB921500)、国家重点研发计划 (批准号: 2018YFA0305700) 和中国科学院项目 (批准号: YZ201555, QYZDBSSW-SLH013, XDB07030300, GJHZ1773) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ywlong@iphy.ac.cn

可形成特定的自旋有序结构并诱导出铁电极化,为实现立方晶格磁电多铁性提供了可能.

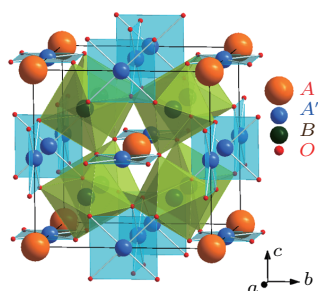


图1 A位有序多阶钙钛矿 $AA'_3B_4O_{12}$ 的结构示意图, 图中显示了共顶角的 BO_6 八面体和相互隔开的 $A'O_4$ 四边形

Fig. 1. Schematic illustration for the crystal structure of A-site ordered perovskite $AA'_3B_4O_{12}$. The corner-sharing BO_6 octahedra and spatially isolated $A'O_4$ squares are shown.

基于不同的铁电极化机理, 单相多铁性材料可以分为两大类^[12], 即I类和II类. 在I类多铁性材料中 (例如 BiFeO_3), 铁电极化和磁有序具有不同的起源, 因此虽然铁电极化可能足够大, 但磁电耦合系数 α ($= dP/dH$) 往往很小^[13,14]. 另一方面, 在II类多铁性材料中 (例如正交 TbMnO_3), 特殊的自旋结构可打破空间反演对称性诱导铁电极化^[7,15–17], 因而可导致强磁电耦合效应, 但遗憾的是其电极化强度往往较小, 通常比I类多铁性材料低两个数量级甚至更多. 为满足实际应用需求, 人们期望多铁性材料同时具备大的铁电极化强度和强的磁电耦合效应, 但这两种优异性能在目前所发现的单相多铁性材料中难以兼具. 利用高压高温实验技术, 我们率先制备了A位有序多阶钙钛矿 $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ (LMCO)^[18]. 实验和理论计算表明, LMCO是迄今为止第一个被发现的具有立方钙钛矿结构的多铁性材料, 其电极化由 Cr^{3+} 和 Mn^{3+} 离子的自旋有序所引起, 属于典型的II类多铁性材料^[18,19]. 虽然LMCO具有显著的磁电耦合效应, 但其电极化强度较小, 难以满足实际应用的需求. 众所周知, 利用 Pb^{2+} 或 Bi^{3+} 离子的 $6s^2$ 孤对电子效应可产生较大的铁电极化, 譬如 BiFeO_3 ^[12,20] 和 $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ^[21] 的电极化强度可达到 $10\text{--}100\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$. 因此, 我们用 Bi^{3+} 替代 La^{3+} , 在高压高温条件下获得了另一个全新化合物 $\text{BiMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ (BMCO)^[22]. 正如所期待的那样, BMCO中 Bi^{3+} 离子的孤对电子效应在 135 K 诱导铁电相变. 更有意思的是, 当温度进一步降低至 125 K 和 48 K 时, I类多铁相和II类多铁相依

次形成. 因而, 大电极化强度和强磁电耦合效应在BMCO这一单相材料中罕见的同时出现. 本文将综述LMCO和BMCO这些有趣的物理性质.

2 结果与讨论

2.1 $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$

高纯度 ($> 99.9\%$) 的 La_2O_3 , Mn_2O_3 和 Cr_2O_3 粉末被作为原料来制备LMCO. 这些原料按等化学计量比在充满氩气的手套箱中充分研磨均匀后, 装入直径 2.8 mm 、高 4.0 mm 的铂胶囊中, 在 8 GPa , 1373 K 的高压高温条件下处理 30 min , 之后关闭加热电源, 使温度迅速降至室温, 然后缓慢卸压, 得到黑色LMCO多晶块体材料. 图2显示了LMCO在 300 K 的同步辐射X光衍射 (synchrotron X-ray diffraction, SXRD) 图谱, SXRD测试在日本Spring-8的BL02B2线站上完成, 角度分辨率为 0.01° , X光波长为 $0.7754\text{ }\text{\AA}$. 通过对SXRD图谱的Rietveld^[23] 结构精修, 我们可以确认LMCO具有A位有序多阶钙钛矿结构, 空间群为中心对称的立方 $Im\bar{3}$. 并且, 根据精修得到的 $\text{Mn}\text{--}\text{O}$, $\text{Cr}\text{--}\text{O}$ 键长, 通过价键求和 (bond valence sums, BVS) 理论^[24,25] 可以计算出Mn和Cr离子的价态都接近 $+3$ 价, 预示着其电荷组合方式为 $\text{LaMn}_3^{3+}\text{Cr}_4^{3+}\text{O}_{12}$. 结构精修结果同时表明, LMCO中所有的原子占据率均接近 100% , 表明我们在高压高温条件下得到了等化学计量比的LMCO.

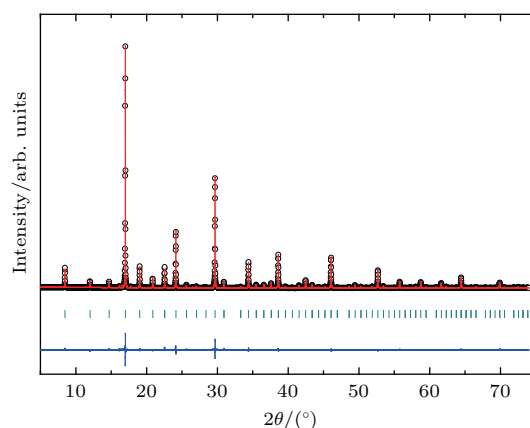


图2 LMCO的SXRD图谱及其精修结果^[26], 其中黑色圆点、红色曲线和蓝色曲线分别表示实验值、计算值和它们之间的差值; 绿色线段表示 $Im\bar{3}$ 空间群允许的 Bragg 衍射峰所在的位置
Fig. 2. SXRD pattern and the refinement results of LMCO^[26]. The observed (black circles), calculated (red line), and difference (blue line) were shown. The ticks indicate the allowed Bragg reflections in $Im\bar{3}$ symmetry.

根据以往的研究结果^[26], LMCO在150 K (T_{N1})和50 K (T_{N2})附近均发生了反铁磁相变. 我们进一步利用安捷伦4980A-LCR电桥法, 在1 MHz的频率下, 并利用Quantum Design公司的物性测量系统 (physical property measurement system, PPMS) 提供的低温环境, 对LMCO的介电行为进行了表征. 发现LMCO的介电常数也在50 K附近发生了突变 (图3(a)), 与LMCO的反铁磁转变温度 T_{N2} 基本相同, 预示着LMCO中可能存在着磁电耦合的多铁性. 因此, 我们使用Keithley公司的6517B高精度静电计, 并利用PPMS提供的低温环境, 进一步对LMCO的热释电效应进行测量, 并通过热释电电流 I_p 对时间的积分, 获得了相应的电极化强度 P , 结果分别如图3(b)和图3(c)所示. 可以看到, 当降温至 T_{N2} 时, 热释电电流从零跃变至有限值, 铁电极化开始产生. 值得注意的是, 当改变极化电场 E 的方向时, I_p 和 P 均能被极化电场 E 对称地翻转, 表明LMCO在 T_{N2} 处发生了铁电相变, 从顺电相进入铁电相.

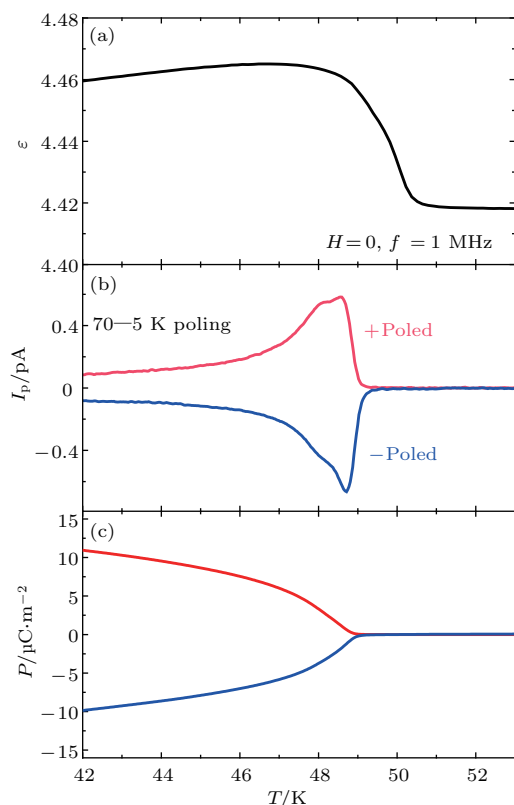


图3 LMCO的(a)介电常数 ϵ 、(b)热释电电流 I_p 和(c)电极化 P 随温度的变化^[18]

Fig. 3. Temperature dependence of (a) dielectric constant ϵ , (b) pyroelectric current I_p , and (c) ferroelectric polarization P of LMCO^[18].

由于LMCO在 T_{N2} 附近出现反铁磁相变的同时也出现铁电相变, 可能预示着铁电极化源于特殊的自旋有序. 为了进一步探索磁场对电极化的影响, 我们利用PPMS提供的低温和磁场环境, 研究了在不同的外磁场条件下LMCO在 T_{N2} 以下的铁电行为. 如图4所示, 可以看到, 相对于不加外磁场的情形, 施加一个平行于极化电场的外磁场可以显著增强铁电极化强度, 当外磁场达到7 T时, T_{N2} 附近出现了尖锐的热释电电流峰 (图4(a)), 并且, 30 K处的净电极化 $\Delta P (= P(T) - P(50 \text{ K}))$ 从 $15 \mu\text{C}/\text{m}^2$ 增加至 $68 \mu\text{C}/\text{m}^2$ (图4(b)). 以上实验表明LMCO是一种具有显著磁电耦合效应的新型多铁性材料.

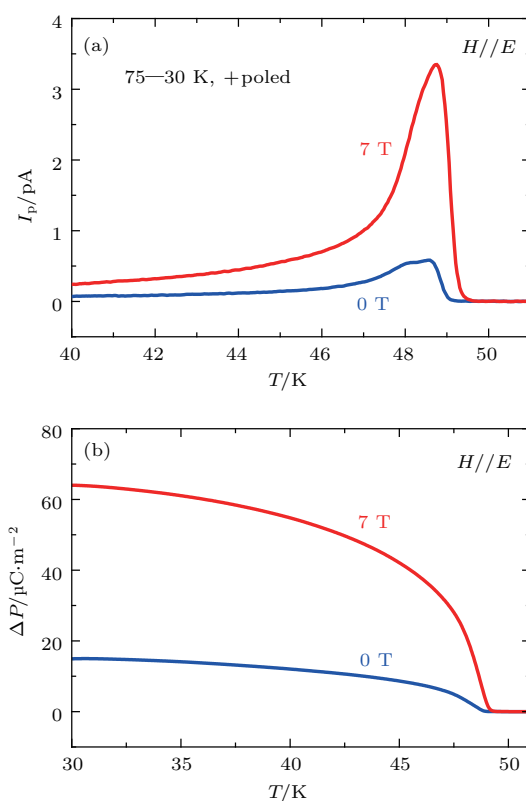


图4 LMCO在不同磁场下的(a)热释电电流 I_p 和(b)净电极化 ΔP 随温度的变化^[18]

Fig. 4. Temperature dependence of (a) pyroelectric current I_p and (b) net polarization ΔP of LMCO at selected magnetic fields^[18].

为了进一步探究LMCO的磁电耦合多铁性的起源, 我们在美国橡树岭国家实验室HB2a粉末衍射计上采用恒定波长的模式进行了低温中子粉末衍射 (neutron powder diffraction, NPD) 测试, 从而确认了其如图5所示的磁结构. 低温NPD测试结果表明当温度降至 T_{N1} (150 K)时, LMCO发生反铁磁相变, B 位 Cr^{3+} 磁性离子沿 $[111]$ 方向形成

G型反铁磁序,如图5(a)所示.当温度进一步降低至 T_{N2} (50 K)时, A' 位 Mn^{3+} 也沿 $[111]$ 方向形成G型反铁磁序(图5(b)).图5(c)显示了LMCO总的共线型反铁磁自旋结构,这种共线反铁磁序与实验上观察到的线性磁化强度是一致的^[18].由于LMCO在 T_{N2} 处除了自旋结构的变化外,并没有发生其他变化(譬如晶体结构的改变),可知 T_{N2} 以下的磁电耦合多铁性应当来源于特殊的自旋结构.

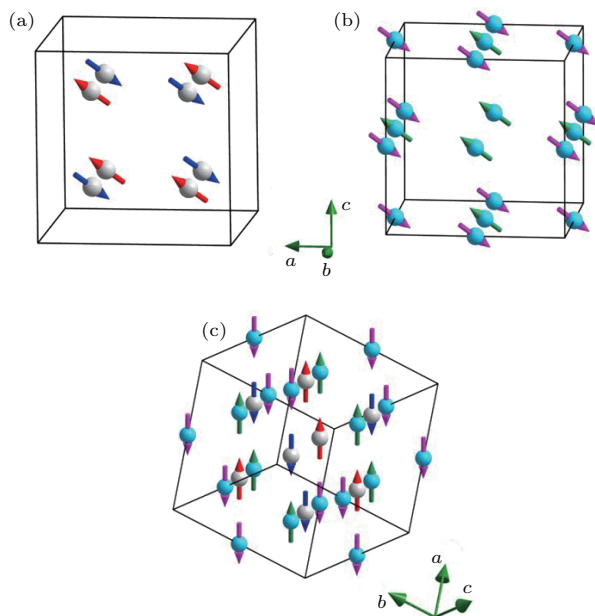


图5 (a) LMCO/BMCO中 B 位 Cr^{3+} 离子沿 $[111]$ 方向形成G型反铁磁序; (b) LMCO/BMCO中 A' 位 Mn^{3+} 离子沿 $[111]$ 方向形成G型反铁磁序; (c) LMCO/BMCO中 Cr^{3+} 和 Mn^{3+} 离子的总自旋结构^[22]

Fig. 5. (a) The G-type AFM structure along the $[111]$ direction for the B -site Cr -sublattice in LMCO/BMCO; (b) the G-type AFM structure along the $[111]$ direction for the A' -site Mn -sublattice in LMCO/BMCO; (c) a complete set of spin alignment composed of Cr and Mn spins in LMCO/BMCO^[22].

对于自旋诱导的铁电极化,目前主要有三种理论模型^[7].第一种是反Dzyaloshinskii-Moriya相互作用模型(又称为自旋流模型),其铁电极化来源于自旋的向量积.而在LMCO中, Cr^{3+} 和 Mn^{3+} 磁矩均沿着 $[111]$ 方向共线排列,其向量积为零,故该模型不能解释LMCO的铁电极化.第二种是交换收缩模型,其铁电极化强度正比于相邻自旋的数量积之和,电极化方向与自旋方向无关由晶体结构对称性决定.对于LMCO,自旋是共线排列的,在 $[111]$ 的等效方向都能形成 $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ 结构,而不是沿某一个方向形成 $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ 结构.即使对称的交换作用产生非零的局部电极化,但是由于其晶体结构具有高对称性,因此,局部电极化相互抵消,总的电极化强度也

为零.第三种是自旋诱导的p-d杂化模型,其铁电极化强度同样依赖晶体结构的对称性.由于 Mn^{3+} 和 Cr^{3+} 离子都位于中心对称的位置,基于对称性考虑,总的电极化强度为零.因此,现有的三种理论模型均无法解释LMCO磁电耦合多铁性的成因.

为了探究其电极化的起源,我们进行了磁点群分析,如果单独考虑 B 位 Cr^{3+} 子晶格和 A' 位 Mn^{3+} 子晶格,它们各自均形成非极化的磁点群 $\bar{3}$ 和 $\bar{3}$.然而,当把这两种磁子晶格当作整体进行分析时,总的自旋结构构成极化磁点群 $\bar{3}$.该极化磁点群打破空间反演对称性产生沿自旋方向的电极化,并且翻转其中一种磁子晶格的自旋方向都能导致电极化方向的翻转.因此,电极化依赖于磁结构的对称性和自旋方向,这一点与交换收缩模型有明显的区别.自旋间相互作用一般可表示为对称部分(对称交换作用)、反对称部分(Dzyaloshinskii-Moriya相互作用)和各向异性对称部分.在之前的研究中,各向异性对称部分一直被忽略不计,但是,对于目前这种具有高对称晶体结构和简单共线自旋结构的体系,前两者都不能解释LMCO铁电极化产生的机制.因此,各向异性对称相互作用被认为是LMCO自旋诱导铁电性的机理^[19].LMCO作为首个具有立方钙钛矿结构的磁电耦合多铁性材料,为多铁新机理的研究提供了重要素材.

2.2 $BiMn_3Cr_4O_{12}$

利用与LMCO类似的制备方法,我们在高压高温条件下首次获得了BMCO多晶块体材料.图6显示了室温下BMCO的SXRD图谱. Rietveld结构分析表明, BMCO多晶在室温下也结晶为 A 位有序多阶钙钛矿结构,详细的结构参数如表1所列.根据结构精修得到的 $Mn-O$ 和 $Cr-O$ 键长, BVS计算表明 Mn 和 Cr 离子的化合价态也都接近+3价(表1),预示着 $BiMn_3^{3+}Cr_4^{3+}O_{12}$ 电荷组合方式的形成.另外根据随后将要论述的NPD图谱精修结果,所有原子的占据率都接近100%,表明我们在高压高温条件下获得的BMCO具有理想的等化学计量比.

BMCO的磁化率 χ 和比热 C_P 随温度的变化关系分别如图7(a)和图7(b)所示,两者在125 K和48 K附近均存在明显的反常转变,预示着两个长程磁相变的发生.并且,170 K以上,磁化率倒数 χ^{-1} 很好地遵循居里-外斯定律(图7(a)),拟合得

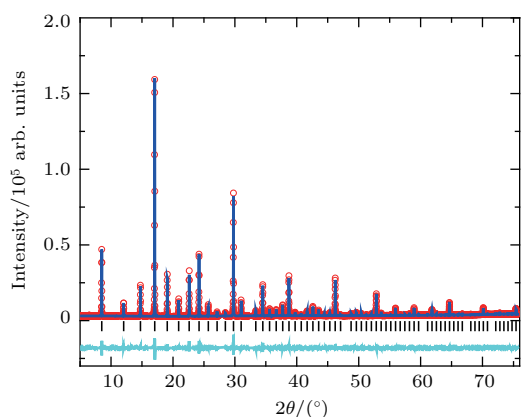


图6 BMCO的SXRD图谱及其精修结果^[22], 其中红色圆圈、蓝色曲线和青色曲线分别表示实验值、计算值和它们之间的差值; 黑色线段表示 $Im-3$ 空间群允许的Bragg衍射峰所在的位置

Fig. 6. SXRD pattern and the refinement results of BMCO^[22]. The observed (red circles), calculated (blue line), and difference (cyan line) were shown. The ticks indicate the allowed Bragg reflections in $Im-3$ symmetry.

表1 BMCO精修结构参数和BVS理论计算结果(空间群 $Im-3$; 原子位置: Bi $2a(0, 0, 0)$, Mn $6b(0.5, 0.5, 0)$, Cr $8c(0.25, 0.25, 0.25)$, O $24g(x, y, 0)$; BVS计算采用公式 $V_i = \sum_j S_{ij}$ 和 $S_{ij} = \exp[(r_0 - r_{ij})/0.37]$, 其中 r_0 对Cr和Mn分别取1.708和1.732)^[22]

Table 1. Refined structure parameters of BMCO and the BVS values for Mn and Cr based on the SXRD (Space group: $Im-3$; atomic sites: Bi $2a(0, 0, 0)$, Mn $6b(0.5, 0.5, 0)$, Cr $8c(0.25, 0.25, 0.25)$, and O $24g(x, y, 0)$; The BVS values (V_i) were calculated using the formula $V_i = \sum_j S_{ij}$, and $S_{ij} = \exp[(r_0 - r_{ij})/0.37]$; $r_0 = 1.708$ for Cr and 1.732 for Mn)^[22].

Parameters	300 K	100 K
$a/\text{\AA}$	7.39097(2)	7.38539
$x(\text{O})$	0.3105(5)	0.3122(5)
$y(\text{O})$	0.1758(6)	0.1776(6)
$d_{\text{Bi-O}}(\text{\AA}) (\times 12)$	2.656(4)	2.652(4)
$d_{\text{Mn-O}}(\text{\AA}) (\times 4)$	1.910(4)	1.909(4)
$d_{\text{Cr-O}}(\text{\AA}) (\times 6)$	1.9790(14)	1.9762(15)
$\angle(\text{Cr-O-Cr})$	138.13(21)	138.23(22)
BVS (Mn)	2.97	2.98
BVS (Cr)	2.88	2.91
$R_{\text{wp}}/\%$	5.63	5.76
$R_{\text{p}}/\%$	3.06	3.51

到的外斯温度为 -104.1 K, 其负值表明BMCO具有反铁磁相互作用. 根据拟合得到的居里常数 $C = 17.06$ emu·K/mol, 可通过计算得到材料的有效磁矩为 $11.68 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$, 该值非常接近 $\text{BiMn}_3^{3+}\text{Cr}_4^{3+}\text{O}_{12}$ 价态组合理论上的有效磁矩

$11.48 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ (忽略轨道磁矩的贡献). 为了进一步确认磁相变类型, 我们测试了不同温度(2, 70, 150 K)下磁化强度随磁场的变化. 如图7(c)所示, 所有温度下的磁化行为均展示了良好的线性关系, 证实125 K与48 K发生的两个磁相变均为反铁磁相变. 根据随后的NPD实验结果可知, 125 K的磁相变由 B 位 Cr^{3+} 离子的自旋有序所引起, 而48 K时发生的磁相变则可归结为 A' 位 Mn^{3+} 离子的反铁磁有序.

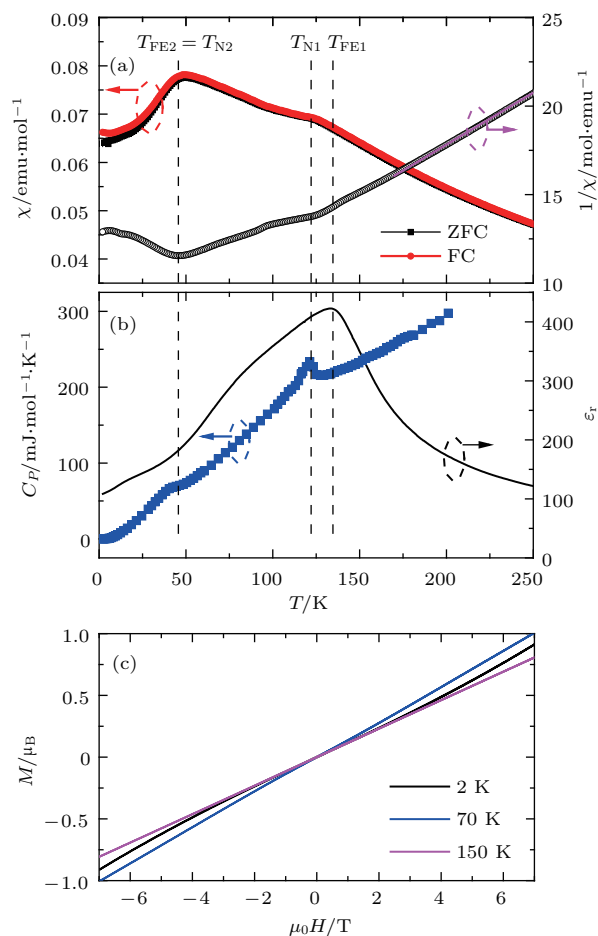


图7 (a) BMCO的磁化率 χ 和磁化率倒数 χ^{-1} 随温度的变化; (b) 比热 C_P 和介电常数 ϵ_r 随温度的变化; (c) 不同温度下磁化强度随磁场的变化^[22]

Fig. 7. (a) Temperature dependent magnetic susceptibility χ and its inverse χ^{-1} of BMCO; (b) temperature dependence of relative dielectric constant ϵ_r and specific heat C_P at zero magnetic field; (c) the isothermal magnetization behaviors at selected temperatures^[22].

BMCO具有类似LMCO的晶体结构^[26]和自旋结构^[18], 因此我们也期望在该材料中发现磁电多铁性. 图8(a)显示了BMCO在不同频率下测试得到的相对介电常数 ϵ_r 随温度的变化. 显然, 在135 K时出现一个不随频率移动的尖峰, 并且在此

温度以上, ϵ_r 迅速降低, 出现类似居里-外斯行为. 这些现象表明样品在 135 K 附近可能存在一个铁电相变. 为此, 我们进一步测试了 BMCO 的热释电效应, 并获得了相应的电极化强度 P . 图 8(b) 显示了 BMCO 热释电电流与电极化强度随温度的变化. 当温度降低到 170 K 时, 热释电电流开始出现, 并在 135 K 形成一个尖峰, 与上述介电常数峰值的形成类似, 证实铁电相变的形成. 此外, 当温度进一步降低到 48 K 时 (T_{N2} 附近), 热释电电流开始出现第二个电流峰, 并伴随着电极化的明显增强, 预示着另一个新的铁电相变的发生. 并且, 翻转极化电场能够对称地翻转 I_p , 进一步证实 BMCO 存在两个铁电相变. 高温铁电相变 FE1 的临界温度 $T_{FE1} \approx 135$ K 时, 135 K 至 170 K 之间可能存在短程铁电序. 由于低温铁电相 FE2 电流峰的起点在 T_{N2} 附近, 该铁电相与磁结构有着密切的关联, 因此我们定义该相的临界温度为 $T_{FE2} = T_{N2} \approx 48$ K. 由图 8(b) 可知, 铁电极化 P 经过 FE1 相由 0 变为 $1.39 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 经过 FE2 相额外增加了 $0.14 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

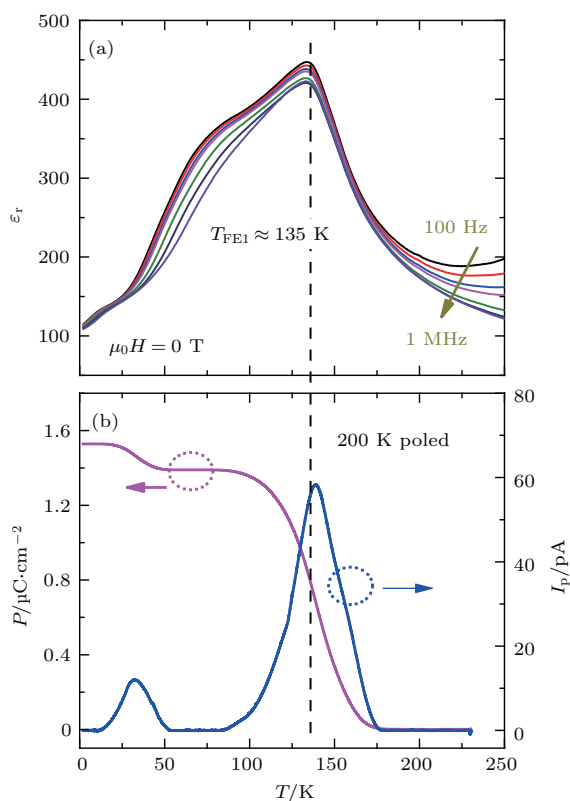


图 8 (a) BMCO 介电常数随温度的变化; (b) 电极化 P 和热释电电流 I_p 随温度的变化 [22]

Fig. 8. Temperature dependence of (a) relative dielectric constant of BMCO; (b) I_p and P poled from 200 K down to 2 K [22].

为了进一步确定 BMCO 的铁电相变, 我们采用 PUND (positive-up negative-down) [27,28] 方法测量了电滞回线. PUND 方法可排除非本征因素的影响, 能最大程度地呈现材料本征的电极化强度. 图 9(a) 显示了不同温度下测试得到的电滞回线. 在 T_{FE1} 以下, 可在 BMCO 中观察到如传统铁电材料中所展示的电滞回线, 证实该温度下长程铁电序的形成. 在 170 K 与 T_{FE1} 之间也存在微弱的电滞回线, 与上述指出的短程铁电有序一致. 170 K 以上电滞回线完全消失, 表明样品处于顺电

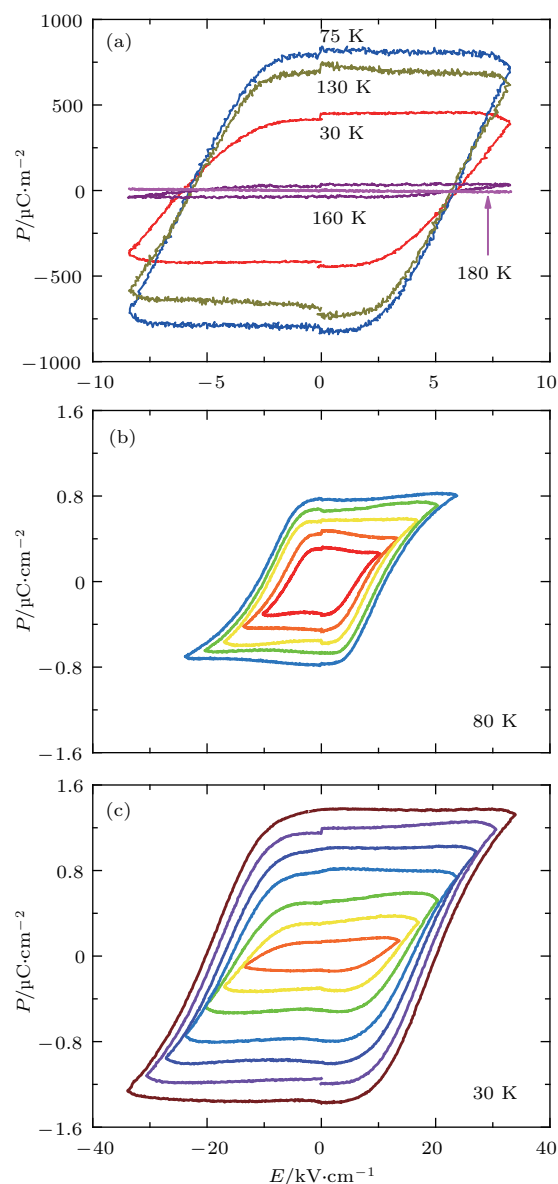


图 9 (a) 采用 PUND 方法测量得到的 BMCO 的电滞回线; (b) 80 K 和 (c) 30 K 时不同电场下的电滞回线 [22]

Fig. 9. (a) The P - E hysteresis loops of BMCO measured at selected temperatures by using the PUND method. The P - E loops measured at (b) 80 K and (c) 30 K under selected electric fields [22].

态. 因为BMCO在135 K和48 K经历了两个铁电相变, 剩余极化 P_r 在75 K到30 K之间明显降低(图9(a)), 这可能是低温相矫顽力变大所引起的. 图9(b)与图9(c)分别显示了80 K和30 K测量得到的电滞回线, 可知在相同的最大脉冲电场下, 30 K的矫顽力明显比80 K的要大. 此外, 在固定温度条件下, 电滞回线随着最大脉冲电压的增大而不断加强. 例如, 在30 K时, 当最大脉冲电场从17 kV/cm增加到34 kV/cm时, P_r 从0.35 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 增大到1.4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. 当我们尝试进一步增大脉冲电场时, 样品被电场击穿了, 未能观察到该温度下的饱和电极化强度. 即使这样, 目前通过PUND方法探测到高达1.4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的电极化强度, 在磁电多铁性材料中已属于较高水平, 比传统的II类多铁性材料譬如TbMnO₃ (0.08 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$)^[16], TbMn₂O₅ (0.04 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$)^[29]等单晶高出两个数量级. 因此, 即使在BMCO多晶样品中, 我们也实现了大的电极化强度.

接下来表征BMCO不同铁电相的磁电效应. 因为FE2相与磁相变密切相关, 该相期望具有显著的磁电耦合效应, 因此我们首先测量 $T_{\text{FE2}}/T_{\text{N2}}$ 以下的磁电效应. 为了排除FE1相的影响, 极化电场加载的温度区间为60—2 K. 图10(a)显示了该条件下利用不同磁场测试得到的电极化曲线. 为了排除空间电荷等非本征因素的影响, 将FE2相的电极化定义为 $P_{\text{FE2}} = P(T) - P(50 \text{ K})$. 根据图10(a)可知, 零磁场条件下, P_{FE2} 的值大约为0.19 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. 当外加垂直于极化电场的磁场时, BMCO的电极化随着磁场增大被显著压制, 表明磁场能有效调控电极化, 预示着可观的磁电耦合效应. 温度依赖的热释电电流测量结果可能包含热激发电流等非本征贡献, 为了排除这些影响, 我们在固定温度点测量热释电电流随磁场的变化, 并通过对时间积分得到电极化的改变 $\Delta P = P(H) - P(0 \text{ T})$. 图10(b)显示了不同温度下 ΔP 与磁场的依赖关系. 显然, 在 T_{N2} 以上(例如80 K), ΔP 受磁场影响很小, 表明磁电耦合效应弱. 然而在 T_{N2} 以下(例如2 K), ΔP 随磁场增加迅速减小, 预示着FE2相大的磁电耦合效应. 根据实验测量结果, 我们计算出9 T, 2 K的条件下BMCO多晶样品的磁电耦合系数 α 的值为71 ps/m. 与其他多铁性材料相比, FE2相的磁电耦合系数明显大于I类多铁材料比如BiFeO₃单晶(< 5 ps/m)以及一些典型的II类多铁材料例如TbMnO₃多

晶(13 ps/m, 4 T)^[30]和TbMn₂O₅单晶(21 ps/m, 2 T)^[31]. 因此, BMCO不仅具有大的电极化强度, 也同时具有强的磁电耦合效应.

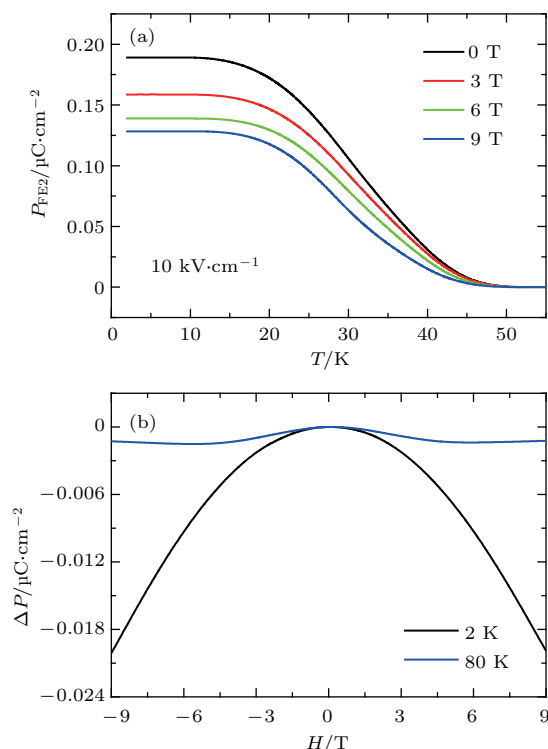


图10 (a) BMCO在不同磁场下FE2相的电极化 P_{FE2} 随温度的变化, 其中磁场垂直于极化电场; (b) 不同温度下电极化的改变 ΔP 随磁场的变化^[22]

Fig. 10. (a) Electric polarization P_{FE2} of BMCO obtained at selected magnetic fields perpendicular to the poling electric field; (b) the change of polarization ΔP as a function of magnetic field at selected temperatures^[22].

由图10(b)可知BMCO的FE1和FE2相的磁电效应迥异, 意味着这两个铁电相的电极化应当具有不同的起源. 磁化率与电极化等系列测试表明FE2相的临界温度与 T_{N2} 一致, 并且在 T_{N2} 以上BMCO的磁电耦合效应非常小, 而当FE2相形成时, 磁电耦合效应极大增强. 这些实验结果说明FE2相的电极化起源跟磁有序密切相关, 因此我们对BMCO进行了低温NPD测试并详细研究了体系的磁结构. 与LMCO类似, BMCO的NPD测试结果表明当温度降低到 T_{N1} 时, B位Cr³⁺磁性离子子晶格率先单独形成G型反铁磁序, 自旋方向最可能沿着立方晶体结构的体对角[111]方向, 详细的自旋结构如图5(a)所示. 当温度进一步降低至 T_{N2} 时, A'位Mn³⁺子晶格形成另一个独立的G型反铁磁序, 并且与B位Cr³⁺离子具有相同的自旋取向(图5(b)). 因此, 材料总的自旋结构为共线型

反铁磁 (图 5(c)). 与 LMCO 相同, BMCO 总的自旋结构构成极化磁点群 $\mathbf{3}$, 该极化磁点群可以打破空间反演对称性导致铁电极化. 由此可见, FE2 相是由特殊自旋结构诱导的 II 类多铁相, 因而展示了大的磁电耦合效应.

以下我们讨论 FE1 相的起源. 由于 FE1 相的相变温度明显高于 T_{N1} , 可见该铁电相变不具备磁的起源. 考虑到 Bi^{3+} 离子的孤对电子效应往往可以导致譬如 BiFeO_3 那样的大电极化强度, 因此 BMCO 中在自旋有序温度以上观察到的 FE1 相最可能来自于 Bi^{3+} 的孤对电子效应. 在此情况下, BMCO 的宏观晶体结构将偏离立方, 发生一定程度的畸变. 然而当我们测试低温 SXRD 以及电子衍射时, 在这些实验技术的分辨率范围内, 并没有观察到宏观晶体结构相变 (表 1). 在简单钙钛矿 BiFeO_3 中, A 位全部由 Bi^{3+} 离子占据, 其孤对电子效应容易造成晶体结构的宏观改变. 但在多阶有序钙钛矿 BMCO 中, 仅有 25% 的 A 位由 Bi^{3+} 离子占据, 另外的 75% 由 Mn^{3+} 占据, Bi 含量的大大缩小可能是导致分辨不出材料宏观晶体结构畸变的一个重要原因. 另一方面, 当我们对 Bi 的热因子进行精修时, 发现该参数在顺电相基本保持不变, 但在 135 K 时开始迅速降低 (图 11), 预示着 Bi^{3+} 离子沿某个方向形成极化, 由此导致了 FE1 相的形成.

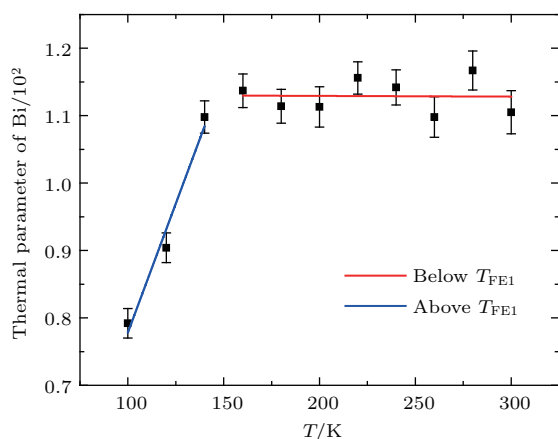


图 11 BMCO 中 Bi 的热因子随温度的变化 [22]

Fig. 11. Temperature dependence of the thermal parameter of Bi in BMCO [22].

为了进一步研究 FE1 相的起源, 我们对 BMCO 体系进行了第一性原理计算. 密度泛函微扰理论计算结果表明, 材料在布里渊区 Γ 点附近的力常数存在三支虚频, 这说明高温立方晶格的不稳定性, 可导致铁电相变的发生. 并且, 计算表明

这些不稳定模的力矢量主要的位移来自于 Bi^{3+} 离子沿立方 $a/b/c$ 轴方向的移动. 图 12 显示了系统能量随 Bi 离子位移的变化曲线. 可以看到, 当 Bi 离子从立方结构下的位置偏移大约 0.7% Å 时, 会出现明显的能量势阱. 该结果说明 BMCO 的极化扭曲能够自发形成, 从而可导致位移型铁电相变, 相应的空间群将退化为 $Imm2$. 显然, 0.7% Å 的位置移动很难用 SXRD, NPD 和电子衍射等实验技术分辨出来, 这也是为什么通过这些宏观实验手段, 我们未能观察到 BMCO 结构相变的原因.

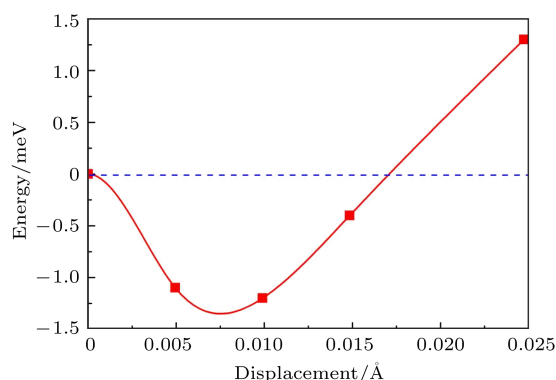


图 12 理论计算的 BMCO 的能量随 Bi 离子位移的变化 [22]

Fig. 12. Calculated energy of BMCO as a function of Bi's displacement [22].

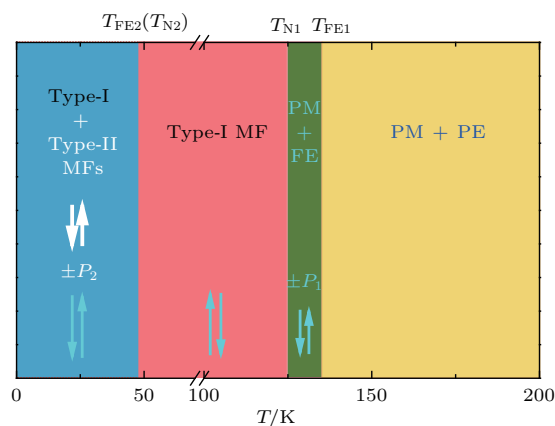


图 13 BMCO 的磁电相图 [22]

Fig. 13. Magnetic and electric evolution as a function of temperature in BMCO [22].

至此, 我们已经阐述了 FE1 相和 FE2 相电极化起源的不同机制, 前者由 Bi 离子的孤对电子效应引起, 后者由 Cr^{3+} , Mn^{3+} 离子的特殊自旋有序结构所引起. 根据本文所得到的实验结果, 可以绘制 BMCO 有趣的磁电相图. 如图 13 所示, 在 135 K 以上, BMCO 处于顺磁与顺电态, 不存在任何长程磁

电有序相. 因材料在 135 K 发生铁电相变, 因此在 $T_{N1} = 125$ K 和 $T_{FE1} = 135$ K 之间, BMCO 处于铁电顺磁态. 在 125 K 时, B 位的 Cr^{3+} 磁性离子率先形成长程反铁磁有序, 但该反铁磁结构不能打破空间反演对称性, 因此在 48 K 和 125 K 之间 BMCO 中铁电性和长程磁有序共存, 材料进入到 I 类多铁相. 进一步降低温度至 $T_{N2} = 48$ K 时, A' 位 Cr^{3+} 离子也形成长程反铁磁序, 并且由 Mn^{3+} 与 Cr^{3+} 共同组成的自旋结构可以打破空间反演对称性, 导致了 II 类多铁相的形成. 由此可见, 48 K 以下 I 类多铁相和 II 类多铁相在 BMCO 中罕见共存, 因而

大的电极化强度和强的磁电耦合效应在该单相材料中同时出现. 此外, 在 T_{N2} 以下 BMCO 存在 FE1 和 FE2 这两个独立的铁电相. 可以通过不同的电场加载程序对这两个铁电相进行调控, 从而获得四重铁电极化态^[31,32]. 如图 14 所示, 当在 200—2 K 之间加载 $+E$ 时, 在 T_{N2} 以下可得到 $(+P_1, +P_2)$ 态; 如果在 200—55 K 之间加载 $+E$, 但在 55—2 K 之间加载 $-E$ 时, 则可获得 $(+P_1, -P_2)$ 态. 类似地, 还可获得 $(-P_1, +P_2)$ 与 $(-P_1, -P_2)$ 这两个不同的铁电态. 因而, BMCO 的四重铁电极化态也为多态存储提供了重要的材料基础.

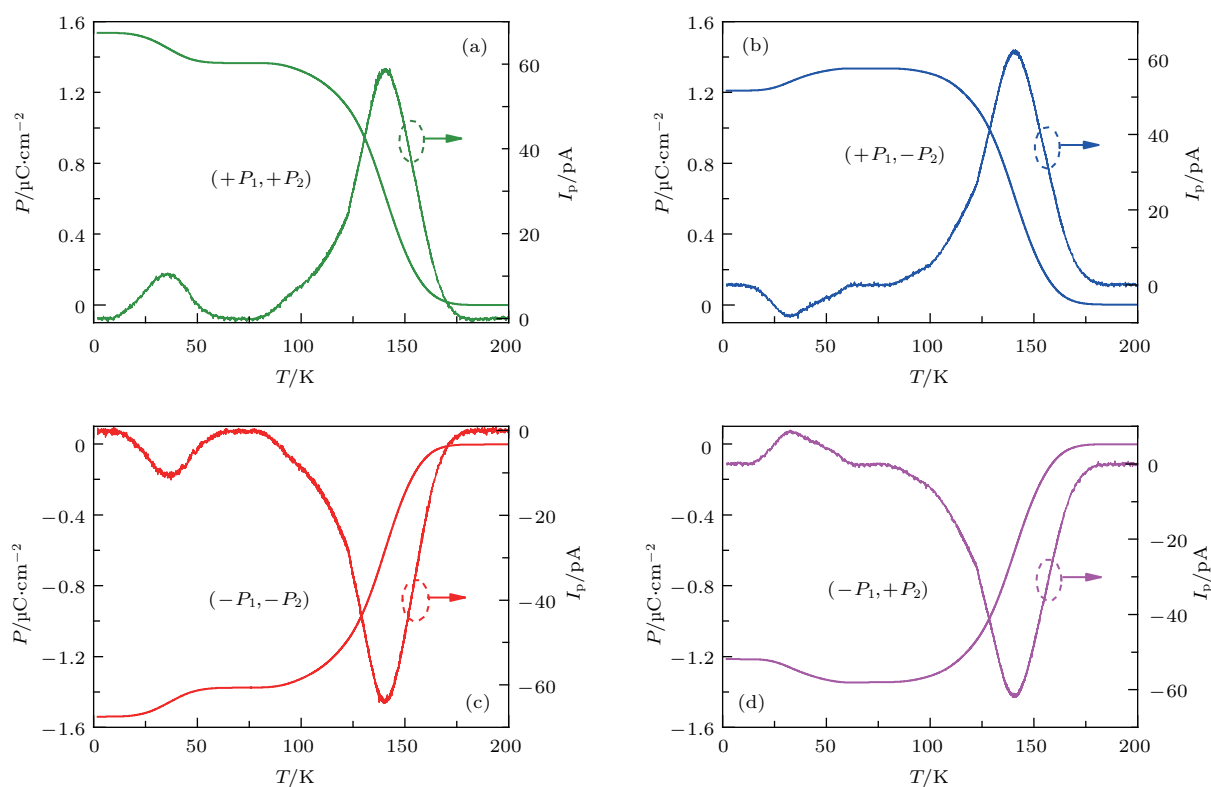


图 14 不同的加场冷却过程下, BMCO 的热电电流 I_p 和电极化 P 随温度的变化; T_{N2}/T_{FE2} 以下形成的四个不同的铁电态分别为 (a) $(+P_1, +P_2)$, (b) $(+P_1, -P_2)$, (c) $(-P_1, -P_2)$, (d) $(-P_1, +P_2)$ ^[22]

Fig. 14. Temperature dependent I_p and calculated P curves under different poling procedures. The expected polarization states arising from the two ferroelectric phases below T_{N2}/T_{FE2} are (a) $(+P_1, +P_2)$, (b) $(+P_1, -P_2)$, (c) $(-P_1, -P_2)$, (d) $(-P_1, +P_2)$ ^[22].

3 结 论

利用高压高温实验条件, 我们率先制备了 A 位有序多阶钙钛矿氧化物 LMCO 和 BMCO, 并运用多种实验方法对其结构、磁学性质、介电性质和铁电性质进行了详细表征. LMCO 在 150 K 和 50 K 依次发生反铁磁相变, 且在 50 K 同时发生铁电相变. 由于 LMCO 在不同温度下始终保持高度对称

的立方结构, 现有理论无法解释其磁电耦合多铁性的成因. 我们从磁点群的角度出发, 发现 A' 位 Mn^{3+} 离子与 B 位 Cr^{3+} 离子构成的总的磁点群为极化的 $\mathbf{3}$ 群, 可以打破空间反演对称性, 从而产生自旋诱导的电极化. 因此, LMCO 提供了首个具有立方钙钛矿结构的磁电耦合多铁性材料, 为探索新的多铁机理提供了重要的材料体系. 此外, 我们进一步将 A 位 La 替换为 Bi, 合成了另一种新型

A位有序多阶钙钛矿BMCO. 该化合物在135 K经历了一个由 Bi^{3+} 离子 $6s^2$ 孤对电子效应引起的铁电相变. 当继续降温到125 K时, B位 Cr^{3+} 离子形成长程反铁磁有序, 因此125 K以下电极化和磁有序共存, BMCO进入到I类多铁相. 进一步降温到48 K时, A'位 Mn^{3+} 离子也形成反铁磁有序, 并且与B位 Cr^{3+} 离子构成的总的自旋结构可打破空间反演对称性, 从而诱导II类多铁相的形成. 因此, I类与II类多铁相在BMCO单相材料中罕见共存, 导致该材料不仅具有大的电极化强度, 同时也展示了强的磁电耦合效应. 另外, 通过不同的加场冷却过程, 可以产生4个不同的铁电极化态($\pm P_1$, $\pm P_2$), 证实BMCO是实现多态存储的新型材料. 与其他单相多铁性材料相比, 我们在BMCO中不仅大大提高了铁电极化, 而且也增强了磁电耦合效应, 克服了这两种优异性能在以往单相材料中难以兼容的困境, 为研制下一代多功能自旋电子学器件提供了先进的材料基础.

参考文献

- [1] Schmid H 1994 *Ferroelectrics* **162** 317
- [2] Spaldin N A, Fiebig M 2005 *Science* **309** 391
- [3] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F 2006 *Nature* **442** 759
- [4] Cheong S W, Mostovoy M 2007 *Nat. Mater.* **6** 13
- [5] Ramesh R, Spaldin N A 2007 *Nat. Mater.* **6** 21
- [6] Ma J, Hu J M, Li Z, Nan C W 2011 *Adv. Mater.* **23** 1062
- [7] Tokura Y, Seki S, Nagaosa N 2014 *Rep. Prog. Phys.* **77** 076501
- [8] Dong S, Liu J M, Cheong S W, Ren Z F 2015 *Adv. Phys.* **64** 519
- [9] Yin Y Y, Wang X, Deng H S, Zhou L, Dai J H, Long Y W 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 030201 (in Chinese) [殷云宇, 王潇, 邓宏芑, 周龙, 戴建洪, 龙有文 2017 物理学报 **66** 030201]
- [10] Long Y W 2016 *Chin. Phys. B* **25** 078108
- [11] Zhao Q, Yin Y Y, Dai J H, Shen X, Hu Z, Yang J Y, Wang Q T, Yu R C, Li X D, Long Y W 2016 *Chin. Phys. B* **25** 020701
- [12] Khomskii D 2009 *Physics* **2** 20
- [13] Wang J, Neaton J B, Zheng H, Nagarajan V, Ogale S B, Liu B, Viehland D, Vaithyanathan V, Schlom D G, Waghmare U V, Spaldin N A, Rabe K M, Wuttig M, Ramesh R 2003 *Science* **299** 1719
- [14] Popov Y F, Kadamtseva A M, Krotov S S, Belov D V, Vorob'ev G P, Makhov P N, Zvezdin A K 2001 *Low Temp. Phys.* **27** 478
- [15] Sergienko I A, Sen C, Dagotto E 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 227204
- [16] Kimura T, Goto T, Shintani H, Ishizaka K, Arima T, Tokura Y 2003 *Nature* **426** 55
- [17] Tokura Y, Seki Y 2010 *Adv. Mater.* **22** 1554
- [18] Wang X, Chai Y S, Zhou L, Cao H B, Cruz C, Yang J Y, Dai J H, Yin Y Y, Yuan Z, Zhang S J, Yu R Z, Azuma M, Shimakawa Y, Zhang H M, Dong S, Sun Y, Jin C Q, Long Y W 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 087601
- [19] Feng J S, Xiang H J 2016 *Phys. Rev. B* **93** 174416
- [20] Teague J R, Gerson R, James W J 1970 *Solid State Commun.* **8** 1073
- [21] Zakharov Y N, Raevski I P, Eknadiousians E I, Pinskaya A N, Pustovaya L E, Borodin V Z 2000 *Ferroelectrics* **247** 47
- [22] Zhou L, Dai J, Chai Y, Zhang H, Dong S, Cao H, Calder S, Yin Y, Wang X, Shen X, Liu Z, Saito T, Shimakawa Y, Hojo H, Ikuhara Y, Azuma M, Hu Z, Sun Y, Jin C Q, Long Y W 2017 *Adv. Mater.* **29** 1703435
- [23] Larson A C, von Dreele R B 1994 *General Structure Analysis System (GSAS)* Report No. LAUR 86-748 (Los Alamos National Laboratory)
- [24] Brown I D, Altermatt D 1985 *Acta Crystallogr.* **B41** 244
- [25] Brese N E, O'Keeffe M 1991 *Acta Crystallogr.* **B47** 192
- [26] Long Y W, Saito T, Mizumaki M, Agui A, Shimakawa Y 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 16244
- [27] Scott J F, Kammerdiner L, Parris M, Traynor S, Ottenbacher V, Shavabkeh A, Oliver W F 1988 *J. Appl. Phys.* **64** 787
- [28] Chai Y S, Oh Y S, Wang L J, Manivannan N, Feng S M, Yang Y S, Yan L Q, Jin C Q, Kim K H 2012 *Phys. Rev. B* **85** 184406
- [29] Chapon L C, Blake G R, Gutmann M J, Park S, Hur N, Radaelli P G, Cheong S W 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 177402
- [30] Guo Y Y, Wang Y L, Liu J M, Wei T 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 063905
- [31] Hur N, Park S, Sharma P A, Ahn J S, Guha S, Cheong S W 2004 *Nature* **429** 392
- [32] van Aken B, Palstra T T M, Filippetti A, Spaldin N A 2004 *Nat. Mater.* **3** 164

SPECIAL TOPIC — Multiferroicity: Physics, materials, and devices

High pressure synthesis and physical properties of multiferroic materials with multiply-ordered perovskite structure*

Zhou Long¹⁾²⁾ Wang Xiao¹⁾²⁾ Zhang Hui-Min³⁾ Shen Xu-Dong¹⁾²⁾
Dong Shuai³⁾ Long You-Wen¹⁾²⁾†

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

2) (*School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

3) (*Department of Physics, Southeast University, Nanjing 211189, China*)

(Received 4 May 2018; revised manuscript received 29 May 2018)

Abstract

Perovskite is one of the most important material systems for magnetoelectric multiferroic study. However, multiferroic is not expected to occur in a cubic perovskite on account of the highly symmetric crystal structure. Besides, magnetoelectric multiferroics with large ferroelectric polarization and strong magnetoelectric coupling have not been found to occur simultaneously in a single-phase multiferroic material discovered so far, challenging to the potential applications of this kind of material. Here we briefly review two multiferroic materials with multiply-ordered perovskite structure synthesized under high pressure and high temperature conditions. In the cubic perovskite $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$, we observed spin-induced ferroelectric polarization, providing the first example where ferroelectric takes place in a cubic perovskite material. In another multiply-ordered provskite $\text{BiMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$, type-I and type-II multiferroic phases successively developed when cooled. It provides a rare example where two different types of multiferroic phases occur subsequently so that both large polarization and strong magnetoelectric effect are achieved in a single-phase material. In addition, since double ferroelectric phases take place in $\text{BiMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$, one can obtain four different polarization states by adopting different poling procedures, thus opening up a new way for generating multifunctional spintronics and multistate storage devices.

Keywords: multiferroic, magnetoelectric coupling, high-pressure synthesis, multiply-ordered perovskite

PACS: 75.85.+t, 75.50.-y, 77.84.-s, 81.40.Vw

DOI: 10.7498/aps.67.20180878

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11574378, 51772324), the National Basic Research Program of China (Grant No. 2014CB921500), the National Key R&D Program of China (Grant No. 2018YFA0305700), and the Chinese Academy of Sciences (Grant Nos. YZ201555, QYZDBSSW-SLH013, XDB07030300, GJHZ1773).

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

多铁性磁电器件研究进展

俞斌 胡忠强 程宇心 彭斌 周子尧 刘明

Recent progress of multiferroic magnetoelectric devices

Yu Bin Hu Zhong-Qiang Cheng Yu-Xin Peng Bin Zhou Zi-Yao Liu Ming

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 157507 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180857

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180857>

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 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 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

多铁性磁电器件研究进展*

俞斌 胡忠强† 程宇心 彭斌 周子尧 刘明‡

(西安交通大学电子与信息工程学院, 电子陶瓷与器件教育部重点实验室与国际电介质研究中心, 西安 710049)

(2018年5月1日收到; 2018年5月29日收到修改稿)

多铁性材料可以实现力、电、磁等多物理场之间的相互耦合, 在小尺寸、快速响应和低功耗的磁电器件领域具有重要的应用前景. 在应用需求的推动下, 以具有磁电耦合效应的多铁性材料为基础的磁电器件在设计、微纳加工和性能优化等方面的研究取得了持续的进展. 本文简要介绍了基于磁电耦合效应的几种原型器件的最新进展, 包括可调谐电感、滤波器、磁电存储器、能量回收器、磁电传感器和磁电天线等, 分析总结了各种磁电器件的工作原理及其性能表现, 讨论了当前多铁性磁电器件研究所面临的问题和挑战, 并提出了改进磁电器件性能的研究方向.

关键词: 磁电耦合效应, 可调滤波器, 磁电传感器, 磁电存储器

PACS: 75.85.+t, 77.55.Nv, 85.70.-w, 84.30.Vn

DOI: 10.7498/aps.67.20180857

1 引言

多铁性材料在多功能电子器件中具有巨大的应用潜力, 引起了人们的广泛关注^[1-4]. 多铁性材料同时具备包括(反)铁电性、(反)铁磁性和(反)铁弹性等在内的两种或者两种以上的铁序, 并且不同铁序之间可以相互耦合, 从而实现不同序参量之间的相互调控, 如图1所示^[5]. 其中, 人们最感兴趣的是铁电性和铁磁性之间的耦合^[6,7], 即通过磁电耦合效应实现磁场控制材料的电极化或电场诱导磁有序.

磁电耦合效应是指材料在外加磁场 H 的作用下产生电极化 P 响应, 或者在外加电场 E 下产生磁化 M 响应的性质:

$$P = \alpha H; \quad M = \alpha E / \mu_0. \quad (1)$$

(1) 式中 α 是磁电耦合系数, μ_0 是真空磁导率. 其中电极化对外加磁场的响应定义为正磁电耦合效应, 具体表现为在材料上施加磁场来产生电压输出.

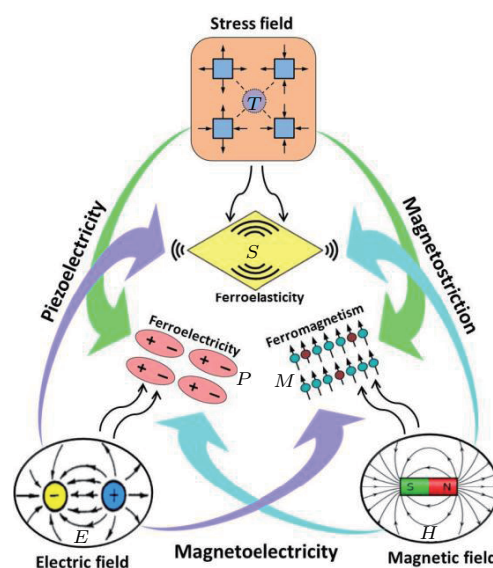


图1 铁性序参量之间的耦合及相互调控示意图, 其中, M 是磁化, S 是机械应变, P 是铁电极化^[5]

Fig. 1. Schematic illustration of magnetic-elastic-electric couplings in multiferroic materials, in which M is the magnetization, S is the mechanical strain, and P is the ferroelectric polarization^[5].

* 国家自然科学基金 (批准号: 51472199, 11534015) 和 111 引智计划 (批准号: B14040) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhongqianghu@xjtu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: mingliu@xjtu.edu.cn

此外还存在逆磁电耦合效应,即磁化对外加电场的响应,这意味着电场可以改变材料磁性.从材料成分来看,多铁性磁电材料可分为两种类型:单相^[8–13]和复合材料^[14–16].单相磁电材料在同一种材料内具有磁电耦合效应,然而其室温磁电系数常常较弱,很难满足实际应用的需求,于是人们把更多的目光放在了复合材料上.基于磁电复合材料的室温磁电耦合性能,可望开发出可调微波器件、能量回收器、磁传感器、存储器等^[17]器件,如表1所列.随着磁电复合材料的继续发展,其在消费电子、工业、国防等领域的应用潜力得到了广泛认可,人们的研究重点也从前期的理论预测、材料制备和性能研究等,逐渐延伸到材料优化、器件设计与加工等方面^[18,19],各种基于磁电耦合效应的新型磁电器件研究取得了一系列重要进展.本文对包括可调电感、可调滤波器、磁电存储器、磁电能量回收器、磁电传感器、磁电天线等在内的多种新型磁电器件的发展过程进行回顾,总结各种器件的工作原理及其特点,讨论其面临的挑战和困难,并对其未来发展做出展望.

表1 不同磁电器件分类^[17]
Table 1. Different types of magnetic devices^[17].

磁电耦合形式	磁电器件
正磁电耦合	磁场传感器、电流传感器、变压器、回转器、能量回收器
逆磁电耦合	随机存储器、隧道结、可调电感器、可调滤波器、移相器、可调谐振器

2 磁电器件

2.1 可调谐电感

电感作为电子电路的三个基本组成部分之一,被广泛用于电力传输、电压调节、微波和射频集成电路、通信等各种系统中.大部分可调谐电感器由电磁铁/永磁体进行磁场调谐,这些电磁铁/永磁体体积大、能量消耗大、噪音大、使用极不方便,这严重限制了它们的应用价值.近些年来,人们致力于开发具有宽调谐性、高质量因数和低能耗的电场可调谐电感器.2009年,Lou等^[20]报道了一种静电可调磁电感器,由两层Metglas磁性带和一个沿厚度方向极化的锆钛酸铅(PZT)压电单晶片构成三明治结构的多铁性复合磁芯,在其上绕制线圈

形成电感,如图2(a)所示.在PZT的极化方向上施加0—12 kV/cm的控制电场,可以观察到电感值(L)对电场变化显示出非常强的依赖性.在不同频率下定义 $\Delta L/L_{\min}$ 为电感的可调性,对于100 Hz,100 kHz和5 MHz的工作频率,电感的最大变化分别约为450%,250%和50%,如图2(b)所示,而且随着电感的变化,可调电感器的品质因数也随着外部电场的增加而显著提高.高达450%的电感变化值是在当时报道的无源可调谐电感器中最大的电感调谐率,且电感的功耗可以小到忽略不计.这种电感和品质因数的可调性源于多铁性复合材料磁芯中的强磁电耦合效应,是电场感应的磁导率变化而引起的.值得注意的是,高频下过大的涡流损耗严重限制了电感的工作频率、品质因数等性能.

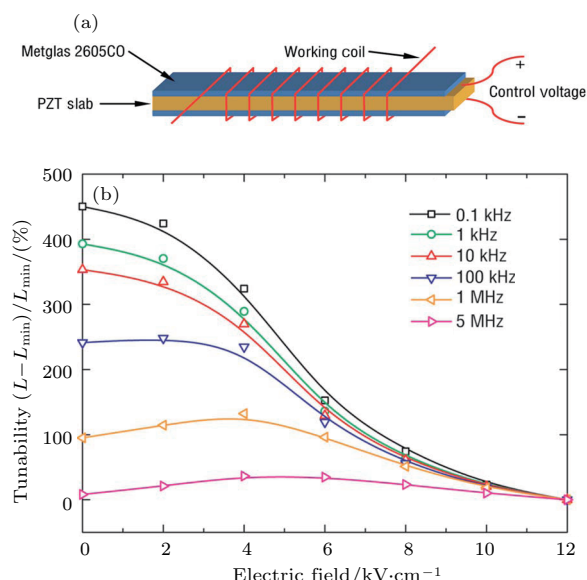


图2 (a) 电场可调谐电感示意图; (b) 电感在不同频率和电场下的可调性^[20]

Fig. 2. (a) Schematic diagram of an electric-field-tunable inductor; (b) inductance tunability of the magnetoelectric inductor at different frequencies and electric fields^[20].

基于此,Peng等^[21]在最近的工作中,设计了用Metglas/PMN-PT(铌镁酸铅)多铁性复合材料构成的非易失性磁电可调电感器,表现出较大的非易失性可调谐性,在10 kHz和1 MHz下分别达到了250%和120%.其中Metglas磁性带和PMN-PT压电单晶片通过树脂直接粘贴耦合在一起,没有解决应力传导效率低下的问题,但是这项研究为实现高功率集成电子、射频系统的非易失性电可调器件提供了新途径.Gao等^[22]报道了一种含有FeGaB/ Al_2O_3 多层膜的集成磁电电感,该器件采

用微纳加工技术制造, 然后转移到PMN-PT基板上, 电感在2—3.5 GHz的范围内表现出高达100%的可调谐性, 可望用于手机、电脑等多种无线信号之间的切换处理, 显示出良好的集成性和应用前景.

2.2 可调谐滤波器

可调滤波器是典型的微波信号处理器, 广泛应用于微波元件和雷达中, 以消除无用的微波信号和各类噪声^[23–29]. 作为收发系统的基本组件之一, 对小尺寸、低插损的可调带通滤波器的需求一直在不断增长. 2008年, Fetisov和Srinivasan^[30]首次报道了一种基于铁磁共振的钇铁石榴石-锆钛酸铅(YIG-PZT)双层电场可调谐微波带通滤波器, 该器件在电场为0—3 kV/cm时可获得125 MHz的频率调谐范围, 在6.5 GHz时插入损耗为5 dB. 该滤波器的中心频率只有2%的调谐范围, 但是这为可调微波器件的开发提供了全新的思路. Yang等^[31]设计和制备了一种新型的钇铁石榴石/铌锌酸铅·钛酸铅(YIG/PZN-PT)异质结构可调带通滤波器, 具有磁场和电场双调谐性. 为了改善带通滤波器在静

磁波中的高插损问题, 器件被设计成了T形微带结构, 在S波段具有0.98—1.64 dB的极低插入损耗, 如图3(a)所示. 带通滤波器通过较小的偏置磁场50—250 Oe (1 Oe = 79.5775 A/m)进行调谐时, 中心频率工作在190—840 MHz, 调谐率超过了50%; 使用电场进行调谐时, 获得了200 MHz的电场可调谐性, 约为工作频率的10%, 如图3(b)所示. 然而, YIG薄膜较低的磁致伸缩系数, 极大地限制了滤波器可调性能的发挥, 加之器件的制备方法, 品质因数也有待进一步提高. 但是, 该器件在小尺寸、低成本和低功耗的可调微波滤波器中还是显示出了巨大的应用前景. 最近, Lin等^[32]报道了一个集成的磁场和电场双可调谐带通滤波器, 其磁电相是由旋转喷涂技术制备的NiZn铁氧体薄膜^[33,34], 并用微纳制造工艺在Si晶片上构建带通滤波器, 然后将器件转移到PMN-PT单晶衬底上进行电场调谐, 获得了1.5 GHz的磁场可调性和220 MHz的电场可调性. 然而, 由于耦合方式的原因, 该器件的插入损耗高达10 dB. 通过测试结果可以发现, 如果使用磁性薄膜直接生长在压电体表面, 可以得到更强的磁电耦合效应, 预计将获得更大的可调谐性.

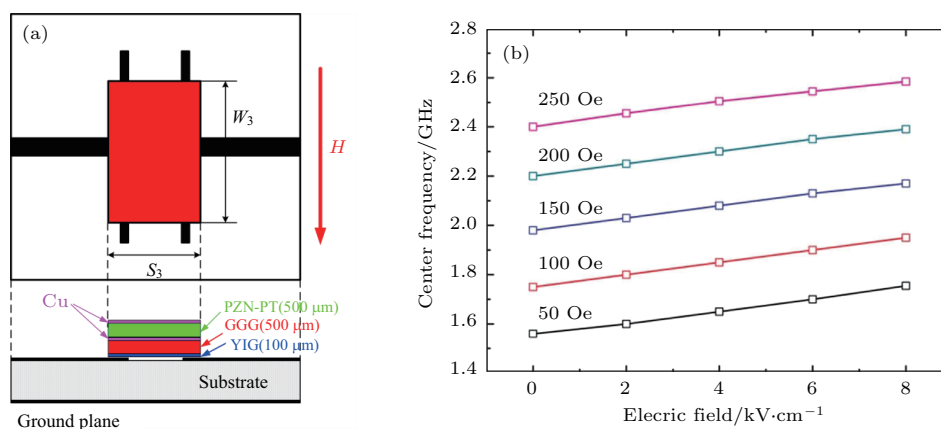


图3 (a) 一种可调带通滤波器的结构示意图; (b) 带通滤波器的中心频率随电场和磁场的变化^[31]

Fig. 3. (a) Schematic of a magnetolectric band-pass filter; (b) center frequency of the band-pass filter as functions of electric field and magnetic field^[31].

微波可调带阻滤波器可用作现代通信系统子系统的重构, 占有非常重要的位置. 磁性材料和传输线的结合被广泛用于构成带阻滤波器^[35–39], 然而, 这些磁场调谐器件为达到正常工作状态通常需要较大的调谐功率, 限制了它们在便携式通信系统中的应用. Pettiford等^[40]研究了YIG/PZT双层复合材料, 并制备了装载在传输线中磁电异质结构的带阻滤波器. YIG/PZT叠层被放置在微带

和地平面之间, 如图4(a)所示, 由于铁磁共振效应, YIG薄膜能够在谐振频率下吸收窄带功率. 沿微波传播方向或微带长度方向施加偏置磁场, 实现YIG/PZT叠层结构中铁磁共振频率的电压调谐, 从而形成电压可调的带阻滤波器, 其电场的可调谐范围约为40 MHz, 在5 GHz时具有约15 dB的峰值衰减, 如图4(b)所示. 最近, Yang等^[41]报道了使用磁控溅射法制备的FeGaB/Al₂O₃多层膜可调

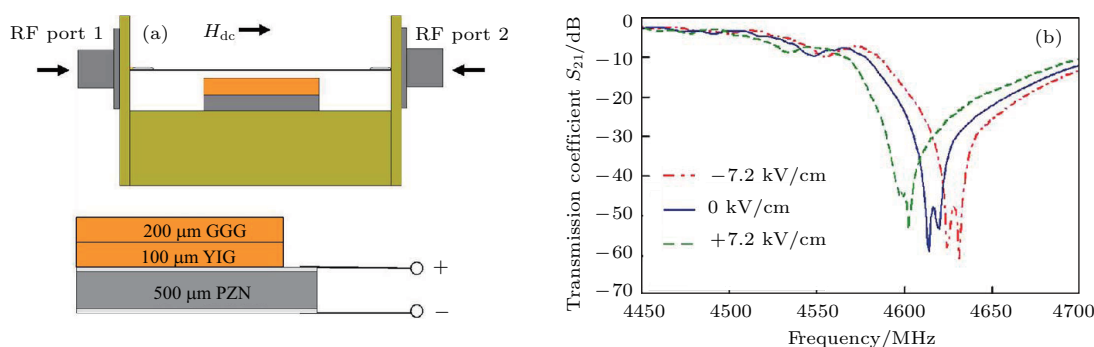


图4 (a) 原理示意图; (b) 带阻滤波器的正向传输系数 S_{21} , 在 ± 7.2 kV/cm 电场下可以实现约 40 MHz 的电调谐^[40]

Fig. 4. (a) Schematic diagram of a tunable band-stop filter; (b) the forward transmission coefficient S_{21} of the band-stop filter, which achieves an electrical tuning of approximately 40 MHz at ± 7.2 kV/cm^[40].

带阻滤波器的原型. 与具有相同厚度的单层膜相比, 多层结构表现出较低的矫顽场和射频损耗. 滤波器的中心频率可以在较低的偏磁场下从 4.50 GHz 转换到 7.08 GHz, 这相当于超过了 55% 的可调谐性. 同时, 插入损耗最小仅为 0.5 dB, 对基于磁性金属薄膜的微波器件而言相当小, 可望成为低损耗射频应用的理想选择.

2.3 磁电存储器

现有的基于晶体管的随机存储器, 如静态随机存储器和动态随机存储器都是易失性的, 即当存储器未供电时其中的数据将丢失, 因此, 大量的功耗要用于保持空闲存储器单元中的数据. 随着芯片上晶体管数量的不断增加, 这种待机功耗也急剧增加, 极大地限制了存储芯片的进一步小型化和集成化^[42]. 世界各国正投入巨资研发新型非易失性随机存储器技术, 主要包括铁电存储器、相变存储器、阻变存储器和自旋磁随机存储器等^[43,44]. 其中, 磁随机存储器是最具产业化前景的下一代新型非易失性存储器之一. 该存储器采用磁性隧道结作为基本存储单元以及全新的自旋量子调控物理机理, 利用电子自旋调控磁矩取向来进行存储, 具有体积小、功耗低、访问速度快、非易失性、近无限次读/写操作和抗辐射能力强等优点, 特别适合空间科学技术和特殊领域的应用^[45,46]. 此外, 它有可能作为中央处理单元的高速缓冲存储器, 或用于永久性数据存储. 现有的磁随机存储器技术中, 由非磁性层分隔开了两个磁性层, 其中一层的磁化可以被极化电流引起的自旋转移力矩 (STT) 翻转 180° ^[47,48], 分别引起反平行和平行磁化相对应高电阻和低电阻

两种磁阻状态^[49,50]. 然而, 写入电流产生的大量热损耗是限制磁随机存储器存储密度的主要障碍.

在多铁性磁电材料中, 磁化和极化的共存与耦合使得单个存储单元可以实现多种逻辑状态, 从而显著提高存储密度^[51–55]. 同时, 结合铁电、磁随机存储器各自的优势, 可望制备新型电写磁读的非易失性随机存储器, 即磁电随机存储器 (MeRAM)^[56]. 这种技术将提供更高的存储密度, 有效降低功耗, 并改善器件的热稳定性. 该存储器可以将基于各向异性磁阻 (AMR)、巨磁阻 (GMR) 或隧道磁阻 (TMR) 效应的层状磁阻元件集成在多铁性材料或压电/铁电层 (FE) 上^[51,55,57–62], 通过电场而不是电磁铁产生的磁场来控制磁阻, 其设计原理如图 5 所示^[51]. Hu 等^[51] 使用相场模拟, 实现了基于纳米结构的高性能磁阻随机存储器 (MRAM), 器件可实现高达 88 Gb/inch² 的超高存储密度, 功耗低至 0.16 fJ/bit, 在室温下的读写速度低于 10 ns, 且可以和互补金属氧化物半导体 (CMOS) 制造工艺完美兼容. 该器件为探索具有超低功耗、可室温操作和超高存储容量等优秀属性的存储器提供了一种新途径. 在实验方面, Bibes 课题组^[55] 和 Ramesh 课题组^[63] 分别报道了多种新型 MeRAM 材料和原型器件, 该类器件的原理相似, 即把多铁性材料层 (由铁电和反铁磁相组成) 中的磁电耦合和反铁磁层与铁磁层之间的界面交换偏置相结合, 通过电压控制改变磁化的开关状态, 实现磁化的确定性 180° 的可逆翻转. 其中, 二进制信息通过底部铁磁层的磁化方向进行存储, 通过三层铁磁层的电阻读取, 并通过在多铁性材料层 (铁电-反铁磁层, FE-AFM) 上施加电压来写入.

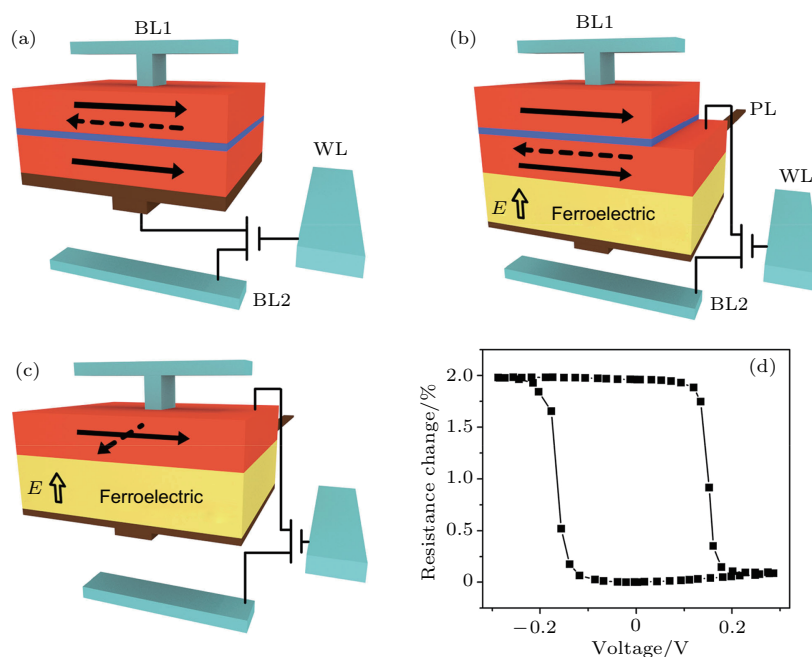


图5 几种电场调控磁阻器件的设计原理图 (a) STT-MRAM; (b) GMR 或 TMR 型 MeRAM; (c) AMR 型 MeRAM; (d) 基于 Ni-PMN-PT 异质结构的 AMR 型 MeRAM 中电阻率变化的滞回曲线 [51]

Fig. 5. Schematics of the bit cell design for: (a) STT-MRAM; (b) GMR or TMR-type MeRAM; (c) AMR-type MeRAM; (d) hysteric loop of resistance change versus voltage in an AMR-type MeRAM [51].

MeRAM 的难点在于实现电场控制的磁化 180° 可逆翻转。一方面, 这种完全的磁化翻转将增强磁阻层的电阻变化率, 实现更高的信噪比; 另一方面, 这将显著提高 MeRAM 的可靠性, 因为磁化翻转发生在纳米磁结构的一个磁易轴的两个磁化方向之间, 在 180° 磁化翻转的情况下, 即使压电层的应力完全松弛时, 磁化开关状态也会保持稳定。Heron 等 [64] 在室温下通过电场控制多铁性/铁磁性 ($\text{BiFeO}_3/\text{CoFe}$) 异质结构中的交换偏置, 实现了非易失性的 180° 磁化可逆翻转。文献 [65, 66] 在反铁磁/铁磁/铁电 ($\text{FeMn}/\text{NiFe}/\text{FeGaB}/\text{PZN-PT}$) 异质结中通过电场控制交换偏置和矫顽场, 证明了两种类型的动态磁化开关, 实现了 180° 磁化翻转, 采用磁脉冲解决了异质结中 180° 磁化翻转附近引起的电场的不可逆性, 并实现了磁化的连续翻转。文献 [67—69] 通过利用平面压电材料和多铁性异质结构的磁性形状各向异性来完成电场控制的 180° 磁化翻转。

除了这些基于电场翻转磁矩改变电阻状态的 MeRAM, 最近, 中国科学院物理研究所的孙阳等 [70—75] 报道了基于电场调控磁电耦合系数的状态实现的新型非易失存储器, 具有结构简单、并行读取等优点。他们提出了一种新颖的转换随机存取存储器的存储模式, 直接将磁电电压系数作为信息

存储的物理量。具体实现方式是使用溶胶-凝胶技术在 Metglas 基底上制备聚偏氟乙烯铁电 P(VDF-TrFE) 薄膜以形成多铁性异质结构, 通过施加电场脉冲, 将异质结构的磁电电压系数在正值和负值的不同状态之间进行可重复翻转, 从而实现存储功能 [70]。这些工作证实了多铁性磁电复合材料在开发下一代低功耗、非易失性、高密度随机存储器技术方面的巨大潜力, 有望推动 MeRAM 的进一步发展。

2.4 能量回收器

日常生活中的风、光、振动、声音、射频微波、温度梯度等能量, 均可用于能量采集和回收。在某些特定应用场景中, 能量回收器不仅可以解决传统电池价格昂贵且更换操作繁琐的局限性, 还能提高设备的使用寿命。例如, 使用无线充电装置对心脏起搏器等体内医疗辅助设备无线充电等。在过去的十年中, 一些课题组 [76—88] 致力于利用磁电复合材料从微弱的磁场中回收电能的研究。将磁电复合材料置于交流磁场中时, 复合材料中的磁致伸缩层产生机械振动, 致使压电层形变, 从而在相连的负载两端产生电压。另一方面, 磁电复合材料中存在压电相, 施加到复合材料上的任何机械振动都会使

压电材料直接产生电压输出. 因此, 磁电能量回收器可同时收集来自外部磁场和振动的能量[76].

通过选择高性能的压电和磁致伸缩材料并进行复合结构的优化, 可以使磁电能量回收器从低频磁场获得较高的电功率密度. 早期, Dong等[89]使用FeBSiC合金带与PZT压电层设计了一种推拉式、悬臂梁结构的磁电能量回收器原型, 如图6(a)所示. 在频率为21 kHz, 1 Oe的交流磁场下, 负载50 k Ω 可获得420 μ W/Oe的输出功率, 输出功率密度估算为2.1 mW/(Oe·cm³), 如图6(b)所示. 在1 g的振动加速度下以40 Hz的弯曲共振频率进行测量, 负载3 M Ω 的输出功率密度为400 μ W/(g·cm³). 当器件同时收集磁能和机械能时, 在2 Oe的磁场和50 mg加速度的机械振动下输出电压可达8 V_{P.P.}. 然而, 单一的对磁场能量进行收集时, 这种高频率下的杂散磁场的来源并不多, 从而限制了器件的使用, 在组合响应时, 输出功率密度也降低不少. 但是, 器件在单一模式下的输出功率密度对比同时期其他类型的能量回收器处于较高水平, 而且作为一种同时从杂散磁能和机械能中采集能量的多模式能量收集系统, 为以后的磁电能量回收器件

设计奠定了基础. 随后, Dai等[90]设计了另一种具有悬臂梁结构的磁电能量回收器, 使用Terfenol-D/PZT/Terfenol-D层状磁电复合材料结构, 器件主要将环境中机械振动的能量转换为电能, 在谐振频率为51 Hz, 加速度为1 g的机械振动下, 测得输出功率为2.11 mW. 在此基础上, Gao等[91]报道了具有多重推拉结构的非对称双层Metglas/PZT磁电能量回收器原型, 在实际测量中大大提高了磁电耦合系数, 并且共振频率可以在60—220 Hz的范围内进行调谐, 负载6 M Ω 电阻, 在60 Hz的频率下, 最大输出功率约为16 μ W/Oe, 对应的功率密度为200 μ W/cm³. Cho等[92]在30 Hz的共振频率下, 将最大输出功率和功率密度分别提高到52.5 mW和28.5 mW/cm³.

最近, Ryu等[93]报道了一种用柔性压电PMN-PT纤维复合材料和Ni金属层及Nd永磁体构建的磁电能量回收器, 由于Ni的固有性质, 即使没有偏置磁场, 磁电复合层也具有较弱的磁电耦合系数, 并可以在微弱磁场环境中产生线性应变响应. 实验中测得器件在60 Hz, 160 μ T弱交流磁场

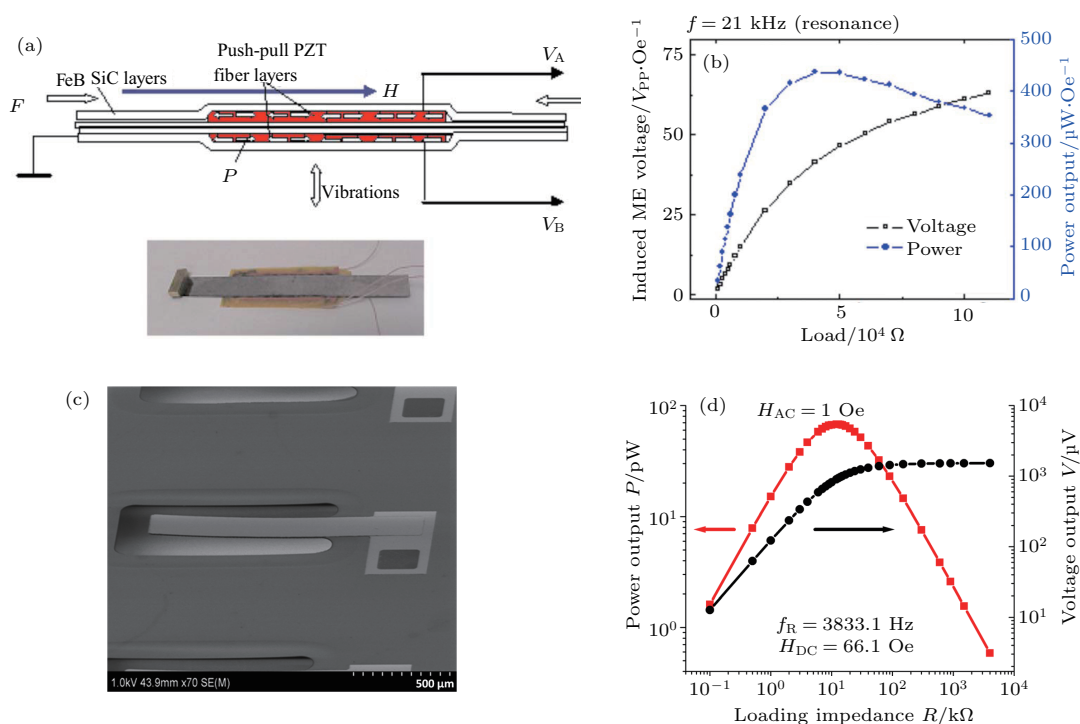


图6 (a) 磁电复合层与能量回收器结构示意图及实物图; (b) 外界磁场引起的磁电电压与输出功率关系图[89]; (c) 基于PZT/FeGa薄膜的磁电能量回收器的扫描电子显微镜照片; (d) 该微型能量回收器的电压与功率输出性能[94]

Fig. 6. (a) Layered structure of the magnetoelectric composite and the energy harvester; (b) magnetoelectric voltage and power output of the energy harvester shown in (a) [89]; (c) scanning electron micrograph image of a thin film magnetoelectric energy harvester based on PZT/FeGa; (d) voltage and power output of the energy harvester shown in (c) [94].

下的输出功率密度可达 $46 \text{ mW}/(\text{cm}^3 \cdot \text{Oe}^2)$, 如此高的输出功率密度使该器件在 60 Hz , $500 \text{ }\mu\text{T}$ 的磁场下, 可以在 3 min 内为 $220 \text{ }\mu\text{F}$ 的电容器充满电. 利用电容器中存储的电, 该器件成功点亮了 35 个商用高强度发光二极管, 开/关频率约为 1 Hz , 还可以在 $700 \text{ }\mu\text{T}$ 磁场条件下驱动无线传感器网络模块. 这种原型器件收集了真空泵电源线附件的寄生能量, 大大提高了器件的实际应用价值. 采用柔性压电材料具有更多灵活性, 在悬臂结构中实现了超低的共振频率, 同时提升了器件的耐久性和应用范围.

为了克服块体复合材料各相之间界面缺陷导致的力、电、磁能量转换效率低下、涡流损耗较高、品质因数较低等缺点, 研究人员对基于磁电复合薄膜材料的能量回收器也做了大量的工作. Onuta 等^[94]设计了 Si 悬臂梁薄膜型磁电能量回收器, 如图 6(c) 所示, 器件采用氧化硅/氮化硅/氧化物堆叠 ($3.8 \text{ }\mu\text{m}$ 厚) 的硅悬臂梁结构. 将磁致伸缩层 FeGa 薄膜 (500 nm 厚) 溅射在以 Pt 缓冲的 PZT 压电层 (500 nm 厚) 上, 并且采用光刻工艺来制造悬臂梁结构, 将包含六个悬臂装置的芯片放置在一对亥姆霍兹线圈之间的真空室中, 并将其平行放置于磁场中. 在谐振频率 3.8 kHz , 1 Oe 的磁场下测得负载 $12.5 \text{ k}\Omega$ 处的峰值功率密度为 $0.7 \text{ mW}/\text{cm}^3$, 如图 6(d) 所示.

2.5 磁电传感器

高灵敏度磁场传感器在汽车、计算机、医疗、计量等领域应用广泛. 其中, 超导量子干涉仪作为最灵敏的磁场传感器之一, 在 4 K 的超低温时, 最高灵敏度可以达到 $10^{-15} \text{ T}/\text{Hz}^{1/2}$. 但是, 这种超高的灵敏度只有在屏蔽效果极佳的室内且需要极低的工作温度才能实现^[95-97]. 另一类比较重要的磁场传感器是磁阻效应传感器^[98], 但是其室温灵敏度仅为 $4 \times 10^{-10} \text{ T}/\text{Hz}^{1/2}$, 且热噪声和激励噪声限制了它们的使用. 基于多铁性磁电复合材料的磁场传感器, 因具有较高的室温灵敏度、较低的成本和较小的尺寸, 被认为是最有潜力的下一代磁场传感器之一^[99]. 磁电复合材料对直流或交流磁场都很敏感, 所以能响应外界磁场变化并输出电压信号, 实现磁传感功能. Dong 等^[100]率先开发了由 PMN-PT 压电层和 Terfenol-D 磁致伸缩层构成的三层推拉式叠层结构磁电传感器, 通过压电层中

围绕中心线的对称极化来优化磁致伸缩层和压电层之间的相互作用, 使磁电电压系数显著增加, 谐振时达到 $20 \text{ V}/\text{Oe}$, 并在室温和谐振条件下测得高达 10^{-12} T 的低频磁场灵敏度. 在此基础上, Zhai 等^[101]将这种叠层结构进行改进, 使磁电传感器探测低频的频率范围拓宽到 10^{-2} — 10^3 Hz , 在室温下仍可保持 10^{-12} T 的灵敏度, 并且显著提高了噪声抑制能力.

磁场传感器能否得到广泛应用不仅取决于对外加磁场的响应能力, 还取决于对外界噪声的响应^[102]. 制备同时具有低等效磁噪声和高磁电电压系数的磁电复合材料及其磁电传感器具有一定的挑战性. Wang 等^[103]报道了使用 Metglas 和压电纤维构成的磁电传感器, 通过显著的磁电耦合效应和减少内部噪声源的方法实现了极低的等效磁噪声, 磁电电压系数在低频时可达 $52 \text{ V}/(\text{cm} \cdot \text{Oe})$, 1 Hz 频率下的等效磁噪声为 $5.1 \text{ pT}/\text{Hz}^{1/2}$, 比相关报道的低频 ($f < 10 \text{ Hz}$) 等效磁噪声 $20 \text{ pT}/\text{Hz}^{1/2}$ ^[104,105], 降低了近 $1/4$, 且磁场灵敏度可达 10^{-11} T . 在同样以 Metglas 作为磁致伸缩层的体系中, Fang 等^[106]报道了具有面内串联结构的 Metglas 和 Mn 掺杂 PMN-PT 层状磁电复合材料, 在室温下 30 Hz 时测得低至 $0.87 \text{ pT}/\text{Hz}^{1/2}$ 的等效磁噪声, 进一步推动了磁电传感器的发展.

以上几种磁电传感器均基于块体材料, 为提高磁电耦合系数和对外界磁场的响应, 器件的最小面积约为几个平方厘米. 而基于微纳加工技术制造的集成磁电传感器也可以具有高灵敏度和高分辨率, 并兼具小型化、低成本的特点, 还提供了与其他电路元件集成构造传感器阵列的设计功能. Lage 等^[107]报道了在硅悬臂基底上用磁控溅射制造的磁电薄膜结构, 复合材料由 AlN 压电薄膜和 Ta/Cu/MnIr/FeCo 或 Ta/Cu/MnIr/FeCoSiB 多层膜作为磁致伸缩层组成. 由于在纳米尺度上的界面处结合非常紧密, 因此, 磁场诱导应变可以有效地转移到 AlN 薄膜上, 使磁电电压系数在谐振频率 1197 Hz 处超过了 $100 \text{ V}/(\text{cm} \cdot \text{Oe})$, 这已经接近了 10^{-3} Hz 以下的理想频率范围. 尤其是通过利用反铁磁和铁磁之间的交换偏置场作为内建的直流偏置磁场, 可以在零外加偏压磁场下获得高达 $96.7 \text{ V}/(\text{cm} \cdot \text{Oe})$ 的磁电电压系数, 这有利于使传感器实现较低的噪声水平和较高的分辨率.

将该传感器与低噪声电荷放大器相结合, 可获得 5.7 V/mT 的响应度, 66 pT/Hz^{1/2} 的噪声水平和 10 pT/Hz^{1/2} 的高灵敏度. 最近, Nan 等^[108] 设计了一种基于 AlN/(FeGaB/Al₂O₃) 微纳机电系统谐振器的自偏置磁电传感器, 如图 7(a) 所示. 通过测量磁电传感器导纳的直流磁场依赖性, 实现了传感

器探测磁场的新机理. 在零偏置磁场、215 MHz 的共振频率下, 实现了非屏蔽环境中高达 300 pT 的直流磁场探测灵敏度. 这种超小型化、高灵敏度的自偏置纳机电系统磁电传感器与 CMOS 技术相结合, 可以构成一种新型、紧凑和超灵敏的磁强计.

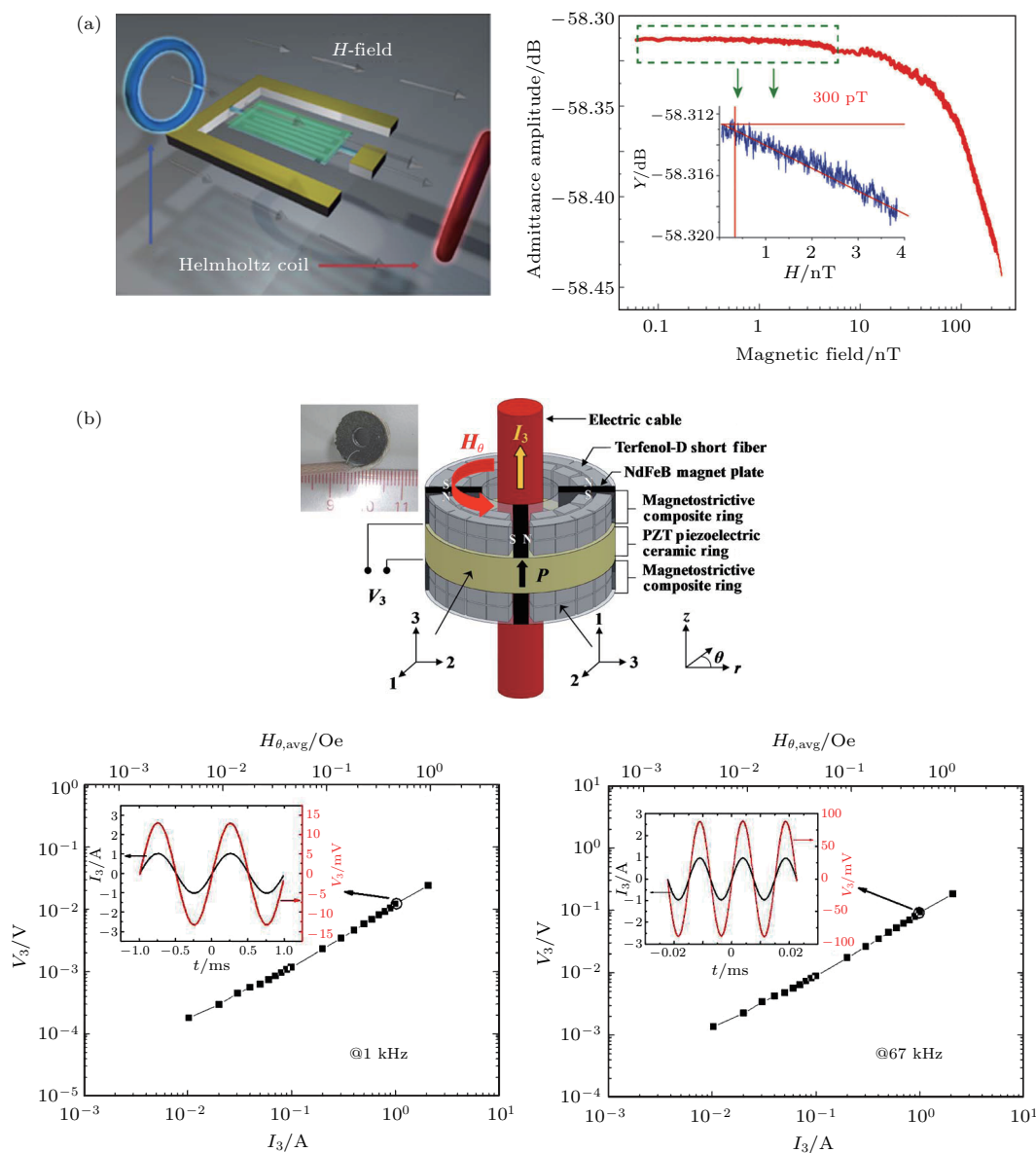


图 7 (a) 纳机电磁场传感器的示意图(直流磁场施加在传感器的长度方向)及其灵敏度和线性度^[108]; (b) 环型电流传感器的示意图及从传感器输出的交流电压测试图^[109]

Fig. 7. (a) Schematic and sensitivity of the nano-electromechanical system magnetic field sensor^[108]; (b) schematic diagram of the performance of the ring-type electric current sensor^[109].

磁电传感器不仅可以探测低频磁场, 还可以用作电流传感器来直接检测电流. 传统的电流传感器是通过检测电流产生的磁场来工作, 一般用霍尔器件和磁阻器件来探测. 霍尔器件需要稳定性较高的恒流源进行供电, 其自身固有的弱霍尔

电压 (5—40 μV/Oe) 对信号提取部分提出了很高的要求. 磁阻器件需要与高精度的积分器连接, 并且在低频 (100 Hz) 下的测量通常会受到抑制. 相比之下, 基于磁电复合材料的电流传感器属于无源器件, 并且在低频下也具有较高的灵敏度. 理

论上, 传输交流或直流电流的导线将根据安培定律在其周围激发交流或直流磁场. 磁场的强度取决于导线中的电流、导线的电阻以及和导线的距离等, 因此, 环型磁电异质结成为了电流传感器的基本结构. Leung 等^[109]报道了一个环形电流传感器, 如图 7(b) 所示, 该传感器基于环形磁电层状异质结而设计, 由两个周向磁化的 Terfenol-D/NdFeB 磁致伸缩复合材料环及夹在中间的轴向极化的 PZT 压电陶瓷环组成, 在实验中测得输出电压对电流具有良好的线性响应. 该电流传感器在 1 Hz—30 kHz 的频率范围内表现出 12.6 mV/A 的高灵敏度, 在 67 kHz 的共振频率下测得 92.2 mV/A 的灵敏度. Lu 等^[110]在测量 50 Hz 的低频交变磁场时, 在 Metglas/PZT 构成的磁电电流传感器中观察到优异的线性响应度和高达 114.2 mV/A 的电流灵敏度. Zhang 等^[111]通过将磁电复合材料环与压电变压器相结合的结构, 在 62 kHz 的机电谐振频率下实现了 157 mV/A 的超高灵敏度. 这些磁电电流传感器具有无功率、零偏置、宽带宽和高灵敏度等特性, 在实时监控有载流电缆或导体的工程系统中拥有巨大应用潜力.

2.6 磁电天线

随着无线通信技术的不断发展, 尤其是移动通信系统需求的持续加大, 设计和制造高频段、低成本、小体积的微波器件已成为通信系统发展的关键问题. 作为无线通信系统中非常重要的无源元件, 具有良好增益和带宽的微型天线在工业界和学术界都备受关注^[112], 为了制造适合于较长波长、较低频段的微型天线, 在早期的研究中提出了一些减小天线尺寸的设计方法^[113,114]. 第一种方法是使用电容、电感负载或曲折线获得慢波共振, 其主要缺点是增加了欧姆损耗, 并使带宽变窄; 第二种方法是使用介电材料来减小结构尺寸, 但这很容易激发表面波和降低天线效率. 基于此, Petrov 等^[115]使用镍锌铁氧体 (NZFO) 和钛酸锶铋 (BST) 构成的磁电复合材料, 制作了工作频率为 100 MHz 的小型化半波长谐振微带天线, 并分析了电场对阻抗匹配、带宽和效率的影响. 这种天线的直径为 22 cm, 厚度为 0.85 cm, 用矢量网络分析仪在共振时测量的驻波比接近 1.3, 表明与自由空间具有良好的阻抗匹配, 天线的衬底和周围介质之间的边界处没有反射, 并减少了衬底中吸收的能量. Bae 等^[116,117]

采用 Co₂Z 型六方铁氧体和铁氧体基板制作了螺旋天线, 测量天线 10 dB 处的谐振频率和带宽分别为 195 MHz 和 27 MHz, 以及 209 MHz 和 41 MHz. 同样在 Co/Ti 掺杂的衬底 (45 mm × 11 mm × 3.8 mm) 上制作的螺旋天线, 谐振频率从 201 MHz 增加到 231 MHz^[118].

可以看出, 传统上默认的天线应用中的磁性材料是铁氧体^[119,120], 然而, 这些铁氧体天线基板在 MHz 及 GHz 频段的损耗较大, 且基板中的铁氧体材料需要较大的偏置磁场, 极大地限制了其频段范围. 因此, 亟需采用新方法减小天线的尺寸、增强带宽、提高效率. 微带天线的小型化可以通过在高介电常数基板上印刷贴片天线来实现, 但是, 天线与接地层之间的强电容耦合严重影响其效率和带宽. 为了克服这个问题, 需要使用具有相对磁导率大于 1 的天线基板^[120,121], 而在 GHz 范围内寻找高磁导率和低损耗的自偏置磁性材料一直具有挑战性. 金属磁性膜具有高达 24 kG ($1 \text{ G} = 10^{-4} \text{ T}$) 的高饱和磁化强度值和几个 GHz 的自偏压铁磁共振频率^[122,123], 还具有与铁氧体相当的铁磁谐振线宽, 可以实现高达几个 GHz 工作频率的自偏置磁贴片天线. Sun 等^[124]报道了具有金属磁性膜的新型电可调谐磁贴片天线, 测试工作频率为 2.1 GHz, 磁性贴片天线与非磁性贴片天线相比带宽增加了 50%, 且方向性显著增强, 在施加 20 Oe 以下的低磁场下, 辐射强度可调最大值为 4.23 dB. Yang 等^[125–129]引入金属磁性膜和自偏置铁氧体膜作为一种可以实现天线小型化、增强带宽和增加谐振频率可调性的手段, 设计了具有金属磁性膜和自偏置 NiCo 铁氧体膜的新型天线. 该磁性贴片天线在 2.1 GHz 的频率范围内具有 5—10 MHz (带有金属磁性膜) 和 7—23 MHz (带有自偏置铁氧体膜) 的谐振频率调谐范围. 还设计了 NiCo 铁氧体薄膜负载环形天线, 可以在 1.7 GHz 的频率下工作, 谐振频率调谐范围为 3—20 MHz. 这种工作于 GHz 频段的电可调谐自偏置磁性贴片天线是首次报道, 并使用磁控溅射等大规模、低成本的制造技术, 具有重要的实用价值. 使用贴片天线加载单层和多层自偏置铁氧体薄膜进行频率的调谐, 在天线的中心谐振频率 2.1 GHz 处测量, 发现中心频率可以在 12—40 MHz 的范围内进行调谐, 并且天线效率从非磁性天线的 41% 增加到最高 74%, 单向辐射方向性显著增强, 天线增益最高增加 1.1 dB.

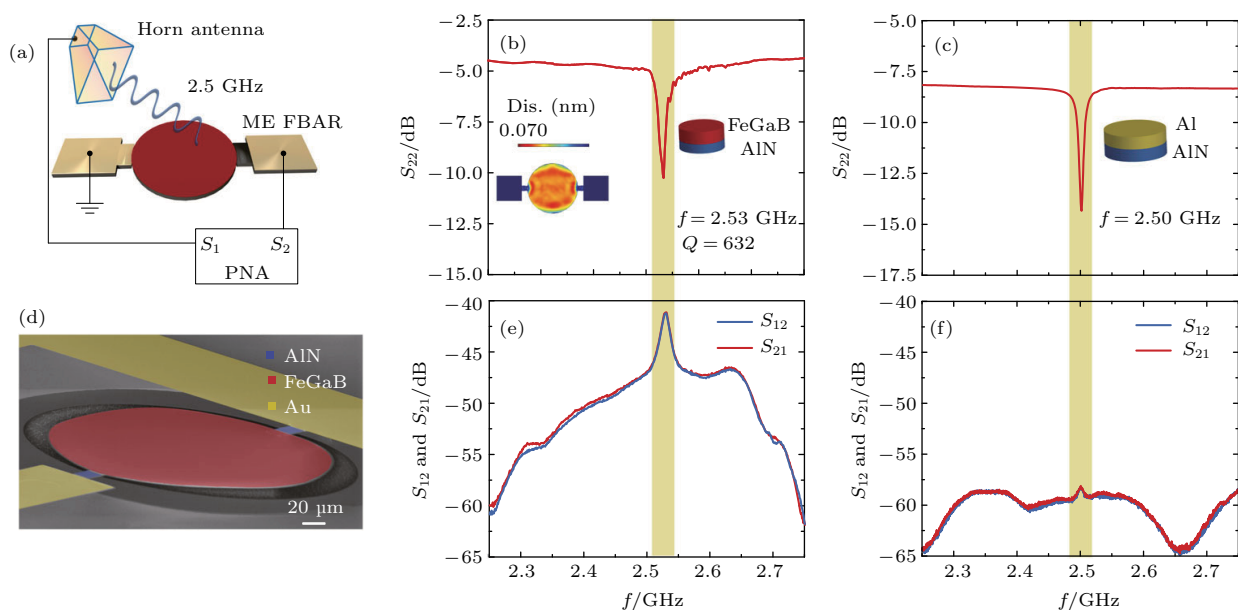


图8 磁电天线结构示意图及性能测试图 [130]

Fig. 8. Structure and the performance of the magnetoelectric antenna [130].

以上这些小型化天线的尺寸一般在厘米量级,但是进一步将尺寸缩小到微、纳米级别、用于集成无线通讯系统仍然十分困难.最近, Nan等 [130] 提出了一种以声学共振频率接收和发射电磁波的新型天线理论,并制备了工作频率为甚高频 (30—300 MHz) 和超高频 (0.3—3 GHz) 的两种微型天线结构,如图8所示.这种天线以 AlN/FeGaB 磁电复合薄膜为基本材料,制备了纳米平板谐振器和薄膜体声波谐振器两种不同的谐振结构,并且均实现了电磁波发射和接收功能.在接收过程中,磁电天线的磁性层测量电磁波的磁场分量,磁场引起磁性层产生形变使压电层输出电压.相反,在发射过程中,压电层在交流电压输入下产生振荡机械形变,形变激励磁性层产生磁化振荡并辐射电磁波.因此,这些磁电天线在其声学谐振频率而不是电磁谐振频率下工作,由于声波波长比相同频率下的电磁波长短五个数量级,所以这些磁电天线具有与声波波长相当的尺寸,而只有相对应的电磁波长的千分之一,比现有的小型化天线降低了1—2个数量级,且性能保持良好.这类新型磁电天线在便携式无线通信系统中具有巨大的应用潜力.

3 总结与展望

近年来,多铁性材料与磁电耦合效应的器件应用研究越来越受重视.磁电器件的最大优势在于可

以使用电场取代磁场对磁性器件的性能进行连续、可逆调控,以取代体积大、重量大的电磁线圈、永磁铁等部件,实现结构紧凑、重量轻、响应快、噪音小、高效节能等优异性能.这些优势已经在一些原型器件中得到了证实,如可调谐射频/微波器件、存储器件、传感器等.但是,目前磁电器件研究及其实际应用仍面临巨大的挑战.

1) 材料组合: 为了实现更强的电控磁效应,选择具有更好性能的压电材料和磁致伸缩材料并进行适当组合十分重要.例如,广泛使用的微波磁性材料 YIG 具有极低的高频损耗,然而其自身饱和磁致伸缩系数仅为1—2 ppm,导致使用 YIG 的磁电复合材料只具有较弱的磁电耦合.相对而言,尖晶石家族的饱和磁致伸缩系数超过石榴石一个数量级,如果通过高质量外延和晶格调控等手段获得低损耗尖晶石材料,并与压电材料进行高质量结合,将可能制备出具有较高电场调谐率的滤波器、电感等微波信号处理器.

2) 器件仿真: 由于压电效应和磁致伸缩效应涉及不同的材料体系和物理机理,尚没有完善的针对磁电耦合效应的模拟仿真技术,目前采用的近似方法都存在一定的局限性,这对磁电器件特别是微波滤波器和天线的设计、建模都是一个重大的挑战.

3) 性能优化: 多种磁电器件的性能仍有待增强.例如,自偏置多层磁电纳米结构中实现了对于低频磁场检测灵敏度达到 pT 量级,如能进一步将

低频磁场灵敏度提高到 fT 量级, 将使其具有与超导量子仪磁传感器相等的灵敏度. 可能的途径包括增强正磁电耦合、降低噪音水平等技术. 此外, 单相材料的可靠性问题可能转移到基于复合材料的磁电器件上, 如疲劳、击穿、二次电子发射等. 因此, 磁电器件的可靠性有待在实际使用中接受评估.

4) 集成技术: 目前大多数的磁电器件通过将磁性相和铁电相材料用环氧树脂胶黏结在一起构成, 这样器件的尺寸较大且可能降低机械应力的传递效率. 而对于磁电薄膜材料, 其磁电耦合较弱, 衬底夹持效应仍然制约器件的性能. 开发磁电器件的集成技术, 可从以下几个方面入手: 一是开发新型高压电系数、高品质因子的压电薄膜和低损耗、高磁致伸缩系数的铁磁薄膜材料; 二是开发新的衬底刻蚀/溶解技术, 减小衬底夹持效应的影响; 三是采用新的电控磁原理, 如最近发展的利用离子液体/胶体实现电场调控磁性等^[131,132] 技术.

参考文献

- [1] Nan C W 2015 *Sci. Sin. Tech.* **45** 339 (in Chinese) [南策文 2015 中国科学: 技术科学 **45** 339]
- [2] Dong S, Liu J M 2010 *Physics* **39** 714 (in Chinese) [董帅, 刘俊明 2010 物理 **39** 714]
- [3] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F 2006 *Nature* **442** 759
- [4] He H C, Lin Y H, Nan C W 2008 *Chin. Sci. Bull.* **53** 1136 (in Chinese) [何泓材, 林元华, 南策文 2008 科学通报 **53** 1136]
- [5] Palneedi H, Annapureddy V, Priya S, Ryu J 2016 *Actuators* **5** 9
- [6] Duan C G 2009 *Prog. Phys.* **29** 215 (in Chinese) [段纯刚 2009 物理学进展 **29** 215]
- [7] Bukhari S H, Ahmad J 2017 *Chin. Phys. B* **26** 018103
- [8] Prellier W, Singh M P, Murugavel P 2005 *J. Phys.: Condens. Matter* **17** R803
- [9] Cheong S W, Mostovoy M 2007 *Nat. Mater.* **6** 13
- [10] Khomskii D 2009 *Physics* **2** 20
- [11] Wang K F, Liu J M, Ren Z F 2009 *Adv. Phys.* **58** 321
- [12] Tokura Y, Seki S 2010 *Adv. Mater.* **22** 1554
- [13] Wang K F, Liu J M, Wang Y 2008 *Chin. Sci. Bull.* **53** 1098 (in Chinese) [王克锋, 刘俊明, 王雨 2008 科学通报 **53** 1098]
- [14] Nan C W, Bichurin M I, Dong S X, Viehland D, Srinivasan G 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 031101
- [15] Srinivasan G, Annu, Rev 2010 *Mater. Res.* **40** 153
- [16] Zhou J P, Shi Z, Liu G, He H C, Nan C W 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3766 (in Chinese) [周剑平, 施展, 刘刚, 何泓材, 南策文 2006 物理学报 **55** 3766]
- [17] Sun N X, Srinivasan G 2012 *SPIN* **2** 1240004
- [18] Dong S X, Cheng J R, Li J F, Viehland D 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 4812
- [19] Zucca M, Bottauscio O, Beatrice C, Fiorillo F 2011 *IEEE Trans. Mag.* **47** 4421
- [20] Lou J, Reed D, Liu M, Sun N X 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 112508
- [21] Peng B, Zhang C, Yan Y, et al. 2017 *Phys. Rev. Appl.* **7** 044015
- [22] Gao Y, Zare S, Onabajo M, Li M, Zhou Z, Nan T, et al. 2014 *IEEE MTT-S International Microwave Symposium Tampa, USA, June 1–6, 2014* p1
- [23] Zhou H M, Li C, Zhu F J, et al. 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 083902
- [24] Martin F, Falcone F, Bonache J, et al. 2003 *IEEE Microw. Wirel. Compon. Lett.* **13** 511
- [25] Yun T Y, Chang K 2001 *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* **49** 549
- [26] Fetisov Y K, Srinivasan G 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 143503
- [27] Murthy DVB, Srinivasan G 2012 *Front. Phys.* **7** 418
- [28] Liu M 2014 *Chin. Sci. Bull.* **59** 3591 (in Chinese) [刘明 2014 科学通报 **59** 3591]
- [29] Li X H, Zhou H S, Zhang Q S, Hu W W 2016 *Chin. Phys. B* **25** 117505
- [30] Fetisov Y K, Srinivasan G 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 033508
- [31] Yang G M, Lou J, Wu J, Liu M, Wen G, Jin Y, et al. 2011 *IEEE MTT-S International Microwave Symposium Baltimore, USA, June 5–10, 2011* p1
- [32] Lin H, Wu J, Yang X, Hu Z, Nan T, Emori S, et al. 2015 *IEEE MTT-S International Microwave Symposium Phoenix, USA, May 17–22, 2015* p1
- [33] Wang X J, Zhou Z Y, Behugn S, Liu M, Lin H, Yang X, et al. 2015 *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **26** 1890
- [34] Zhou Z, Obi O, Nan T X, Beguhn S, Lou J, Yang X, et al. 2014 *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **25** 1188
- [35] Song Y Y, Das J, Krivosik P, Mo N, Patton C E 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 182505
- [36] Veerakumar V, Camley R E 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 093906
- [37] Fal T J, Veerakumar V, Kuanr B, Khivintsev Y V, Celinski Z, Camley R E 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 063907
- [38] Tsai C S, Qiu G, Gao H, et al. 2005 *IEEE Trans. Mag.* **41** 3568
- [39] Song Y Y, Sun Y Y, Lu L, Bevivino J, Wu M Z 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 173502
- [40] Pettiford C, Dasgupta S, Lou J, et al. 2007 *IEEE Trans. Mag.* **43** 3343
- [41] Yang X, Liu M, Peng B, et al. 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 173503
- [42] Jeon H J, Kim Y B, Choi M 2010 *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **59** 1127
- [43] Scott J F 2007 *Nat. Mater.* **6** 256
- [44] Wang F, Shen S P, Sun Y 2016 *Chin. Phys. B* **25** 087503
- [45] Åkerman J 2005 *Science* **308** 508
- [46] Zhu J G 2008 *Proc. IEEE* **96** 1786
- [47] Slonczewski J C 1996 *J. Magn. Magn. Mater.* **159** L1

- [48] Berger L 1996 *Phys. Rev. B* **54** 9353
- [49] Baibich M N, Broto J M, Fert A, van Dau F N, Petroff F, Etienne P, Creuzet G, Friederich A, Chazelas J 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 2472
- [50] Binasch G, Grünberg P, Saurenbach F, Zinn W 1989 *Phys. Rev. B* **39** 4828(R)
- [51] Hu J M, Li Z, Chen L Q, Nan C W 2011 *Nat. Commun.* **2** 553
- [52] Gajek M, Bibes M, Fusil S, Bouzehouane K, Fontcuberta J, Barthélémy A, Fert A 2007 *Nat. Mater.* **6** 296
- [53] Béa H, Gajek M, Bibes M, Barthélémy A 2008 *J. Phys.: Condens. Matter* **20** 434221
- [54] Catalan G, Scott J F 2009 *Adv. Mater.* **21** 2463
- [55] Bibes M, Barthélémy A 2008 *Nat. Mater.* **7** 425
- [56] Vopson M M 2015 *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **40** 223
- [57] Binek C, Doudin B 2005 *J. Phys.: Condens. Matter* **17** 39
- [58] Pertsev N A, Kohlstedt H 2010 *Nanotechnology* **21** 475202
- [59] Garcia V, Fusil S, Bouzehouane K, Enouz-Vedrenne S, Mathur N D, Barthélémy A, Bibes M 2009 *Nature* **460** 81
- [60] Hambe M, Petraru A, Pertsev N A, Munroe P, Nagarajan V, Kohlstedt H 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 2436
- [61] Liu M, Li S, Obi O, Lou J, Rand S, Sun N X 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 222509
- [62] Brandlmaier A, Geprags S, Woltersdorf G, Gross R 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 043913
- [63] Chu Y H, Martin L W, Holcomb M B, Gajek M, Han S J, He Q, Balke N, Yang C H, Lee D, Hu W, Zhan Q, Yang P L, Fraile-Rodríguez A, Scholl A, Wang S X, Ramesh R 2008 *Nat. Mater.* **7** 478
- [64] Heron J T, Trassin M, Ashraf K, Gajek M, He Q, Yang S Y, Nikonov D E, Chu Y H, Salahuddin S, Ramesh R 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 217202
- [65] Xue X, Zhou Z, Peng B, Zhu M, Zhang Y, Ren W, Ren T, Yang X, Nan T, Sun N X 2015 *Sci. Rep.* **5** 16480
- [66] Liu M, Lou J, Li S, Sun N X 2011 *Adv. Funct. Mater.* **21** 2593
- [67] Wang J J, Hu J M, Ma J, et al. 2016 *Sci. Rep.* **6** 21444
- [68] Wang J J, Hu J M, Yang T N, et al. 2014 *Sci. Rep.* **4** 4553
- [69] Peng R C, Wang J J, Hu J M, et al. 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 142901
- [70] Lu P, Shang D, Shen J, Chai Y, Yang C, Zhai K, Cong J, Shen S, Sun Y 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 252902
- [71] Zhai K, Shang D S, Chai Y S, Li G, Cai J W, Shen B G, Sun Y 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1705771
- [72] Shen J X, Shang D S, Chai Y S, Wang S G, Shen B G, Sun Y 2018 *Adv. Mater.* **30** 1706717
- [73] Shen J, Shang D, Chai Y, Wang Y, Cong J, Shen S, Sun Y 2016 *Phys. Rev. Appl.* **6** 064028
- [74] Shen J, Cong J, Chai Y, Shang D, Shen S, Zhai K, Tian Y, Sun Y 2016 *Phys. Rev. Appl.* **6** 021001
- [75] Shen J, Cong J, Shang D, Chai Y, Shen S, Zhai K, Sun Y 2016 *Sci. Rep.* **6** 34473
- [76] Li X, Guo M, Dong S 2011 *IEEE Trans. Ultras. Ferroelectr. Frequency Control* **58** 698
- [77] Kambale R C, Yoon W H, Park D S, Choi J J, Ahn C W, Kim J W, Hahn B D, Jeong D Y, Lee B C, Chung G S 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 204108
- [78] Patil D R, Zhou Y, Kang J E, Sharpes N, Jeong D Y, Kim Y D, Kim K H, Priya S, Ryu J 2014 *APL Mater.* **2** 046102
- [79] Ahn C W, Choi J J, Ryu J, et al. 2015 *Mater. Lett.* **141** 323
- [80] Zhou Y, Apo D J, Priya S 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 192909
- [81] Liu G, Ci P, Dong S 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 032908
- [82] Lasheras A, Gutiérrez J, Reis S, Sousa D, Silva M, Martins P, Lanceros-Mendez S, Barandiarán J M, Shishkin D A, Potapov A P 2015 *Smart Mater. Struct.* **24** 065024
- [83] Li P, Wen Y, Liu P, Li X, Jia C 2010 *Sens. Actuators A: Phys.* **157** 100
- [84] Han J, Hu J, Wang S X, He J 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 093901
- [85] Bian L, Wen Y, Li P, Gao Q, Zheng M 2009 *Sens. Actuators A: Phys.* **150** 207
- [86] Gao J, Hasanyan D, Shen Y, Wang Y, Li J, Viehland D 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 104101
- [87] Dong S, Zhai J, Li J F, Viehland D, Priya S 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 103511
- [88] Staruch M, Li J F, Wang Y, Viehland D 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 152902
- [89] Dong S X, Zhai J Y, Li J, Viehland D, Priya S 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 103511
- [90] Dai X Z, Wen Y M, Li P, Yang J, Zhang G Y 2009 *Sens. Actuators A: Phys.* **156** 350
- [91] Gao J, Hasanyan D, Shen Y, Wang Y, Li J, Viehland D 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 104101
- [92] Cho K H, Park H Y, Heo J S, Priya S 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 204108
- [93] Ryu J, Kang J E, Zhou Y, et al. 2015 *Energy Environ. Sci.* **8** 2402
- [94] Onuta T D, Wang Y, Long C J, Takeuchi I 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 203506
- [95] Vrba J 1996 *Squid Gradiometers in Real Environments* (New York: Squid Sensors Fundamentals Fabrication & Applications) p117
- [96] Gallop J 2003 *Supercond. Sci. Technol.* **16** 1575
- [97] Bartelmeß H, Halverscheid M, Schiefen-hovel B, Heim E, Schilling M, Zimmermann R 2001 *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **11** 657
- [98] Baibich M N, Broto J M, Fert A, van Dau F N, Petroff F, Eitenne P, Creuzet G, Friederich A, Chazelas J 1988 *Phys. Rev. Lett.* **21** 2472
- [99] Israel C, Mathur N D, Scott J F 2008 *Nat. Mater.* **7** 93
- [100] Dong S X, Zhai J Y, Bai F M, Li J F, Viehland D 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 062502
- [101] Zhai J, Xing Z, Dong S, et al. 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 062510
- [102] Clarke J, Koch R H 1988 *Science* **242** 217
- [103] Wang Y, Gray D, Berry D, Gao J, Li M, Li J, Viehland D 2011 *Adv. Mater.* **23** 4111

- [104] Gao J, Das J, Xing Z, Li J, Viehland D 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 084509
- [105] Li F, Zhao F, Zhang Q M, Datta S 2010 *Electron. Lett.* **46** 1132
- [106] Fang C, Jiao J, Ma J, Lin D, Xu H, Zhao X, Luo H 2015 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48** 465002
- [107] Lage E, Kirchhof C, Hrkac V, Kienle L, Jahns R, Knochel R, Quandt E, Meyners D 2012 *Nat. Mater.* **11** 523
- [108] Nan T, Hui Y, Rinaldi M, et al. 2013 *Sci. Rep.* **3** 1985
- [109] Leung C M, Or S W, Zhang S, Ho S L 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 09D918
- [110] Lu C, Li P, Wen Y, Yang A, Yang C, Wang D, He W, Zhang J 2014 *IEEE Trans. Magn.* **50** 2505304
- [111] Zhang S, Leung C M, Kuang W, Or S W, Ho S L 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 17C733
- [112] Wong K L 2003 *Planar Antennas for Wireless Communications* (Chicago:Lavoisier. fr) p18
- [113] Garg R 2001 *Microstrip Antenna Design Handbook* (New York: Artech House) pp5–25
- [114] Kim D 2012 *Microw. Opt. Technol. Lett.* **54** 2871
- [115] Petrov R V, Tatarenko A S, Pandey S, Srinivasan G, Mantese J V, Azadegan R 2008 *Electron. Lett.* **44** 506
- [116] Bae S, Hong Y K, Lee J J, Jalli J, Abo G S, Lyle A, Seong W M, Kum J S 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 07A515
- [117] Bae S, Hong Y K, Lee J J, Abo G S, Jalli J, Park J H, Seong W M, Kum J S, Ahn W K, Park S H 2010 *IEEE Trans. Magn.* **46** 2361
- [118] Lee J, Hong Y K, Lee W, Abo G S, Park J, Neveu N, Seong W M, Park S H, Ahn W K 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 07A520
- [119] Darnell Brown A, Volakis J L, Kempel L C, Botros Y Y 1999 *IEEE Trans. Antenn. Propag.* **47** 26
- [120] Mosallaei H, Sarabandi K 2004 *IEEE Trans. Antenn. Propag.* **52** 1558
- [121] Brown A D, Volakis J L, Kempel L C, Botros Y Y 1999 *IEEE Trans. Antenn. Propag.* **47** 26
- [122] Sun N X, Wang S X 2000 *IEEE Trans. Magn.* **36** 2506
- [123] Wang J S X, Sun N X, Yamaguchi M, Yabukami S 2000 *Nature* **407** 150
- [124] Sun N X, Wang J W, Daigle A, Pettiford C, Mosallaei H, Vittoria C 2007 *Electron. Lett.* **43** 434
- [125] Yang G M, Xing X, Daigle A, et al. 2008 *IEEE Trans. Antenn. Magn.* **44** 3091
- [126] Yang G M, Xing X, Daigle A, et al. 2009 *IEEE Trans. Antenn. Propag.* **57** 2190
- [127] Yang G M, Xing X, Daigle A, et al. 2010 *IEEE Trans. Antenn. Propag.* **58** 648
- [128] Yang G M, Xing X, Obi O, et al. 2010 *IET Microw. Antenn. Propag.* **4** 1172
- [129] Yang G, Daigle A, Sun N X, et al. 2008 *Piers Online* **4** 366
- [130] Nan T, Lin H, Gao Y, et al. 2017 *Nat. Commun.* **8** 296
- [131] Zhao S, Zhou Z, Peng B, et al. 2017 *Adv. Mater.* **29** 1606478
- [132] Yang Q, Wang L, Zhou Z, et al. 2018 *Nat. Commun.* **9** 991

SPECIAL TOPIC — Multiferroicity: Physics, materials, and devices

Recent progress of multiferroic magnetoelectric devices*

Yu Bin Hu Zhong-Qiang[†] Cheng Yu-Xin Peng Bin Zhou Zi-Yao Liu Ming[‡]

(Electronic Materials Research Laboratory, Key Laboratory of the Ministry of Education and International Center for Dielectric Research, School of Electronic and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(Received 1 May 2018; revised manuscript received 29 May 2018)

Abstract

Multiferroic composites possess the coupling effect among mechanical, electrical, and magnetic ordering, showing potential applications in compact, fast, and low-power magnetoelectric devices. Owing to the increasing application demand, the researches of device design, micro-/nano-fabrication, and performance test of magnetoelectric devices have made continuous progress. In this review, we briefly introduce several prototype devices based on magnetoelectric coupling, analyze the noteworthy application techniques, and summarize the working mechanisms and performances of devices including tunable inductors, RF/microwave filters, magnetoelectric memories, energy harvesters, magnetoelectric sensors, magnetoelectric antennas, etc. Besides, we discuss the issues and challenges in researches of multiferroic magnetoelectric devices, and present the perspectives for improving the device performance.

Keywords: magnetoelectric coupling effect, tunable filter, magnetoelectric sensor, magnetoelectric memory

PACS: 75.85.+t, 77.55.Nv, 85.70.-w, 84.30.Vn

DOI: 10.7498/aps.67.20180857

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51472199, 11534015) and the 111 Project (Grant No. B14040).

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

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

铋层状氧化物单晶薄膜多铁性研究进展

翟晓芳 云宇 孟德超 崔璋璋 黄浩亮 王建林 陆亚林

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

Zhai Xiao-Fang Yun Yu Meng De-Chao Cui Zhang-Zhang Huang Hao-Liang Wang Jian-Lin Lu Ya-Lin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 157702 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181159

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181159>

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

[BaTiO₃/La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_{3-δ} 复合薄膜的磁致电极化和磁介电特性研究](#)

Magneto-induced polarization enhancement and magneto-dielectric properties in oxygen deficient La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_{3-δ}/BaTiO₃ composite film

物理学报.2018, 67(1): 017701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.017701>

[顺磁性 La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ 层对 Bi_{0.8}Ba_{0.2}FeO₃ 薄膜多铁性能的影响](#)

Influence of paramagnetic La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ layer on the multiferroic property of Bi_{0.8}Ba_{0.2}FeO₃ film

物理学报.2016, 65(11): 117701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.117701>

[Co/Co₃O₄/PZT 多铁复合薄膜的交换偏置效应及其磁电耦合特性](#)

Exchange bias effect and magnetoelectric coupling behaviors in multiferroic Co/Co₃O₄/PZT composite thin films

物理学报.2015, 64(9): 097701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097701>

[YMnO₃ 薄膜的铁电行为及其纳米尺度铁电畴的研究](#)

Study on ferroelectric behaviors and ferroelectric nanodomains of YMnO₃ thin film

物理学报.2014, 63(18): 187701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.187701>

[铁磁非铁磁夹层中电子自旋波的传输及应用](#)

Transmission and application of electron spin wave function in alternating ferromagnetic and nonmagnetic layers

物理学报.2013, 62(22): 227701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.227701>

多铁性: 物理、材料及器件专题

铋层状氧化物单晶薄膜多铁性研究进展*

翟晓芳^{1)†} 云宇¹⁾ 孟德超¹⁾ 崔璋璋¹⁾ 黄浩亮²⁾王建林²⁾ 陆亚林^{1)2)‡}¹⁾(中国科学技术大学, 合肥微尺度物质科学国家研究中心, 合肥 230026)²⁾(中国科学技术大学, 国家同步辐射实验室, 合肥 230026)

(2018年6月12日收到; 2018年7月1日收到修改稿)

室温单相多铁材料非常稀缺, 磁性元素掺杂的铋层状钙钛矿结构 Aurivillius 相氧化物是一类重要的单相室温多铁材料, 但由于缺少单晶类样品, 这一类多铁材料研究主要是围绕多晶类块体或者多晶薄膜展开, 它们的磁、电等性能研究大都采用宏观探测方式, 因此这类多铁材料的多铁性机理研究进行得非常困难. 近年来在高质量单晶薄膜的基础上, 研究了多种磁性元素掺杂和不同周期结构的铋层状氧化物多铁单晶薄膜. 这些单晶薄膜在室温下大都具有层状面内方向的铁电极化, 以及比较小的室温磁化强度, 低温区存在第二个磁性相变. 通过 X 射线共振非弹性散射实验发现元素掺杂会改变金属和氧原子之间的氧八面体晶体场的劈裂, 能够增强铁磁性. 另一方面, 通过极化中子反射实验发现薄膜主体的磁化强度远小于通常探测的宏观磁化强度, 说明单晶薄膜中磁的来源及其磁电耦合机理和多晶块体很可能是不同的. 铋层状单晶薄膜的多铁性对未来继续改善这类材料的多铁性能有很好的指导作用.

关键词: 铋层状氧化物, 多铁, 单晶薄膜, 磁性**PACS:** 77.55.Nv, 81.20.-n, 91.60.Pn, 75.47.Lx**DOI:** 10.7498/aps.67.20181159

1 引言

当某一种材料中同时出现两种或两种以上的铁性序, 如铁电性、铁磁性、铁弹性等, 且这些铁性序之间存在相互耦合时, 我们称之为多铁性材料^[1-3]. 在这类多铁性材料中, 可以实现电场对材料的磁性能进行调控, 和(或)磁场对材料的铁电性能进行调控. 因其在量子多态存储等现代量子技术中的潜在应用价值, 引起了科学工作者的广泛关注. 多铁性物理最早开始于朗道的对称性破缺唯象理论, 即时间反演与宇称反转对称性的双重破缺^[4]. 之后近半个世纪的研究中, 包含 Cr_2O_3 和 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 等在内的化合物, 表现出来的磁

电耦合都较弱, 这段时期多铁性研究可以说是平淡无奇^[5]. 2000年开始, Spaldin 提出了“为什么磁性铁电体如此之少?”这一问题, 敲开了多铁物理研究的复兴之门^[6,7]. Spaldin 指出基于 3d 过渡金属的铁电性与铁磁性来源具有互斥性(通常铁电性要求 3d 轨道是空轨道, 而铁磁性要求 3d 轨道是部分电子占据). 2003年, Ramesh 在 BiFeO_3 薄膜上的研究工作引发了多铁性研究的热潮^[8,9]. BiFeO_3 , LuFe_2O_4 和六角铁氧体以及锰酸盐等单相多铁性材料表现出了显著的研究价值^[10-16], 但通常它们需要低温环境. 另一方面, 复合型多铁材料, 如庞磁阻锰氧化物和钛氧类铁电材料等复合在一起的异质结或者多层膜结构, 在室温下具有较弱的磁电

* 国家自然科学基金(批准号: 51627901)、国家重点基础研究发展计划(批准号: 2012CB922000)、国家重点研发计划(批准号: 2016YFA0401004, 2017YFA0402904)、量子通信与量子计算机重大项目引导性项目(批准号: AHY100000)和中国科学院重大科技基础设施开放研究项目资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xfzhai@ustc.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: yllu@ustc.edu.cn

耦合性^[6,17–22]. 因此, 探索和发展新的室温多铁材料体系, 对于拓展量子多功能材料体系、增强量子多功能复合及调控、发展新颖的量子调控和复合理论机理等具有重要意义.

铋层状钙钛矿结构 Aurivillius 相氧化物是一类重要的铁电材料, 其分子通式为 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})$, 由 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 类萤石层和 $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ 类钙钛矿层沿 c 轴方向交替生长形成, 其中 $A = \text{Bi, Pb, La, Sr}$ 等; $B = \text{Ti, Fe, Mo, W, Ta, Nb}$ 等; m 表示单个晶胞内沿 c 轴方向类钙钛矿层的层数, 其结构如图 1 所示. 对 Aurivillius 相多铁性 (2000 年以前称之为磁电性) 的研究, 最早起源于 20 世纪 50 年代, 因为磁性和磁电耦合太弱, 其前 50 年的发展乏善可陈. 2009 年, 我们研究团队将 Fe, Co 离子共掺入 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铁电母体材料后, 获得了室温以上铁电、铁磁共存的 $\text{Bi}_5\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ 新材料, 证明这类材料具有潜在的室温以上的多铁性能^[23], 并探测到了高于室温的磁电耦合性^[24]. 这之后, 铋层状类钙钛矿氧化物搭乘“多铁性物理复兴的便车”, 迎来了科学研究的高峰. 使用其他元素对 Aurivillius 相氧化物进行掺杂被证明也能提高其铁电/铁磁性能^[25–28]. 虽然对 Aurivillius 相氧化物已经有大量的研究工作, 但由于缺少单晶类样品, 这些工作主要是围绕多晶类块体或者多晶薄膜展开, 它们的磁、电等性能研究大都采用宏观探测方式, 因此关于这类多铁材料的微观晶格、电子结构等涉及多铁性机理的研究, 都进行得非常困难.

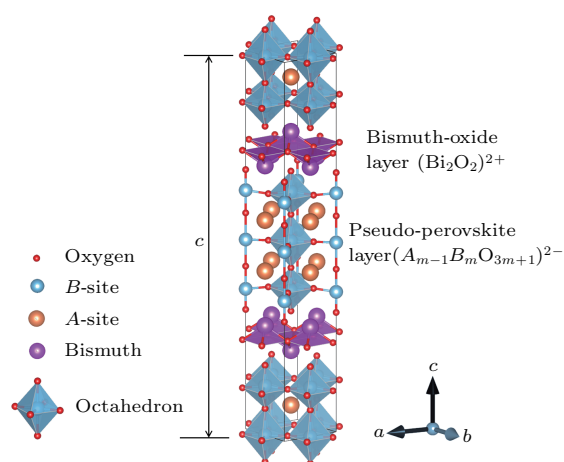


图1 Aurivillius 相铋层状类钙钛矿结构材料的结构示意图 (其中示意了 $m = 3$ 的 3 层类钙钛矿层)

Fig. 1. The schematic of Aurivillius phase bismuth layer-structured material (the $m = 3$ structured was adopted).

2015 年, 我们制备出了多铁铋层状氧化物的单晶薄膜^[29,30], 使得从高质量样品出发研究其多铁性来源和机理成为可能. 近年来, 我们在高质量单晶薄膜的基础上, 研究了多种磁性元素掺杂的多铁层状氧化物薄膜, 包括 Fe, Co, Ni, La 的掺杂^[29–32], 以及不同周期结构的多铁薄膜 ($m = 5, 10$)^[30,33]. 发现这些单晶薄膜在室温下大都具有层状面内方向的铁电极化, 以及比较小的室温磁化强度 ($< 0.5 \mu_B/\text{单胞}$, 本文的单胞均指代表分子式的结构单胞), 低温区存在第二个磁性相变. 通过 X 射线共振非弹性散射 (RIXS), 发现元素掺杂会改变金属和氧原子之间的氧八面体晶体场的劈裂, 能够增强 Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用, 进而增强铁磁性^[34]. 另一方面, 通过极化中子反射 (PNR), 我们发现薄膜主体的磁化强度小于 $0.08 \mu_B/\text{单胞}$, 远小于通常探测的宏观磁化强度, 说明单晶薄膜具有非常弱的铁磁性, 因此单晶薄膜中磁和电的来源及其耦合机理和多晶块体很可能是不同的^[35].

本文总结了近几年我们课题组在铋层状氧化物单晶薄膜方面的最新研究进展. 首先介绍了铋层状氧化物单晶薄膜的脉冲激光制备研究, 包括通过优化温度、氧压以及衬底界面等方法, 制备高质量的单晶薄膜; 其次介绍了我们制备的一些高质量铋层状氧化物单晶薄膜铁电和铁磁研究, 主要介绍超导干涉线圈 (SQUID) 和压电力显微镜 (PFM) 的研究结果; 然后介绍了两种独特的研究手段, 即 RIXS 和 PNR, 以及它们在研究层状氧化物单晶薄膜多铁机理方面的研究成果, 包括掺杂所引起的晶体场劈裂能的变化、单晶薄膜的本征磁性探讨; 最后对我们在铋层状氧化物单晶薄膜多铁研究的已有成果进行总结并提出展望.

2 铋层状氧化物单晶薄膜的制备研究

铋层状氧化物母体为良好的室温铁电体, 近年来很多研究工作发现在这一材料中引入磁性原子掺杂, 能够实现非常稀缺的室温铁磁、铁电的共存, 引发了广泛的关注. 然而绝大多数研究都是基于多晶或者非晶材料, 经常存在磁性杂相, 探测到的磁性和电性随样品质量的变化而变化. 因而, 制备高质量的铋层状氧化物单晶薄膜是亟需解决的问题.

我们重点研究了 $m = 5$ 的 $\text{Bi}_6\text{FeCoTi}_3\text{O}_{18}$ (BFCTO) 薄膜的脉冲激光沉积 (PLD) 制备^[29]. 首

先选取 (001) 面的 $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$ 衬底 (简称 LSAT), 因为该衬底晶格常数为 $3.868 \text{ \AA}$, 最接近 BFCTO 块体的晶格常数 $3.876 \text{ \AA}$. 脉冲激光的能量和频率分别为 2 J/cm^2 和 2 Hz . 我们分别在 590°C , 605°C , 620°C 三个温度下生长了 BFCTO 薄膜, 生长氧压均为 20 Pa . 采用 X 射线衍射 (XRD) 对薄膜的结构进行了表征, 如图 2(a) 所示. 在 620°C 生长的薄膜存在明显的层数降低, 根据超晶格的 XRD 谱可以看到, 薄膜已经从五层钙钛矿结构变成了四层钙钛矿结构. 降层的同时在 43.5° 附近出现了杂相峰. 根据搜索 PDF

卡片的结果, 惟一的可能性是 Fe_3O_4 或者 CoFe_2O_4 两种尖晶石相的 (400) 衍射峰. 对于这种尖晶石相, 在多晶中通常最强峰是 (311) 衍射峰, 2θ 角约 35.4° . 然而在我们生长的薄膜中, 最强衍射峰的指数为 (400), 说明在薄膜中这些尖晶石相是沿 a 轴方向生长, 这之前报道的 BFO/ CoFe_2O_4 [36] 和 BFTO/ CoFe_2O_4 [37] 类似. 这种结构的坍塌及杂相的出现, 是由于 Bi 元素具有挥发性, 温度过高时 Bi 的挥发使得 Bi 的组分比例降低, 原有的结构不再稳定, 从而出现降层. 而多余的金属元素则以氧化物杂相的形式留在薄膜中.

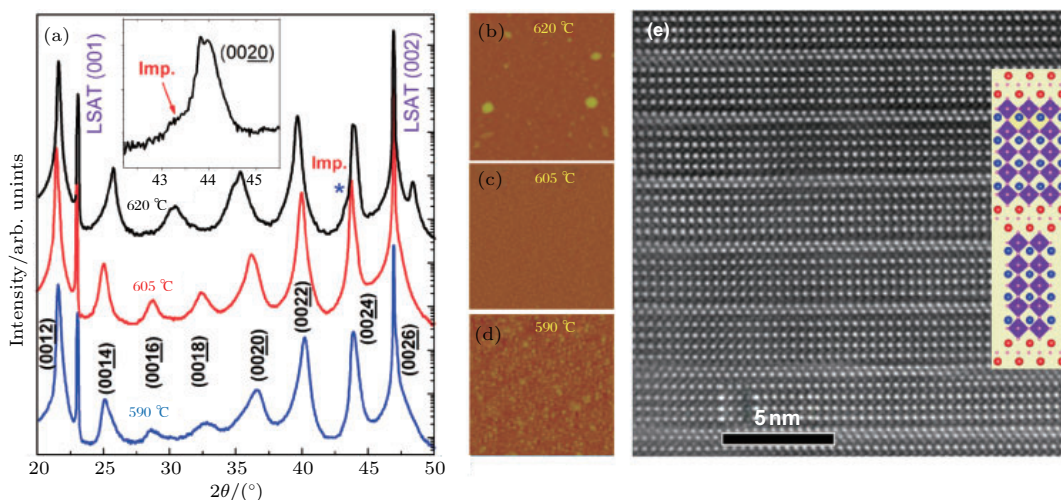


图 2 (a) 在 620°C , 605°C , 590°C 三个不同衬底温度生长的 BFCTO 薄膜 XRD 谱, 插图是 620°C 生长的薄膜 (0020) 峰中含杂相峰的放大图; (b)–(d) 三个不同温度生长的薄膜表面原子力显微镜 (AFM) 图; (e) 在最优温度 605°C 生长的薄膜的扫描透射电子显微镜 (STEM) 图, 其中亮点为最重的 Bi 原子 (摘自文献 [29])

Fig. 2. (a) XRD patterns of the BFCTO films grown at 620°C , 605°C , and 590°C with the same oxygen pressure of 20 Pa ; the inset magnifies the shoulder feature near the (0020) peak of the film grown at 620°C , which represents the spinel impurity (Imp.) peak; the surface morphologies of the three BFCTO films are shown in (b)–(d) respectively; the scan areas are all $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$; (e) the HAADF-STEM image taken from a cross section of the BFCTO film grown at 605°C ; the bright spots are the Bi atoms. Adapted from Ref. [29].

另外, 氧压同样也是薄膜生长中非常重要的影响因素, 尤其是对于含有 Bi 元素的氧化物, 因此 Aurivillius 相氧化物薄膜的生长也受氧压的影响. 我们分别在 15 , 20 , 25 Pa 三个氧分压下生长了 BFCTO 薄膜, 发现氧压过低会导致薄膜的钙钛矿结构层数下降并产生杂相, 而氧压过高会导致薄膜以三维模式生长, 结晶性变差. 在上述 3 种气压中, 20 Pa 是最优气压.

在以上生长条件优化的基础上, 通过改变界面结构对 BFCTO 薄膜的生长进一步优化 [30]. 由于 BFCTO 的大周期晶格结构和 Bi_2O_3 , FeO_2 , CoO_2 分子层的极性, 在界面处会出现极性不连续,

从而导致界面电场不稳定, 可以引发界面晶格结构的杂乱化. 为了解决这一问题, 我们通过插入导电氧化物来屏蔽绝缘衬底和极性薄膜. 我们选择 LaNiO_3 (LNO) 薄膜作为屏蔽层, 分别对 LSAT 和 LNO/LSAT 上最优温度生长的 BFCTO 薄膜进行了 XRD, AFM, X 射线倒空间强度分布 (RSM) 表征, 结果如图 3 所示, 可以看到在 LNO 上生长的 BFCTO 薄膜平整度、晶格衍射的相干性均有了很大的提高. 并且, BFCTO 在 LSAT 和 LNO/LSAT 上生长的晶格失配是相同的, 表面形貌和结晶性的差异并非由于晶格失配不同.

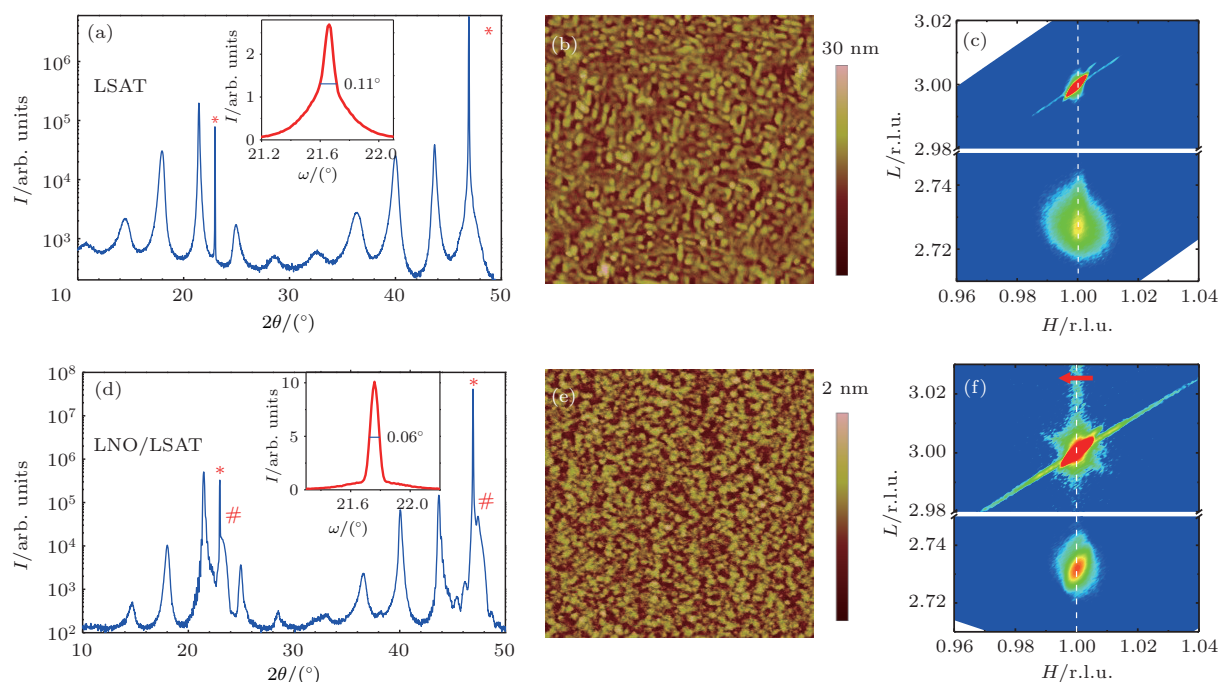


图3 (a)和(d)分别是BFCTO和BFCTO/LNO薄膜的XRD图,其中放大插图分别是两个薄膜(0024)峰的摇摆曲线;(b)和(e)是两个薄膜的AFM图,扫描面积均为 $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$,粗糙度的RMS分别为3.04 nm和0.274 nm;(c)和(f)是两个薄膜围绕衬底(103)峰和薄膜(1035)峰的RSM图,图中刻度均以LSAT衬底倒空间晶格为标准,(f)中红色箭头指向超薄LNO薄膜的衍射位置,(c)和(f)图中下方均为BFCTO薄膜衍射峰(摘自文献[30])

Fig. 3. (a) and (d) are XRD ω - 2θ scans of BFCTO/LSAT and BFCTO/LNO/LSAT films, respectively. Stars (*) and number signs (#) indicate LSAT and LNO diffraction peaks, respectively. Rocking curves of the (0024) peaks are shown in the insets of (a) and (d). (b) and (e) are $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ AFM scan height images with roughness RMS of 3.04 nm and 0.274 nm respectively. (c) and (f) are X-ray reciprocal space maps around (103) LSAT and (1035) BFCTO diffractions. The (103) LNO buffer layer diffractions is indicated by the arrow in (f). The bottom peaks in (c) and (f) are from BFCTO films. Adapted from Ref. [30].

我们通过STEM及其电子能量损失谱(EELS)研究了两种薄膜的界面晶格结构和电子结构,验证了导电层电荷屏蔽效应对界面晶格和电势的影响。如图4(a)所示,在BFCTO与LSAT的界面结构存在3种类型,类型I为双铋氧层起始,类型II为先生长一层钙钛矿中的铋原子然后再生长双铋氧层,类型III-a为先生长两层钙钛矿中的铋原子然后再生长双铋氧层。而在BFCTO与LNO的界面处,界面结构是单一的,均为先生长两层钙钛矿中的铋原子然后再生长双铋氧层,我们将其命名为类型III-b。我们对界面做了EELS表征,EELS可以对材料的组分和价态进行表征。根据EELS结果,我们给出了4种类型界面的结构示意图,如图4(b)所示将薄膜的结构沿 c 方向分为几层,并且标注了不同层的极性。因为 Bi_2O_2 层带 $2+$ 电荷,所以剩余部分带 $2-$ 电荷,即5层钙钛矿结构平均每层为 -0.4 电荷。而在LNO导电层的界面处,我们认为存在一个

带正极性的屏蔽电荷 $\delta+$ 。这个屏蔽电荷可以抵消BFCTO薄膜中存在的极化场。图4(c)和图4(d)对比了类型III-a和类型III-b的极化场(E)和电势(V)。在类型III-a界面中,没有屏蔽电荷存在,电势随着在BFCTO中的厚度增加而增加。在类型III-b界面中,假设有少量的屏蔽电荷 $\delta = 0.2+$,这样可以非常好地屏蔽掉BFCTO薄膜中的偶极子电场。根据Thomas-Fermi屏蔽方程,屏蔽距离大约为1个单胞[38]。由此,我们可以得出结论:由于屏蔽电荷的存在,BFCTO与LNO/LSAT的界面比与LSAT的界面更加稳定有序,从而引起了对BFCTO薄膜表面形貌、结晶性的一系列影响。

除了结构较为简单的 $m = 5$ BFCTO薄膜,我们也制备了[001]晶向的磁性原子(Fe, Co)掺杂的大周期 $\text{Bi}_{m+1}(\text{Fe,Co})_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ 外延薄膜, m 约为10,通过XRD和STEM实验,发现大周期薄膜中存在周期随厚度的变化,但没有发现杂相[33]。

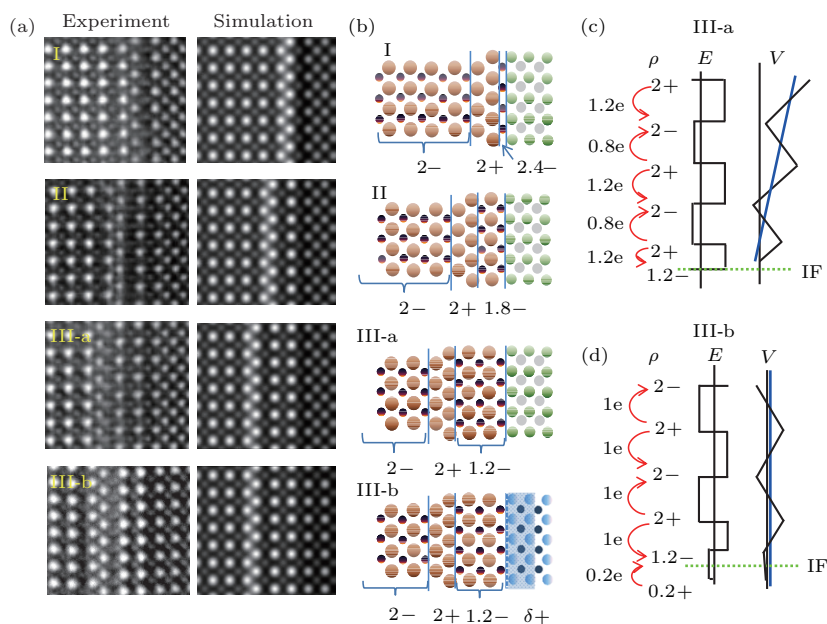


图4 (a) BFCTO 和 BFCTO/LNO 薄膜界面处的 STEM 实验图和模拟图, 其中 I, II, III 三种界面来自 BFCTO/LSAT 界面, III-b 来自 BFCTO/LNO 界面; (b) 根据 STEM 实验得到的界面电荷分布示意图; (c) 和 (d) 分别是 III-a 界面和 III-b 界面的电场和电势分布图 (摘自文献 [30])

Fig. 4. (a) Comparisons between the experimental interface images and the corresponding simulated images of the four types of interfaces. (b) The ionic charges per square unit cell of the Bi_2O_2^+ bilayer and the perovskite layers are shown for the four interfaces in (a). A small screening charge density of $\delta+$ per square unit cell is shown in the first layer of LaNiO_3 near the interface. (c) and (d) are the schematics of ionic charge ρ , electric field E and potential V of the type III-a interface in BFCTO/LSAT film and the type III-b interface in BFCTO/LNO film, respectively. Adapted from Ref. [30].

另外, 我们也制备了 Fe-Ni 共掺杂的薄膜 [31]. 使用 BFTO 和 LNO 双靶材交替生长的方法, 实现了对单晶薄膜的掺杂调控, 在 (001) LSAT 衬底上制备了一系列 $(\text{La}, \text{Bi})_6\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ (LBFNTO) 薄膜. 在制备 LBFNTO 前均在 LSAT 衬底上生长了 30 个单胞的 LNO 导电层. 制备 LBFNTO 薄膜的整个生长过程由若干个循环组成, 在每个循环中通过控制 BFTO 和 LNO 靶材生长的脉冲数来控制薄膜成分. 比如样品 4B1L 代表的是每个生长周期中沉积 1/2 BFTO 层和 1/8 LNO 层. 在 4B0L, 4B1L, 4B2L 等不同样品中 Ni 和 Fe 的摩尔比分别是 0 ($x = 0$), 1/8 ($x = 2/9$), 1/4 ($x = 2/5$). 结构表征发现 LNO 比例超过 4B2L 时薄膜中开始出现杂相.

3 铋层状氧化物单晶薄膜多铁性能的研究

在高质量薄膜制备的基础上, 我们对一系列单晶薄膜进行了多铁性能的测试. 首先对在

LNO/LSAT 生长的高质量 BFCTO 薄膜的铁磁性能和铁电性能进行了表征 [30]. 薄膜磁性表征在 SQUID 上完成. 图 5(a) 为薄膜的磁性随温度的变化曲线, 红色实线对应场冷 (FC), 虚线为零场冷 (ZFC), 可以看出薄膜的磁性随着温度的降低而升高. 插图是薄膜室温的 $M-H$ 曲线, 经过单位转化以后, 每个单胞的饱和磁矩为 $0.34 \mu_B$. 在 $M-T$ 曲线中, 在 50 K 附近 FC 与 ZFC 所对应曲线分开较大, 磁性峰出现在大约 46 K 的位置. 因此, 我们认为薄膜中有两种不同的磁性序存在, 分别在 100 K 以上和 50 K 以下. 在接近 0 K 时, 能看到磁信号有个明显的上升, 这是一个顺磁信号, 这主要是由于存在氧空位等缺陷所致.

使用 PFM 测量了薄膜的面外方向的极化, 观察到了很强的极化翻转, 如图 5(b) 和图 5(c) 所示. 我们在 $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ 区域先写入了 +8 V 的电压, 然后再在 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 写入 -8 V 的电压, 最后在 $3.5 \mu\text{m} \times 3.5 \mu\text{m}$ 区域去读取信号. 之前的报道中, 不管是钙钛矿层为奇数层还是偶数层, 比如块体的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和 $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$, 铁电极化主要是在面

内方向. 对于 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, 面外的分量也只有面内的 8.7%. 最近, 理论计算已经发现, 在 $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ 和 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 体系中, 压应力能够提升 c 方向的极化值 [37]. 我们的研究工作是在 LNO/LSAT 上生长 BFCrO 薄膜, 衬底的压应力大约为 0.2%. 强烈的面外方向的极化翻转可能是由于压应力的效果导致的. 另一方面, 介电材料中的电荷效应也能导致回字的产生 [39]. 但我们测到的相位变化达到 180° , 比通常电荷效应的相位变化大, 所以这种变化主要不是来源于电荷效应, 而是铁电极化.

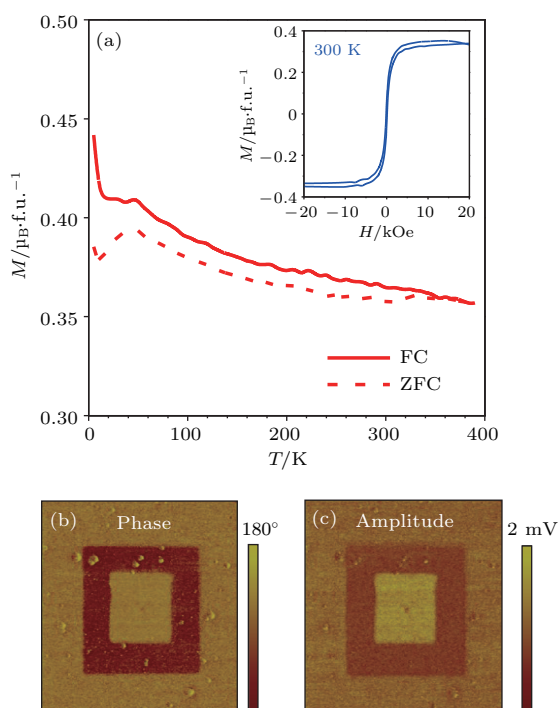


图 5 (a) BFCrO/LNO 双层膜的面内磁性和温度关系, 内插图显示为常温下的磁滞回线; (b) 和 (c) 分别为常温下 PFM 的相位图和振幅图, 测试方向为面外方向 (摘自文献 [30])

Fig. 5. (a) The magnetization as a function of temperature for BFCrO films grown on LNO buffer layer. The room-temperature magnetic hysteresis measured along the in-plane direction is shown in the inset. (b) The phase and (c) the magnitude of the phase switching along the out-of-plane direction in the PFM measurements. Adapted from Ref. [30].

$m = 10$ 的大周期 $\text{Bi}_{m+1}(\text{Fe}, \text{Co})_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ 外延薄膜的铁磁和铁电性能如图 6 所示 [33]. 我们通过 SQUID 变温测试, 发现 FC 和 ZFC 条件下, 磁性随温度的变化趋势发生在 200 K, 在室温能够探测到每个结构单元约 $0.25 \mu_B$ 的饱和磁化强度. 这些结果说明, 室温和低温下磁性的来源机理不同, 而室温下非常小的饱和磁化强度说明

Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用导致的反铁磁倾斜很可能是其室温铁磁性来源. 通过室温下 PFM 实验, 在不加电场的条件下, 在面内方向发现铁电畴的存在, 与不掺杂母体 $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ 和 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 一致. 在面内方向. 由于这些铁电畴的发现是在没有外加电场的条件下, 因此不存在静电场下的电荷效应, 可以确定铁电性的存在.

以上两种 Bi 层状多铁薄膜均为 Fe-Co 共掺杂的薄膜, 我们也测试了 Fe-Ni 共掺杂的薄膜 [31]. 由于 LNO 比例超过 4B2L 时薄膜中开始出现杂相, 因此我们重点研究了 4B0L 和 4B1L 薄膜的多铁性能, 即 $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ (BFTO) 和 $(\text{La}, \text{Bi})_6\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ (LBFNTO) ($x = 2/9$) 薄膜. 磁性测试结果如图 7 所示, 4B1L 样品具有更大的饱和磁矩, 约每结构单元 $0.43 \mu_B$, 但是矫顽场相对较小, 约 100 Oe ($1 \text{ Oe} = 10^3/(4\pi) \text{ A/m}$), 4B0L 样品的每结构单元饱和磁矩只有 $0.076 \mu_B$, 矫顽场有 210 Oe. 因此, 可以认为掺杂提高了 LBFNTO 薄膜的磁性. 另外, 图 7(b) 显示 4B1L 样品 FC 和 ZFC 测试曲线在低温下出现较大的分离, 而 4B0L 中两条曲线重叠比较严重, 且数值较小. 在 150 K 附近, 4B1L 样品出现了比较明显的鼓包, 可能是一种自旋阻错行为.

铁电性测试结果如图 8 所示. 为了消除形貌的影响, 我们使用远离共振频率的 10 kHz 来测试. 图 8(a) 和图 8(b) 分别是两种薄膜的形貌图; 图 8(c) 和图 8(d) 是面外方向的相位图; 图 8(e) 和图 8(f) 是面内方向的相位图. 从两种相位图可以清楚地发现, 薄膜面外方向相位图中没有明显的衬度差别, 而面内相位图中则有较为清晰的明暗对比, 且明暗对比处有 180° 的相位差. 两个样品没有表现出明显的区别, 面内都是一种多畴结构, 畴的大小在 100—250 nm 范围. 同时我们借助于极化翻转谱 PFM (SSPFM), 测试了在直流电压不加载时的极化曲线, 测试方法和结果如图 8(g) 和图 8(f) 所示. 4B1L 薄膜的铁电电滞回线比不掺杂的 4B0L 样品要大, 即饱和极化值和矫顽场都大一些, 说明掺杂薄膜中的铁电性比不掺杂样品的铁电性要大一些.

综上所述, 我们在不同周期的 Fe-Co 共掺杂薄膜、Fe-Ni 共掺杂薄膜的研究中发现, 这些薄膜都具有很好的铁电性, 并且铁电自发极化方向大都位于面内, 这和 Bi 层状氧化物块体中铁电极化主要存

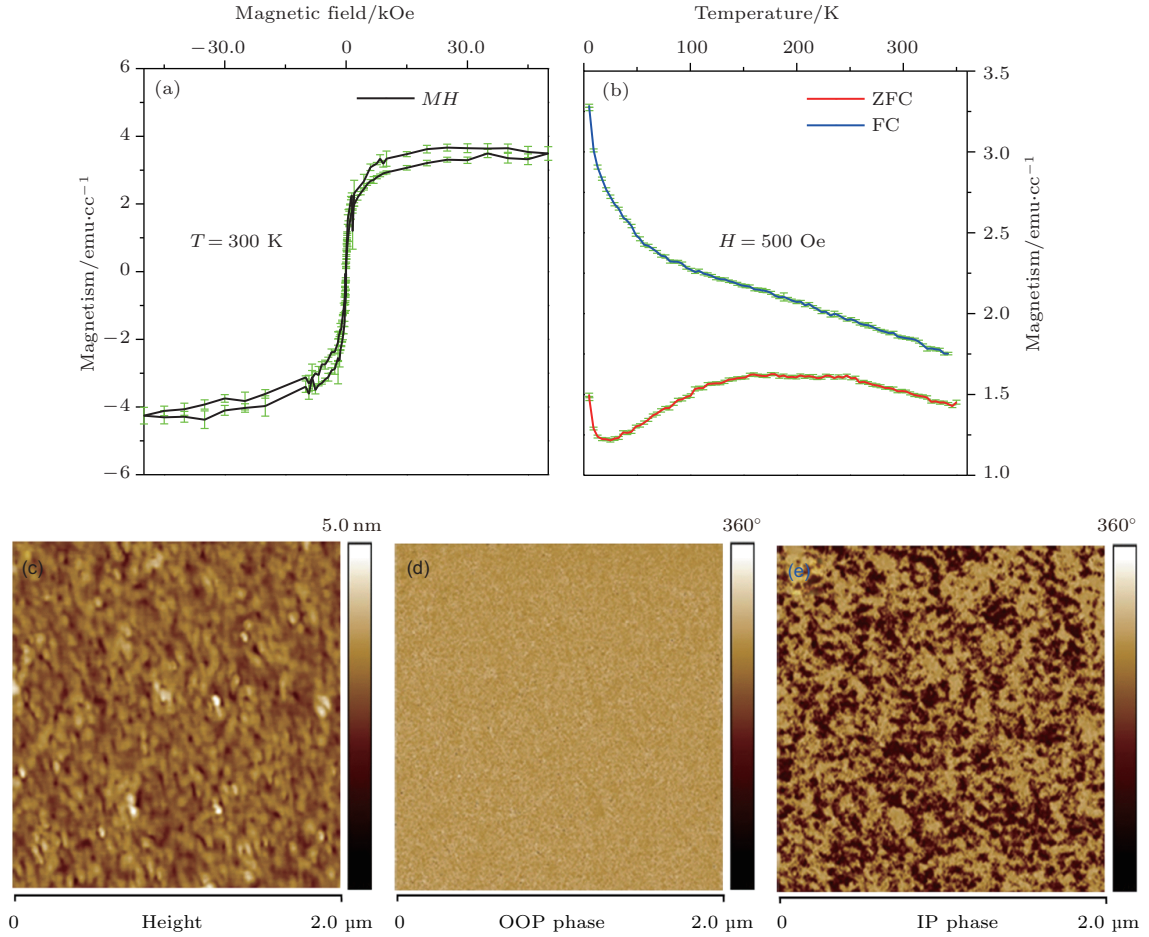


图6 (a) $m = 10$ 的 BFCrO 薄膜常温下的磁滞回线和 (b) 磁性与温度的关系, 所有测试均为薄膜面内方向; (c)—(e) 分别为常温下 $m = 10$ 薄膜的 AFM 形貌图、PFM 的面外、面内相位图 ($1 \text{ emu/cc} = 10^3 \text{ A/m}$, 摘自文献 [33])

Fig. 6. (a) The $m = 10$ BFCrO film magnetic hysteresis measured at room temperature and (b) the magnetization as a function of temperature; all measurements were done along the in plane direction of the film. (c) The room-temperature AFM image, the PFM image measured along (d) out-of-plane and (e) in-plane direction of the $m = 10$ BFCrO film. Adapted from Ref. [33].

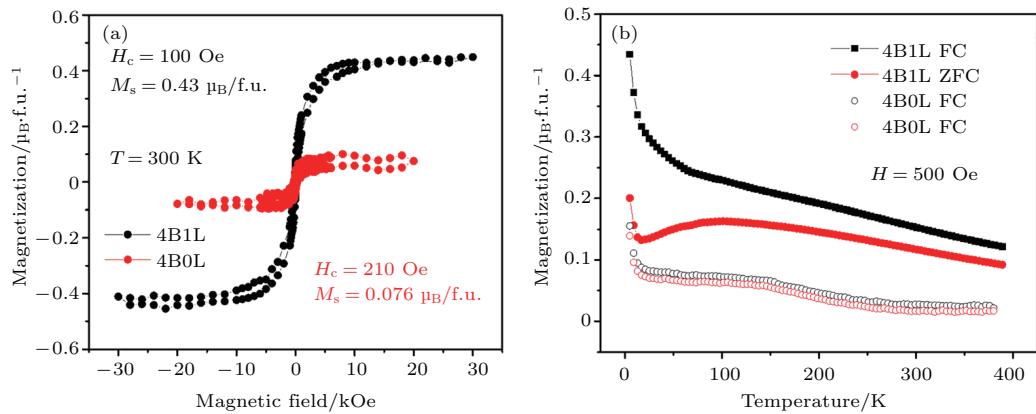


图7 (a) $m = 5$ 的 BFTO (4B0L) 和 BFTO : LNO 为 4 : 1 比例制备 $m = 5$ 的 LBFNTO (4B1L) 薄膜常温下的磁滞回线和 (b) 磁性与温度的关系, 所有测试均为薄膜面内方向 (摘自文献 [31])

Fig. 7. (a) The $m = 5$ BFTO (4B0L) and $m = 5$ LBFNTO (4B1L, BFTO : LNO = 4 : 1) film agnetic hysteresis loops measured at room temperature; (b) the magnetization as function of temperature of the two films; all measurements were taken along the in-plane direction of the films. Adapted from Ref. [31].

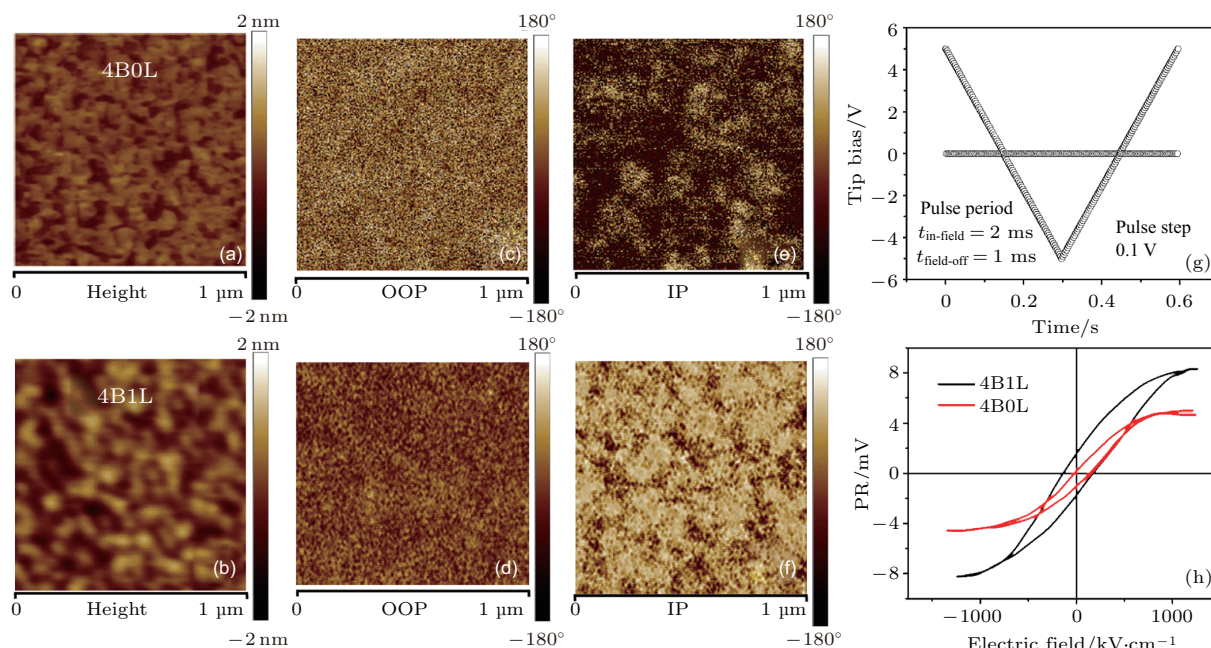


图8 $m = 5$ 的BFTO (4B0L) 和LBFNTO (4B1L) 薄膜样品PFM测试结果对比 (a)和(b)对应于薄膜表面形貌; (c)和(d)对应于薄膜面外方向极化相位图; (e)和(f)对应于薄膜面内方向极化相位图; (g)是SSPFM驱动电压加载方式; (h)是两个样品没有直流电压存在时的SSPFM测试结果(摘自文献[31])

Fig. 8. (a) and (b) Surface morphology, (c) and (d) are out-of-plane phase, (e) and (f) in-plane phase images of the $m = 5$ BFTO (4B0L) and LBFNTO (4B1L) films, respectively; (g) the tip bias pulse period in the SSPFM loop with the in-field and field-off is 2 ms and 1 ms, respectively; (h) the piezoelectric response (PR) of the field-off loops of 4B0L and 4B1L. Adapted from Ref. [31].

在于 ab 面内有很大关系^[40,41]. 另一方面, 这些薄膜在常温下都具有铁磁磁矩, 然而, 这些薄膜的磁性在常温下非常弱, 表现为每结构单胞的饱和磁矩小于 $0.5 \mu_B$, 即每掺杂一个Fe和一个Co(Ni)原子只产生小于 $0.5 \mu_B$ 的磁矩. 在室温附近没有观察到铁磁性转变, 这也可能是由于铁磁转变温度高于我们的测试温度. 除此以外, 掺杂后的薄膜大都在低温区出现FC和ZFC磁矩的分离, 说明低温下存在磁性相变.

4 钽层状氧化物单晶薄膜RIXS的晶体场电子结构研究

RIXS是一个二级光学过程, 其中包含芯能级的电子向非占据态的激发(光子吸收)和随之发生的占据态电子向芯能级电子空穴的跃迁(光子发射)过程^[42,43]. 与XAS不同, 由于光子吸收和光子发射过程的叠加, RIXS的分辨率不受内层电子空穴寿命的影响. 因此, RIXS能够很好地研究在氧八面体晶体场作用下的Fe和Co 3d轨道电子的状态.

图9是BFTO, BFCrTO和LBFCrTO薄膜Fe L

边RIXS谱图^[34]. 我们选定了几个能够覆盖Fe $L3$ 和 $L2$ 吸收边的入射光能量. 所有的RIXS谱都使用入射光通量进行了归一化, 并以能量损失模式显示出来. 每个RIXS谱的采集时间为30 min. 在吸收边附近改变入射光能量, 我们能够观察到很强的共振现象. RIXS谱的结构主要可以分为三类: 由 $2p^5 3d^6$ 轨道到基态的复合产生的弹性散射峰(Rayleigh散射), 对应于谱图中能量损失为零的激发峰; 由d-d激发、电荷转移激发产生的共振激发峰, 对应于谱图中能量损失非零且峰位不随入射光能量改变而变化的峰; 由 Fe^{3+} 3d占据轨道的电子向 $2p^{1/2}$ 和 $2p^{3/2}$ 电子空穴退激发产生的常规X射线发射峰, 对应于谱图中能量损失为非零但峰位随入射光能量改变而变化的峰. 在 Fe^{3+} 的RIXS谱中, -13.5 eV和 -15 eV处的两个激发峰(竖直实线标记)是来源于 Fe^{3+} 离子的 $L3$ 常规X射线发射. 除了弹性散射和常规X射线发射外, 从 -1 — -10 eV的能量范围还有5个能量损失峰能够清晰地分辨出来(虚线标记). Fe的 L 边RIXS谱与之前报道的一系列化合物比较相似^[44–46], 不同之处在于我们获得的RIXS谱弹性散射峰的强度比文献报

道的要强很多, 且随入射光能量的变化表现出很强的共振行为. 这可能是由于所制备的高质量薄膜样品表面非常平坦光滑, 对入射光产生强烈镜面反射的结果. 我们获得的RIXS谱也与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的光吸收研究符合得非常好^[47]. 从这些研究中可以得出, -1.6 eV处的第一个能量损失峰是来源于 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{E}$ 的晶体场激发; -2.8 eV处的第二个能

量损失峰可以归结为 3e_g 能级的自旋翻转激发; 而 -4 , -5 和 -5.8 eV处的另外三个能量损失峰是来自 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 电荷迁移激发^[48].

图10是BFCTO和LBFCTO薄膜Co L 边RIXS谱图. 我们选定了几个能够覆盖Co $L3$ 和 $L2$ 吸收边的入射光能量. BFCTO和LBFCTO薄膜Co L 边RIXS谱与之前报道的CoO的RIXS非常

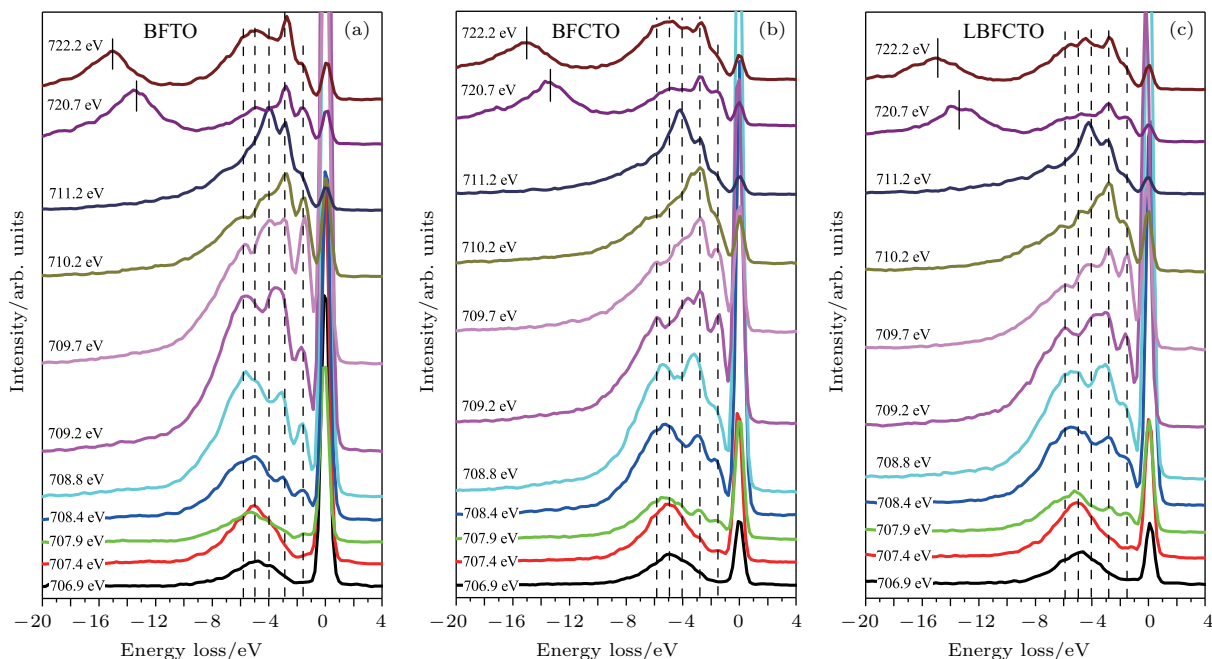


图9 (a) BFTO, (b) BFCTO 和 (c) LBFCTO 薄膜在选定入射光能量位置的Fe L 边RIXS测试, 入射光的能量列于相应RIXS谱旁边 (摘自文献^[34])

Fig. 9. Fe L -edge RIXS spectra of (a) BFTO, (b) BFCTO, and (c) LBFCTO films at selected incident photon energies. The incident photonenergies are displayed next to the corresponding RIXS spectra. Adapted from Ref. ^[34].

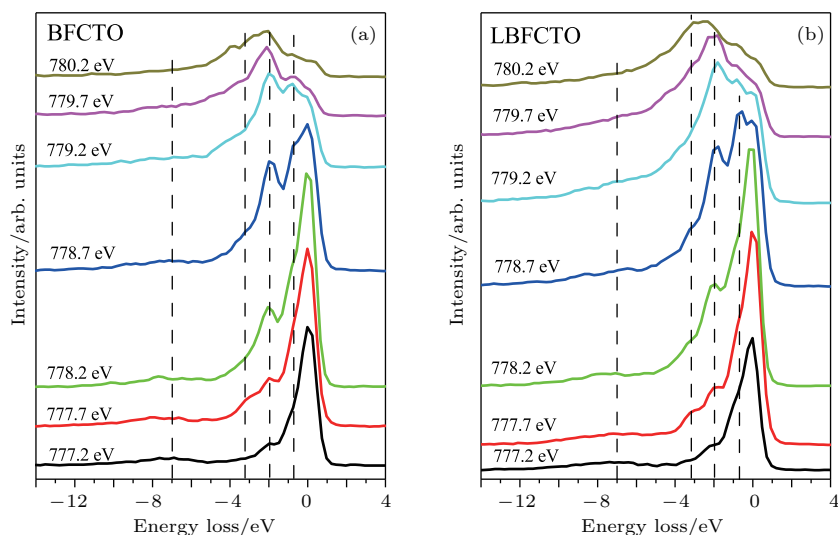


图10 (a) BFCTO 和 (b) LBFCTO 薄膜在选定入射光能量位置的Co L 边RIXS测试, 入射光的能量标示在相应RIXS谱旁边 (摘自文献^[34])

Fig. 10. Co L -edge RIXS spectra of (a) BFCTO and (b) LBFCTO films at selected incident photon energies. The incident photonenergies are displayed next to the corresponding RIXS spectra. Adapted from Ref. ^[34].

相似^[47], 这意味着我们可以以CoO的RIXS为基准来解读BFCTO和LBFCTO薄膜的Co L 边 RIXS. 薄膜的RIXS谱中出现了4个显著不同的能量损失峰, 它们是来源于d-d激发和电荷转移激发. 如果我们不考虑CoO₆八面体的很小的形变, 在八面体对称性(Oh)下, -0.7 eV处的损失峰是来源于d-d激发 $^4T_{1g}(^4F) \rightarrow ^4T_{2g}(^4F)$. 在 -2.0 eV处的损失峰是来源于 $^4T_{1g}(^4F) \rightarrow ^4A_{2g}(^4F)$ 和 $^4T_{1g}(^4F) \rightarrow ^4T_{1g}(^4P)$ 这两个激发的叠加. 在 -3.2 eV处的很弱的损失峰是由于从基态 $^4T_{1g}(^4F)$ 到 2E_g 多重态的激发^[49]. 在 -7 eV处很宽连续峰可以归结为

O 2p到Co 3d轨道的电荷迁移激发^[47]. BFCTO和LBFCTO薄膜的CoO₆八面体的晶体场分裂能 $10Dq$ 可以由第一个能量损失峰的位置确定, 大概为 0.7 eV. 虽然BFCTO和LBFCTO薄膜中Co的d-d激发的能量没有明显的不同, 但我们观察到在 778.7 eV的入射光能量处, LBFCTO的RIXS谱中 $^4T_{1g}(^4F) \rightarrow ^4T_{2g}(^4F)$ 这一激发峰的强度相对于BFCTO薄膜突然增大. 我们将会Co²⁺ L 边 RIXS谱的晶体场拟合中对这一现象进行进一步的讨论.

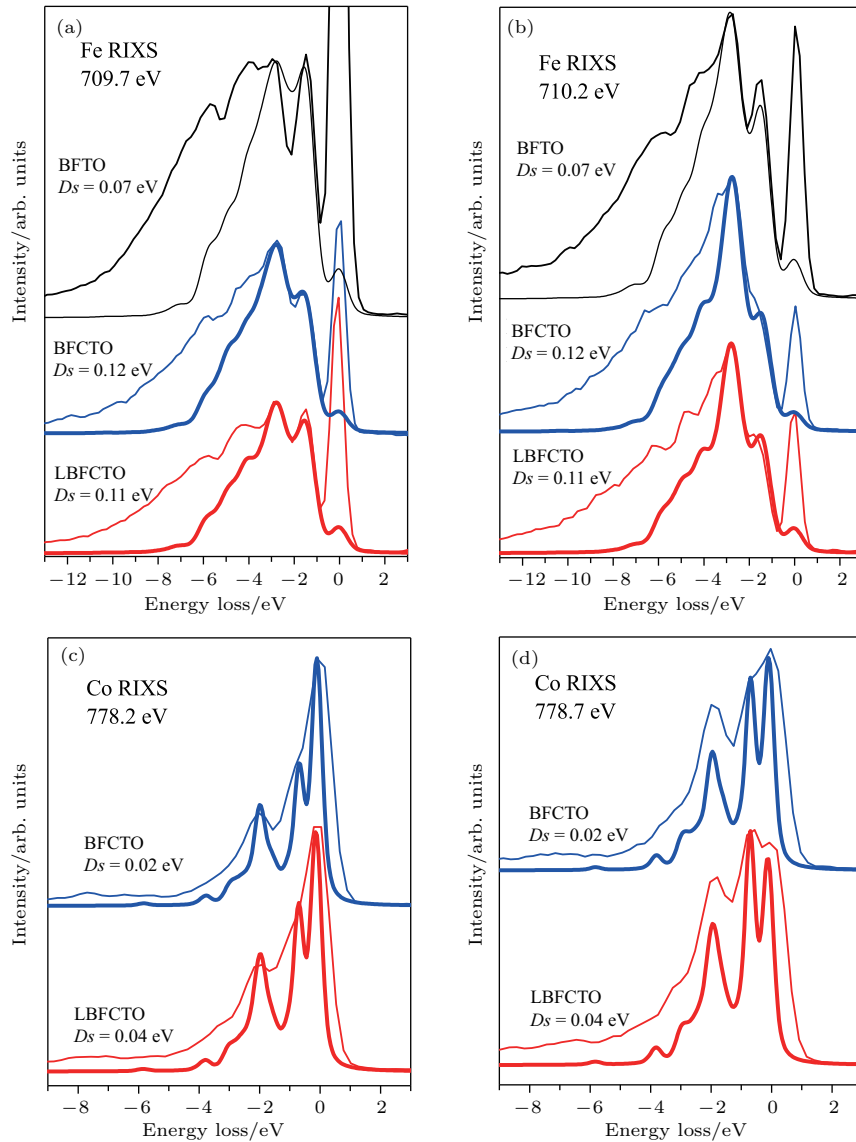


图 11 BFCTO, BFCTO 和 LBFCTO 薄膜的 Fe^{3+} 和 Co^{2+} L 边 RIXS 模拟谱(粗线)随 D_s 的变化, 细线是 RIXS 实验谱, 入射光能量分别为 (a) 709.7, (b) 710.2, (c) 778.2 和 (d) 778.7 eV (摘自文献^[34])

Fig. 11. Simulated Fe^{3+} (top panel) and Co^{2+} (bottom panel) L -edge RIXS spectra (thick curves) as a function of D_s in comparison with the experimental spectra (thin curves) of BFCTO, BFCTO, and LBFCTO films at the incident photon energy of (a) 709.7, (b) 710.2, (c) 778.2, and (d) 778.7 eV. The intensities of simulated spectra are all rescaled for clarity. Adapted from Ref. ^[34].

为了阐明Fe和Co L 边RIXS谱图激发峰强度的变化行为,我们使用由de Groot^[50]开发的晶体场拟合程序(CTM4XAS + CTM4RIXS)对RIXS实验谱进行模拟.图11是BFTO, BFCTO和LBFCTO薄膜在选定入射光能量的 Fe^{3+} 和 Co^{2+} L 边RIXS模拟谱与实验谱的对比.对 Fe^{3+} 的RIXS模拟,我们使用RIXS实验谱拟合出了 FeO_6 八面体的晶体场参数 $10Dq$ 和 Ds (所有的拟合中设定 $Dt = 0$),对所有的薄膜 $10Dq = 1.6$ eV.为了对RIXS实验谱获得比较好的拟合结果,必须调整描述四面体畸变的晶体场参数 Ds 的数值.通过拟合,得到BFTO, BFCTO和LBFCTO薄膜的 Ds 值分别为0.07, 0.12和0.11 eV.对 Co^{2+} 的RIXS模拟,得出BFCTO和LBFCTO薄膜的 $10Dq$ 都为0.7 eV,而 Ds 值分别为0.02 eV和0.04 eV. RIXS拟合谱很好地重复了RIXS实验谱中晶体场激发的能量位置和强度变化行为. Co的RIXS模拟谱与实验谱符合得非常好,而Fe的RIXS模拟谱与实验谱在高能量位置存在比较大的差异.这是因为我们在RIXS拟合过程中没有考虑 O^{2-} 和 Fe^{3+} 之间的电荷迁移.另一方面, Co的RIXS谱中电荷迁移非常弱,并且集中在远离晶体场激发的高能量位置.在拟合中排除电荷迁移的作用能够减少RIXS模拟中的半经验参数的数量,从而能够对所研究的材料得出更加可靠的晶体场参数.

RIXS模拟证明, Co和La的掺杂能够改变 FeO_6 和 CoO_6 八面体的晶体场参数.一方面,由于键长的改变, Co和La的掺入能够影响薄膜的晶体结构;另一方面,掺杂元素也可能单纯地改变薄膜的电子结构,比如改变晶体场势能^[51].这两种效应互相关联,都可能是薄膜晶体场参数改变的原因.将这两种效应分离开可能需要进行第一性原理计算,然而考虑到Aurivillius相氧化物巨大的单胞,这种计算是非常具有挑战性的,在当前也是不现实的.而将第一性原理计算的结果与RIXS谱相联系则更具挑战性,这可以作为未来的研究方向.然而,半经验的晶体场计算拟合却能够对XAS或者RIXS实验谱与复杂化合物的电子结构进行直接比较.需要指出的是,我们获得的XRD测试已经证明, Co与La的掺入能够增大BFCTO和LBFCTO薄膜晶体结构的畸变.而La主要是对Aurivillius相氧化物进行A位掺杂, La

离子的电子很难直接影响 FeO_6 和 CoO_6 八面体的电子结构.因此, BFTO, BFCTO和LBFCTO薄膜由于Co和La的掺入导致的晶体场参数的改变很可能是由元素掺杂引起的晶体结构畸变导致的.这将能解释Co与La的掺杂引起的BFCTO和LBFCTO薄膜铁磁性的增强,因为晶格畸变能够增强Dzyaloshinskii-Moriya相互作用.

5 钽层状氧化物单晶薄膜PNR的磁性空间分布研究

在研究过程中,我们发现BFCTO的磁性报道非常多,尤其是块体和多晶薄膜^[23,24,52–55],但磁性的定量结果差异很大,并且我们在高质量单晶薄膜中发现的室温饱和磁矩非常小,这就迫切需要研究我们制备的薄膜中室温磁矩的来源,是单晶薄膜的主体?还是极其微量且不能被各种晶体结构表征方法探测到的杂相?因此,我们使用了PNR方法在不同温区研究薄膜主体的磁性^[25].

PNR和宏观的SQUID磁性测试不同, PNR通过改变入射中子的自旋方向,同时探测薄膜中元素结构和磁结构的分布信息^[56–59].实验中,一束极化的中子通过掠入射方式入射到薄膜表面,我们探测中子反射强度和垂直于薄膜方向动量转移矢量的关系.随着中子极化方向和薄膜磁性取向的相对变化,入射中子的散射长度密度(SLD)会增强或者减弱.具体而言,当二者取向相同,SLD的大小是原子核散射部分和电子磁散射部分的相加,反之是二者的相减.因此,通过对比相反方向极化中子的反射强度,能够探测到原子核的深度分布信息和磁性的深度分布信息.我们在美国国家标准测量局的中子研究中心(NIST Center for Neutron Research)进行了BFCTO薄膜在室温和50 K的PNR实验,薄膜样品在一个700 mT的磁场下极化,磁场方向为薄膜面内方向.根据之前的SQUID测试结果,这样一个磁场足够完全极化薄膜.入射中子的自旋方向分别和薄膜极化方向相同或相反,我们探测不翻转的中子反射强度($R^{\uparrow\uparrow}$ 和 $R^{\downarrow\downarrow}$)与垂直方向动量转移矢量 Q 的关系,结果如图12和图13所示. PNR定量数据分析通过Refl1D软件完成,误差通过BUMPS软件的Markov链蒙特卡罗方法计算得出^[60].

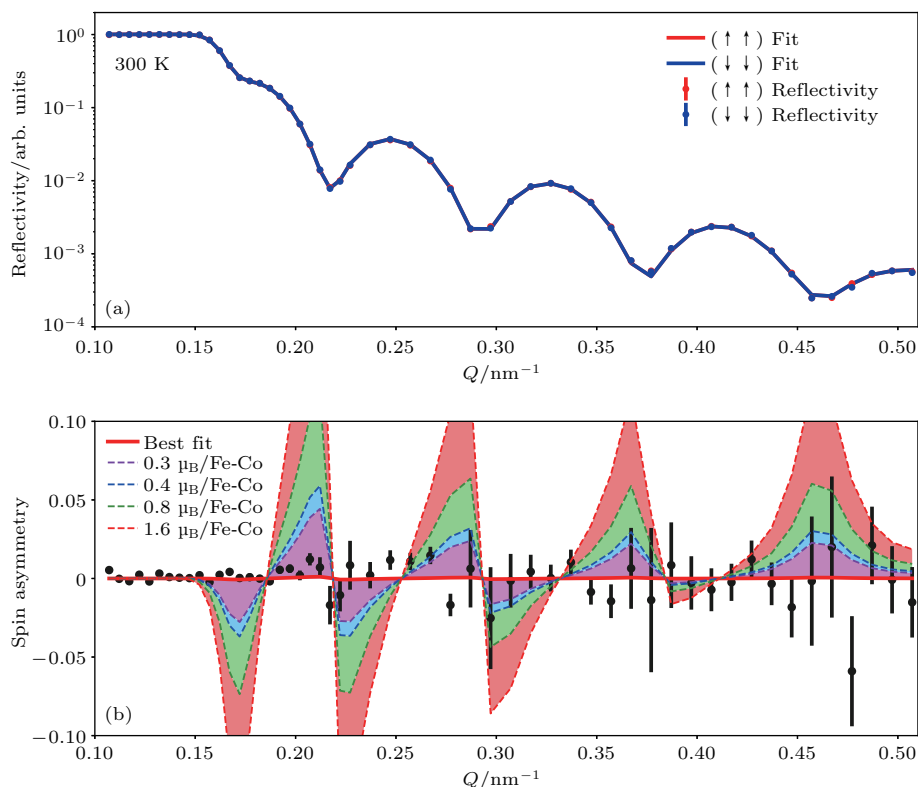


图12 (a) 300 K 温度下 BFCTO 薄膜的自旋相关的 $R^{\uparrow\uparrow}$ 和 $R^{\downarrow\downarrow}$ 中子反射强度; (b) 300 K 温度下自旋不对称性 (spin asymmetry); 测试外加磁场为 700 mT, 方向为面内方向 (摘自文献 [35])

Fig. 12. (a) The spin-dependent $R^{\uparrow\uparrow}$ and $R^{\downarrow\downarrow}$ neutron reflectivities of the BFCTO film at 300 K; (b) the 300 K spin asymmetry of the BFCTO film. The measurement was done with a 700 mT magnetic field applied along the in-plane direction. Adapted from Ref. [35].

常温下 BFCTO 薄膜的测试和分析结果如图 12 所示. 我们发现在外加磁场为 700 mT 的条件下, $R^{\uparrow\uparrow}$ 和 $R^{\downarrow\downarrow}$ 几乎没有任何差别, 这说明薄膜主体相中室温的磁性小于 PNR 的探测极限. 通过拟合室温的自旋不对称性 (spin asymmetry) 数据, BFCTO 薄膜室温的磁化强度仅为 $(0.010 \pm 0.014) \mu_B/\text{Fe-Co}$ 掺杂对. 为了证明实验的敏感性, 我们拟合了薄膜主体磁化强度分别为 0.3, 0.4, 0.8, 1.6 $\mu_B/\text{Fe-Co}$ 掺杂的自旋不对称性数据, 如图 12(b) 所示. 拟合结果显示即使薄膜主体只有 0.3 $\mu_B/\text{Fe-Co}$ 的磁化强度, PNR 实验也能够清楚地探测到.

由于 SQUID 实验显示了一个低温区的微弱磁性相变, 因此我们也探测了 50 K 温度下薄膜的 PNR 谱图, 并且发现 $R^{\uparrow\uparrow}$ 和 $R^{\downarrow\downarrow}$ 发生了微弱的相对变化, 自旋不对称性 (spin asymmetry) 结果出现了 Q 矢量方向的振荡, 如图 13 所示. 通过对其拟合, 分别得到了晶格结构和磁性与厚度的关系. 拟合得到的薄膜厚度和界面粗糙度都和 XRD 结果非常一

致, 即 BFCTO 薄膜厚度为 66 nm, LNO 缓冲层厚度为 12 nm, BFCTO 薄膜的界面和表面也非常平整, LNO/BFCTO 界面和 BFCTO/空气界面的粗糙度仅为 1.6 nm 和 1.4 nm. 拟合得到的 BFCTO 薄膜磁化强度为 $(0.049 \pm 0.015) \mu_B/\text{Fe-Co}$ 对, 远小于图 5 中 SQUID 实验中得到的近 0.4 $\mu_B/\text{Fe-Co}$ 对 (每个结构单元含一对 Fe-Co 原子). 但是 SQUID 实验确实探测到 50 K 左右的弱磁性相变 (见图 5), 因此我们可以确定 50 K 左右的磁性相变来源于薄膜主体.

我们所做的 PNR 实验给 BFCTO 薄膜主体的室温磁化强度设置了一个上限, 即 0.08 $\mu_B/\text{Fe-Co}$, 远低于 SQUID 测试的结果. 由于 PNR 实验使用的中子波长大约为 200 nm, 因此除了主体相, 只有小于 200 nm 的小颗粒相才能反映到 PNR 的测试结果中. PNR 测试到的磁性和 SQUID 测试到的磁性两者之间的差别, 可能来自衬底的贡献, 但是在常温下我们所用的衬底测试不到铁磁信号, 因此基本可以排除衬底的影响. 最可能的来源就是较大尺

寸杂相的影响, 这些杂相有可能是PLD生长过程中靶材的非化学计量比溅射的产物, 如一些铁氧化物. 另一方面, BFCTO薄膜主体中探测不到强的磁性信号, 也是可以理解的, 有可能各种磁性离子

之间(Fe^{3+} - Fe^{3+} , Fe^{3+} - Co^{2+} , Co^{2+} - Co^{2+})的交换相互作用是反铁磁型的, 也有可能Fe和Co在薄膜主体中的密度太低, 不足以产生足够强的磁性交换相互作用^[61].

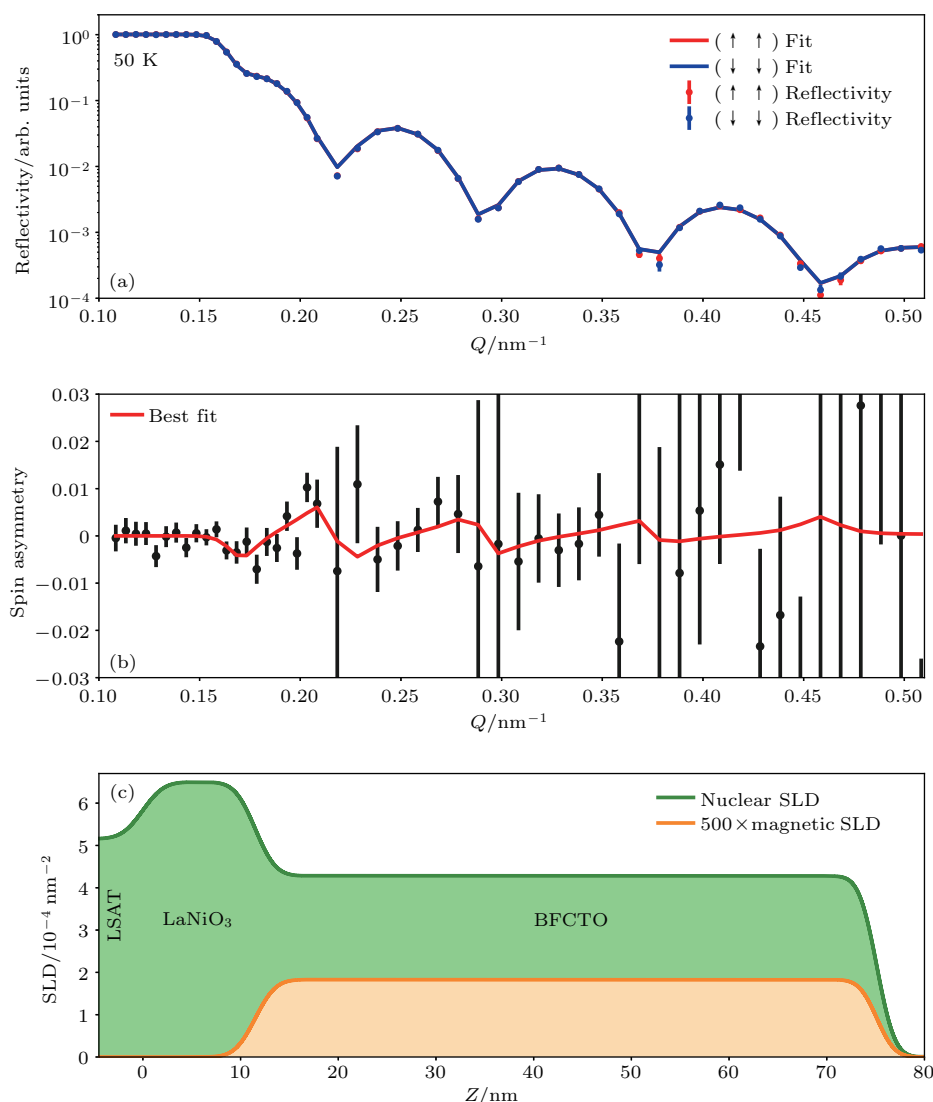


图 13 (a) 50 K 温度下 BFCTO 薄膜的自旋相关的 $R^{\uparrow\uparrow}$ 和 $R^{\downarrow\downarrow}$ 中子反射强度; (b) 50 K 温度下自旋不对称性 (spin asymmetry); (c) 磁性和原子核的 SLD 和厚度的关系; 测试外加磁场为 700 mT, 方向为面内方向 (摘自文献 [35])

Fig. 13. (a) The 50 K spin-dependent $R^{\uparrow\uparrow}$ and $R^{\downarrow\downarrow}$ neutron reflectivities of the BFCTO film; (b) the 50 K spin asymmetry SA of the BFCTO film; (c) the magnetic and nuclear depth profiles used to obtain the fits shown. The measurement was done with a 700 mT magnetic field applied along the in-plane direction. Adapted from Ref. [35].

6 结论与展望

近年来, 我们通过对铋层状氧化物单晶薄膜的研究, 发展了一些制备高质量单晶薄膜的技术, 并发现这些单晶薄膜具有非常好的铁电性, 显示了磁性原子掺杂对铋层状氧化物母体材料 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和 $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{12}$ 的铁电性影响不是很大, 掺杂后的

薄膜仍具有层状面内方向的自发铁电性, 面外方向的自发铁电性非常弱, 这些都和母体材料类似. 通过 PFM 外加电场, 能够在面外方向实现一些回字线等图形的读写, 虽然在较高质量的 $m = 5$ 的 BFCTO 薄膜中能够实现 180° 的翻转, 但在较低质量的薄膜中相位翻转通常小于 180° , 因此我们对于定量分析面外方向铁电极化有一定疑虑. 然而, 我们在掺杂后的薄膜磁性研究中发现宏观和微观测试

结果不同, 宏观的SQUID测试显示薄膜的室温饱和磁化强度约每单胞 $0.3\text{--}0.4\ \mu_{\text{B}}$, 而微观的PNR测试显示薄膜主体在室温下的饱和磁化强度小于每单胞 $0.08\ \mu_{\text{B}}$, 因此单晶薄膜的磁性和多晶块体很可能是不一样的, 表现为室温下单晶薄膜的铁磁性极其微弱, 其弱磁性的本质可能是反铁磁相互作用或者顺磁相互作用. 尽管室温区薄膜主体的磁性非常弱, 在低温区($50\text{--}200\ \text{K}$) SQUID和PNR都发现了弱的铁磁性相变, 说明这类材料的磁性相互作用在高温和低温不同.

未来在这一领域的研究需要继续克服生长的难题, 我们目前仅能制备 $100\ \text{nm}$ 以下厚度的单晶薄膜, 并且这些薄膜里含有一些氧空位, 这对宏观磁电耦合实验是不利的, 我们在磁电耦合研究上的尝试显示薄膜太薄或者氧空位较多容易漏电, 导致不能通过电学方法探测磁电耦合强度, 而同类型的多晶块体由于样品较大不易漏电, 能够探测到磁电耦合强度. 另一方面, 我们在单晶薄膜中的发现能够指导块体样品的研究, 现有低掺杂(每个单胞 $1\text{--}2$ 个磁性原子)样品的磁性在室温下很可能是极弱的, 我们认为掺杂浓度与本文薄膜类似的样品, 其磁电耦合行为或者是单相反铁磁和铁电之间的耦合, 或者是分离的铁磁相和铁电相之间的耦合, 而非单相铁磁和铁电之间的耦合. 未来这一领域的块体或者薄膜研究, 应该尝试增加磁性原子的掺杂浓度, 并且同时探讨反铁磁与铁电极化之间的耦合关系, 现有的研究不能证明掺杂原子之间一定是铁磁相互作用. 同时, 这一领域也亟需理论工作的指导, 能够预言一些具有较强磁电耦合相互作用的掺杂和结构. 我们在单晶薄膜方面的实验研究, 已经证明我们对这一类复杂结构的材料有很好的制备和探测基础.

参考文献

- [1] Fiebig M, Lottermoser T, Meier D, Trassin M 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16046
- [2] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F 2006 *Nature* **442** 759
- [3] Jia T, Cheng Z, Zhao H, Kimura H 2018 *Appl. Phys. Rev.* **5** 021102
- [4] Wang Y, Hu J, Lin Y, Nan C 2010 *NPG Asia Mater.* **2** 61
- [5] Liu J M, Nan C W 2014 *Physics* **43** 88 (in Chinese) [刘俊明, 南策文 2014 物理 **43** 88]
- [6] Hu J, Chen L, Nan C 2016 *Adv. Mater.* **28** 15
- [7] Hill N A 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 6694
- [8] Wang J, Neaton J B, Zheng H, Nagarajan V, Ogale S B, Liu B, Viehland D, Vaithyanathan V, Schlom D G, Waghmare U V, Spaldin N A, Rabe K M, Wuttig M, Ramesh R 2003 *Science* **299** 1719
- [9] Khomskii D 2009 *Physics* **2** 20
- [10] Heron J T, Bosse J L, He Q, Gao Y, Trassin M, Ye L, Clarkson J D, Wang C, Liu J, Salahuddin S, Ralph D C, Schlom D G, Íñiguez J, Huey B D, Ramesh R 2014 *Nature* **516** 370
- [11] Ikeda N, Ohsumi H, Ohwada K, Ishii K, Inami T, Kaku-raki K, Murakami Y, Yoshii K, Mori S, Horibe Y, Kito H 2005 *Nature* **436** 1136
- [12] Kitagawa Y, Hiraoka Y, Honda T, Ishikura T, Nakamura H, Kimura T 2010 *Nat. Mater.* **9** 797
- [13] Lee S, Pirogov A, Kang M, Jang K, Yonemura M, Kamiyama T, Cheong S W, Gozzo F, Shin N, Kimura H, Noda Y, Park J 2008 *Nature* **451** 805
- [14] Dong S, Liu J M, Cheong S W, Ren Z F 2015 *Adv. Phys.* **64** 519
- [15] Xiang H, Wei S, Whangbo M, Da Silva J L F 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 037209
- [16] Yu P, Lee J, Okamoto S, et al. 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 027201
- [17] Yu P, Chu Y, Ramesh R 2012 *Philos. Trans. Royal Soc. A* **370** 4856
- [18] Dong S, Yu R, Yunoki S, Liu J M, Dagotto E 2008 *Phys. Rev. B* **78** 155121
- [19] Nan C, Bichurin M, Dong S, Viehland D, Srinivasan G 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 031101
- [20] Li Q, Wang D, Cao Q, Du Y 2017 *Chin. Phys. B* **26** 097502
- [21] Niu L, Chen C, Dong X, Xing H, Luo B, Jin K 2016 *Chin. Phys. B* **25** 107701
- [22] Shi Z, Liu X, Li S 2017 *Chin. Phys. B* **26** 097601
- [23] Mao X, Wang W, Chen X, Lu Y 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 082901
- [24] Wang J, Fu Z, Peng R, Liu M, Sun S, Huang H, Li L, Knize R J, Lu Y 2015 *Mater. Horiz.* **2** 232
- [25] Keeney L, Maity T, Schmidt M, Amann A, Deepak N, Petkov N, Roy S, Pemble M E, Whatmore R W 2013 *J. Am. Ceram. Soc.* **96** 2339
- [26] Schmidt M, Amann A, Keeney L, et al. 2014 *Sci. Rep.* **4** 5712
- [27] Sun S, Ling Y, Peng R, Liu M, Mao X, Chen X, Knize R J, Lu Y L 2013 *RSC Adv.* **3** 18567
- [28] Yang J, Tong W, Liu Z, Zhu X, Dai J, Song W, Yang Z, Sun Y 2012 *Phys. Rev. B* **86** 104410
- [29] Yun Y, Zhai X, Ma C, et al. 2015 *Appl. Phys. Express* **8** 054001
- [30] Yun Y, Ma C, Zhai X, et al. 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 011602
- [31] Meng D, Tao S, Huang H, et al. 2017 *J. Appl. Phys.* **121** 114107
- [32] Cui Z, Xu H, Yun Y, et al. 2016 *J. Appl. Phys.* **120** 084101
- [33] Meng D, Zhai X, Ma C, et al. 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 212906

- [34] Cui Z, Zhai X, Chuang Y D, et al. 2017 *Phys. Rev. B* **95** 205102
- [35] Zhai X, Grutter A, Yun Y, Cui Z, Lu Y 2018 *Phys. Rev. Mater.* **2** 044405
- [36] Zheng H, Zhan Q, Zavaliche F, Sherburne M, Straub F, Cruz M, Chen L, Dahmen U, Ramesh R 2006 *Nano Lett.* **6** 1401
- [37] Imai A, Cheng X, Xin H, et al. 2013 *ACS Nano* **7** 11079
- [38] Hikita Y, Nishikawa M, Yajima T, Hwang H 2009 *Phys. Rev. B* **79** 073101
- [39] Kalinin S, Jesse S, Tselev A, Baddorf A, Balke N 2011 *ACS Nano* **5** 5683
- [40] Watanabe T, Funakubo H 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 051602
- [41] Zhang P, Deepak N, Keeney L, Pemble M, Whatmore R 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 112903
- [42] Kotani A, Shin S 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 203
- [43] Ament L, van Veenendaal M, Devereaux T, Hill P J, van den Brink J 2011 *Rev. Mod. Phys.* **83** 705
- [44] Vayssieres L, Sathe C, Butorin S, Shuh D, Nordgren J, Guo J 2005 *Adv. Mater.* **17** 2320
- [45] Monney C, Uldry A, Zhou K, et al. 2013 *Phys. Rev. B* **88** 165103
- [46] Yang W, Sorini A, Chen C, et al. 2009 *Phys. Rev. B* **80** 014508
- [47] Magnuson M, Butorin S, Guo J, Nordgren J 2002 *Phys. Rev. B* **65** 205106
- [48] Marusak L, Messier R, White W 1980 *J. Phys. Chem. Solids* **41** 981
- [49] van Schooneveld M, Kurian R, Juhin A, et al. 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 15218
- [50] de Groot F 2005 *Coord. Chem. Rev.* **249** 31
- [51] Moretti Sala M, Rossi M, Boseggia S, et al. 2014 *Phys. Rev. B* **89** 121101
- [52] Yang J, Yin L, Liu Z, Zhu X, Song W, Dai J, Yang Z, Sun Y 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 012402
- [53] Palizdar M, Comyn T, Ward M, et al. 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 073919
- [54] Liu Z, Yang J, Tang X, Yin H, Zhu X, Dai J, Sun Y 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 122402
- [55] Li Z, Ma J, Gao Z, et al. 2016 *Dalton Trans.* **45** 14049
- [56] Felcher G 1981 *Phys. Rev. B* **24** 1595
- [57] Penfold J, Thomas R 1990 *J. Phys. Condens. Matter* **2** 1369
- [58] Blundell S, Bland J 1992 *Phys. Rev. B* **46** 3391
- [59] Vaz C, Bland J, Lauhoff G 2008 *Rep. Prog. Phys.* **71** 056501
- [60] Kirby B, Kienzle P, Maranville B, Berk N, Krycka J, Heinrich F, Majkrzak C 2012 *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **17** 44
- [61] Birenbaum A, Ederer C 2014 *Phys. Rev. B* **90** 214109

SPECIAL TOPIC — Multiferroicity: Physics, materials, and devices

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

Zhai Xiao-Fang^{1)†} Yun Yu¹⁾ Meng De-Chao¹⁾ Cui Zhang-Zhang¹⁾ Huang Hao-Liang²⁾
 Wang Jian-Lin²⁾ Lu Ya-Lin^{1)2)‡}

1) (Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale, University of Science and Technology of China,
 Hefei 230026, China)

2) (National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(Received 12 June 2018; revised manuscript received 1 July 2018)

Abstract

Room temperature multiferroics with a single phase is very rare, and magnetic elements doped Bi-layered Aurivillius oxides are an important family of room temperature single phase multiferroics. However, due to the lack of single crystalline samples, the multiferroic related researches of these materials are mostly based on polycrystalline bulk or thin film samples. And the multiferroic characterizations are performed mostly by using the bulk type of samples. Therefore the studies of the origin and mechanism of the multiferroicity of these materials are extremely difficult. Recently, multiple magnetic elements doped singlecrystalline thin films have been successfully prepared, which makes it possible to study the physics mechanism of the Bi-layered Aurivillius oxides of multiferroicity. The current study shows that most of the single-crystalline thin films exhibit in-plane orientated spontaneous ferroelectric polarization and very weak room temperature magnetism. Moreover, at low temperatures the single-crystalline films exhibit a second magnetic transition. The resonant inelastic X-ray scattering experiments indicate that the doped structure exhibits a changed crystal field split, which may enhance the weak ferromagnetism through Dzyaloshinskii-Moriya interaction. On the other hand, the polarized neutron reflectivity experiments reveal that the single-crystalline thin film possesses much weaker room temperature magnetism than the bulk sample, which indicates that the origin of the magnetism and the magnetoelectric coupling in the single-crystalline samples are different from those in the polycrystalline samples. The current study of the multiferroicity in the single-crystalline Bi-layered Aurivillius thin film opens the road to designing better multiferroic systems of the Aurivillius materials.

Keywords: Bi-layered oxides, multiferroic, single-crystalline film, magnetism

PACS: 77.55.Nv, 81.20.-n, 91.60.Pn, 75.47.Lx

DOI: 10.7498/aps.67.20181159

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51627901), the National Basic Research Program of China (Grant No. 2012CB922000), the National Key Research and Development Program of China (Grant Nos. 2016YFA0401004, 2017YFA0402904), the Anhui Initiative in Quantum Information Technologies (Grant No. AHY100000), and the Open Programs for the Key Science & Technology Infrastructures of Chinese Academy of Sciences.

† Corresponding author. E-mail: xfzhai@ustc.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: yllu@ustc.edu.cn

伸缩-剪切模式自偏置铌酸锂基复合材料的磁电性能和高频谐振响应

辛成舟 马健男 马静 南策文

Magnetoelectric effect in stretch-shear mode self-biased LiNbO_3 based composite with high-frequency resonant response

Xin Cheng-Zhou Ma Jian-Nan Ma Jing Nan Ce-Wen

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 157502 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180810

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180810>

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

基于 Jiles-Atherton 理论的铁磁材料塑性变形磁化模型修正

Modeling plastic deformation effect on the hysteresis loops of ferromagnetic materials based on modified Jiles-Atherton model

物理学报.2017, 66(10): 107501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.107501>

厚度剪切模式铌酸锂基复合材料的磁电性能优化

Optimization of magnetoelectricity in thickness shear mode LiNbO_3 /magnetostrictive laminated composite

物理学报.2017, 66(6): 067502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.067502>

磁铁/压电双晶片复合材料磁电耦合性能的优化设计

Optimization design for magnetoelectric coupling property of the magnet/bimorph composite

物理学报.2016, 65(16): 167501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.167501>

$\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$ 合金磁畴偏转的滞回特性研究

Study on hysteresis characteristics of magnetic domain rotation in $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$ alloy

物理学报.2016, 65(6): 067501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.067501>

磁性应力监测中力磁耦合特征及关键影响因素分析

Analysis of characteristics and key influencing factors in magnetomechanical behavior for cable stress monitoring

物理学报.2013, 62(17): 177501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.177501>

多铁性: 物理、材料及器件专题

伸缩-剪切模式自偏置铌酸锂基复合材料的 磁电性能和高频谐振响应*

辛成舟 马健男 马静† 南策文

(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)

(2018年4月25日收到; 2018年5月18日收到修改稿)

选用多种切型铌酸锂(LiNbO_3)单晶, 研究了铁基非晶合金(Metglas)/ LiNbO_3 叠层复合材料基于伸缩-剪切模式的磁电耦合性能, 揭示了铌酸锂单晶压电系数与复合材料剪切磁电耦合系数的对应关系, 在使用铌酸锂 $xzt/30^\circ$ 切型时得到了最优化剪切磁电系数. 通过 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 薄磁带提供偏置磁场, Metglas/ LiNbO_3 磁电复合材料可在没有外加直流磁场时实现剪切磁电响应, 并在0.991 MHz和3.51 MHz频率时分别测出了谐振磁电系数, 有望将铌酸锂基剪切磁电复合材料用于高频磁场探测.

关键词: 伸缩-剪切模式, 铌酸锂, 磁电复合结构

PACS: 75.80.+q, 75.85.+t, 77.84.-s, 77.84.Lf

DOI: 10.7498/aps.67.20180810

1 引言

由于在磁场探测、能量收集等领域具有潜在应用前景, 多铁性磁电复合材料已经引起了持续的关注^[1-3]. 磁电复合材料包含磁致伸缩相和压电相, 通过两相界面进行应力应变传递, 从而通过对材料施加交流磁场引发振动, 这种振动传递到压电相会引发电极化, 进而引发磁电响应^[4-6]. 通过两相材料的选择、振动模式的优化, 复合材料磁电耦合系数明显提高, 特别是近年来剪切磁电系数受到广泛关注^[7-11], 在高频磁场探测中具有广阔的应用前景, 可获得高的信噪比^[12]. 先前的工作使用铽镓铁合金(Terfenol-D)^[8]和钇铁石榴石^[7]等磁致伸缩材料提供伸缩或剪切应力, 带动具有较大剪切压电系数的铌酸铅^[8]、钛酸镓^[7]、聚偏氟乙烯^[11]等材料实现剪切应变, 制备伸缩-剪切或剪切-剪切振动模式磁电复合材料. 而作为一种具有高机械品质因数 Q_m 和低介电常数 ϵ 的无铅压电材料^[13], 铌酸锂单晶具有较大的剪切压电系数 d_{15} 和 d_{24} , 有望实现大的剪切磁电响应; 同时铌酸锂可以通过单晶切

型变化获得不同的压电系数^[14-17], 有利于设计各向异性的剪切振动模式磁电器件. 因此, 通过使用不同切型铌酸锂单晶研究剪切磁电系数具有理论和实用意义. 我们之前的工作^[18,19]设计了一种伸缩-剪切磁电复合结构, 通过坐标变换计算了铌酸锂基复合材料的剪切磁电系数, 展现出使用优化的铌酸锂切型来设计廉价剪切磁电器件的可能性. 同时, 针对铌酸锂单晶不同切型剪切磁电系数和压电系数对应变化规律的实验研究仍然不足, 将其应用于MHz高频磁场探测和设计自偏置剪切磁电复合材料^[20]的思路仍有待实验探索, 这些研究对于设计小型、一体化的磁电器件具有较大意义.

本文使用一系列不同切型的铌酸锂获得不同的剪切压电系数 d_{15} 或 d_{16} , 并分别测试了实际剪切压电系数和伸缩-剪切结构Metglas/ LiNbO_3 的磁电系数 α_{E15} 或 α_{E16} . 实验结果表明铌酸锂 $xzt/30^\circ$ 切型具有最大剪切压电系数 d_{15} 和对应的磁电系数 α_{E15} , 与理论计算结果一致, 剪切压电系数随切型转动的变化规律和剪切磁电系数的变化规律相同, 同时对伸缩-剪切磁电复合结构进行了优化. 在此基础上, 设计制备了自偏

* 国家自然科学基金(批准号: 51402164)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ma-jing@mail.tsinghua.edu.cn

置 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{Metglas}/\text{LiNbO}_3$ 复合材料, 在零外部直流偏置磁场时得到了剪切磁电响应, 并在 0.991 MHz 和 3.51 MHz 高频时得到了剪切模式谐振磁电系数 α_{E15} .

2 实验

实验步骤详见参考文献 [18, 19]. 将单片尺寸为 $16 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 25 \text{ }\mu\text{m}$ 的 3, 5, 10 片 Metglas 薄片 (安泰科技股份有限公司, 北京) 分别用环氧树脂粘接成 Metglas 叠层, 从而提高其厚度和磁致伸缩应力. 使用尺寸为 $13 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ 的铌酸锂单晶 (中国科学院上海光学精密机械研究所) 制备 Metglas/ LiNbO_3 /Metglas 叠层复合材料. 伸缩-剪切结构的机械夹持玻璃通过环氧树脂或 α -氰基丙烯酸乙酯 (502 胶) 进行粘接, 制备成如图 1 所示的叠层磁电复合材料 [18], 其中使用具有不同压电系数 d_{15} (或 d_{16}) 的铌酸锂 $xzt/0^\circ$, $xzt/30^\circ$, $xyt/0^\circ$, $xyt/30^\circ$, $xyt/41^\circ$ 等单晶切型. 然后, 使用 ZJ-6 型准静态 $d_{33}/d_{31} (+d_{15})$ 测量仪 (中国科学院声学研究所) 测试铌酸锂的剪切压电系数, 使用 E4990A 阻抗频谱分析仪 (德科技 (中国) 有限公司) 测试铌酸锂的电容和阻抗频谱并计算介电常数. 之后, 将尺寸为 $12 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的商用 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 薄磁带 (北京磁性材料厂) 放于伸缩-剪切结构磁电复合材料的单侧或两侧各放一片, 并通过铁氟龙胶带固定其位置 [20], 使用实验室自行搭建的测试系统在 1 kHz 时测试复合结构的磁电系数 [21], 并在 1 kHz—4.5 MHz 频率范围内使用 HSA4101 高速双极放大器 (日本 NF 公司) 测试磁电响应随频率的变化.

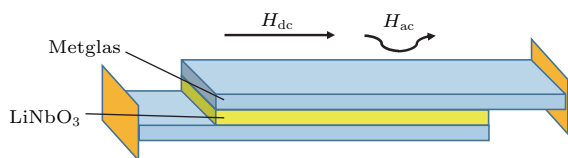


图 1 伸缩-剪切模式磁电复合结构示意图 [18]

Fig. 1. Schematic diagram of the stretch-shear mode magnetoelectric composite [18].

3 结果与讨论

基于之前的工作 [18], 由于随着 Metglas 薄片粘接层数上升, 磁性层厚度 t_m 上升而压磁系数 d_{m33} 降低, 因此需要优化 Metglas 的粘接层数, 以便获

得最大的磁电系数. 图 2(a) 和图 2(b) 显示了不同粘接层数 Metglas/ LiNbO_3 ($xzt/0^\circ$) 伸缩-剪切复合结构分别用环氧树脂和 α -氰基丙烯酸乙酯粘接机械夹持玻璃时的磁电系数, 图中写明了相应的剪切磁电系数, 计算剪切磁电系数的公式为 $\alpha_{\text{E15}} = \alpha_{\text{E-Clamping}} - \alpha_{\text{E-Freedom}}$, 其中 $\alpha_{\text{E-Clamping}}$ 表示机械夹持状态测得的伸缩+剪切磁电系数, $\alpha_{\text{E-Freedom}}$ 表示机械自由状态测得的伸缩磁电系数. 图中显示最优直流偏置磁场 H_{dc} 随着 Metglas 薄片层数的上升而上升, 这是由于更厚的磁致伸缩层需要更大的直流偏置磁场, 而在 10 层 Metglas 薄片粘接时需要的直流偏置磁场仍小于 100 Oe ($1 \text{ Oe} = 79.5775 \text{ A/m}$), 这得益于 Metglas 在面内方向比传统磁致伸缩材料 Terfenol-D 拥有更高的磁导率. 在 5 层 Metglas 粘接时, 磁性层厚度和压磁系数的乘积有最优值, 此时复合材料具有最大磁电系数. 当把机械夹持玻璃的粘接剂换为环氧树脂时, 剪切磁电系数从 $82 \text{ mV}/(\text{cm}\cdot\text{Oe})$ 提高到 $109 \text{ mV}/(\text{cm}\cdot\text{Oe})$, 且更换粘接剂使剪切磁电系数在不同层数 Metglas 的复合材料中均有提高, 这是因为环氧树脂比 α -氰基丙烯酸乙酯粘接剂具有更高的弹性模量, 可以对 Metglas 向两侧的振动起到更好的抑制效果, 使振动能量更多地施加在压电相上. 可以预计, 更高弹性模量的机械夹持材料更有利于抑制振动能量在机械边界上的损耗, 实现剪切磁电系数的进一步提高.

为了证实剪切磁电系数和压电系数的对应关系, 通过准静态 $d_{33}/d_{31} (+d_{15})$ 测量仪实测了铌酸锂单晶的剪切压电系数 d_{15} . 图 3(a) 和图 3(b) 显示了通过坐标转换法则 [14] 计算得到的铌酸锂单晶剪切压电系数 d_{15} (或 d_{16}) 与切型方向的关系, 其中图 3(a) 是铌酸锂 xyt/x° 切型的 d_{16} , 图 3(b) 是铌酸锂 xzt/x° 切型的 d_{15} , 其中的红色点代表对应晶片压电系数的实测值. 结果表明实测剪切压电系数和理论值能够较好符合, 铌酸锂 $xzt/30^\circ$ 切型的最大 d_{15} 为 77 pC/N , 实测值略小于理论值, 是由于购买的正常切型铌酸锂剪切压电系数 66 pC/N 也小于理论值 74 pC/N . 为了研究晶体方向和介电常数的关系, 使用阻抗频谱分析测试了铌酸锂的电容. 图 3(c) 和图 3(d) 是尺寸为 $13 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ 的铌酸锂晶片电容值 C_p 和频率 f 的关系, xyt 和 xzt 系列切型铌酸锂在频率为 1 kHz 时的电容值均为 90 pF , 计算得到对应的介电常数 ϵ_{11}^T 为 80, 与理论结果一致 [13].

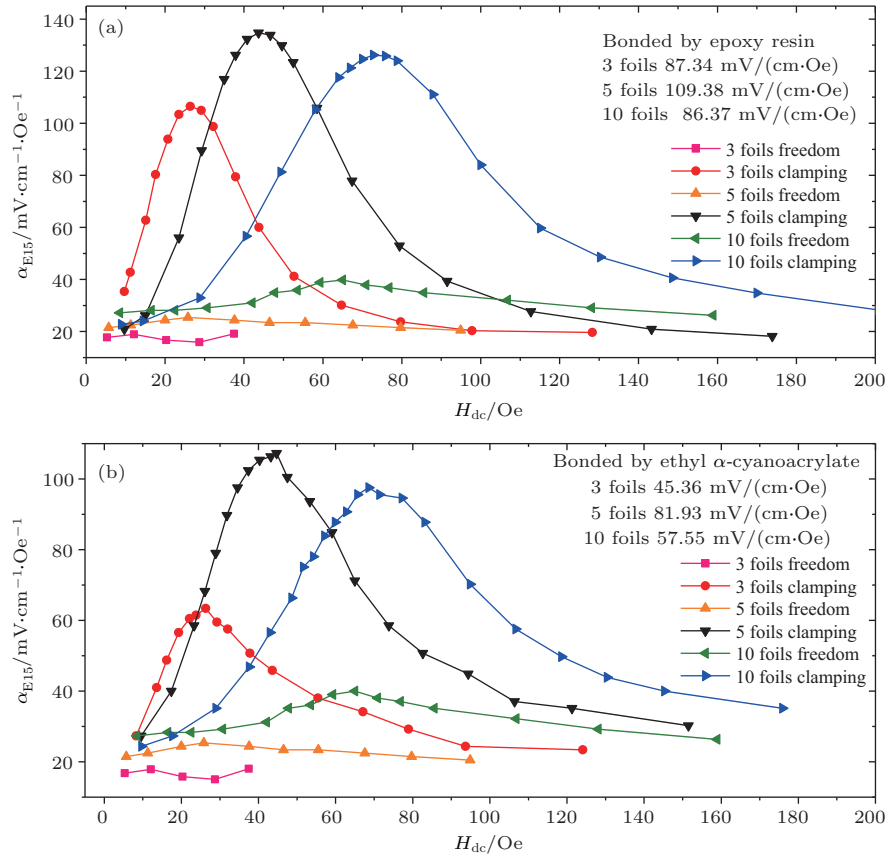


图2 粘接不同层数 Metglas 伸缩-剪切复合结构磁电系数 α_{E15} 与直流偏置磁场的关系 (a) 机械夹持玻璃由环氧树脂粘接; (b) 机械夹持玻璃由 α -氰基丙烯酸乙酯粘接

Fig. 2. Magneto-electric coefficient α_{E15} as a function of direct current magnetic bias for the stretch-shear mode composite with different Metglas foils: (a) With mechanical clamping glass bonded by epoxy resin; (b) with mechanical clamping glass bonded by ethyl α -cyanoacrylate.

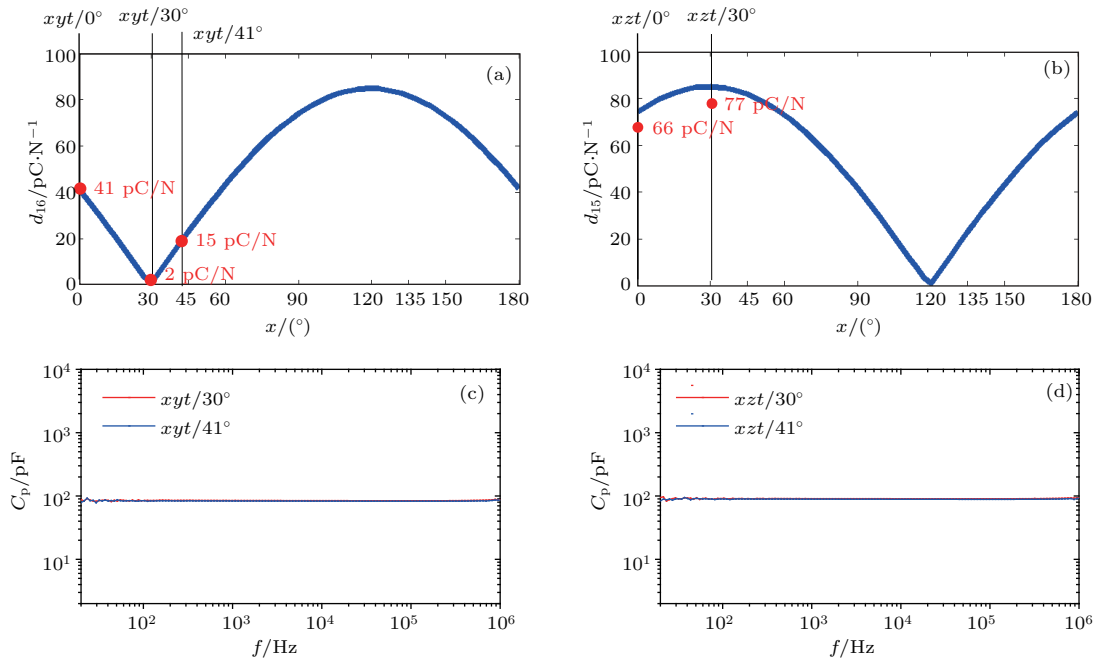


图3 铌酸锂切型方向与剪切压电系数的关系 (a) xyt 切型的压电系数 d_{16} ; (b) xzt 切型的压电系数 d_{15} ; (c) xyt 切型和 (d) xzt 切型铌酸锂晶片电容与频率关系

Fig. 3. LiNbO_3 's crystal orientation dependence of shear-piezoelectric coefficient: (a) d_{16} of xyt ; (b) d_{15} of xzt ; capacitance as a function of frequency for (c) xyt , (d) xzt cut.

图4(a)和图4(b)为 $xyt/0^\circ$, $xyt/30^\circ$, $xyt/41^\circ$, $xzt/0^\circ$, $xzt/30^\circ$ 等切型铌酸锂基伸缩-剪切复合结构的磁电系数 α_{E16} 和 α_{E15} , 其中Metglas薄片使用5层粘接叠层、机械夹持玻璃使用环氧树脂粘接, 图中写明了对应的剪切磁电系数. 图4(c)为不同切型铌酸锂实测压电系数 d_{15} (或 d_{16})和磁电耦合系数 α_{E15} (或 α_{E16})的关系, 表明两者具有相同的变

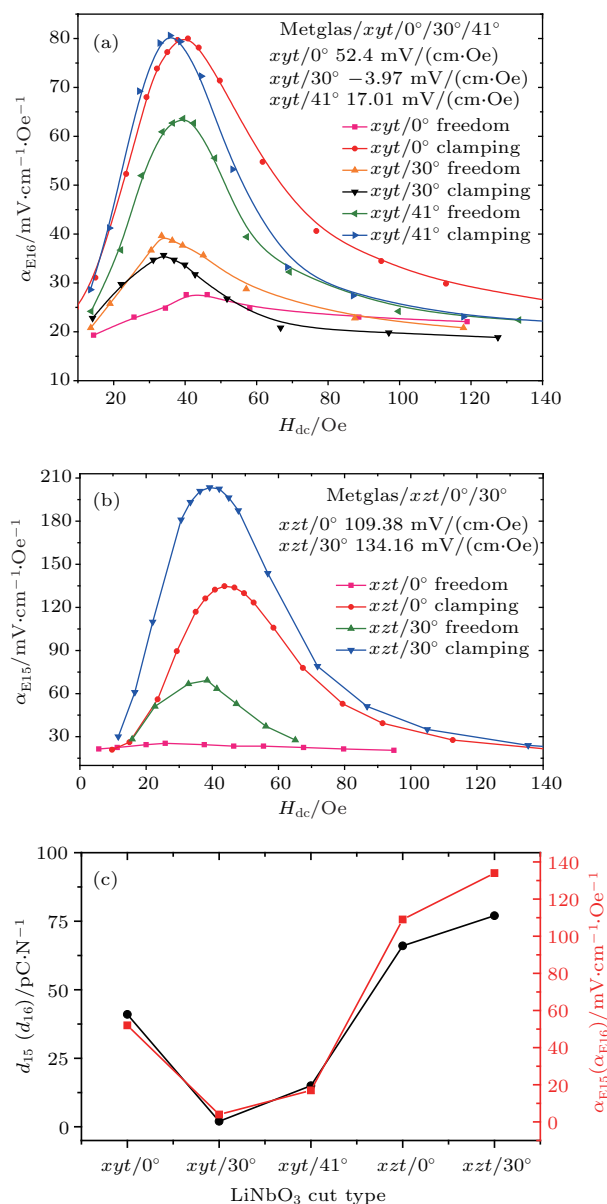


图4 伸缩-剪切复合结构的磁电系数 α_{E16} , α_{E15} 和铌酸锂不同切型方向的关系 (a) Metglas/LiNbO₃ ($xyt/0^\circ$, $xyt/30^\circ$, $xyt/41^\circ$); (b) Metglas/LiNbO₃ ($xzt/0^\circ$, $xzt/30^\circ$); (c) 压电系数和剪切磁电系数的比较

Fig. 4. Magnetoelectric coefficient α_{E16} and α_{E15} as a function of direct current magnetic bias for the stretch-shear mode composite with different crystal orientation: (a) Metglas/LiNbO₃ ($xyt/0^\circ$, $xyt/30^\circ$, $xyt/41^\circ$); (b) metglas/LiNbO₃ ($xzt/0^\circ$, $xzt/30^\circ$); (c) comparison of piezoelectric coefficient and shear magnetoelectric coefficient.

化规律, 这是因为铌酸锂 xyt 和 xzt 系列切型的介电常数 ϵ_{11}^T 、复合结构压磁系数 d_{m33} 等其他参数几乎相同, 不随切型变化而变化, 因此剪切磁电系数只随压电系数变化, 当在 $xzt/30^\circ$ 切型压电系数 d_{15} 达到最大值77 pC/N时, 相应磁电系数 α_{E15} 也达到最优值134.16 mV/(cm.Oe). 需要说明的是, 在Metglas/LiNbO₃ ($xyt/30^\circ$)中, 机械自由时磁电系数 $\alpha_{E-Freedom}$ 略大于机械夹持磁电系数 $\alpha_{E-Clamping}$, 这来自于伸缩磁电系数 $\alpha_{E-stretch}$ 和剪切磁电系数 α_{E16} 的电压输出方向相反. 同时, 铌酸锂 $xyt/30^\circ$ 切型对应复合结构的剪切磁电系数接近零, 与该切型剪切压电系数很小的结论相符合.

图5为伸缩-剪切模式SrFe₁₂O₁₉/Metglas/LiNbO₃ ($xzt/30^\circ$)复合材料的磁电系数 α_{E15} 和直流偏置磁场 H_{dc} 的关系, 由于SrFe₁₂O₁₉薄磁带提供了内部磁场, 得到最大 α_{E15} 所需的外部直流偏置磁场随着薄磁带数目增加而变小, 也即最优直流偏置磁场从40 Oe下降到19 Oe, 且在零直流偏置磁场时剪切磁电系数 α_{E15} 增加, 显示薄磁带使复合材料具有自偏置剪切磁电效应. 由于实验使用的SrFe₁₂O₁₉薄磁带提供磁场较弱, 因此后续研究应进一步寻找能提供40 Oe直流磁场的磁带, 可使复合结构在零直流偏置磁场时得到最优磁电系数.

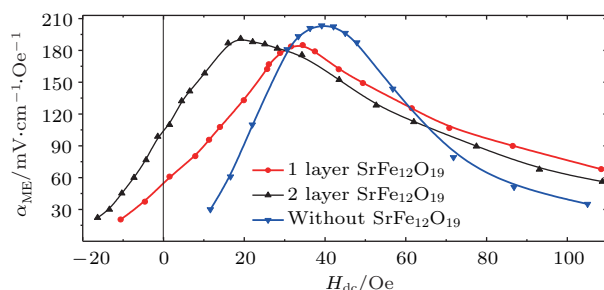


图5 伸缩-剪切模式SrFe₁₂O₁₉/Metglas/LiNbO₃复合材料在复合不同层数SrFe₁₂O₁₉薄磁带时的磁电系数 α_{E15}

Fig. 5. Magnetoelectric coefficient α_{E15} of stretch-shear mode SrFe₁₂O₁₉/Metglas/LiNbO₃ composite as a function of H_{dc} with different layer of SrFe₁₂O₁₉ ribbon.

剪切模式磁电复合材料的谐振频率在MHz数量级, 适用于高频磁场探测. 图6(a)为Metglas/LiNbO₃ ($xzt/30^\circ$)复合结构的阻抗频谱, 显示该复合结构有991 kHz和3.51 MHz两个谐振频率, 分别对应图6(b)中的谐振磁电系数8.16 V/(cm.Oe)和9.17 V/(cm.Oe). 需要说明的是, 复合材料在3.51 MHz高频时具有较大的涡流

损耗和明显的法拉第效应,使得整体机械品质因数较低,磁电系数有一定的测试误差.

感谢中国科学院声学研究所提供 ZJ-6 型准静态 $d_{33}/d_{31} (+d_{15})$ 测量仪进行测试.

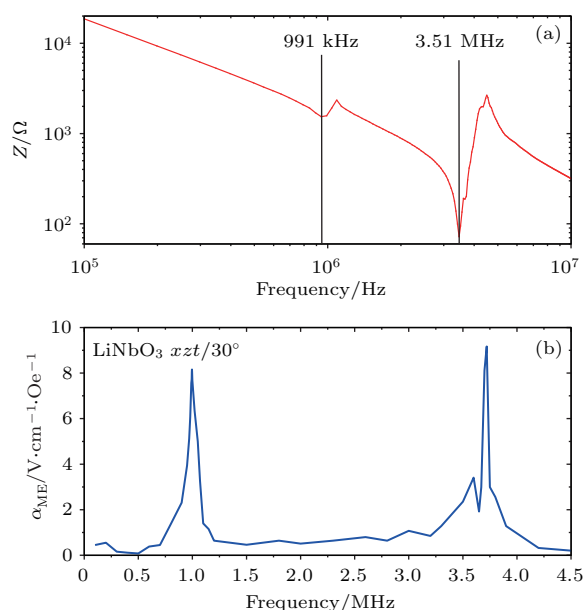


图6 伸缩-剪切模式 Metglas/LiNbO₃ ($xzt/30^\circ$) 复合结构 (a) 阻抗频谱; (b) 磁电系数 α_{E15} 和频率的关系

Fig. 6. Stretch-shear Metglas/LiNbO₃ ($xzt/30^\circ$) laminated composite: (a) Impedance spectroscopy; (b) variation of α_{E15} as a function of frequency at optimized direct current magnetic bias.

4 结 论

本文通过铌酸锂切型优化和高弹性模量机械夹持材料的选择,优化了伸缩-剪切复合结构的磁电耦合系数,实验验证了剪切磁电系数和铌酸锂单晶压电系数的对应规律,并引入 SrFe₁₂O₁₉ 薄磁带制备了自偏置剪切磁电复合材料. LiNbO₃ ($xzt/30^\circ$)/5 层 Metglas 复合结构的准静态条件最优剪切磁电系数为 134.16 mV/(cm·Oe),谐振条件磁电系数达到了 9.17 V/(cm·Oe). 本研究探明铌酸锂不同切型对复合材料磁电耦合性能的影响和规律,有助于将铌酸锂基磁电复合材料应用于各向异性、小型、一体化的高频谐振器件.

参考文献

- [1] Nan C W, Bichurin M I, Dong S X, Viehland D, Srinivasan G 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 031101
- [2] Ma J, Hu J M, Li Z, Nan C W 2011 *Adv. Mater.* **23** 1062
- [3] Chu Z Q, Shi H D, Shi W L, Liu G X, Wu J G, Yang J K, Dong S X 2017 *Adv. Mater.* **29** 1606022
- [4] Ma J, Shi Z, Nan C W 2007 *Adv. Mater.* **19** 2571
- [5] Shi Z, Ma J, Lin Y H, Nan C W 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 043902
- [6] Zeng L Y, Zhou M H, Bi K, Lei M 2016 *J. Appl. Phys.* **119** 034102
- [7] Bichurin M I, Petrov R V, Petrov V M 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 092902
- [8] Wang Y J, Hasanyan D, Li J F, Viehland D, Luo H S 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 202903
- [9] Zhang J T, Li P, Wen Y M, He W, Yang A C, Lu C J 2014 *Sens. Actuator A: Phys.* **214** 149
- [10] Liu G X, Zhang C L, Dong S X 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 074104
- [11] Lu M C, Mei L, Jeong D Y, Xiang J, Xie H Q, Zhang Q M 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 112905
- [12] Fang Z, Mokhariwale N, Li F, Datta S, Zhang Q M 2011 *IEEE Sens. J.* **11** 2260
- [13] Weis R S, Gaylord T K 1985 *Appl. Phys. A* **37** 191
- [14] Wang Y, Jiang Y J 2003 *Opt. Mater.* **23** 403
- [15] Kuo H Y, Slinger A, Bhattacharya K 2010 *Smart Mater. Struct.* **19** 125010
- [16] Timopheev A A, Vidal J V, Kholkin A L, Sobolev N A 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 044102
- [17] Vidal J V, Timopheev A A, Kholkin A L, Sobolev N A 2015 *Vacuum* **122** 286
- [18] Xin C Z, Ma J N, Ma J, Nan C W 2017 *Sci. Bull.* **62** 388
- [19] Xin C Z, Ma J N, Ma J, Nan C W 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 067502 (in Chinese) [辛成舟, 马健男, 马静, 南策文 2017 物理学报 **66** 067502]
- [20] Ma J N, Xin C Z, Ma J, Lin Y H, Nan C W 2016 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** 405002
- [21] Ma J N, Xin C Z, Ma J, Zhang Q M, Nan C W 2016 *Sci. Bull.* **61** 378

SPECIAL TOPIC — Multiferroicity: Physics, materials, and devices

Magnetoelectric effect in stretch-shear mode self-biased LiNbO_3 based composite with high-frequency resonant response*

Xin Cheng-Zhou Ma Jian-Nan Ma Jing[†] Nan Ce-Wen

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

(Received 25 April 2018; revised manuscript received 18 May 2018)

Abstract

Magnetoelectric (ME) composites have received attention abidingly due to the promising potential applications in magnetic field sensor and energy harvester. In recent years, shear mode ME composite was frequently discussed with promising applications in high-frequency magnetic field with large signal-to-noise ratio. Single-crystal LiNbO_3 , as a lead-free piezoelectric phase with high mechanical quality factor and small dielectric constant, is suitable for achieving a large shear ME effect with large shear piezoelectric coefficient d_{15} or d_{24} , and different piezoelectric coefficients can be obtained by crystal-cut transformation. The transformation rule of shear ME coefficient with transformation of LiNbO_3 crystal orientation and the MHz high-frequency magnetic detection is still lacking. Furthermore, self-biased ME composite can be obtained with $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ribbon, which is useful for the integration and miniaturization of ME sensor. In the present work, we use a series of X -cut LiNbO_3 to obtain different d_{15} or d_{16} in a stretch-shear ME composite. Piezoelectric coefficient d_{15} and ME coefficient α_{E15} of Metglas/ LiNbO_3 composite are obtained in experiment, respectively. The results show that LiNbO_3 $xzt/30^\circ$ has the largest d_{15} and α_{E15} , and the transformation rule of α_{E15} is consistent with the coordinate transformation of d_{15} . The structure of stretch-shear ME composite is optimized to improve the ME coefficient. Then the stretch-shear mode self-biased $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ /Metglas/ LiNbO_3 composite is fabricated, and shear ME response is observed under zero external direct current magnetic bias. Moreover, α_{E15} at electromechanical resonance frequency is gained at shear-mode high frequency (0.991 MHz and 3.51 MHz). The largest ME coefficient α_{E15} is acquired in the stretch-shear 5-foil Metglas/ LiNbO_3 ($xzt/30^\circ$) composite of 134.16 mV/(cm·Oe) at 1 kHz and 9.17 V/(cm·Oe) at 3.51 MHz. This work is beneficial to the confirming of the corresponding rules of shear ME coefficient and LiNbO_3 piezoelectric coefficient, showing that the composite possesses the potential applications in integration, miniaturization and high-frequency resonant sensor.

Keywords: stretch-shear mode, LiNbO_3 , magnetoelectric composite structure**PACS:** 75.80.+q, 75.85.+t, 77.84.-s, 77.84.Lf**DOI:** 10.7498/aps.67.20180810

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51402164).

† Corresponding author. E-mail: ma-jing@mail.tsinghua.edu.cn

磁电异质结及器件应用

杨娜娜 陈轩 汪尧进

Magnetoelectric heterostructure and device application

Yang Na-Na Chen Xuan Wang Yao-Jin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 157508 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180856

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180856>

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 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 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

磁电异质结及器件应用*

杨娜娜 陈轩 汪尧进†

(南京理工大学材料科学与工程学院, 南京 210094)

(2018年4月30日收到; 2018年6月1日收到修改稿)

磁电异质结是由铁磁和铁电材料通过连接层耦合而成, 其磁电效应来源于铁电相的压电效应和铁磁相的磁致伸缩效应. 相对于颗粒混相磁电复合材料, 层状磁电异质结材料具有更高的磁电耦合系数和更低的介电损耗, 使得其在磁场传感器、能量收集器、天线以及存储器等领域都有着巨大的应用前景. 本综述重点总结了磁电异质结材料的发展历程以及相关应用领域的最新进展, 最后评述了磁电异质结材料发展的挑战和前景展望.

关键词: 磁电效应, 磁电异质结, 磁电传感器, 磁电器件

PACS: 75.85.+t, 77.84.Lf, 85.80.Jm

DOI: 10.7498/aps.67.20180856

1 引言

多铁性材料具有两种或两种以上铁性^[1-4]: 铁磁性(磁场响应产生磁极化)、铁电性(电场响应产生电极化)以及铁弹性(应力响应产生应变). 磁电材料是一种典型的多铁材料, 其具备的磁电效应是指在外加磁场下产生电极化的改变(正磁电效应)或者在外加电场下产生磁矩的改变(逆磁电效应), 即磁有序和铁电有序的相互耦合. 磁电材料由于蕴含丰富的物理效应以及在多功能电子器件方面的应用前景而受到国内外科研工作者的广泛关注, 成为近年来材料、物理和信息学科中的研究热点.

1894年, 法国物理学家 Pierre Curie 首先从理论上提出了本征磁电效应的概念, 随后 Dzyaloshinskii Astrov 于 1961 年在反铁磁材料 Cr_2O_3 单晶中观察到了磁电效应. 然而, 单相磁电材料的居里温度远远低于室温, 使得它们在室温附近的磁电效应普遍不高, 导致磁电材料的发展和应用停滞不前. 1972年, van Suchtelen 首次提出由铁磁和铁电

元件组成的磁电复合材料的概念, 解决了单相材料中电-磁有序难以耦合的难题, 这种复合材料可以通过应力/应变传递实现铁电相和铁磁相之间的耦合^[5,6]. 当磁场作用于复合材料时, 磁致伸缩相产生磁致伸缩应变, 应变通过界面耦合传递给压电相, 进而压电相由于压电效应产生介电极化. 由于磁电复合材料具有耦合磁电效应, 科学家们在 $\text{Ba-TiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_3$ 和铁氧体- $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 体系中研究了各种相连接结构(即 0-3, 1-3 和 3-3)^[7-11] 的颗粒磁电复合材料^[5,12,13], 但由于该类磁电复合材料的低磁电系数和高介电损耗, 使得其在传感器及其他应用方面具有很大的技术挑战性. 通过使用异质结材料代替颗粒混相复合材料, 磁电材料所面临的发展障碍终于得以攻破^[14,15]. 2001年, Ryu 等设计了具有 $4.7 \text{ V}/(\text{cm}\cdot\text{Oe})$ 的高磁电系数的 PZT/Terfenol-D 异质结材料, 远高于文献报道的任何颗粒混相复合材料最高值^[12,15], 并且该异质结材料具有远高于室温的居里温度, 掀起了国际上磁电异质结材料的研究热潮.

* 国家自然科学基金(批准号: 51602156, 51790492)、江苏省自然科学基金青年项目(批准号: BK20160824)和中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: 30916011104, 30916011208)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yjwang@njjust.edu.cn

2 磁电异质结的发展

2.1 层状磁电异质结

随着层状磁电异质结的发展, 目前报道的层状磁电异质结有以下三种^[5,12,16–20]: 1) 磁性铁氧体(即 CFO, NFO)和压电陶瓷(即 PZT); 2) 磁性合金(即 Terfenol-D, Ni, Metglas)和压电聚合物/陶瓷/单晶(即 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$, $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$); 3) 磁性合金、叉指电极和压电纤维(即 PZT, PMN-PT, PZN-PT). 如何提高磁电异质结材料的磁电系数, 可以从以下三个方面考虑: 1) 复合相的基本材料参数(介电常数、磁导率、弹性刚度以及压电和压磁系数)^[21–24]; 2) 复合相的体积/厚度比^[19,25–27]; 3) 铁磁、铁电层的

层状耦合模式^[5,6,25,27–32].

根据磁致伸缩相磁化方向和压电相极化方向, 层状磁电异质结可以分为四种基本结构: L-T 结构、L-L 结构、T-T 结构、T-L 结构. 由于 L-T 结构、L-L 结构的磁电复合材料具有更低的退磁效应和更高的磁-机耦合, 使得大量的理论和实验研究的着重点都是 L-T 结构、L-L 结构的层状磁电异质结^[33–38].

2017 年, Dong 等^[39]设计制备了 L-T 结构的一维磁电异质结, 其由 (011) 取向的 PMN-PT 单晶纤维和退火处理后的 Metglas 纤维复合而成, 如图 1(a) 所示. 该磁电异质结利用激光退火后的 Metglas 拥有很高的品质因素以及一维磁电异质结具有很大的磁感应强度, 获得了准静态下 $22.92 \text{ V}/(\text{cm}\cdot\text{Oe})$ 和谐振态下 $7000 \text{ V}/(\text{cm}\cdot\text{Oe})$ 的磁

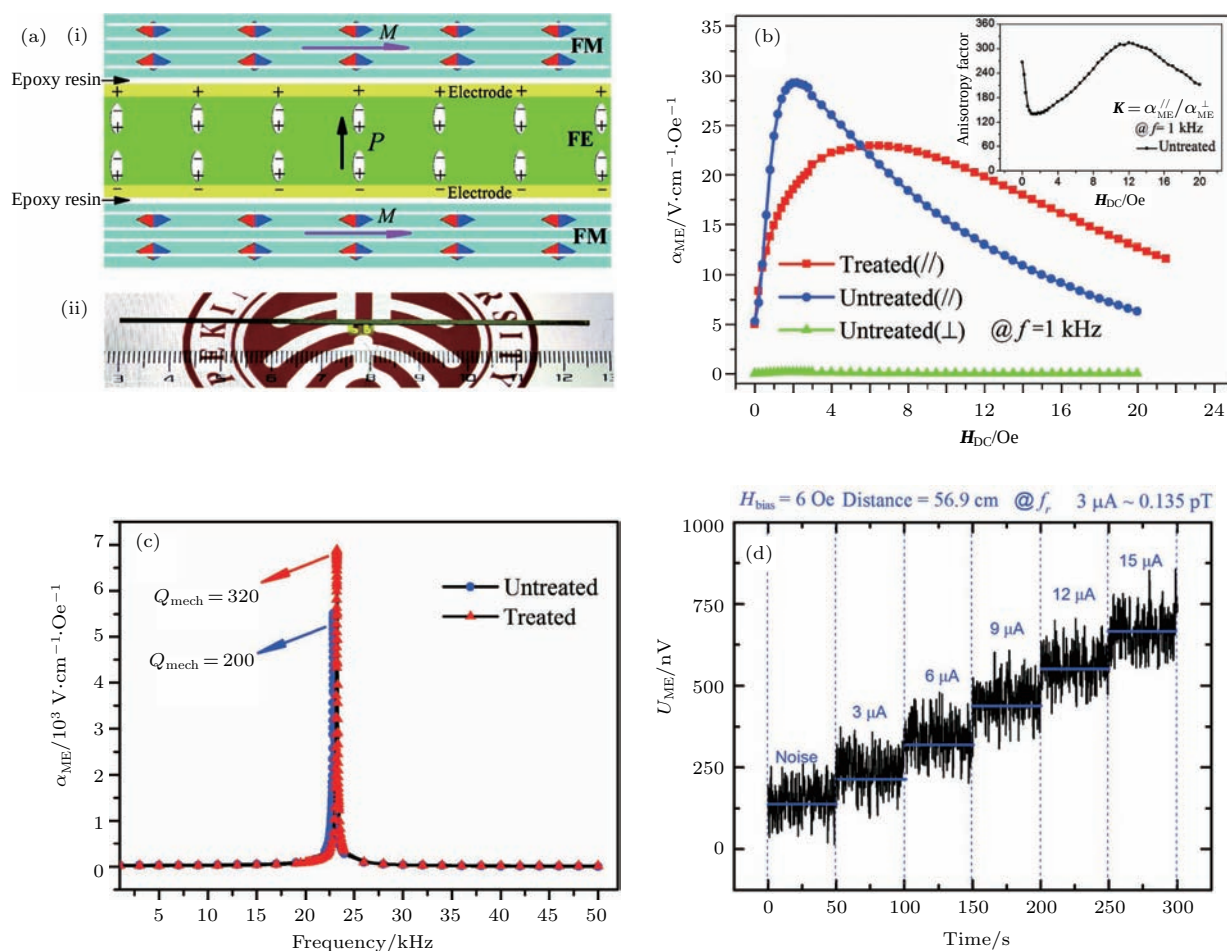


图1 一维层状磁电异质结的 (a)-(i) 结构示意图和 (a)-(ii) 实物图; (b) 准静态下的磁电系数和各向异性因子 (插图) 随偏置磁场的变化; (c) 谐振态下的磁电系数随偏置磁场的变化; (d) 响应 $1.35 \times 10^{-13} \text{ T}$ 的弱阶跃交流磁场变化的磁电电压输出信号^[39]

Fig. 1. (a)-(i) The schematic view for the (1-1) laminated magnetoelectric composite and (a)-(ii) the prototype snapshot of the magnetoelectric sample; (b) magnetoelectric coupling coefficient and the anisotropy factor for untreated Metglas alloy (see the inset) as a function of the DC magnetic-field bias; (c) the frequency dependence of the magnetoelectric coupling coefficient; (d) magnetoelectric voltage output signal in response to an extremely weak step AC magnetic-field variation of $1.35 \times 10^{-13} \text{ T}$.

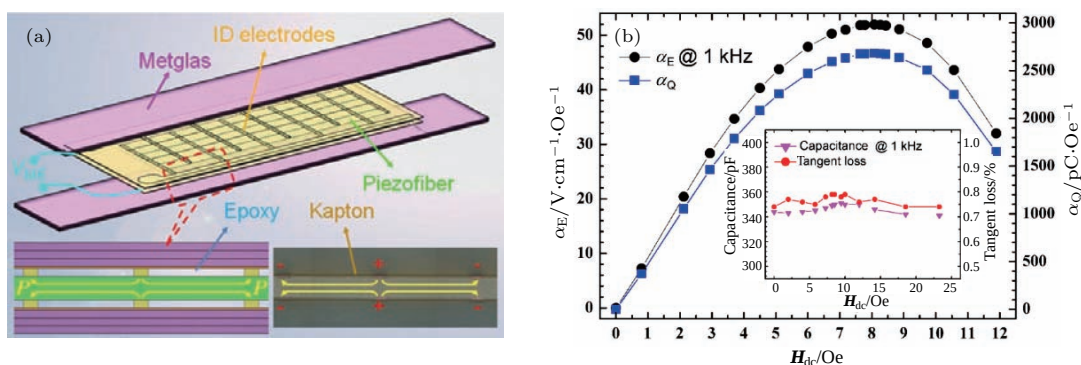


图2 (a) 多重推拉结构的 Metglas/PMN-PT 磁电异质结的结构示意图, 由叉指电极/PMN-PT 纤维芯复合材料和在芯复合材料底部和顶部的三层对称 Metglas 组成; (b) Metglas/piezofiber 传感器的磁电电压系数和磁电电荷系数随偏置磁场的变化 [16]

Fig. 2. (a) Schematic diagram of the Metglas/piezofiber configuration consisting of an interdigitated (ID) electrodes/PMN-PT fibers core composite and symmetric three-layer Metglas actuators on the bottom and top of the core composite; (b) the magnetic field dependence of the magneto-electric voltage coefficient and magneto-electric charge coefficient of the Metglas/piezofiber sensor [16].

电系数, 是以往文献所报道数值的7倍. 并且该磁电异质结在谐振态和室温时可以实现 1.35×10^{-13} T 的弱磁场检测, 如图 1(b)–(d).

另一方面, 材料工作者也致力于研究设计新的层状耦合模式. Dong 等 [40] 设计了推拉结构的磁电复合材料, 该结构是对 L-L 结构的一种改进, 采用从中间向两端的极化方式对 PMN-PT 单晶进行极化, 然后和 Terfenol-D 复合成推拉结构的层状磁电异质结. 2013 年, Bihurin 等 [41] 报道了一种层状磁电异质结, 其磁致伸缩层和压电层均以厚度剪切模式工作, 这种类型的磁电耦合定义为 S-S (sheer-shear) 结构. 然而, S-S 结构层状磁电异质结的谐振频率很高 (高达几兆赫), 磁致伸缩层中伴随的涡流损耗会使磁致伸缩层的磁机械耦合衰减, 从而严重削弱磁电效应, 因此 S-S 结构的磁电异质结只适合在准静态下工作. Liu 等 [42] 从理论上分析对比了 S-S 结构、L-T 结构层状异质结材料在准静态时的磁电系数 (包括磁电电压、电场和电荷系数), 由于 S-S 结构的磁致伸缩层和压电层的磁机械耦合和机电耦合程度较高, 使得 S-S 结构的异质结材料表现出比 L-T 结构更强的磁电效应.

2011 年, Wang 等 [16] 设计制备了多重推拉结构的 Metglas/PMN-PT 磁电异质结, 如图 2(a) 所示. 该磁电异质结在准静态下具有 $52 \text{ V}/(\text{cm} \cdot \text{Oe})$ 的高磁电电压系数和 $2680 \text{ pC}/\text{Oe}$ 的磁电电荷系数, 如图 2(b) 所示. 这种高磁电耦合性能的产生是由于使用了平面内叉指电极代替了传统层状磁电

异质结平行板电容器的结构.

2.2 薄膜磁电异质结

近年来, Ryu 课题组 [43–45] 采用真空颗粒喷射 (GSV) 法室温沉积 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (PZT) 与激光辐射局部热处理相结合的方法制备 PZT 厚膜. 图 3(a) 为真空 GSV 沉积 PZT 厚膜原理图. PZT 颗粒与 Metglas 衬底高速碰撞, 使得破碎变形颗粒有效排列并且填充孔隙, 从而形成具有高致密度的 PZT 膜. PZT 颗粒的部分动能转化为结合能, 使得粒子与衬底间的耦合增强, 更大的界面耦合有利于有效的应变传递和磁电耦合. 图 3(b) 为激光辐射局部热处理的原理图, 通过激光退火诱导了 PZT 薄膜的结晶, 解决了实现薄膜与 Metglas 衬底界面相容性的挑战.

2018 年, Ryu 课题组 [44] 继续采用 GSV 结合激光局部退火的方法将 PZT 厚膜沉积在柔性 Ni 箔上, 制备了 PZT/Ni 的磁电异质结. 这种 PZT/Ni 磁电异质结表现出高度增强的自偏置磁电耦合系数—— $3.15 \text{ V}/(\text{cm} \cdot \text{Oe})$, 是以往文献报道的同类材料中的最高值.

为了进一步满足磁电子器件小型化、阵列化及柔性可穿戴的新应用要求, 微纳薄膜磁电异质结在硅衬底上的集成研究也是一个重要的发展方向 [46–50]. 目前, 虽然薄膜异质结具有原子级别的耦合界面, 但是其耦合效应能与块体磁电异质结材料相比拟的薄膜材料至今尚未报道 [47]. 这主要由

于传统的刚性衬底对薄膜磁电异质结的强夹持效应, 大大降低了其磁电耦合性能. 针对这一关键技术难题, 目前主要有两种研究思路: 1) 引入缓冲层, 从而释放衬底机械夹持作用并同时可诱导磁、电两相薄膜的取向生长; 2) 减薄衬底的厚度, 可最有效地降低基片对薄膜的机械夹持作用, 提高磁电耦合性能.

最常见的薄膜磁电异质结的制备方法为物理气相沉积法和溶胶凝胶旋涂法^[51–54]. 微机电系统 (micro-electro-mechanical system, MEMS) 是一种基于半导体制造技术发展的融合了腐蚀、光刻、硅微加工、精密机械加工和非硅微加工的加工方式, 是一项具有极大应用前景的高新技术. 薄膜磁电异质结和 MEMS 的整合有望实现高灵敏度、高空间分

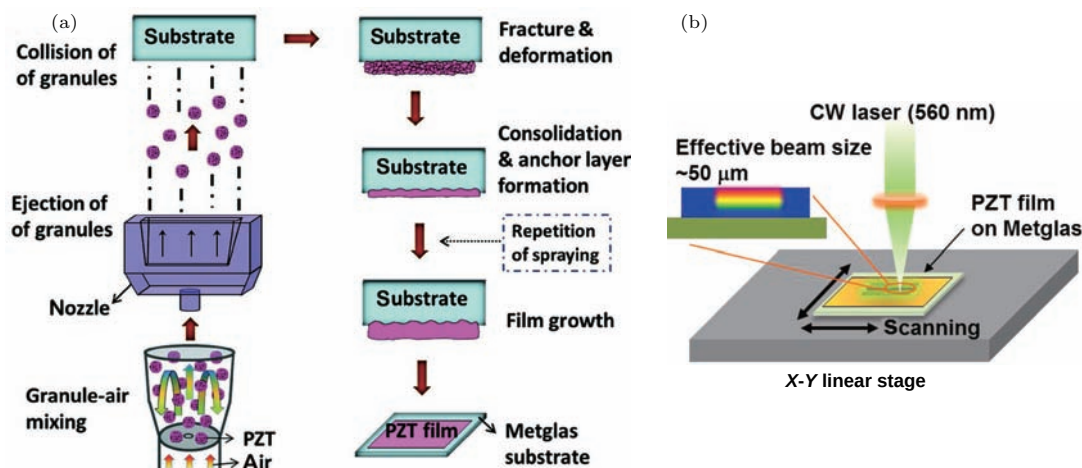


图3 (a) GSV 喷雾沉积 PZT 膜的原理图^[45]; (b) Metglas 上沉积的 PZT 薄膜激光退火原理^[43]

Fig. 3. (a) Schematic illustration of PZT film growth by GSV deposition technique^[45]; (b) schematic of laser annealing of deposited PZT film on Metglas^[43].

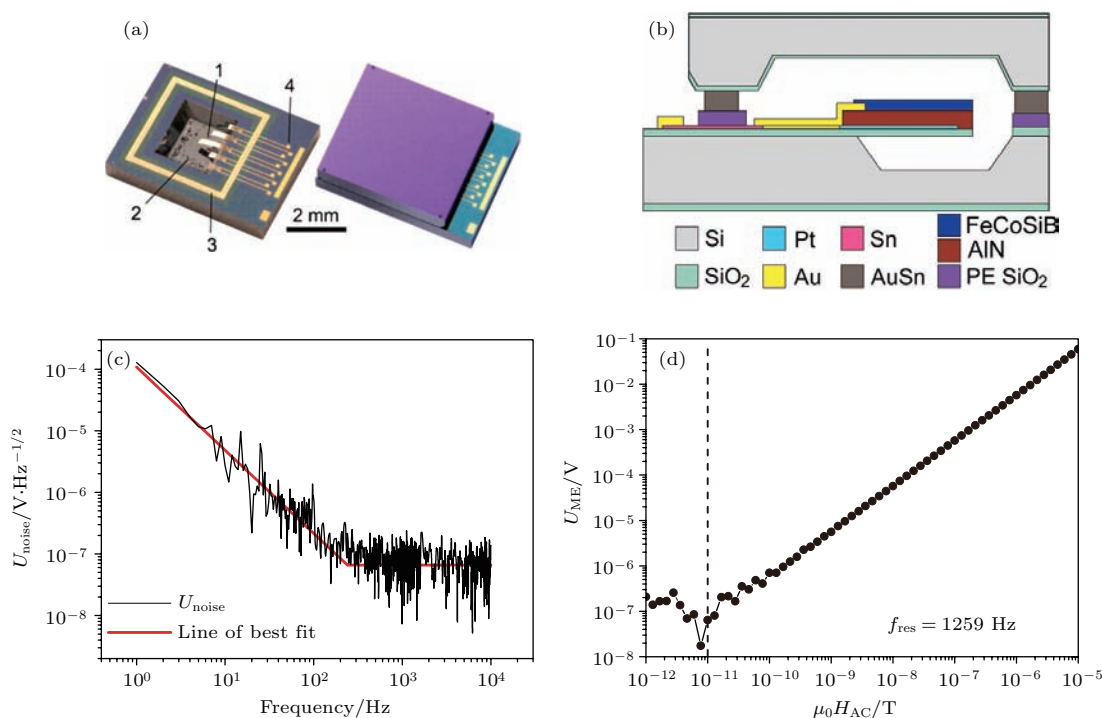


图4 (a) MEMS 磁电异质结的实物图 (1 为磁电悬臂梁, 2 为蚀刻槽, 3 为带状线, 4 为接合焊盘)^[56]; (b) 真空封装 MEMS 磁电异质结的横截面^[56]; (c), (d) 结合电荷放大器的磁电传感器的性能^[59]

Fig. 4. (a) Photographs of a sensor element with (1) cantilevers, (2) etch groove, (3) bond frame, and (4) bond pads prior to and after capping^[56]; (b) cross-sectional sketch of the vacuum encapsulated MEMS sensor^[56]; (c), (d) performance of magnetoelectric sensor operated with a charge amplifier^[59].

分辨率、低成本传感器的小型化^[55,56]. 德国基尔大学研究人员报道了基于薄膜磁电异质结的MEMS传感器^[55,57,58], 使用表面微加工工艺在直径为150 mm的Si(100)晶圆上制造由SiO₂/Ti/Pt/AlN/Cr/FeCoSiB复合薄膜组成的悬臂梁, 如图4(a)和图4(b)所示^[56], 微型磁电悬臂梁厚度为4 μm, 横向尺寸为0.2 mm × 1.12 mm, 明显小于最先进的厘米级传感器的尺寸. 随后, 该研究组进一步引入反铁磁相MnIr, 利用其交换偏置效应在零偏置磁场作用下的谐振态磁电系数达到96.7 V/(cm·Oe), 探测灵敏度可以达到10 pT/√Hz, 如图4(c)和图4(d)所示^[59]. 但是其性能仅限于谐振态, 探测频率的单一化也难以推动薄膜磁电异质结的实际应用.

3 磁电异质结的器件应用

3.1 磁场传感器

美国国家标准和技术研究所在《磁传感器总结与展望》中强调了基于磁电异质结材料的新型磁传感器研究的重要意义, 指出其具有灵敏度高、体积小、成本低、功耗小的优点, 有望打破超导量子干涉仪、磁通门、霍尔探头等传统磁场传感器的市场统治地位, 在医学检测、智能交通、无线传感网、国防建设等领域获得广泛应用^[26].

3.1.1 被动式探测交流磁传感器

在2008—2012的五年里, Wang等^[60,61]设计了多推拉结构的Metglas/叉指电极/压电纤维层状磁电异质结和低噪声电荷放大器, 用于检测低频弱磁场的变化, 如图5(c)所示. 磁电传感器对磁场变化的感知能力由响应激励磁场的输出电信号和不存在激励磁场时的信号噪声两者共同决定^[62,63], 此外磁电异质结的性能和检测电路的参数对等效磁噪声也有一定的影响. 因此, 必须考虑噪声源的种类和分布, 并且在此基础上对检测电路和层压板设计进行优化, 从而降低等效磁噪声. 通常, 电压检测和电荷检测都可以用来采集和放大由磁电异质结检测到的弱磁场信号, 但是以低噪声电荷放大器为核心的电荷模式电路更适合于多推拉结构的Metglas/piezofiber层状磁电异质结. 图5(g)展示了电荷模式检测电路的原理图, 电路中存在各种噪

声源^[64]. 图5(h)展示了Metglas/piezofiber传感器和低噪声电荷放大器(JFET 2SK369)检测电路中各种噪声源在不同频率下的分布, 磁电异质结的介电损耗噪声和直流电阻噪声以及电荷放大器的电流噪声是总噪声的主要来源, 并且1 Hz频率下, 介质损耗噪声是直流电阻和电流噪声的两倍. 因此想要获取高灵敏度的磁场传感器, 需要从以下3个方面对磁电型磁传感器进行改进.

1) 制备技术改进^[16,21,22,26,65-72]. 层压板的磁电系数受到界面耦合性能的显著影响^[12,23], 因此优化界面结合层的机械性能和介电性能至关重要(即叉指电极和压电纤维之间的界面, 如图5(d)所示). Wang等^[65]提出了采用旋转涂胶的简易方法优化块体异质结材料的复合工艺, 在磁电异质结材料制备技术上取得突破, 很好地解决了块体磁电异质结材料界面力学与电学传导问题, 降低了粘结层引入的高介电损耗, 从而使块体磁电异质结材料的介电损耗降低了约一个数量级(见图5(d)和图5(e)). 同时使用苯乙烯型环氧树脂(1264, USA)代替其他商业化环氧树脂, 虽然叉指电极/压电纤维芯复合材料的电容和磁电电荷系数会略微降低, 但其介电损耗也会同时降低从而带来更低的等效磁噪声. 制备出的磁电异质结材料在准静态下磁电耦合系数高达52 V/(cm·Oe), 结合低频放大电路在1 Hz下的灵敏度为5 pT/√Hz.

2) 检测电路优化^[61,64]. 为了减少来自检测电路的电子噪声源, 基于各种运算放大器(如AD795, LTC6240, LMC6040, JFET 2SK369)^[61]设计了几种不同的检测方案. 研究表明, 连接到JFET 2SK369电路的Metglas/piezofiber磁电传感器的噪声相对于LMC6040电路降低了50%. 特别是频率高于1 Hz时, 光谱噪声密度显著降低. 这种性能优化主要得益于在检测电路方案的第一阶段使用较低噪声, 较高电压的运算放大器以及使用更大的反馈电阻器.

3) 使用高性能压电单晶. PMN-PT, PZN-PT等压电单晶具有极高的纵向压电系数(2000 pC/N)和低介电损耗(≥ 0.005)^[73], 为利用巨磁电效应和超低等效磁噪声结合以实现高磁场灵敏度提供了基础. 研究表明, 基于PMN-PT或PZN-PT单晶纤维的磁电复合材料的探测灵敏度是PZT基复合材料的3—4倍^[16,22].

虽然通过优化制备技术和检测电路可以实现很低的等效磁噪声, 然而进一步降低单个磁电传感器元件的等效磁噪声则愈加困难. 材料工作者设计了串联或并联的传感器阵列, 实现了更低的等效磁噪声和更高的探测灵敏度^[74,75]. 2012年, Li等^[74]

通过并联四个 Metglas/PMN-PT 传感器单元, 在准静态下实现了 6500 pC/Oe 的磁电电荷系数以及 3.6 pT/ $\sqrt{\text{Hz}}$ 的等效磁噪声, 但是传感器阵列会导致器件体积增大, 因此后续的研究需要注重传感器阵列的尺寸优化.

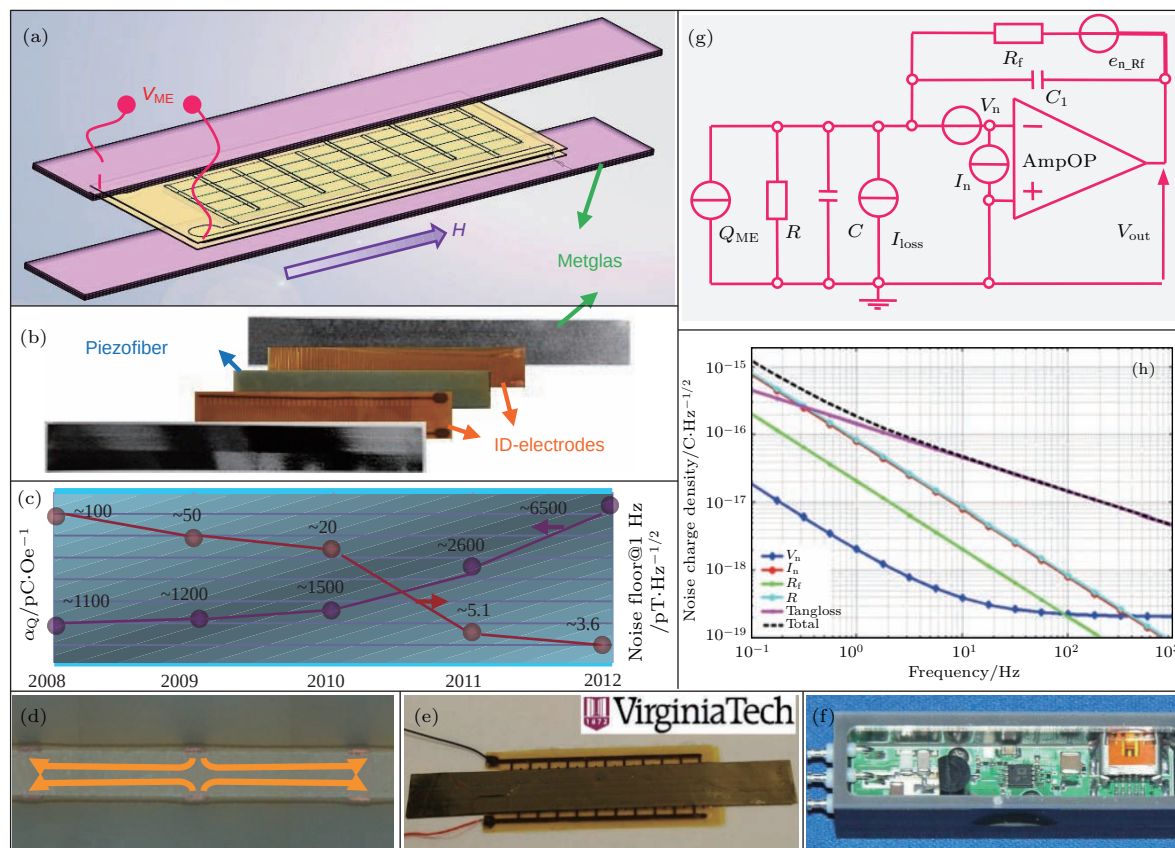


图5 (a) 多推拉结构的磁电复合材料的结构图和 (b) 层状磁电异质结的实物图; (c) 总结了 2008—2012 年多推拉结构磁电传感器在频率为 1 Hz 时的磁电电荷系数和磁噪声的变化趋势; (d) 在压电芯复合材料中的纵向极化推拉结构元件的光学显微图; 完整的传感器检测单元包括 (e) 多推拉结构的 Metglas/piezofiber 磁电复合材料和 (f) 低噪声电荷放大器组成; (g) 磁电传感器的基本检测电路和噪声模型; (h) 由 Metglas/PZT 纤维层压板和基于电荷放大器的 2SK369 组成的传感器单元的噪声分布^[60]

Fig. 5. (a) Schematic diagram of a multi-pushpull configuration magnetoelectric composite and (b) exploded view photo of constituent components; (c) a summary on the development of magnetoelectric coefficient and noise floor at 1 Hz for the multi-push-pull mode magnetoelectric sensors; (d) optical micrograph of a longitudinally poled push-pull element in the core composite; photographs of the complete sensor detection unit consisting of (e) a multi-push-pull mode Metglas/piezofiber magnetoelectric composite and (f) a low noise charge amplifier; (g) basic detection circuit and noise model for a magnetoelectric sensor and (h) an example of noise contributions of a sensor unit comprised of a Metglas/PZT-fiber laminate and 2SK369 based charge amplifier^[60].

3.1.2 主动式探测交流磁传感器

磁场传感器应用往往在 mHz—Hz 频率范围内, 低频下本征 $1/f$ 噪声大, 会严重降低传感器的探测灵敏度. 为解决这一问题, 材料科学家们采用多物理场耦合调制的思路, 将低频待测磁场调制到高频区甚至谐振态: 相对于传统的被动式探测, 额外主动对磁电异质结材料施加一个频率和幅度固定的交变激励磁场 $H_m \sin \omega_m t$ (如图 6(d) 所示) 或

者激励电场 $E_m \sin \omega_m t$ (如图 6(e) 所示), 利用谐振增益特性来提高薄膜磁电异质结材料的低频磁电响应, 同时结合高频区的低噪声特性来解决薄膜磁电异质结材料灵敏度不高的问题. 相对传统的被动式探测, 多物理场调制模式的优势是有望降低环境振动噪声, 提高信噪比, 即提高探测灵敏度, 如图 6(b) 所示.

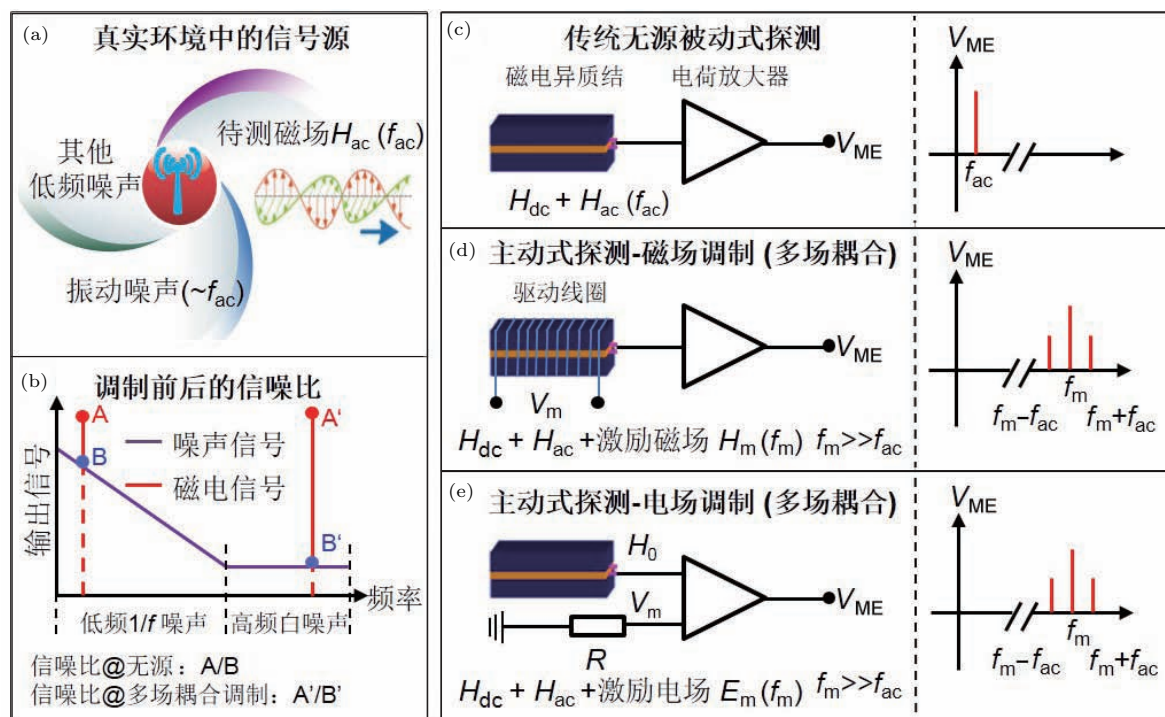


图6 (a) 实际环境中传感器可能接收到的信号源; (b) 多物理场调制提高探测灵敏度的物理依据; (c) 传统的被动式探测模式及磁电信号的示意图; (d), (e) 主动式探测模式及信号示意图: 通过外加 (d) 高频磁场和 (e) 高频电场与被测磁场耦合调控至高频段的低噪声区

Fig. 6. (a) Signal sources that the sensor may receive in the actual environment; (b) physical basis for increasing the detection sensitivity with multiphysics modulation; (c) schematic diagram of traditional passive detection pattern and magnetoelectric signals; (d) and (e) schematic diagram of active detection pattern and signal: the low-noise region is adjusted to a high frequency band by applying (d) a high-frequency magnetic field and (e) a high-frequency electric field coupled with the measured magnetic field.

目前, 国际上关于磁电异质结材料多物理场耦合调控研究还处于起步阶段, 利用高频磁场耦合调控来探测低频弱磁信号报道甚少^[76–78], 而利用高频电场调控更是鲜有报道^[79–81].

传统的被动式探测模式是基于磁电异质结的线性效应, 对准静态磁场直接探测(如图6(c)), 磁场激励调制模式的磁电耦合物理依据是磁致伸缩的非线性效应, 所施加的激励磁场 H_m 与待测低频磁场 H_{ac} 产生乘积项, 磁电异质结材料在高频下输出一个和频-差频分量信号(如图6(d)). 2011年, Zhuang等^[76]制备了基于多推拉结构 Metglas/PZT/Metglas 和 Metglas/PMN-PT/Metglas 磁电异质结材料的磁场传感器, 并且利用非线性调制技术分析磁传感器的信号传输能力以及噪声水平. 显然, 非线性调制能力的提高是这种调制方法的重要目标, 因为它可以提高抑制低频环境振动噪声的能力, 允许直流信号测量, 从而降低等效磁噪声. 2013年, Liu等^[78]通过磁场调制实现了 Metglas/PMN-PT 磁电异质

结中准静态磁场的检测, 该磁电型传感器在低频下展现了极好的性能——10 mHz, 100 mHz 和 1 Hz 的灵敏度分别为 200 pT, 150 pT 和 20 pT. 这种磁电传感器的优势是在检测低频磁场 ($f < 1$ Hz) 时, 可以通过变频避免一些内部 ($1/f$, 焦耳噪声) 和外部 (振动噪声) 的噪声, 从而提高其磁场敏感度.

电场激励调制模式的磁电耦合物理依据是磁致伸缩材料由于低频待测磁场产生的应力调控磁电异质结的谐振频率, 使 f_m 频率下的机械阻抗 (或者导纳) 发生周期性变化, 从而产生了激励电场 E_m 和待测低频磁场 H_{ac} 的乘积项, 磁电异质结材料在高频下输出一个和频-差频分量信号(如图6(e)). 2013年, Zhuang等^[81]通过电场调制的原理分析了磁场传感器的噪声来源, 获取了 1 Hz 下 70 pT/ $\sqrt{\text{Hz}}$ 的灵敏度. 2015年, Salzer等^[79]对比了磁场调制和电场调制的输出信号和信噪比. 虽然两者的信噪比都得到了很大的提高, 但是磁场调制的探测极限低至电场调制的十分之一, 且二者都由于转换损耗带来了附加噪声. 考虑器件小型化和

低能消耗的趋势, Hayes等[80]于2016年报道了一种基于薄膜磁电异质结的磁场传感器, 该磁电异质结通过电场可以实现10 Hz磁场下10 nT/ $\sqrt{\text{Hz}}$ 的探测灵敏度.

3.1.3 直流磁传感器

以往关于磁电效应的报道主要集中在交流磁场检测上, 而用于磁异常检测的磁传感器对直流磁场检测要求非常高. 2006年, Dong等[82]报道了一种L-T结构的Terfenol-D/PZT异质结材料, 并且结合一个环绕在异质结材料表面的携带交流电流(I_{ac})的螺旋线圈组成直流磁场传感器. 直流磁场信号检测的原理如下: 1) 通过附加线圈施加0.01—1 Oe的恒定弱交流磁场激励磁电异质结沿其长度方向振动; 2) 通过检测小的感应电压变化记录 H_{DC} 的微小变化. 先前的实验研究表明, 在0—300 Oe的范围内, 磁电异质结的磁电电压系数与外加偏置磁场之间呈线性关系. Terfenol-D/PZT磁场传感器在谐振态下可以实现低至0.1 mOe的直流磁场检测. 随后, Gao等[69]又制备了基于Metglas/PZT异质结的直流磁场传感器, 其在1 Hz下

可以检测到6 nT的弱直流磁场.

虽然磁电耦合效应的直流磁场依赖性使得磁电异质结可用于直流磁场传感器, 但是在一定频率下驱动磁电传感器探测直流磁场, 需要施加额外的交流磁场, 而产生交流磁场的功率消耗过大以及较低的灵敏度使得磁电传感器探测直流磁场具有巨大挑战. 此外, 磁电传感器在低频下存在较大的 $1/f$ 噪声, 近年来也有大量的研究工作致力于通过降低磁电器件的机电谐振频率或降低低频下的等效磁噪声来提高10 Hz交流场的灵敏度. 然而, 进一步降低磁电传感器的机电谐振频率将导致传感器尺寸过大, 违背了器件小型化的应用要求.

2013年, Nan等[83,84]报道了一种基于AlN/(FeGaB/Al₂O₃) $\times$ 10磁电纳米谐振器的自偏置磁电传感器, 如图7(a)所示. 图7(b)展示了纳机电系统(NEMS)磁电传感器的工作机理, 由于磁电纳米谐振器的导纳会随直流磁场变化并且峰值导纳和直流磁场呈线性关系, 因此该纳米谐振器可以用于直流磁场检测. NEMS磁电传感器实现了在无屏蔽环境下300 pT的磁场探测下限, 并且其在零偏

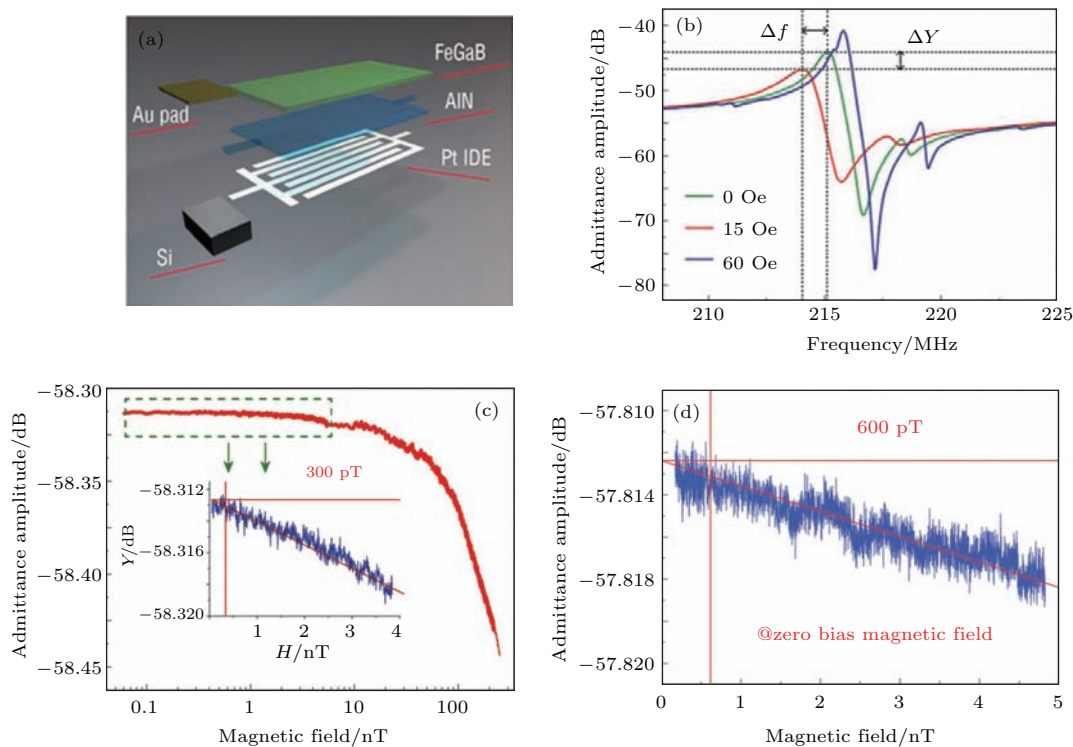


图7 (a) 磁电异质结的结构示意图; (b) 不同直流偏置磁场时, 磁电异质结的导纳随频率的变化; (c) 偏置磁场为5 Oe时, 磁场传感器的灵敏度和线性度, 表现为导纳随偏置磁场的变化; (d) 磁无屏蔽环境下, 磁场传感器在零偏置磁场下的灵敏度和线性度[83]

Fig. 7. (a) Schematic of the layered structure of the NEMS magnetic field sensor; (b) admittance curve of the NEMS sensor at various bias DC magnetic fields; (c) the sensitivity and linearity of the magnetic field sensor, showing the admittance amplitude as a function of a minute varied DC bias magnetic field superimposed a fixed DC field of 5 Oe; (d) the sensitivity and linearity of the magnetic field sensor at zero bias magnetic field in a magnetically unshielded environment [83].

置磁场条件下也具有 600 pT 的磁场探测下限, 如图 7(c) 和图 7(d) 所示. 该自偏置磁电传感器可用于检测直流和低频交流磁场. 并且这种新型超小型化自偏置 NEMS 磁电传感器在 215 MHz 频率下工作时具有超高灵敏度, 易于与 CMOS 工艺集成制备出一种新型小型化、超灵敏的射频 NEMS 磁强计.

众所周知, 磁通门传感器由于能够探测 0.5 nT—100 μ T 的直流磁场, 在市场上得到了广泛的应用, 但是由于磁芯材料周期性饱和的要求, 其功耗往往很高. 受到磁通门传感器结构和工作机理的启发, Chu 等^[63,85]于 2017 年报道了一种新型的梭形无偏置磁电型磁通门传感器 (MEFGS).

图 8(a) 和图 8(b) 为传统磁通门传感器的结构, 类似于这种结构, MEFGS 被设计为具有激励

线圈和一对压电传感元件的梭形结构, 如图 8(c) 和图 8(d) 所示. 当恒流 I_{ac} 通过励磁线圈时, 在磁芯内可激发一个闭环高频磁场 H_{ac} 和磁通 Φ_0 , 由于磁致伸缩效应, 会导致梭形两半的对称拉长和收缩, 从而产生梭形结构的纵向振动模式, 输出的差分信号将为零. 然而, 一旦出现直流磁场, 梭形的一半磁场增加, 而另一半则减小, 这会导致两半结构不对称拉长和收缩, 从而导致梭形结构的初始纵向振动模式趋向于纵向弯曲模式, 如图 8(d) 中的虚线所示, 则磁通门输出的差分信号将是非零的. 当外加直流磁场为 1 nT 时, MEFGS 输出信号的相对变化与以往报道值相比提高了 4—5 倍, 该 MEFGS 在磁导航、磁医学诊断等磁异常检测方面具有很大的应用前景.

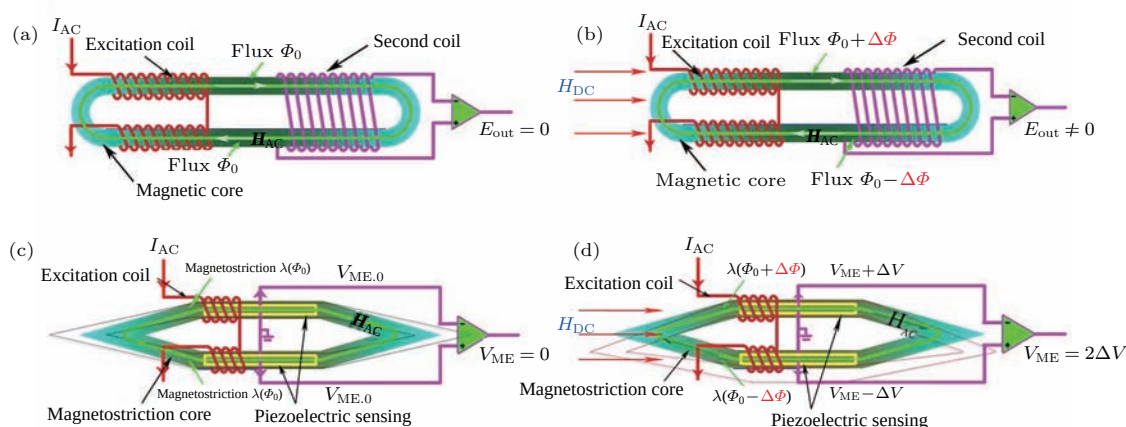


图 8 传统磁通门传感器和磁电型磁通门传感器的原理图^[85] (a) 和 (b) 为传统磁通门传感器的结构; (c) 和 (d) 为磁电型磁通门传感器的结构; (a) 和 (c) 为不存在直流磁场 (H_{DC}) 的情况; (b) 和 (d) 为存在直流磁场 (H_{DC}) 的情况

Fig. 8. Schematic representation of the conventional flux gate sensor and the proposed magnetoelectric flux gate sensor^[85]. The structure of (a), (b) a race-track flux gate sensor and (c), (d) the proposed magnetoelectric flux gate sensor; (a), (c) in the absence of DC magnetic field (H_{DC}); (b), (d) in the presence of DC magnetic field (H_{DC}).

3.2 能量收集器

近年来, 人们发现磁电异质结在能量收集方面有着巨大的应用前景. 能量收集器是一种可以收集环境中的风能、太阳能、振动能和磁能的器件. 我们日常生活中的电缆周围存在大量的杂散磁场, 其被认为是对人类身体有害的噪声, 而磁电型能量收集器则可以利用磁电效应实现磁能向电能的转换. 目前, 已经有很多专家学者利用磁电异质结设计出各种能量收集器.

Ryu 等^[86]制备了 PMN-PZT 单晶纤维复合材料和 Ni 箔复合而成的磁电异质结, 该磁电异质结

可用于收集日常生活中电缆所产生的磁噪声. 当施加和日常环境中的磁噪声相近的 60 Hz、500 μ T 的激励磁场时, 该磁电能量收集可以产生高达 34 V 的开路电压, 使用电容器存储产生的电能可以为 35 个商用高强度的发光二极管供电, 如图 9(b) 所示.

随后 Ryu 课题组^[87]又制备了 Fe-Ga 基磁电能量收集器, 是由具有良好结晶取向的 PMN-PZT 压电单晶纤维复合材料和具有很强织构的 Fe-Ga 合金复合而成, 如图 10(a) 所示. 在 60 Hz、700 μ T 的磁场下, 磁电能量收集器具有很高的直流功率密度, 为 3.32 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-3}$, 比先前报道的 Ni 基磁电能量收集器高约 430%, 如图 10(b) 所示, 大的能量输

出得益于单晶纤维复合材料具有很强的各向异性以及 Fe-Ga 合金的高织构性. 该磁电能量收集装置

于电缆附近时产生的电能可以为 174 个商用高强度的发光二极管供电.

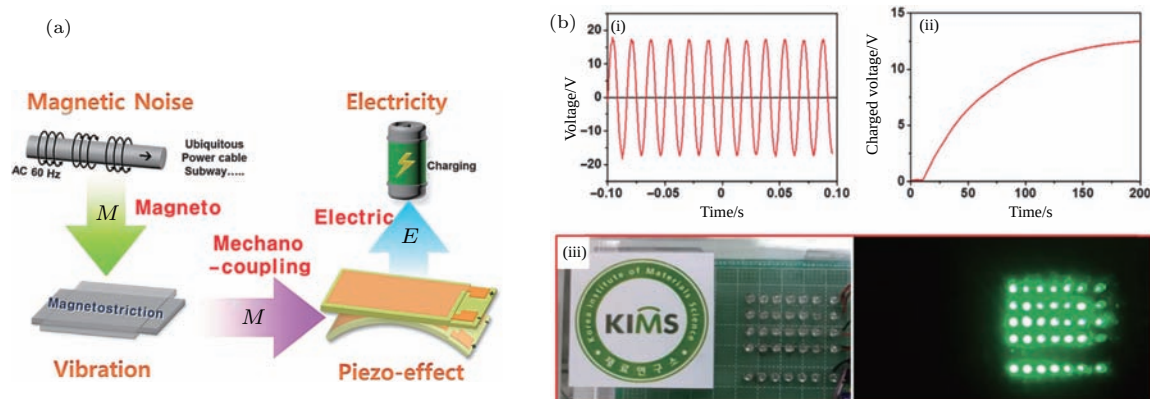


图 9 (a) 磁电能量收集器的工作原理图; (b) 磁电能量收集器的性能, (i) 施加 $f_{ac} = 60 \text{ Hz}$, $H_{ac} = 500 \mu\text{T}$ 的激励磁场, 磁电能量收集可获得 $34 V_{pp}$ 的开路电压; (ii) 磁电能量收集具有很高的功率, 可在整流 3 min 后完全充电 $220 \mu\text{F}$ 的电解电容器; (iii) 利用电容器中的充电电源, 它能够为 35 个商用高强度发光二极管供电 [86]

Fig. 9. (a) Sequential interactions of magneto-mechano-electric generation. (b) magneto-mechano-electric generator performance of the anisotropic $\langle 011 \rangle$ single crystal fiber composite with d_{32} ode under a small magnetic field of noise level: (i) under the condition of 60 Hz, and $H_{ac} \sim 500 \mu\text{T}$, the maximum generated voltage is $\sim 34 V_{pp}$ ($\sim 12.4 V_{rms}$); (ii) the power from the magneto-mechano-electric generator was high enough to fully charge a $220 \mu\text{F}$ electrolytic capacitor after rectifying for 3 min; (iii) using the charged power in the capacitor, it was able to turn on 35 commercial high intensity LEDs with a turn on/off frequency of $\sim 1 \text{ Hz}$ [86].

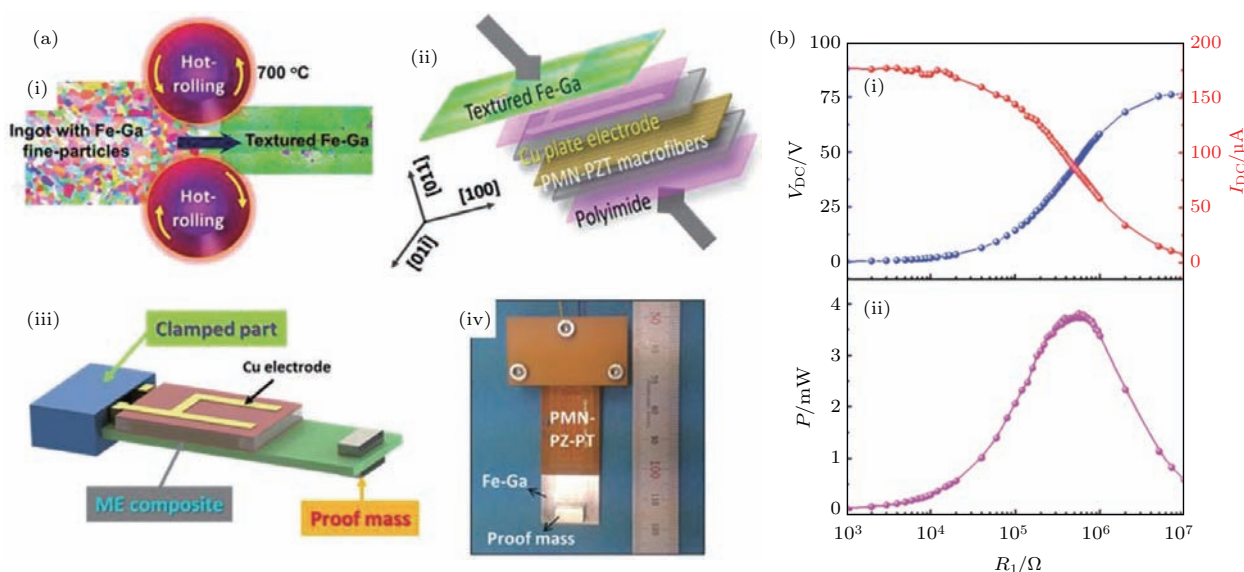


图 10 (a) (i) Fe-Ga 合金的制备, (ii) 织构 Fe-Ga 和 PMN-PZ-PT 单晶的键合, (iii), (iv) 基于磁电复合悬臂结构的磁机电发动机的结构示意图和实物图; (b) 整流后的输出直流电压和直流电流以及计算出的各种负载电阻下的功率 [87]

Fig. 10. Fabrication of textured Fe-Ga and design of the magneto-mechano-electric generator [87]: (a) (i) Rolling and subsequent annealing of polycrystalline Fe-Ga to obtain textured Fe-Ga, (ii) bonding of textured Fe-Ga and PMN-PZ-PT SCMF layers, (iii), (iv) schematic and photo of the magneto-mechano-electric generator designed with the magnetoelectric composite cantilever structure; (b) rectified output DC voltage and DC current and the calculated generated electric power at various load resistances.

3.3 磁电型天线

天线可以实现交流电流和电磁波辐射的相互转换, 在智能手机、平板电脑、射频识别系统、雷达

等电子器件中起着关键作用. 实现先进天线制备的关键挑战之一在于尺寸小型化, 紧凑型天线依赖于电磁波共振, 其尺寸通常大于电磁波波长的十分之一, 这种局限性使得实现小型化天线和天线阵列具

有很大的挑战性, 特别是在电磁波波长很大且在甚高频(30—300 MHz)和超高频(0.3—3 GHz)下工作的情况, 严重限制了移动平台上的无线通信系统和雷达的发展. 因此为进一步减小天线尺寸, 需要研发新的电磁波辐射和接收机制来制备天线.

磁电异质结中强应变介导的磁电耦合能够有效实现磁与电之间的能量传递. 磁电型天线中的体声波激发铁磁薄膜的磁化振荡, 从而导致电磁波的辐射; 反之这种天线感知电磁波的磁场产生压电电压输出. 如果磁电异质结材料能够在无线电频率(RF)下实现动态的强磁电耦合, 则可以实现一种新型的电磁波接收和发射机制^[88,89]. 2017年, Nan等^[90]报道了基于谐振磁电异质结中电磁波与体声波的强磁电耦合诱导的声发射和接收, 实现了一种可在甚高频和超高频工作的纳米磁电型天线. 这种磁电天线(尺寸小到千分之一波长)在性能没有衰退的情况下表现出比最先进的紧凑型天线1—2个数量级的小型化, 使其在便携式无线通信系统具有巨大应用前景.

3.4 磁电型存储器

在电路理论中, 从四个基本电路变量(电荷 q 、电流 I 、电压 v 和磁通 φ)之间的线性关系定义了三个著名的基本元件(电阻、电容和电感). 基于磁电效应的第四个基本元件称为换能器, 与线性元件相对应的还有四个非线性模元: 忆阻器、忆容器、忆感器和忆耦器, 这些元件为下一代电子设备提供了扩展电路功能的潜力.

磁电材料中的磁极化和铁电极化相互作用使得四态存储在单个器件中得以实现. 2016年, Sun等^[91]制备了基于Ni/PMN-PT/Ni的忆耦器并且利用忆耦器的功能实现了多态非易失性存储器, 如图11(a). 图11(b)展示了异质结的磁电系数与平面内直流磁场的函数关系. 测试磁电系数之前, 先预设饱和和极化 P_s 的方向向上或向下, 磁电系数的大小和正负取决于磁化与极化的相对方向: 当 P_s 的方向固定时, 可以通过反转磁化方向来实现对磁电系数符号/大小的调控; 当磁化方向保持不

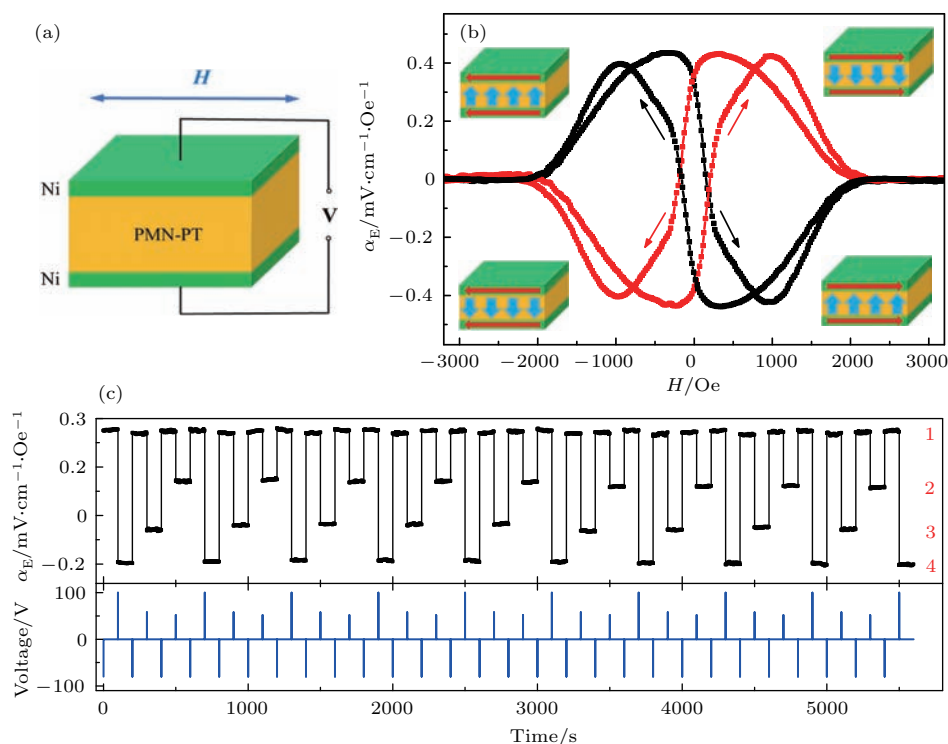


图11 基于Ni/PMN-PT/Ni忆耦器的多态非易失性存储器^[91] (a) 存储器件的结构图和测试图; (b) 磁电电压系数关于偏置磁场的变化曲线, 其PMN-PT层分别预置为 $+P_s$ 和 $-P_s$ 的状态; (c) 在零偏置磁场时, 通过施加选择性电压脉冲(−80, 100, 58和52 V), 在每个电压脉冲(10 ms)后, 测量100 s的 α_E , 从而实现可重复多态转换

Fig. 11. Multilevel nonvolatile memory based on the Ni/PMN-PT/Ni memtranstor^[91]: (a) The structure of the device and the measurement configuration; (b) the magnetoelectric voltage coefficient α_E as a function of dc magnetic field with the PMN-PT layer prepoled to $+P_s$ and $-P_s$, respectively; (c) repeatable multilevel switch of α_E by applying selective voltage pulses (−80, 100, 58, and 52 V), in the zero-dc-bias magnetic field. After each voltage pulse (10 ms) α_E is measured for 100 s.

变时, 可以通过上下电极施加电场完全或部分反转极化来控制磁电系数的状态, 这就可以实现存储器的非易失性能. 使用电压脉冲 ($-80, 100, 58$ 和 52 V) 可以很好地控制磁电系数的状态, 多次循环中反复得到从正到负的四种明显分离的状态, 如图 11(c) 所示, 证明了基于 Ni/PMN-PT/Ni 的多态非易失性存储器的可行性.

4 挑战与展望

综上所述, 近 20 年来磁电异质结材料得到了蓬勃发展, 在基础研究和应用研究领域都取得诸多进展, 但是满足终端客户需求的商品化器件尚未问世, 如今磁电异质结材料的发展正处于基础研究的“恶梦时期” (如图 12 所示), 如何在现有的研究基

础上寻找新的研究思路和解决方案, 进一步推动磁电异质结材料的市场价值、实现磁电异质结的商品化生产已经刻不容缓. 目前, 限制磁电异质结材料应用前景的最主要技术难题包括:

1) 传统的块体磁电异质结材料阵列具有较高的磁电耦合效应, 但是往往体积巨大, 与半导体工艺难以兼容;

2) 将基于磁电异质结的器件推向实用化仍需大量工作, 需要优化器件的结构设计与系统集成, 提高器件的整体性能和信噪比等 [92].

近年来, 可穿戴设备和物联网的发展需求推动了柔性电子器件的发展 [36,93,94], 制备柔性磁电异质结是磁电异质结材料发展的一个趋势, 并且薄膜异质结材料有望与现代微电子工业结合, 发展小型化、阵列化集成器件 [55,56].

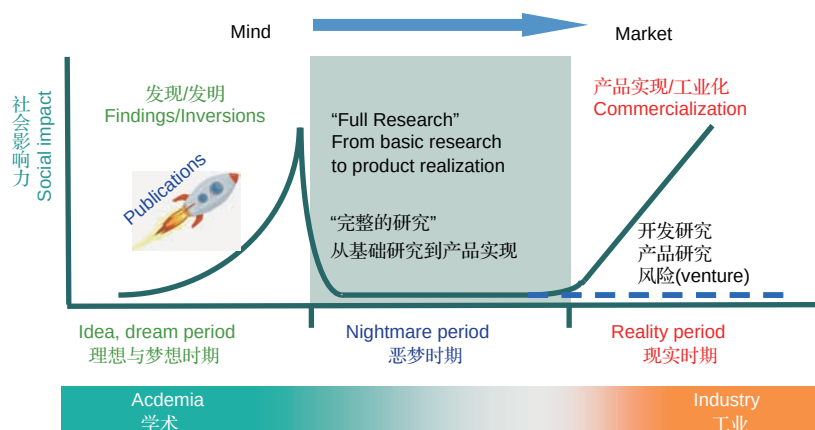


图 12 基础研究走向市场的必经之路

Fig. 12. The essential path for basic research to the market.

参考文献

- [1] Dong S, Liu J M 2010 *Physics* **39** 714 (in Chinese) [董帅, 刘俊明 2010 物理 **39** 714]
- [2] Li X G, Xu X Q, Qian T 2005 *J. Sichuan Univ. (Nat. Sci. Ed.)* **42** 43 (in Chinese) [李晓光, 许雪芹, 钱天 2005 四川大学学报 (自然科学版) **42** 43]
- [3] Dong S, Xiang H J 2014 *Physics* **43** 173 (in Chinese) [董帅, 向红军 2014 物理 **43** 173]
- [4] Yu P, Zhang J X 2013 *Prog. Phys.* **33** 369 (in Chinese) [于浦, 张金星 2013 物理学进展 **33** 369]
- [5] Nan C W, Bichurin M I, Dong S X, Viehland D, Srinivasan G 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 031101
- [6] Jin J Z, Lu S G, Chanthad C, Zhang Q M, Hague M A, Wang Q 2011 *Adv. Mater.* **23** 3853
- [7] van Run A M J G, Terrell D R, Scholing J H 1974 *J. Mater. Sci.* **9** 1710
- [8] Benveniste Y 1995 *Phys. Rev. B* **51** 16424
- [9] Nan C W 1994 *Phys. Rev. B* **50** 6082
- [10] Srinivasan G, Rasmussen E T, Gallegos J, Srinivasan R, Bokhan Y I, Laletin V M 2001 *Phys. Rev. B* **64** 214408
- [11] Zhou J P, Shi Z, Liu G, He H C, Nan C W 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3766 (in Chinese) [周剑平, 施展, 刘刚, 何泓材, 南策文 2006 物理学报 **55** 3766]
- [12] Fiebig M 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** R123
- [13] Priya S, Islam R, Dong S X, Viehland D 2007 *J. Electroceram.* **19** 147
- [14] Ryu J, Carazo A V, Uchino K, Kim H E 2001 *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **40** 4948
- [15] Ryu J, Priya S, Uchino K, Kim H E 2002 *J. Electroceram.* **8** 107
- [16] Wang Y J, Gray D, Berry D, Gao J Q, Li M H, Li J F, Viehland D 2011 *Adv. Mater.* **23** 4111
- [17] Zhang Y, Gao Y J, Hu C, Tan X Y, Qiu D, Zhang T T, Zhu Y D, Li M Y 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 167501 (in Chinese) [张源, 高雁军, 胡诚, 谭兴毅, 邱达, 张婷婷, 朱永丹, 李美亚 2016 物理学报 **65** 167501]

- [18] Yang C H, Wen Y M, Li P, Bian L X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7292 (in Chinese) [阳昌海, 文玉梅, 李平, 卞雷祥 2008 物理学报 **57** 7292]
- [19] Bichurin M I, Petrov V M, Averkin S V, Liverts E 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 053905
- [20] Bichurin M I, Petrov V M, Averkin S V, Liverts E 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 053904
- [21] Li M H, Berry D, Das J, Gray D, Li J F, Viehland D 2011 *J. Am. Ceram. Soc.* **94** 3738
- [22] Gao J Q, Das J, Xing Z P, Li J F, Viehland D 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 084509
- [23] Liu G, Nan C W, Cai N, Lin Y H 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 2660
- [24] Bichurin M I, Kornev I A, Petrov V M, Tatarenko A S, Kiliba Y V, Srinivasan G 2001 *Phys. Rev. B* **64** 094409
- [25] Dong S X, Li J F, Viehland D 2004 *IEEE Trans. Ultrason. Ferr.* **51** 794
- [26] Wang Y J, Hasanyan D, Li M H, Gao J Q, Li J F, Viehland D 2013 *IEEE Trans. Ultrason. Ferr.* **60** 1227
- [27] Dong S X, Li J F, Viehland D 2003 *IEEE Trans. Ultrason. Ferr.* **50** 1253
- [28] Wang Y J, Hasanyan D, Li J F, Viehland D, Luo H S 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 202903
- [29] Hasanyan D, Gao J, Wang Y, Viswan R, Li M, Shen Y, Li J, Viehland D 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 013908
- [30] Dong S X, Li J F, Viehland D 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 3382
- [31] Gao J Q, Shen Y, Wang Y J, Finkel P, Li J F, Viehland D 2011 *IEEE Trans. Ultrason. Ferr.* **58** 1545
- [32] Petrov V M, Srinivasan G, Bichurin M I, Galkina T A 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 063911
- [33] Wang Y J, Or S W, Chan H L W, Zhao X Y, Luo H S 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 124511
- [34] Dong S X, Li J F, Viehland D 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 5305
- [35] Jia Y M, Luo H S, Zhao X Y, Wang F F 2008 *Adv. Mater.* **20** 4776
- [36] Zhai J Y, Dong S X, Xing Z P, Li J F, Viehland D 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 083507
- [37] Wang Y J, Gray D, Berry D, Gao J Q, Li J F, Viehland D, Luo H S 2011 *Phys. Status Solidi R* **5** 232
- [38] Jiao J 2013 *Ph. D. Dissertation* (Shanghai: University of Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [焦杰 2013 博士学位论文 (上海: 中国科学院大学)]
- [39] Chu Z, Shi H, Shi W, Liu G, Wu J, Yang J, Dong S 2017 *Adv. Mater.* **29** 1606022
- [40] Dong S X, Zhai J, Bai F, Li J F, Viehland D 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 062502
- [41] Bichurin M I, Petrov R V, Petrov V M 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 092902
- [42] Liu G X, Zhang C L, Dong S X 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 074104
- [43] Palneedi H, Maurya D, Kim G Y, Priya S, Kang S J L, Kim K H, Choi S Y, Ryu J 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 012904
- [44] Palneedi H, Maurya D, Geng L D, Song H C, Hwang G T, Peddigari M, Annapureddy V, Song K, Oh Y S, Yang S C, Wang Y U, Priya S, Ryu J 2018 *ACS Appl. Mater. Inte.* **10** 11018
- [45] Palneedi H, Maurya D, Kim G Y, Annapureddy V, Noh M S, Kang C Y, Kim J W, Choi J J, Choi S Y, Chung S Y, Kang S L, Priya S, Ryu J 2017 *Adv. Mater.* **29** 1605688
- [46] Ramesh R, Spaldin N A 2007 *Nat. Mater.* **6** 21
- [47] Ma J, Hu J M, Li Z, Nan C W 2011 *Adv. Mater.* **23** 1062
- [48] Wan H, Xie L Q, Wu X Z, Liu X C 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3872 (in Chinese) [万红, 谢立强, 吴学忠, 刘希从 2005 物理学报 **54** 3872]
- [49] He H C, Lin Y H, Nan C W 2008 *Chin. Sci. Bull.* **53** 1136 (in Chinese) [何泓材, 林元华, 南策文 2008 科学通报 **53** 1136]
- [50] Zheng R K, Li X G 2013 *Prog. Phys.* **33** 359 (in Chinese) [郑仁奎, 李晓光 2013 物理学进展 **33** 359]
- [51] He H C, Wang J, Zhou B P, Nan C W 2007 *Adv. Funct. Mater.* **17** 1333
- [52] He H C, Zhou J P, Wang J, Nan C W 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 052904
- [53] Deng C Y, Zhang Y, Ma J, Lin Y H, Nan C W 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 074114
- [54] Zhou J P, He H C, Zhang Y, Deng C Y, Shi Z, Nan C W 2007 *Appl. Phys. A: Mater.* **89** 553
- [55] Maraуска S, Jahns R, Greve H, Quandt E, Knöchel R, Wagner B 2012 *J. Micromech. Microeng.* **22** 065024
- [56] Maraуска S, Jahns R, Kirchhof C, Claus M, Quandt E, Knoechel R, Wagner B 2013 *Sensor. Actuat. A: Phys.* **189** 321
- [57] Jahns R, Zabel S, Maraуска S, Gojdka B, Wagner B, Knöchel R, Adelung R, Faupel F 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 052414
- [58] Greve H, Woltermann E, Jahns R, Maraуска S, Wagner B, Knoechel R, Wuttig M, Quandt E 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 152503
- [59] Lage E, Kirchhof C, Hrkac V, Kienle L, Jahns R, Knoechel R, Quandt E, Meyners D 2012 *Nat. Mater.* **11** 523
- [60] Wang Y J, Li J F, Viehland D 2014 *Mater. Today* **17** 269
- [61] Wang Y J, Gao J Q, Li M H, Shen Y, Hasanyan D, Li J F, Viehland D 2014 *Philos. Trans. A: Math. Phys. Eng. Sci.* **372** 20120455
- [62] Palneedi H, Annapureddy V, Priya S, Ryu J 2016 *Actuators* **5** 9
- [63] Chu Z, PourhosseiniAsl M, Dong S 2018 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51** 243001
- [64] Gao J Q, Wang Y J, Li M H, Shen Y, Li J F, Viehland D 2012 *Mater. Lett.* **85** 84
- [65] Wang Y J, Gray D, Berry D, Li M H, Gao J Q, Li J F, Viehland D 2012 *J. Alloy. Compd.* **513** 242
- [66] Wang Y J, Gray D, Gao J Q, Berry D, Li M H, Li J F, Viehland D, Luo H S 2012 *J. Alloy. Compd.* **519** 1

- [67] Das J, Gao J, Xing Z, Li J F, Viehland D 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 092501
- [68] Wang Y J, Gray D, Berry D, Li J F, Viehland D 2012 *IEEE Trans. Ultrason. Ferr.* **59** 859
- [69] Gao J Q, Gray D, Shen Y, Li J F, Viehland D 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 153502
- [70] Wang Y J, Li M H, Hasanyan D, Gao J Q, Li J F, Viehland D 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 092905
- [71] Yang Y D, Gao J Q, Wang Z G, Li M H, Li J F, Das J, Viehland D 2011 *Mater. Res. Bull.* **46** 266
- [72] Li M H, Wang Z G, Wang Y J, Li J F, Viehland D 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 082404
- [73] Luo H S, Jiao J, Li X B, Zhao X Y, Xu Q, Yue Q W 2014 *Mod. Phys.* **26** 36 (in Chinese) [罗豪甦, 焦杰, 李晓兵, 赵祥永, 许晴, 岳晴雯 2014 现代物理知识 **26** 36]
- [74] Li M H, Gao J Q, Wang Y J, Gray D, Li J F, Viehland D 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 104504
- [75] Xing Z P, Zhai J Y, Gao J Q, Li J F, Viehland D 2009 *IEEE Electr. Device Lett.* **30** 445
- [76] Zhuang X, Sing M L C, Cordier C, Saez S, Dolabdjian C, Shen L, Li J F, Li M, Viehland D 2011 *IEEE Sens. J.* **11** 2266
- [77] Jahns R, Greve H, Woltermann E, Quandt E, Knöchel R 2012 *Sensor. Actuat. A: Phys.* **183** 16
- [78] Liu Y T, Jiao J, Ma J S, Ren B, Li L Y, Zhao X Y, Luo H S, Shi L 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 212902
- [79] Salzer S, Höft M, Knöchel R, Hayes P, Yarar E, Piorra A, Quandt E 2015 *Proc. Eng.* **120** 940
- [80] Hayes P, Salzer S, Reermann J, Yarar E, Röbisch V, Piorra A, Meyners D, Höft M, Knöchel R, Schmidt G, Quandt E 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 182902
- [81] Zhuang X, Lam Chok Sing M, Dolabdjian C 2013 *IEEE Trans. Magn.* **49** 120
- [82] Dong S X, Zhai J Y, Li J F, Viehland D 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 082907
- [83] Nan T X, Hui Y, Rinaldi M, Sun N X 2013 *Sci. Rep.* **3** 1985
- [84] Li M H, Matyushov A, Dong C Z, Chen H H, Lin H, Nan T X, Qian Z Y, Rinaldi M, Lin Y H, Sun N X 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 143510
- [85] Chu Z, Shi H, PourhosseiniAsl M J, Wu J, Shi W, Gao X, Yuan X, Dong S 2017 *Sci. Rep.* **7** 8592
- [86] Ryu J, Kang J E, Zhou Y, Choi S Y, Yoon W H, Park D S, Choi J J, Hahn B D, Ahn C W, Kim J W, Kim Y D, Priya S, Lee S Y, Jeong S, Jeong D Y 2015 *Energ. Environ. Sci.* **8** 2402
- [87] Annapureddy V, Na S M, Hwang G T, Kang M G, Sri-ramdas R, Palneedi H, Yoon W H, Hahn B D, Kim J W, Ahn C W, Park D S, Choi J J, Jeong D Y, Flatau A B, Peddigari M, Priya S, Kim K H, Ryu J 2018 *Energ. Environ. Sci.* **11** 818
- [88] Yao Z, Wang Y E, Keller S, Carman G P 2015 *IEEE Trans. Antenn. Propag.* **63** 3335
- [89] Domann J P, Carman G P 2017 *J. Appl. Phys.* **121** 044905
- [90] Nan T, Lin H, Gao Y, Matyushov A, Yu G, Chen H, Sun N, Wei S, Wang Z, Li M, Wang X, Belkessam A, Guo R, Chen B, Zhou J, Qian Z, Hui Y, Rinaldi M, McConney M E, Howe B M, Hu Z, Jones J G, Brown G J, Sun N X 2017 *Nat. Commun.* **8** 296
- [91] Shen J X, Shang D S, Chai Y S, Wang Y, Cong J Z, Shen S P, Yan L Q, Wang W H, Sun Y 2016 *Phys. Rev. Appl.* **6** 064028
- [92] Nan C W 2015 *Sci. Sin. Technol.* **45** 339 (in Chinese) [南策文 2015 中国科学: 技术科学 **45** 339]
- [93] 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
- [94] Zong Y, Zheng T, Martins P, Lanceros Mendez S, Yue Z, Higgins M J 2017 *Nat. Commun.* **8** 38

SPECIAL TOPIC — Multiferroicity: Physics, materials, and devices

Magnetoelectric heterostructure and device application^{*}

Yang Na-Na Chen Xuan Wang Yao-Jin[†]

(School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

(Received 30 April 2018; revised manuscript received 1 June 2018)

Abstract

The magnetoelectric (ME) heterostructure is composed of ferromagnetic and ferroelectric materials. The heterostructural ME effect originates from piezoelectric effect in the ferroelectric component and magnetostrictive effect in the ferromagnetic component. The magnetoelectric heterostructure has higher magnetoelectric coupling coefficient and lower dielectric loss than the particulate composites, and thus leading to several promising applications such as in the magnetic field sensors, the energy harvesters, antenna and memory devices. In this paper, we review the recent research progress in ME heterostructure for device applications, and present a development course of ME heterostructure. Finally, we also summarize the challenges of developing the ME heterostructure and point out its perspectives.

Keywords: magnetoelectric effect, magnetoelectric heterostructure, magnetic sensor, magnetic device

PACS: 75.85.+t, 77.84.Lf, 85.80.Jm

DOI: [10.7498/aps.67.20180856](https://doi.org/10.7498/aps.67.20180856)

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51602156, 51790492), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK20160824), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant Nos. 30916011104, 30916011208).

[†] Corresponding author. E-mail: yjwang@njust.edu.cn

激发态电荷转移有机体的多铁性研究

袁国亮 李爽 任申强 刘俊明

Excited charge-transfer organics with multiferroicity

Yuan Guo-Liang Li Shuang Ren Shen-Qiang Liu Jun-Ming

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 157509 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180759

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180759>

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 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 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

激发态电荷转移有机体的多铁性研究*

袁国亮^{1)†} 李爽¹⁾ 任申强²⁾ 刘俊明^{3)‡}

1) (南京理工大学材料科学与工程学院, 南京 210094)

2) (美国纽约州立大学布法罗校区机械和航天工程系, 美国纽约布法罗 14260)

3) (南京大学物理系, 南京 210046)

(2018年4月20日收到; 2018年6月13日收到修改稿)

随着人们对多铁性的深入了解, 越来越多不同类型的有机多铁材料被合成出来. 激发态电荷转移有机体的电荷转移网络是由一个提供电子的分子(给体 donor, D^+) 和一个接受电子的分子(受体 acceptor, A^-) 有序排列后构成的. D^+A^- 长程有序排列, 其激发态(激子)具有较长寿命和 $\pm 1/2$ 自旋, 这是产生室温铁电性和铁磁性的根本原因. 激发态容易受外场刺激, 因此光照、磁场、电场、应力等能够很好地调控这类材料的铁电极化、磁矩和相应的磁电耦合系数. 激发态电荷转移有机体不仅大大丰富了室温多铁材料体系, 而且可以为开发新型多功能电子器件提供材料基础和技术储备.

关键词: 有机多铁, 磁电耦合, 电荷转移

PACS: 75.85.+t, 77.84.-s, 72.20.Jv

DOI: 10.7498/aps.67.20180759

1 引言

多铁材料是指同时具备两种或者两种以上铁性特征, 并且其间存在耦合的材料. 经典意义上的多铁效应是指铁电、铁磁/反铁磁、铁弹性或铁涡性之间的作用关系^[1]. 1894年, Pierre Curie 首先预言了低对称性下的特殊材料具备磁电耦合效应, 即外磁场调制材料的铁电性质或者外电场调制材料的磁性. 这一效应随后在 Cr_2O_3 中得到证实^[2,3]. 近年来多铁材料因其在新功能磁电器件上的潜在应用而受到越来越多的关注, 如超灵敏磁场传感器^[4]、磁电数据存储^[5,6]、多态记忆存储^[7]. 目前而言, 多铁材料可以分为单相多铁性材料和复合多铁性材料, 单相多铁材料又可分为无机多铁和有机多铁两类.

无机多铁材料中, 能够在室温下显示出多铁性的比较少, 而钙钛矿结构氧化物 BiMnO_3 ^[8], BiFeO_3 ^[9] 等能够在室温下同时具备自发的铁电性和反铁磁性. BiFeO_3 , $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ 等部分多铁

性材料的铁电性和磁性有各自独立的起源, 铁电性源于晶格自发对称破缺, 磁性来自于离子 d 轨道的部分填充, 它们的铁电极化和磁性往往都比较强, 但是磁电耦合效应较弱, 这是第一类多铁性材料^[10,11]. 此外还存在磁性引起的铁电性的多铁性材料, 即第二类多铁性材料^[12]. 它们的磁电耦合很强, 但是铁电性往往很弱. 近年来在 TbMnO_3 ^[13], GdMnO_3 ^[14], MnWO_4 ^[15], $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ^[16] 中发现了磁电耦合效应, 从而诞生了一种新的多铁材料家族——非共线多铁磁性材料. 这类材料中的磁电效应是由自旋序同电子轨道的耦合作用导致的, 即逆 Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用, 该作用与其他交换作用相互竞争, 稳定了螺旋磁矩的存在, 螺旋磁矩会引入电极化^[17–19]. 而对于共线多铁材料, 如 HoMnO_3 ^[11,20,21], YMnO_3 ^[22,23] 等, 自旋-晶格耦合作用通过超/双交换机制或对称交换收缩机制诱发宏观铁电极化. 除了单相多铁材料外, 人们也将目光放在了复合多铁异质结上, 如 $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ ^[24] 构成的异质结薄膜结构. 将具备很强

* 国家自然科学基金(批准号: 51790492, 51431006, 51472118) 和中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: 30916011104) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yuanguoliang@njust.edu.cn‡ 通信作者. E-mail: liujm@nju.edu.cn

铁电性的薄膜和具备很强磁性的薄膜交叠在一起, 从而引起这两者之间很强的磁电耦合效应. 一般而言, 这种特殊结构往往只能在界面处很薄的区域引起磁电耦合效应. 因此无论是无机单相多铁材料还是无机复合多铁异质结, 在实际应用上仍存在诸多障碍.

部分金属-有机骨架材料的单相化合物也受到越来越多的关注^[25–28]. 在 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Fe}(\text{COOH})_3$ 中发现了很强的磁电耦合效应^[29,30], 铁离子和二甲基阳离子通过氢键结合在一起形成 $\text{Fe}-\text{O}-\text{C}(\text{O}\cdots\text{HN})-\text{Fe}$, 其磁性源自于两个Fe离子间的远距离超-超交换作用^[31]. 在高温下, 氢键由于很高的内在动能而呈无序态, 当温度降到居里温度(T_C)以下, 氢键变得有序排列. 施加外电场时, 氢键连接的偶极子会随着外电场排列, 引起铁电极化翻转. 当氢键沿着同一方向排列时, Fe离子间的远距离超-超交换作用会被氢键阻碍, 因此磁性能够被外加电场调控.

无机多铁材料的发展瓶颈使得更多的学者将

目光转投于有机多铁材料. 近年来在有机电荷转移化合物中, 人们相继发现了铁电性、铁磁性以及磁电耦合性质^[32–34]. 电荷转移化合物是由一个提供电子的分子(给体 donor, D^+)和一个接受电子的分子(受体 acceptor, A^-)有序排列后构成的有机电荷转移化合物, 因其超分子结构 $\text{D}^+\text{A}^-\text{D}^+\text{A}^-\cdots$ 而在室温下表现出很好的铁电性. 例如由均苯四甲酸二酰亚胺作为电子受体和嵌二萘衍生物作为电子给体产生的电荷转移晶体在 10 kV/cm 的电场下电极化强度可以达到 $6\text{ }\mu\text{C/cm}^2$ ^[32]. 而电荷转移晶体化合物中未成对电子自旋间的交换耦合作用也导致了室温铁磁性^[35–39]. 本文将介绍几种电荷转移化合物的铁电性、磁性和磁电耦合性质.

2 激发态电荷转移有机体

2.1 四硫戊烯-对溴电荷转移体的多铁性

2010年, Kagawa等^[40]报道了一维有机电荷

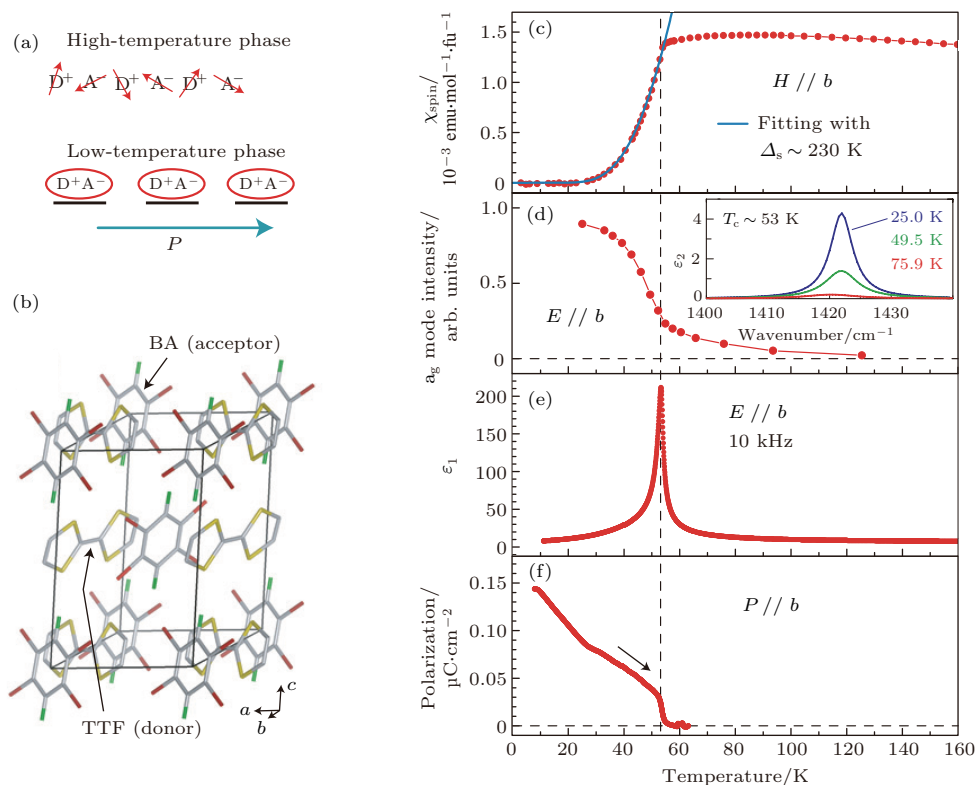


图1 (a) TTF-BA 的给体 TTF (donor/ D^+) 和受体 BA (acceptor/ A^-) 分别在高温和低温下的结构示意图; 箭头表示 $-1/2$ 自旋, 下划线表示二聚物, 椭圆表示单重态, P 表示电极化; (b) TTF-BA 的晶格结构; (c) 不同温度下 TTF-BA 的磁化率; (d) 标准化后的 a_g 模 (1422 cm^{-1}) 光谱强度; (e) 10 kHz 下的介电常数 ϵ_1 ; (f) 沿 b 轴的自发铁电极化强度^[40]

Fig. 1. (a) Schematic structure of ionic donor (D^+) and acceptor (A^-) mixed stacks in high- and low-temperature phases of TTF-BA. The arrow, underline and ellipsoid represent spin $-1/2$, a dimer and a singlet state, respectively. P denotes electric polarization. (b) Crystal structure of TTF-BA. (c) Temperature dependence of spin susceptibility. (d) Normalized spectral weight of the a_g mode at 1422 cm^{-1} as a measure of local D^+A^- dimerization. (e) Dielectric constant at 10 kHz . (f) Spontaneous polarization along the b axis^[40].

转移材料四硫戊烯-对溴(tetrathiafulvalene-p-bromanil, TTF-BA)的磁性,这是自旋引起铁电性质并导致多铁性质的典型例子.图1(a)和图1(b)是TTF-BA的结构示意图,其中电荷转移网络(donor-acceptor charge-transfer, DACT)是由一个给体 D^+ 和一个接受电子的受体 A^- 有序排列后构成的.在84 K以下,TTF分子和BA分子总是以离子态形式组合成TTF-BA系统^[41],离子化率约0.95,因此每一个 $D^+A^-D^+A^- \dots$ 链条可以看成具有 $-1/2$ 自旋的一维海森伯链.在 T_C (53 K)温度以下时,自旋-晶格耦合作用会引入电极化,TTF-BA同时具备自发的铁磁性和铁电性,并表现出磁电耦合效应,如图1(c)–(f)所示. $D^+A^-D^+A^- \dots$ 的激发态(激子)具有较长寿命和 $\pm 1/2$ 自旋,这些激子是由电子-空穴周围晶格耦合在一起构成的,每一个都可看成单独的电偶极子,这是激发态电荷

转移有机体产生铁电性和铁磁性的根本原因.单重态激子是由两个自旋相反的电荷组成的,当施加一个具备特定方向的外加磁场时,相反于磁场方向的电荷自旋就会被抑制,从而限制了单重态的产生,更多的多重态将因为系统内部的交互作用而产生^[42].在50和52 K时,电极化强度在56 T的外加磁场下几乎消失,这是因为高磁场抑制了单重态激子的产生,从而使得这类给体-受体共聚物的铁电性消失.因此,电荷给体-受体(D^+A^-)共聚物的多铁性是来源于自旋-晶格耦合作用的不稳定性^[43].

2.2 聚(3-己基噻吩)-苯基 C_{61} 丁酸甲酯电荷转移体的室温多铁性

聚(3-己基噻吩)-苯基 C_{61} 丁酸甲酯(poly(3-hexylthiophene)-phenyl C_{61} butyric acid methyl ester, P3HT-PCBM)电荷转移有机体在室温下具

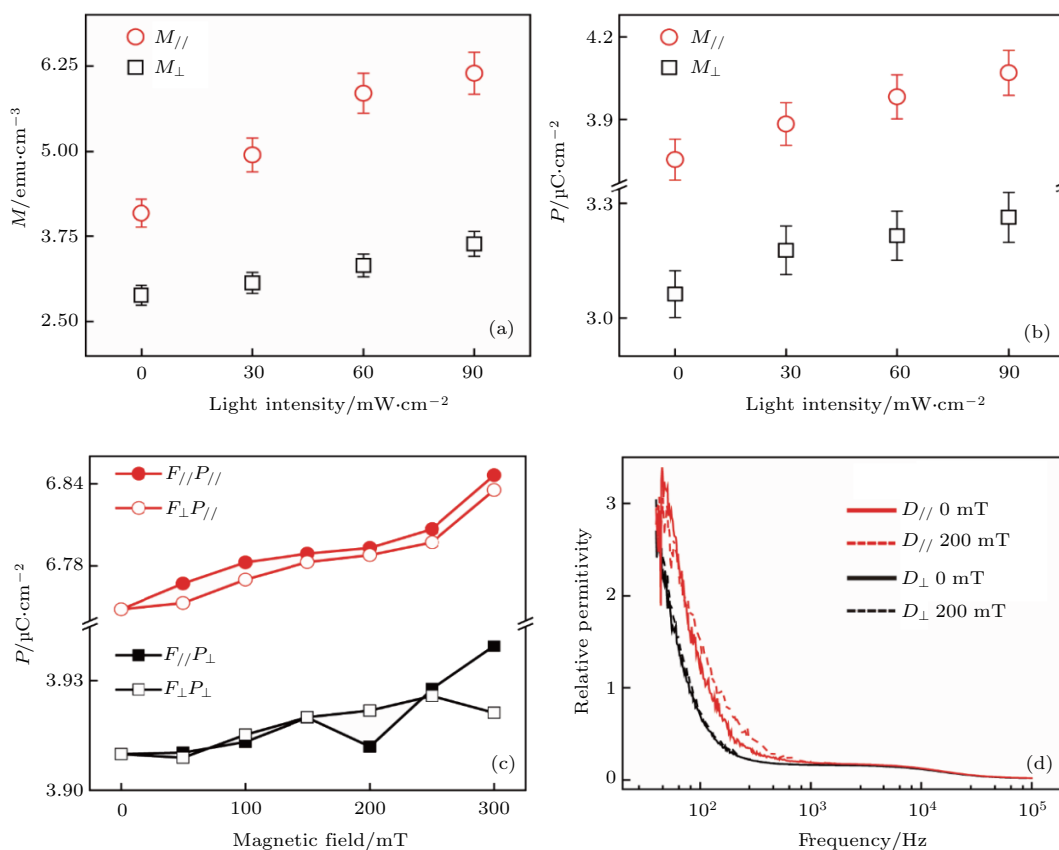


图2 (a) 室温下定向P3HT_{0.75}:PCBM_{0.25}纤维薄膜在不同强度光照下的饱和磁化强度 ($1 \text{ emu/cm}^3 = 10^3 \text{ A/m}$); (b) 室温下定向P3HT_{0.75}:PCBM_{0.25}纤维薄膜在不同强度光照下的饱和铁电极化强度; (c) 施加平行于纳米线($F_{//}$)和垂直于纳米线($F_{\perp}$)的磁场时,饱和铁电极化 $P_{//}$ 和 $P_{\perp}$ 随磁场的变化; (d) 不同方向的相对介电常数在外加磁场下的变化^[45]

Fig. 2. (a) Illumination-dependent saturation magnetization of anisotropic P3HT_{0.75}:PCBM_{0.25} complex at room temperature ($1 \text{ emu/cm}^3 = 10^3 \text{ A/m}$); (b) illumination-dependent saturation polarization of anisotropic P3HT_{0.75}:PCBM_{0.25} complex at room temperature; (c) magnetic field-dependent saturation polarization; increasing magnetic fields of two directions, parallel ($F_{//}$) and perpendicular ($F_{\perp}$) to the fiber axis, were applied to the sample to measure two in-plane polarizations ($P_{//}$ and $P_{\perp}$); (d) the relative dielectric constant can also be tuned by magnetic field^[45].

有多铁性质. P3HT和PCBM组成电荷转移有机多铁体系中, P3HT为电子给体, PCBM为电子受体, 它们以特定有序的方式自组装形成DACT^[44]. 在室温下P3HT_{0.75}:PCBM_{0.25}定向纤维薄膜具有磁序和电序各向异性. 面内沿着纳米线轴线方向的饱和磁化强度 $M_{//}$ 远远超出了平面内垂直于轴线的磁化强度 $M_{\perp}$ 和平面外垂直于轴线的磁化强度 M_{OP} . 而相对于磁序的各向异性, 铁电性也显示出明显的各向异性. 通过外场可以调控P3HT_{0.75}:PCBM_{0.25}薄膜的磁性、铁电性、微波性质和磁电耦合效应(图2), 受磁场调控的多重态激子是导致电荷转移多铁性的根本原因. 首先随着光照强度的增大, 更多的多重态能够直接从能量基态中被激发出来, 也就是说光照能够同时引起磁序和电序的增大. 沿着纳米线方向, 增加的饱和磁化强度 $M_{//}$ 和饱和铁电极化强度 $P_{//}$ 分别为0.5和0.085, 比垂直于纳米线方向 $\Delta M_{\perp} = 0.26$ 和 $\Delta P_{\perp} = 0.065$ 要高很多. 这说明沿着纳米线方向产生了更多的多重态激子和更窄的自旋锥(spin cone). 面内沿着纳米线轴线方向的极化强度 $P_{//}$ 和平面内垂直于轴线的 $P_{\perp}$ 也能随着外加磁场增加而逐渐增大, 但是磁场方向的影响却并不明显. 介电常数随着外加磁场的变化也进一步证明了其磁电耦合的各向异性. 而当施加外加电场时, 电场会注入更多的自由电荷, 因而引入了一个更大的电荷转移密度, 导致更多的电荷-晶格耦合、多重态激子和更强的磁电耦合效应^[45].

2.3 噻吩-富勒烯电荷转移体的室温多铁性

另外一种电荷引起的电极化的有机多铁材料是噻吩-富勒烯化合物(thiophene fullerene). 在这类超高分子混合物中, 噻吩作为电子给体和富勒烯作为电子受体共结晶形成给体-受体电荷转移网络结构DACT, 其室温下的磁性和自发电极化特性都已被观察到^[35,36]. 噻吩纳米线向富勒烯移动, 结晶的噻吩纳米线会产生排列好的非配对自旋并引起铁磁性. 此外, 电荷转移能够分解成自由电荷, 光照能够通过噻吩纳米线内直接引入非配对自旋而提高其磁性. 为了证明自旋引起的电极化, 在噻吩-富勒烯化合物上施加磁场来调控单重态和多重态比例的关系^[46-49]. 特定方向的外加磁场能够减少自旋的随机分布, 因而增大了多重态激子的产生^[46,47]. 这些激子是由电子-空穴同周围晶格耦合在一起构成的, 每一个都可看成单独的电偶极子.

当大量的多重激子产生后, 因其具有微秒级的寿命^[50,51], 可以导致宏观的电极化. 因此, 噻吩-富勒烯化合物的铁电极化能够被外加磁场调控.

噻吩-富勒烯超分子共晶体在室温同样具有多铁性. 结晶化的噻吩纳米线给体和聚合化的碳基受体共同结晶, 形成三维的超分子电荷转移结构(supramolecular charge-transfer co-crystals, SCTCs). 通过调控非共价键, 能够使得这类超分子共晶体的生长表现出各向异性. 电子自旋共振(electron spin resonance, ESR)技术可以用于观察这类规则排列的超分子共晶体的非配对自旋态. 发现其磁化率在100和200 K时具有异常变化^[52]. 通过调控电荷转移密度, 可以实现铁电性和铁磁性在室温下的共存. 外部因素如光照、磁/电场, 能够调控电偶极子和自旋序, 从而实现对磁电耦合效应的控制, 这意味着SCTCs在室温下存在多铁性.

图3(a)所示的磁滞回线证明了SCTCs沿着面内和面外方向时的磁各向异性. 在结晶的噻吩纳米线中, 电荷和周围晶体的耦合会产生自旋密度波, 从而引发SCTCs中的自发磁性. 当电荷同周围晶格作用力很强时, 能够引入一个很窄的自旋锥, 并迫使自旋序沿着易磁化轴, 因此沿着面外磁性更弱, 而沿着面内磁性更强. 图3(b)显示同一方向排列的自旋能够增大易磁化轴方向的磁性^[53]. 反之, 较宽的自旋锥会分散自旋, 并有一定自旋沿着难磁化轴, 因而一定程度上降低了磁性, 自旋锥的方向和宽度取决于电荷-晶格耦合和自旋方向. 为了进一步证明自旋锥在磁性各向异性中的作用, 我们进一步研究电荷密度和角度的关系. SCTCs有着很大的长/厚比例, 并能够引入很高的电荷密度, 因而引起了电荷晶格之间很强的作用力并导致晶格微微扭曲. 这会使得沿着易轴方向的自旋锥变窄并引起更高的磁性, 最终导致饱和磁化强度 ΔM_s 的巨大差别, 可以看到 ΔM_s 随着长/厚比的增大而增大(图3(c)). 此外, 改变外加磁场的角度, 磁场在面内方向角度 θ 从0°变到180°时, 可以看到饱和磁化强度随着角度变化而明显变化, 证明了在共晶体低维态的情况下自旋锥取向同外加磁场角度的紧密关系^[54]. 此外, 图3(d)中外加电场调控饱和磁矩实验证明了室温下的逆磁电耦合效应, 插图显示了在200 Oe (1 Oe = $10^3/(4\pi)$ A/m)下磁电耦合系数达到0.148 V/(cm·Oe).

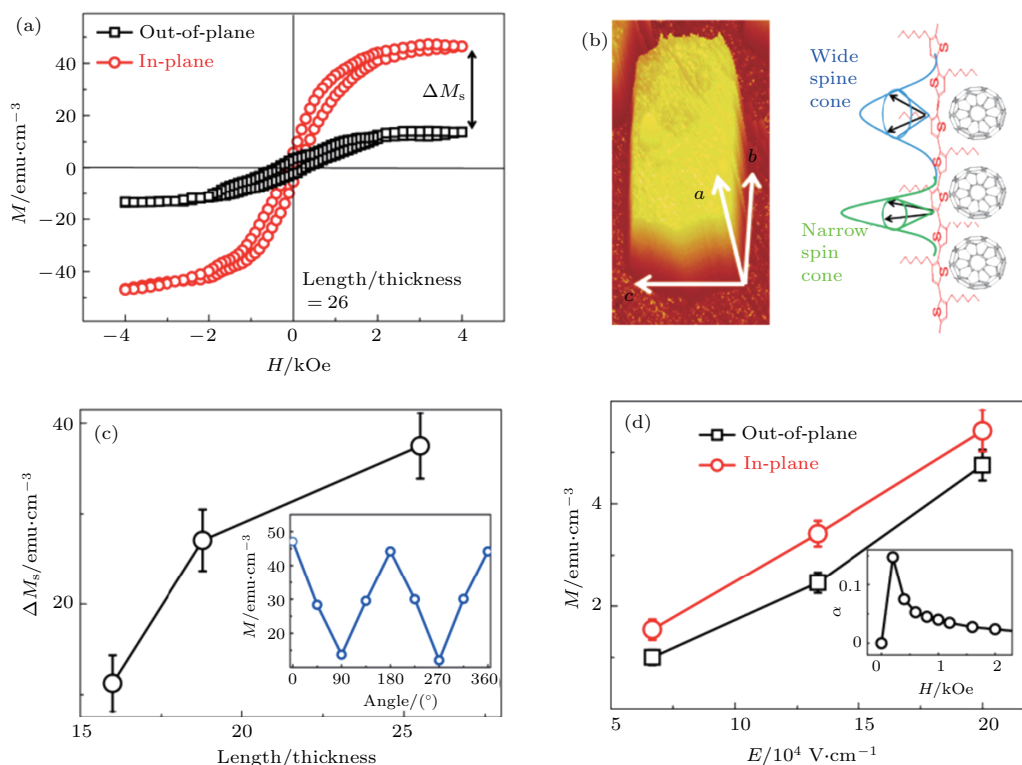


图3 超分子共晶体的磁性和磁电耦合各向异性 (a) SCTCs在面内和面外方向上的磁滞回线; (b) 原子力显微镜图像和电荷-晶格耦合产生的自旋锥的示意图, 自旋锥的方向和宽度取决于电荷-晶格耦合和自旋方向; (c) 面内(易磁化轴)和面外(难磁化轴)方向上长厚比对饱和磁化强度各向异性的影响, 插图显示了饱和磁化强度随外加磁场方向的变化(0°, 180°, 360°时磁场沿着易轴); (d) 外电场调控磁矩从而产生磁电耦合, 插图则是磁场影响下的磁电耦合系数^[55]

Fig. 3. Anisotropy of magnetization and magnetoelectric coupling in SCTCs: (a) The in-plane and out-of-plane magnetic hysteresis (M - H) loops of SCTCs; (b) the atomic force microscope image of one SCTC, and the scheme of spin cone distribution due to the exciton-lattice coupling; the width and orientation of spin cone would be different based on the exciton-lattice coupling extent and spin direction; (c) the length/thickness of SCTC dependent anisotropy of magnetization (ΔM) between in-plane (easy axis) and out-of-plane (hard axis) directions; the inset shows the angle dependent saturation magnetization M (the 0°, 180°, and 360° means magnetic field parallel to in-plane direction); (d) electric field dependent magnetization (magnetoelectric coupling) of SCTC devices; the inset shows the magnetic field dependent magnetoelectric coupling coefficient^[55].

2.4 聚噻吩-C₆₀ 电荷转移体的室温多铁性

由聚噻吩和C₆₀分别作为电荷给体和受体的电荷转移有机体(polythiophene-C₆₀) 在室温具有较大铁电极化、饱和磁矩和磁电耦合系数。如图4所示, 与噻吩-富勒烯超分子共晶体类似, polythiophene-C₆₀ 共晶体中的电荷转移及其激子诱导了铁电极化和铁磁性。polythiophene-C₆₀ 的铁电极化随外加电场的增大而增强, 当外电场与磁场都沿 b 轴时其磁电耦合系数可达到0.0072 Oe·cm/V, 在光照下可以增大到约0.022 Oe·cm/V。

2.5 电荷转移有机薄膜-铁电薄膜异质结的室温多铁性

为了更进一步提高磁电耦合效应, 构建了由电

荷转移有机多铁材料和P(VDF-TrFE)铁电薄膜组成的异质结, 并研究了其多铁性。由电荷给体的单壁纳米碳管富勒烯(SWCNTs)和作为电荷受体的C₆₀组成的电荷转移有机体(SWCNTs-C₆₀) 同样具有室温多铁性。图5(a)显示了SWCNTs-C₆₀与P(VDF-TrFE)铁电薄膜构成的异质结。在生长SWCNTs-C₆₀之前, 先用外加电场极化P(VDF-TrFE)层, 使得电偶极子沿着同一方向排列^[57,58]。当电偶极子方向同外加电场一致时, 电偶极子中产生的电场能够增加SWCNTs-C₆₀的有效电场, 从而增大了电荷转移密度。此外, P(VDF-TrFE)层中规则排列的电偶极子也能在SWCNTs-C₆₀层中直接引入电偶极子。如图5(b)所示, 外加电场为 1.8×10^5 V/cm时, 拥有P(VDF-TrFE)层的纳米碳合物器件比单纯的纳米碳合物有着更强的磁电耦合效应。外加电场能够调控磁性主要通过两个方

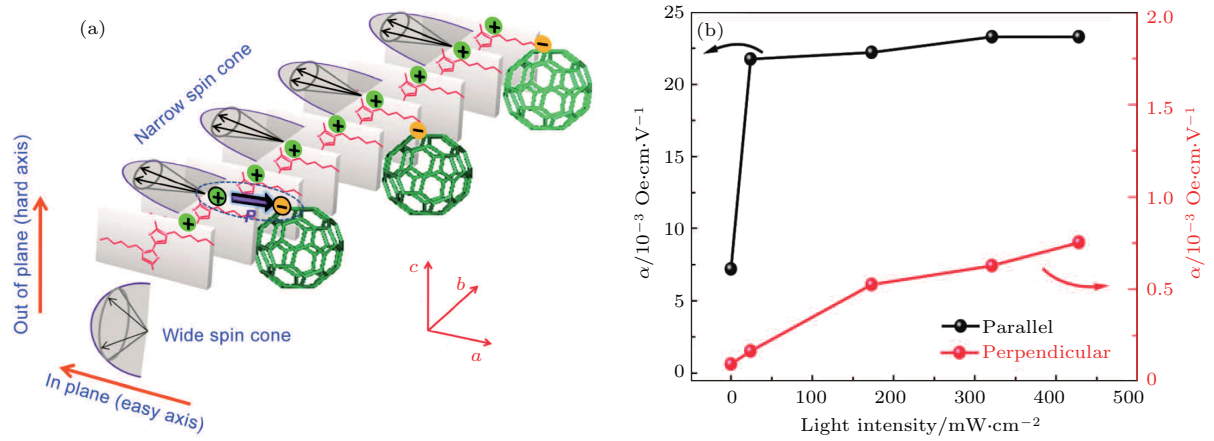


图4 (a) 聚噻吩- C_{60} 电荷转移共晶体中自旋锥沿长轴 (b 轴) 的分布, 其中聚噻吩供体向 C_{60} 受体转移电子, 其界面电荷有序导致铁电极化, 自旋锥的易/难轴方向和宽度取决于自旋方向及其电荷-晶格耦合; 正负电荷只用来说明电荷转移和偶极子的情况, 不表示真实电荷分布; (b) 外电场平行/垂直于共晶体长轴 (b 轴) 时, 磁电耦合系数及其与光强的关系 [56]

Fig. 4. (a) Spin cone distribution along the long axis (b axis) of the charge-transfer cocrystal superstructures (CTCCs) and the polarization induced by charge ordering and charge-transfer at the interface. The direction and width of the spin cone depend on the spin direction and the charge-lattice coupling extent. The positive and negative charges in polythiophene and C_{60} are used for the illustration of charge-transfer and dipoles, which do not represent the real charge distribution in the cocrystals. (b) Light intensity-dependent magnetoelectric coupling of CTCCs [56].

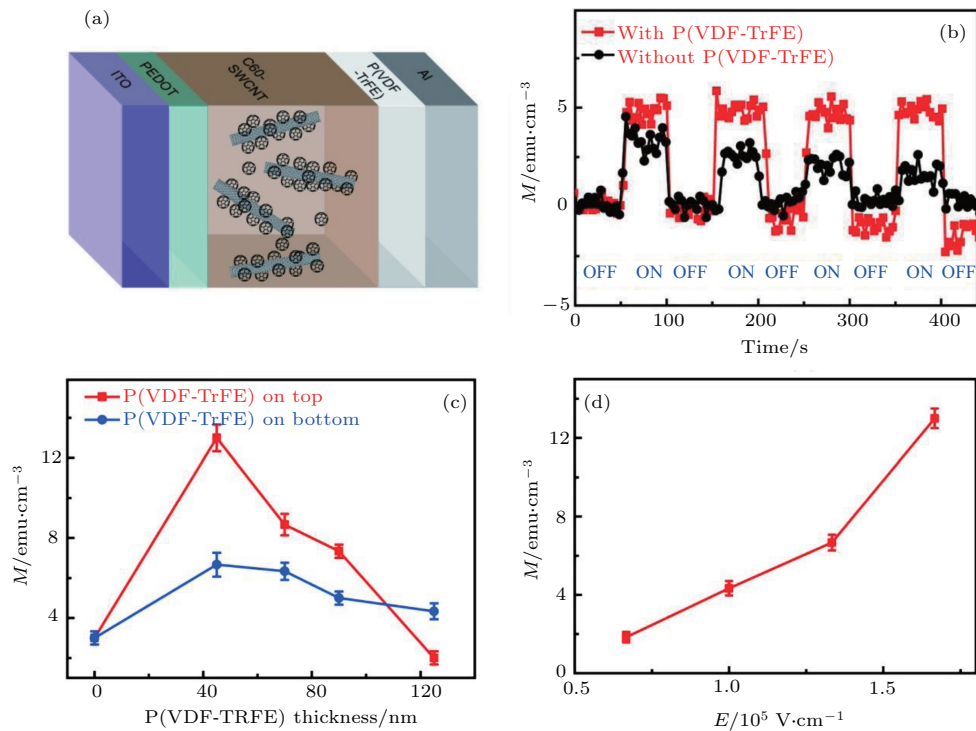


图5 (a) 纳米碳合物器件示意图; (b) 外加电场开 (ON) 关 (OFF) 下调控具有和不具有铁电层 P(VDF-TrFE) 时的纳米碳合物磁性; (c) 铁电层 P(VDF-TrFE) 分别在纳米碳合物层底部 (蓝线) 和顶部 (红线) 时磁性与 P(VDF-TrFE) 层厚度的关系, 外加电场 1.8×10^5 V/cm, SWCNT 为 2 wt% 时, 最优 P(VDF-TrFE) 层厚度为 45 nm; (d) 45 nm 厚度 P(VDF-TrFE) 层在电场影响下的磁化强度 [39]

Fig. 5. (a) The scheme of the nanocarbon device structure; (b) the tunability of magnetization by electric field with and without the ferroelectric P(VDF-TrFE) layer, ON (OFF) means applied electric field (1.8×10^5 V/cm) is tuned on (off); (c) the P(VDF-TrFE) thickness-dependent tunability of magnetization in both bottom (circles) and top locations (squares), where the optimized thickness of P(VDF-TrFE) is 45 nm, applied electric field is 1.8×10^5 V/cm and SWCNT loading ratio is 2 wt%; (d) the electric-field-dependent magnetoelectric coupling with 45 nm thick P(VDF-TrFE) [39].

面: 1) 调控电荷转移密度; 2) 调节P(VDF-TrFE)层的电极化. 从图5(c)可见, 通过控制P(VDF-TrFE)层的厚度, 电荷转移和铁电极化影响的磁性可以达到平衡状态并得到最好的磁电耦合效应. 另一方面, 器件的形貌结构也对磁电耦合有着重要影响. 当把P(VDF-TrFE)层从底部位置切换到顶部位置并且外加电场为 1.8×10^5 V/cm时, 磁电耦合系数从 5.03×10^{-4} Oe·cm/V增加到了 9.75×10^{-4} Oe·cm/V, 这是来自于钝化作用对纳米碳合物层的影响. 从图5(d)可以看出, 磁性可以通过电场调控, 即具有逆磁电耦合效应. 通过(1)式的计算证明了电场调控磁性的耦合机制, 发现理论计算出来的结果同实验结果非常符合.

$$M = \frac{\mu\mu_B^2}{(k_B T)} \frac{2\sqrt{2}\pi}{\hbar^3} (m_e e E l)^{3/2} \exp\left(-\frac{2}{3eEl}\beta\varphi\right) \times \left[\left(\frac{\pi}{2\beta}\right)^{1/2} - \frac{1}{\beta} + \frac{\pi}{(2\beta)^2}\right] H + bH^2, \quad (1)$$

其中 μ 是磁导率, μ_B 是玻尔磁子, k_B 是玻尔兹曼常数, T 是温度, $\hbar$ 是普朗克常数, m_e 是电子质量, e 是电子电荷, E 是电场, l 是碳基层厚度, φ 是界面处的势垒高度, $\beta = \frac{4\sqrt{2m_e\pi}l}{\hbar}\varphi^{1/2}$, H 是磁场, b 是瑞利常数. 可见, 外加电场可以显著地调控SWCNTs-C₆₀有机体的磁电耦合效应. 此外, 改变单重态激子和多重态激子的比例可以控制其磁-介电/电流的耦合关系. 在加入了额外的有机铁电层P(VDF-TrFE)后, 纳米碳合物层和有机铁电层之间的耦合作用加强了器件的磁电耦合作用.

3 结论与展望

激发态电荷转移有机多铁材料是一个全新的材料体系. 电荷转移有机体由一个供给电子的分子(给体D⁺)和一个接受电子的分子(受体A⁻)构成电荷转移网络, D⁺A⁻长程有序排列, 其激发产生的多重态激子是产生室温多铁性的根本原因, 这完全不同于传统的氧化物多铁材料和其他高分子多铁材料. 通过光照、施加应力等可以实现对电荷转移有机体中磁电耦合效应的调控, 证明了电荷转移及其激发态在这类材料的多铁性中具有关键作用.

目前, 激发态电荷转移有机多铁材料还有很多问题亟待解决. 寻找新的电荷转移体系并制备超分子共晶体, 其规则排列的分子链结构可望提高磁电

性能. 其次, 发展异质结体系, 在激发态有机薄膜上外延生长有机铁电或者铁磁体系, 可望大幅度提高其磁电耦合效应. 此外, 需要发展新的电荷转移有机多铁器件, 促进新型多铁器件在实际工业生产中的应用.

参考文献

- [1] Gao W X, Brennan R, Hu Y, Wuttig M, Yuan G L, Quandt E, Ren S Q 2018 *Mater. Today (In Press)* DOI: 101016/j.mattod.201801032
- [2] Astrov D 1960 *Sov. Phys. JETP* **11** 708
- [3] Dzyaloshinskii I E 1960 *Sov. Phys. JETP* **10** 628
- [4] Greve H, Woltermann E, Quenzer H J, Wagner B, Quandt E 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 182501
- [5] Fiebig M 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** R123
- [6] Martins P, Lanceros-Mendez S 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 3371
- [7] Zavaliche F, Zhao T, Zheng H, Straub F, Cruz M P, Yang P L, Hao D, Ramesh R 2007 *Nano Lett.* **7** 1586
- [8] Chou C C, Taran S, Her J L, Sun C P, Huang C L, Sakurai H, Belik A A, Takayama-Muromachi E, Yang H D 2008 *Phys. Rev. B* **78** 092404
- [9] Wang J, Neaton J B, Zheng H, Nagarajan V, Ogale S B, Liu B, Viehland D, Vaithyanathan V, Schlom D G, Waghmare U V 2003 *Science* **34** 1719
- [10] Ratcliff W, Lynn J W, Kiryukhin V, Jain P, Fitzsimmons M R 2016 *npj Quantum Mater.* **1** 16003
- [11] Liu J M, Nan C W 2014 *Physics* **43** 88 (in Chinese) [刘俊明, 南策文 2014 物理 **43** 88]
- [12] Wang F, Shen S P, Sun Y 2016 *Chin. Phys. B* **25** 087503
- [13] Kimura T, Goto T, Shintani H, Ishizaka K, Arima T, Tokura Y 2003 *Nature* **426** 55
- [14] Al Qahtani M S, Alshammari M S, Blythe H J, Fox A M, Gehring G A, Andreev N, Chichkov V, Mukovskii Y 2012 *J. Phys.: Conf. Ser.* **391** 012083
- [15] Arkenbout A H, Palstra T T M, Siegrist T, Kimura T 2006 *Phys. Rev. B* **74** 184431
- [16] Lawes G, Kenzelmann M, Rogado N, Kim K H, Jorge G A, Cava R J, Aharony A, Entin-Wohlman O, Harris A B, Yildirim T, Huang Q Z, Park S, Broholm C, Ramirez A P 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 247201
- [17] Wang K F, Liu J M, Ren Z F 2009 *Adv. Phys.* **58** 321
- [18] Cheong S W, Talbayev D, Kiryukhin V, Saxena A 2018 *npj Quantum Mater.* **3** 19
- [19] Sergienko I A, Dagotto E 2006 *Phys. Rev. B* **73** 094434
- [20] Hur N, Jeong I K, Hundley M F, Kim S B, Cheong S W 2009 *Phys. Rev. B* **79** 134120
- [21] Bukhari S H, Ahmad J 2017 *Chin. Phys. B* **26** 018103
- [22] Choi T, Horibe Y, Yi H T, Choi Y J, Wu W D, Cheong S W 2010 *Nat. Mater.* **9** 253
- [23] Chatterji T, Ouladdiaf B, Henry P F, Bhattacharya D 2012 *J. Phys.: Condens. Matter* **24** 336003
- [24] Zheng H, Wang J, Lofland S E, Ma Z, Mohaddes-Ardabili L, Zhao T, Salamanca-Riba L, Shinde S R, Ogale S B, Bai F 2004 *Science* **303** 661

- [25] Pato-Doldan B, Gomez-Aguirre L C, Bermudez-Garcia J M, Sanchez-Andujar M, Fondado A, Mira J, Castro-Garcia S, Senaris-Rodriguez M A 2013 *RSC Adv.* **3** 22404
- [26] Xu G C, Zhang W, Ma X M, Chen Y H, Zhang L, Cai H L, Wang Z M, Xiong R G, Gao S 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 14948
- [27] Fu D W, Zhang W, Cai H L, Zhang Y, Ge J Z, Xiong R G, Huang S D, Nakamura T 2011 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **50** 11947
- [28] Jain P, Stroppa A, Nabok D, Marino A, Rubano A, Paparo D, Matsubara M, Nakotte H, Fiebig M, Picozzi S, Choi E S, Cheetham A K, Draxl C, Dalal N S, Zapf V S 2016 *npj Quantum Mater.* **1** 16012
- [29] Tian Y, Cong J Z, Shen S P, Chai Y S, Yan L Q, Wang S G, Sun Y 2014 *Phys. Status Solidi RRL* **8** 91
- [30] Tian Y, Stroppa A, Chai Y S, Yan L Q, Wang S G, Barone P, Picozzi S, Sun Y 2014 *Sci. Rep.* **4** 6062
- [31] Tian Y, Wang W, Chai Y S, Cong J Z, Shen S P, Yan L Q, Wang S G, Han X F, Sun Y 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 017202
- [32] Tayi A S, Shveyd A K, Sue A C, Szarko J M, Rolczynski B S, Cao D, Kennedy T J, Sarjeant A A, Stern C L, Paxton W F 2012 *Nature* **488** 485
- [33] Wang Y, Liu J L, Tran H D, Mecklenburg M, Guan X N, Stieg A Z, Regan B C, Martin D C, Kaner R B 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 9251
- [34] Zhang Z L, Li H S, Luo Z P, Chang S Q, Li Z, Guan M M, Zhou Z Y, Liu M, Grossman J C, Ren S Q 2017 *Chem. Mater.* **29** 9851
- [35] Qin W, Jasion D, Chen X M, Wuttig M, Ren S Q 2014 *ACS Nano* **8** 3671
- [36] Ren S Q, Wuttig M 2012 *Adv. Mater.* **24** 724
- [37] Lohrman J, Liu Y Y, Duan S F, Zhao X Y, Wuttig M, Ren S Q 2013 *Adv. Mater.* **25** 783
- [38] Qin W, Lohrman J, Ren S Q 2014 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **53** 7316
- [39] Wei Q, Gong M G, Chen X M, Shastry T A, Sakidja R, Yuan G L, Hersam M C, Wuttig M, Ren S Q 2015 *Adv. Mater.* **27** 734
- [40] Kagawa F, Horiuchi S, Tokunaga M, Fujioka J, Tokura Y 2010 *Nat. Phys.* **6** 169
- [41] Torrance J B, Girlando A, Mayerle J J, Crowley J I, Lee V Y, Batail P, Laplaca S J 1981 *Phys. Rev. Lett.* **47** 1747
- [42] Lamola A A, Hammond G S 1965 *J. Chem. Phys.* **43** 2129
- [43] Ding L J, Yao K L, Fu H H 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 449
- [44] Yu G, Gao J, Hummelen J C, Wudl F, Heeger A J 1995 *Science* **270** 1789
- [45] Brédas J L, Beljonne D, Coropceanu V, Cornil J 2004 *Chem. Rev.* **104** 4971
- [46] Hu B, Wu Y 2007 *Nat. Mater.* **6** 985
- [47] Qin W, Gao K, Yin S, Xie S J 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 193301
- [48] Janssen P, Cox M, Wouters S H W, Kemerink M, Wienk M M, Koopmans B 2013 *Nat. Commun.* **4** 2286
- [49] Majumdar S, Majumdar H S, Aarnio H, Vanderzande D, Laiho R, Osterbacka R 2009 *Phys. Rev. B* **79** 201202
- [50] Baldo M A, O'Brien D F, You Y, Shoustikov A, Sibley S, Thompson M E, Forrest S R 1998 *Nature* **395** 151
- [51] Jariwala D, Sangwan V K, Lauhon L J, Marks T J, Hersam M C 2013 *Chem. Soc. Rev.* **42** 2824
- [52] Chen X M 2016 *Ph. D. Dissertation* (Nanjing: Nanjing University of Science and Technology) (in Chinese) [陈孝敏 2016 博士学位论文 (南京: 南京理工大学)]
- [53] Armstrong J N, Hua S Z, Chopra H D 2013 *Phys. Status Solidi B* **250** 387
- [54] Callen E R 1960 *J. Appl. Phys.* **31** S149
- [55] Qin W, Chen X M, Li H S, Gong M G, Yuan G L, Grossman J C, Wuttig M, Ren S Q 2015 *ACS Nano* **9** 9373
- [56] Xu B B, Li H S, Hall A, Gao W X, Gong M G, Yuan G L, Grossman J, Ren S Q 2015 *Sci. Adv.* **1** e1501264
- [57] Jin J Z, Lu S G, Chanthad C, Zhang Q M, Haque M A, Wang Q 2011 *Adv. Mater.* **23** 3853
- [58] Carvell J, Cheng R H, Dowben P A, Yang Q 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 072902

SPECIAL TOPIC — Multiferroicity: Physics, materials, and devices

Excited charge-transfer organics with multiferroicity*

Yuan Guo-Liang^{1)†} Li Shuang¹⁾ Ren Shen-Qiang²⁾ Liu Jun-Ming^{3)‡}

1) (School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

2) (Department of Mechanical and Aerospace Engineering, University at Buffalo, The State University of
New York, Buffalo, New York 14260, USA)

3) (Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210046, China)

(Received 20 April 2018; revised manuscript received 13 June 2018)

Abstract

Multiferroics, showing simultaneous electric and magnetic degree of freedom, has aroused increasing interest due to tailored multiferroic properties and magneto-electric coupling for shaping the development of energy-efficient multifunctional devices. Now, the multiferroics can be classified as two groups: 1) inorganic multiferroics, which can be single-phase, multi-phases oxide multiferroic or multiferroic heterojunction and 2) organic counterpart, which is mostly determined by instant charge-transfer behavior. But it is difficult to find the polarization and the magnetization co-exist in a single-phase oxide multiferroic material, and their coupling range in the multiferroic heterojunction is only several atomic layers, which limits the applications. As a result, more and more different types of organic multiferroics have been studied. Some organic complexes can display dual ferroelectric and ferromagnetic properties at ambient temperature, e.g. thiophene-fullerene donor-acceptor charge-transfer networks. The organic charge-transfer complex is based on electron donor (D^+) and acceptor (A^-) assembly. D^+A^- are long-range ordering, the excitons have μs lifetime and $\pm 1/2$ spin, which contributes to the room temperature ferroelectricity and ferromagnetism. The excitons can be excited by external magnetic field, electric field, illumination and stress, and eventually influence the polarization, magnetization and magnetoelectric coupling coefficient. However, there are still many problems to be solved, i.e., searching for new charge-transfer systems and preparing supramolecular co-crystal with ordered molecular chain, further improving magnetoelectric properties; developing the heterojunction technology and epitaxial growth of organic ferroelectric or ferromagnetic systems on excited organic films, which is expected to greatly improve their magnetoelectric coupling effects; inventing more new charge transport organic multiferroic devices to extend the application scope of new multiferroic devices in actual industrial production. Generally speaking, the organic charge-transfer complexes not only greatly enrich the room temperature multiferroics materials, but also provide the technical basis for developing the new multifunctional electronic devices.

Keywords: organic multiferroics, magneto-electric coupling, charge-transfer**PACS:** 75.85.+t, 77.84.-s, 72.20.Jv**DOI:** 10.7498/aps.67.20180759

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51790492, 51431006, 51472118) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant No. 30916011104).

† Corresponding author. E-mail: yuanguoliang@njust.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: liujm@nju.edu.cn

微纳尺度多铁异质结中电驱动磁反转

宋晓 高兴森 刘俊明

Electric field driven magnetic switching in nanoscale multiferroic heterostructures

Song Xiao Gao Xing-Sen Liu Jun-Ming

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 157512 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181219

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181219>

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

[Ruddlesden-Popper 结构杂化非本征铁电体及其多铁性](#)

Hybrid improper ferroelectricity and multiferroic in Ruddlesden-Popper structures

物理学报.2018, 67(15): 157503 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180317>

[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.67.20180712>

[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>

[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>

[Terfenol-D/PZT 磁电复合材料的磁电相位移动研究](#)

Phase drift of magnetoelectric effect in Terfenol-D/PZT composite materials

物理学报.2013, 62(1): 017501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.017501>

多铁性: 物理、材料及器件专题

微纳尺度多铁异质结中电驱动磁反转*

宋骁¹⁾ 高兴森^{1)†} 刘俊明²⁾

1)(华南师范大学, 先进材料研究所及量子调控工程与材料广东省重点实验室, 广州 510006)

2)(南京大学, 固体微结构国家实验室, 南京 210093)

(2018年6月24日收到; 2018年7月10日收到修改稿)

近年来, 多铁异质结中电控磁性研究引起了广泛关注, 已成为多铁领域的热点. 现代自旋电子学器件(如磁内存)通常利用电流产生的磁场或自旋转移扭矩效应驱动磁反转来实现数据擦写, 但这带来高额能耗和热量, 成为亟待解决的关键难题. 而利用多铁异质结实施电场驱动磁反转则有望大幅降低能耗, 从而实现高速、低能耗、高稳定性新型高密度磁存储、逻辑及其他自旋电子学器件. 在当前器件发展的微型化趋势下, 探索可集成化的微纳尺度电场驱动磁反转方案显得越发重要. 本文针对发展新型磁电器件所面临的微型化关键问题, 回顾了微纳尺度电场驱动磁反转研究的新进展, 主要关注小尺度多铁异质结中电驱动磁的新特点、新方法及相关物理机理的实验和理论成果, 讨论了进入纳米尺度将面临的挑战, 并对未来研究工作提出一些展望.

关键词: 电场驱动磁反转, 多铁性材料, 纳米磁体, 磁电随机存储器

PACS: 75.85.+t, 75.60.Jk, 77.80.-e, 77.90.+k

DOI: 10.7498/aps.67.20181219

1 引言

近20年来, 多铁性材料研究发展迅猛, 已成为凝聚态物理领域的重要内容. 有关多铁性材料所蕴含的电子-自旋-晶格相互交叉耦合所带来的丰富多彩的新颖物性及在器件上的潜在用途, 前人已有系统综述^[1-9]. 近年来, 利用多铁异质结进行电场调控磁性也引起了广泛关注^[10-12]. 在现代电子学器件(如磁内存, 磁随机存储器件)中, 主要依靠电流产生的磁场或者自旋转移扭矩(spin transfer torque)效应驱动磁反转来实现数据写入和擦除, 而这需要巨大电流密度(10^6 — 10^8 A/cm²), 从而带来较大能耗、发热并导致复杂的器件架构^[13-17]. 如果采用多铁异质结实施电场驱动磁反转(见图1)^[5,18], 则有望大幅降低这类器件的能耗并简化器件架构, 形成新一代的磁电存储

(MERAM)、逻辑和自旋电子学器件. 随着当前大数据技术的飞速发展, 人们对高密度、高速、长寿命、低能耗信息存储和处理器件的需求日益增长, 对现有存储技术带来严峻的挑战, 而基于多铁异质结的电场驱动磁反转技术有望为未来数据存储和处理带来一种颠覆性的解决方案, 也因此短短几年成长为多铁性材料的研究热点^[10-12,19-24].

近十年来, 科学家们已探索了众多不同材料组分和结构的多铁性异质结体系, 取得了一系列激动人心的突破, 并揭示了多种新颖的电控磁机理, 主要可归纳为以下几类: 界面应力媒介型^[25]、界面磁交换耦合型^[26]、电荷媒介型^[27,28]、界面轨道杂化型^[29]. 这些发现为实现电场调控磁性提供了多种有效手段, 也为新一代磁电器件, 包括磁电内存、磁电逻辑、电辅助磁存储介质、电场可调微波器件等^[5,11,30]的开发应用提供了依据. 这些重要成果, 体现在国内外科学家发表的一系列综述论文

* 国家重点研发计划(批准号: 2016YFA0201002)、国家重点基础研究发展计划(批准号: 2015CB921202)、国家自然科学基金(批准号: 11674108, 51272078)、广东高校珠江学者特聘教授计划(2014)、广东省科技计划应用型资金专项(批准号: 2015B090927006)和广东省自然科学基金(批准号: 2016A030308019)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xingsengao@scnu.edu.cn

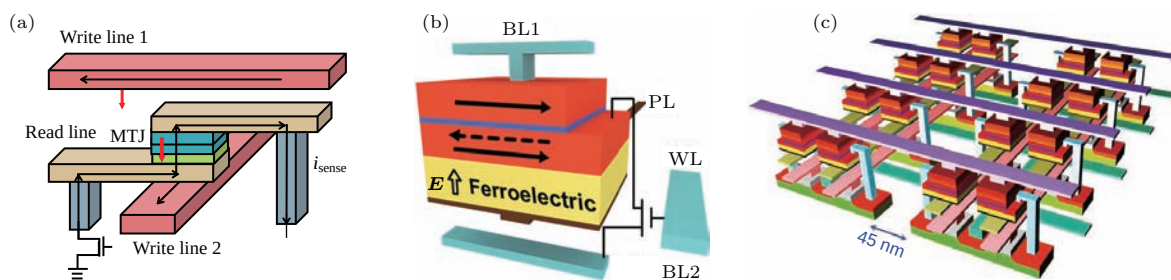


图1 磁存储器件结构示意图 (a) 磁随机存储器件单元结构; (b) 设想的基于电控磁的磁电随机存储器件 (MERAM) 单元 [5]; (c) 磁电存储器件阵列结构示意图 [18]

Fig. 1. Schematics of magnetic memory devices: (a) Simplified unit cell structure of magnetic random access memory; (b) unit cell structure of magnetoelectric memory device [5]; (c) crossbar architecture of a high-density magnetoelectric memory device [18].

之中 [24–37], 例如 Vaz [10]、Sun [11]、Ramesh [26]、南策文 [5,30]、刘俊明 [31]、段纯刚 [32]、张金星 [33]、宋成 [6]、高兴森 [34] 等课题组已从不同角度对该领域进展做了总结。

随着电控磁研究的快速发展, 开始向高密度器件应用研究推进, 微型化问题也变得越发重要, 尤为迫切的是探索微小尺度器件单元内电场驱动磁反转的行为。而当磁性材料缩小到微纳尺度, 尺寸和表面效应作用凸显, 特别是形状各向异性(退磁化能)和畴壁能变大, 显著影响磁畴结构及磁反转行为。这也导致微型化多铁异质结中电控磁反转行为表现出与传统薄膜或块体异质结不同的新特点 [38,39], 同时也带来了几种调控新方法, 如形状各向异性辅助应力调控以及基于交换耦合的电控磁翻转等, 并初步实现了微纳尺度电驱动往复磁反转。这些进展为进一步建构电控磁器件打下了很好的实验和理论基础, 同时也需意识到微型化过程还面临诸多挑战, 因此有必要对该领域的研究进展和其中的关键挑战进行总结。

本文主要回顾了近年来微纳尺度多铁异质结的电场驱动磁反转的研究进展, 而有关薄膜和块体的电控磁研究已有系统总结 [24–39], 这里不再赘述。本文着重介绍了微纳尺度电控磁的几种新特点、新方法和新机理, 最后针对器件化需求梳理了纳米尺度电控磁中面临的关键问题, 并对未来研究工作进行了展望。

2 应变媒介耦合机理驱动磁反转

当前, 通过多铁异质结的界面应变媒介耦合机理来进行电场调控磁性的方法已得到广泛研究。

这类异质结主要由压电层(如 $\text{Pb}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT) 的单晶衬底) 和铁磁层形成的双层或多层结构构成。通过外加电场在铁电层产生压电应变并传递给铁磁层, 而后者则通过逆磁致伸缩效应来改变磁弹各向异性, 最终使得铁磁层的磁化强度产生变化或产生磁化翻转。在薄膜或块体多铁异质结中, 通过应变媒介机理, 已实现了电场改变铁磁层的磁化强度 [40]、矫顽场 [41]、各向异性易磁轴 [42], 也实现了电驱动磁化方向 90° 翻转 [43–45]。当尺度缩小后, 形状各向异性为这类电控磁提供了新的自由度和调控新方法, 下面分类介绍这方面的进展。

2.1 电场驱动 90° 磁化翻转

上面提到, 在薄膜或块体异质结中, 电场可通过应变媒介驱动磁各向异性易磁轴 90° 转动, 从而诱导磁化方向 90° 重定向。微型化后, 其具体翻转特性则有所不同。如 Finizio 等 [46] 在 (110) 取向的 PMN-PT 衬底上生长 $2\ \mu\text{m}$ 大小的 Ni 微米点并观测了电控磁畴变化(如图 2(a) 和图 2(b) 所示)。可以看到, 由于退磁化作用, 初始磁畴显示出流量闭合涡状态; 在压电衬底施加正电压后, 衬底产生 x 方向拉伸, 易磁轴转向 y 轴方向; 而施加负电压后, 易磁轴转向 x 轴方向, 不过其整体铁磁畴还是保持流量闭合涡旋态。

由于器件小型化的需求, 研究更小尺度异质结的电控磁行为显得更为重要。Buzzi 等 [47] 利用电子束光刻技术, 在 (011) 取向的 PMN-PT 上, 制作了 $150\ \text{nm} \times 100\ \text{nm}$ 椭圆形的 Ni 纳米阵列结构, 如图 3(a) 和图 3(b) 所示。由于尺寸的减少导致畴壁能增加可使纳米磁点呈单畴态。当增大外电压使得

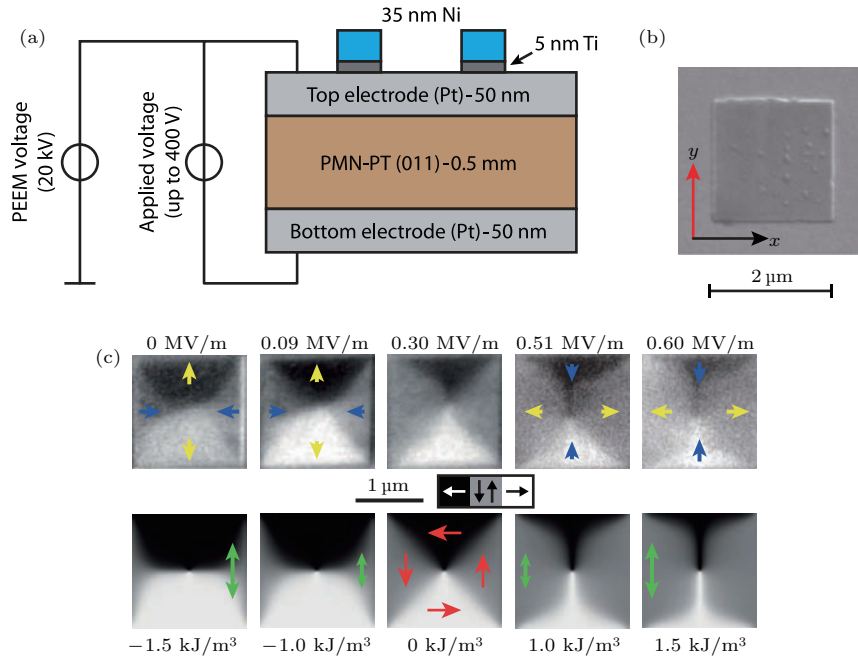


图2 Ni(微米磁点)/PMN-PT(压电单晶衬底)多铁异质结中电场调控磁畴变化^[46] (a) 样品结构示意图; (b) 方形Ni微米磁点的扫描电子显微镜像; (c) 施加不同电场后方形磁点的磁畴结构变化X射线磁圆二次色谱光电子显微镜(XMCD-PEEM)像(上排)和相应的微磁模拟衬度像(下排), 其中上排图形中的箭头表示应力方向, 下排箭头表示磁畴方向

Fig. 2. Electric field control of magnetic domains in a multiferroic heterostructure consisting of patterned micrometred Ni magnet on PMN-PT single crystal^[46]: (a) Schematic diagram of the multiferroic heterostructure; (b) scanning electron microscopy image of a 2 μm -wide Ni square magnet; (c) evolution of the magnetic domains imaged by XMCD-PEEM under various electric fields for the Ni magnet (upper panels), and the corresponding micromagnetic simulation images (bottom panels), in which the arrows indicate the directions of strain (upper panels) and orientations of local magnetic moments (lower panels).

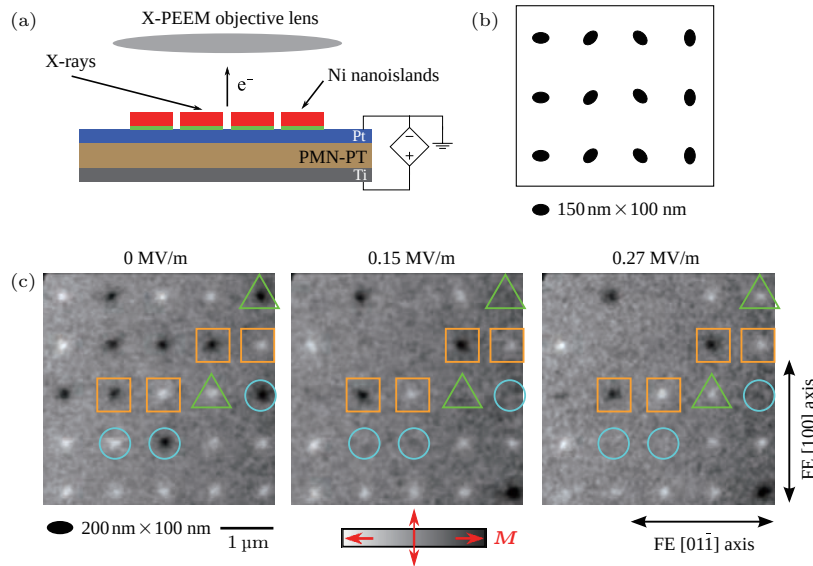


图3 Ni椭圆纳米岛/PMN-PT(110)多铁异质结中电场操纵磁畴翻转^[47] (a) 实验样品结构示意图; (b) 样品中椭圆Ni纳米岛阵列的形状和取向示意图; (c) 施加不同电场下Ni纳米岛阵列磁畴变化的XMCD-PEEM像, 其中圆形、方形和三角形标记的纳米点显示出三种不同的磁翻转行为

Fig. 3. Electric-field control of magnetic switching of single domain nanomagnets in Ni/PMN-PT(110) multiferroic heterostructures^[47]: (a) Schematic of the structure of the heterostructure; (b) schematic of a Ni array of 150 nm $\times$ 100 nm nano-islands for the test region, in which long axis of the ellipses are aligned along 90°, -45°, 45°, and 0° directions; (c) the evolution of the XMCD-PEEM images of the magnetic domains for the Ni nano-ellipses under three different applied electric fields, in which the Ni nano-ellipses marked by circles, squares, and triangles respectively represent different types of magnetic switching behaviours.

各向异性易磁轴转向 90° 方向, 观察到部分椭圆Ni纳米岛(见绿色三角形标定)的磁畴也随着转动到 90° 磁化方向; 而当继续加大电压导致易磁轴转回原方向时, 一部分磁点也随着转到了 180° 方向, 但也有部分转回初始态, 或停留在 90° 方向, 如图3(c)所示. 这表明压电效应可以导致纳米尺度 90° 切换, 并具有一定的非易失性, 具备器件应用的潜力. 但不同的纳米点磁翻转行为并不一致, 不利于器件应用. 赵永刚研究组^[48]仔细研究了类似PMN-PT/微米磁盘结构中的电驱动磁畴翻转的不均匀性, 将其归结于PMN-PT衬底上不同区域存在不同铁电畴翻转模式所致. 为解决这一挑战, 还需探求新的方法, 如实现铁电衬底上均匀且确定性的畴翻转, 或利用非铁电的压电材料等.

2.2 电场驱动 180° 磁化反转

虽然电压可诱导产生 90° 的磁畴旋转, 但在磁存储器件中(如磁随机存储器件), 较为理想的是 180° 确定性的磁化反转. 然而仅仅依靠常规应变调控, 难以获得可控超过 90° 的往复翻转. 2014年, 李晓光研究组^[49]在PMN-PT/Co多层膜异质结中,

通过衬底侧面施加电压产生的应变来诱导磁各向异性轴 90° 转动, 在加电场同时辅助以微弱的动态磁场(~ 5 Oe, $1 \text{ Oe} = 10^3/(4\pi) \text{ A/m}$), 实现了可控的 180° 往复磁化反转, 迈出了重要一步. 然而, 施加微弱磁场也增加了器件的复杂性, 纯电场驱动 180° 磁畴反转依旧是电控磁研究追求的核心目标. 基于微纳磁体的形状各向异性, 人们提出了几种纯电场驱动 180° 磁反转的调控方案.

1) 动力学调控方案. 我们知道, 由于施加纯应变难以打破时间反演对称, 无法驱动 180° 磁反转, 然而通过高速应变脉冲可产生非平衡过程, 则有可能打破时间反演对称^[50–52]. 如通过施加高速应力脉冲使易磁轴转向垂直方向, 这导致磁化转向并开始围绕新平衡点做阻尼进动, 当磁矩方向反向偏离平衡点时撤销脉冲, 磁矩就会顺着惯性转到 180° 方向. 南策文课题组^[53]利用微磁学模拟, 验证了Ni(纳米结构)/PZT异质结中这种动力学反转的可行性(如图4), 发现通过精确控制电压、脉冲等参数, 可实现纯电场驱动磁化 180° 反转多次. 该课题组也设计了在PZT上生长制备CoFeB椭圆磁点,

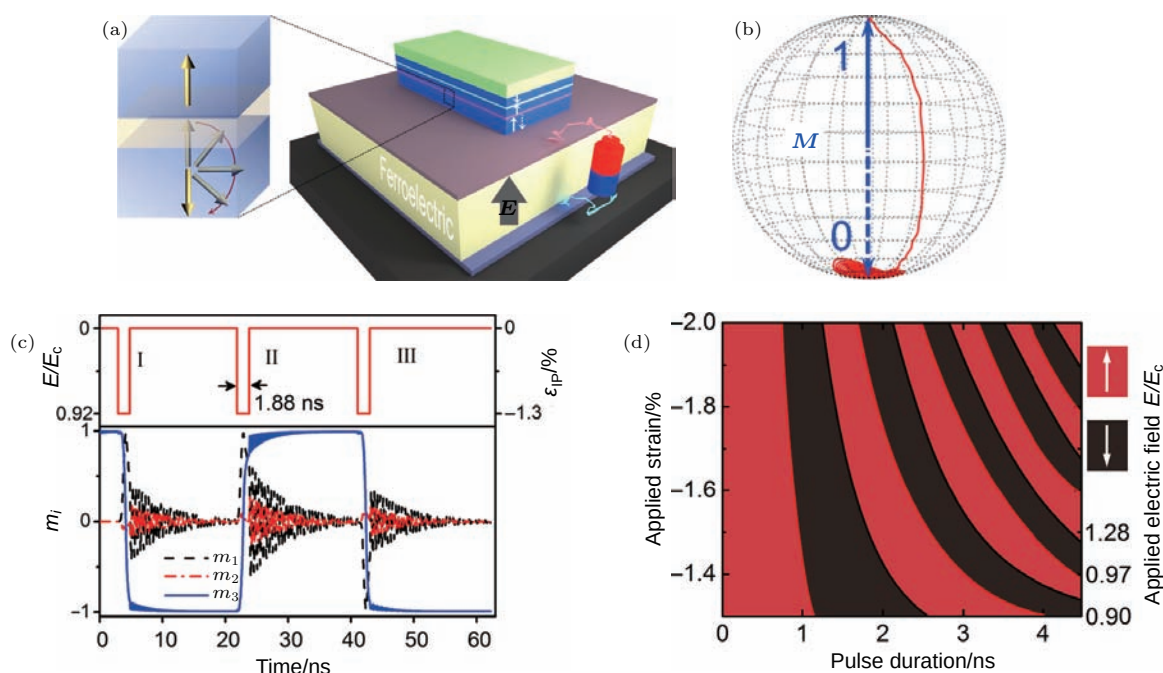


图4 通过动力学阻尼进动调控实现纯电场驱动 180° 磁化反转的相场模拟^[53] (a) 具面外磁化的Ni(纳米磁点)/PZT异质结构的磁反转示意图; (b) 磁化反转轨迹; (c) 多个周期的磁化反转过程中不同方向的磁矩分量随时间的变化; (d) 磁化反转实现条件窗口-应力和脉冲宽度关系的相图

Fig. 4. Purely electric-field-driven full 180° magnetization reversal via successive precession in multiferroic heterostructure by phase-field simulation^[53]: (a) Schematic of the Ni (nanomagnet)/PZT heterostructure; (b) magnetic precession reversal path of the Ni nanomagnet; (c) evolution of the three components of the magnetization as a sequence of time during the repeatable 180° magnetization reversal driven by square-wave electric field; (d) the phase diagram of the switching windows as function of strain and pulse-width.

利用微磁学模拟展示了水平施加电场导致面内磁矩^[54]以及面外磁矩 180° 反转^[55]. 类似结果在Co/PMN-PT^[56]也有报道, 但也发现翻转中容易陷入磁涡旋态而导致反转失败, 需要精准设计各项参数才可绕过涡旋态顺利实现 180° 反转. 最近, Preobrazhensky等^[57]也模拟了利用这种方法构建器件并计算了器件性能, 指出这种器件具有超低耗能特性, 当磁点尺度为50 nm, 读写能耗可小至5 aJ/bit. 然而, 这种磁翻转必须在一个严苛的实验条件下实现, 即需要精确地设计和控制各种参数(如电脉冲时间需要控制在1 ns精度), 因此实验操作上还存在巨大挑战.

2) 形状辅助多步磁翻转. 为克服动态调控对脉冲时间等参数苛刻的精度要求, 人们还发展了几何

形状调控和多步翻转相结合的方法, 即设计特殊几何形状的磁结构(产生多轴磁各向异性), 然后施加准静态的电脉冲, 通过两步(或多步)翻转办法实现 180° 翻转. 2014年, 南策文和陈龙庆等^[58]合作在PMN-PT衬底上设计出花瓣状具有四重对称的纳米磁结构, 并通过相场模拟预测了通过2步翻转可实现 180° 反转(如图5所示). 首先施加正电压, 由于衬底应变作用导致易磁化轴转向略小于 90° , 使得磁化方向也随着易磁化轴旋转 90° , 而撤掉电压后磁化方向则松弛到 90° 方向的形状各向异性易磁轴; 然后再施加负电压脉冲, 磁畴依类似过程旋转 90° 达到 180° 方向. 这里, 每次易磁轴转向都小于 90° , 可使磁化方向随着易磁轴一起转向夹角小于 90° 的易磁轴方向, 确保每次转向都是沿确定方向.

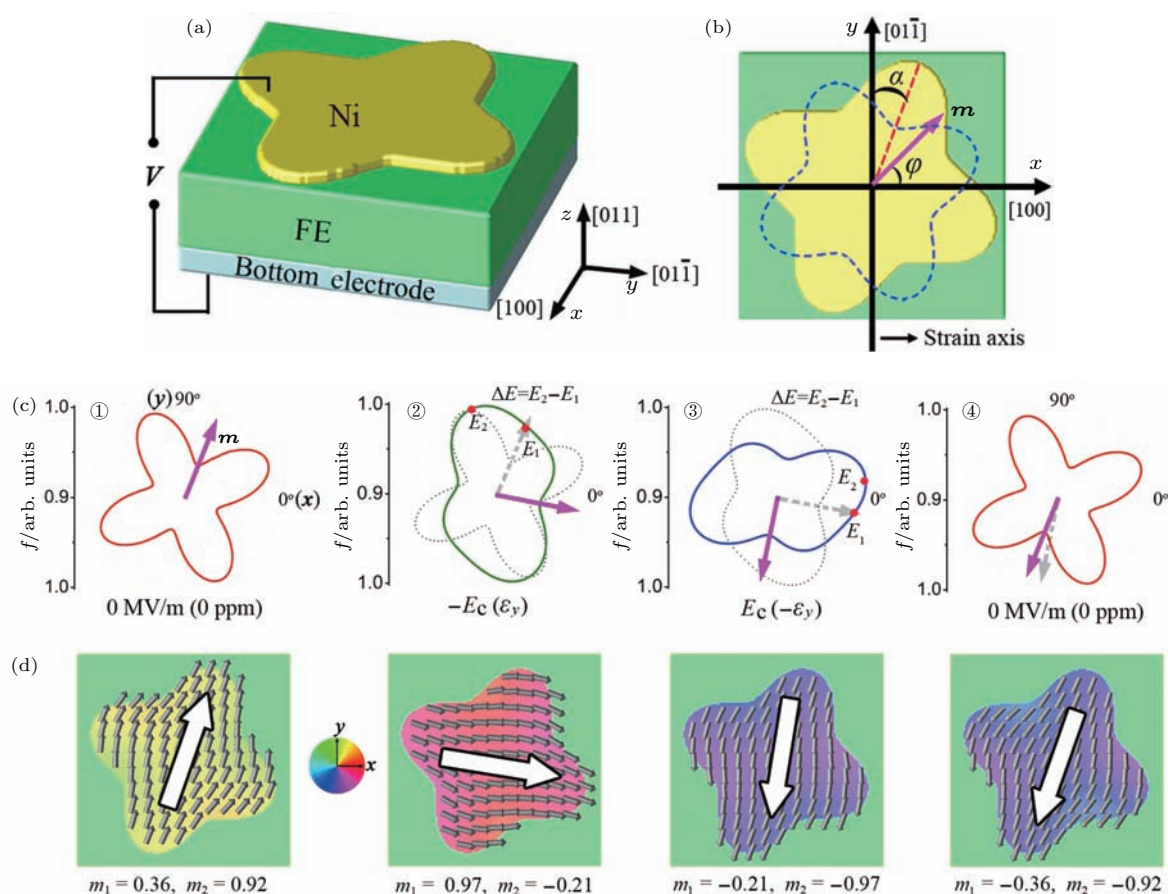


图5 人工形状辅助电驱动磁反转方法的相场模拟^[58] (a) 在(011)方向的PMN-PT单晶上生长四重对称的“花瓣状”Ni纳米磁体的磁电异质结构示意图; (b) Ni纳米磁体各向异性极坐标图; (c), (d) 两步翻转实现 180° 磁反转机理, (c) Ni纳米磁体在不同电压下的总各向异性变化极坐标图和(d)相应的磁畴结构演变图, 其中箭头表示净磁矩方向

Fig. 5. Phase-field simulation approach of electric-field driven magnetization reversal assisted by “flower”-shaped patterned magnet^[58]. (a) Schematic of the heterostructure of a flower-shaped patterned nanomagnet with four-fold shape symmetry grown on a ferroelectric layer (011)-PMN-PT. (b) Shape anisotropy of a nanomagnet. (c), (d) Evolution of total anisotropy and magnetic states at four different electric fields, illustrating the reversal mechanism: total anisotropy (c) and corresponding magnetic states (d), in which the arrows present the orientation of net magnetization.

为实现脉冲 180° 翻转, 还设计了一种独特的花生状纳米结构^[59], 如图6所示. 这种结构的形状各向异性, 具有主轴和次轴, 其磁矩主方向沿着主轴方向而两端界面处磁矩则向次轴向弯曲. 当施加电压引起易磁轴转向时, 磁矩转 90° 两端磁矩依旧向次轴向弯曲 (保持顺时针). 当撤销电场, 易磁轴转回到主轴方向, 由于受两端磁矩弯曲影响磁化方向继续沿顺时针转 90° , 最终达到 180° 反转. 这种“次轴设计”起非常重要的作用, 确保施加电场前后磁矩总沿顺时针方向转动而并不会回转, 类似风车转动, 实现确定性的 180° 转动. 利用这种方法, 还可通过设计四重对称轴磁体, 使得磁畴在四个方向切换, 从而产生“四态存储”概念^[60]. 这种方法是一种准静态方法, 对脉冲时间控制精度要求并不高, 然而增加了器件微加工精度要求和操作复杂性.

3) 多轴电场脉冲驱动磁反转. 此外, 还发展了通过施加多个方向的电场产生多轴应变来驱动磁翻转的方法, 即通过施加不同方向的电场, 产生不同方向的各向异性, 驱动产生 180° 磁翻转.

2013年, Cui等^[61]在Ni/PZT异质结中Ni磁点周围的PZT上生长了两对垂直纳米电极, 通过不同电极分别施加不同方向的水平电场, 可在Ni磁岛上产生不同方向的各向异性导致不同向的磁转动.

2017年, Biswas等^[62]用实验验证了这种方法. 如图7所示, 在PMN-PT上面制备两对交叉电极, 而电极中间是Co椭圆纳米磁点. 当通过一对电极(AA'或BB')施加水平电场, 电极正下方的压电材料沿着电场方向拉伸, 产生与电极方向垂直的易磁轴, 导致磁矩转动一个角度. 在该脉冲还没结束时, 通过在另一对电极上施加不同方向的脉冲, 使得磁畴继续转动一个角度. 当脉冲结束时, 磁畴可松弛到 180° 方向. 值得一提的是, 由于两电极的轴线与纳米点长轴有一个 30° 的夹角, 使得易磁轴每次转动都小于 90° , 保证磁化转动都沿着同一个方向进行. 这种方法是一种准静态过程, 对脉冲时间和实验参数的控制精度要求没有动力学调控法那么苛刻, 在实验上易于实现. 遗憾的是由于界面钉扎作用以及电畴不均匀性, 只有部分磁点可以 180° 翻转, 还需努力提高磁反转的一致性.

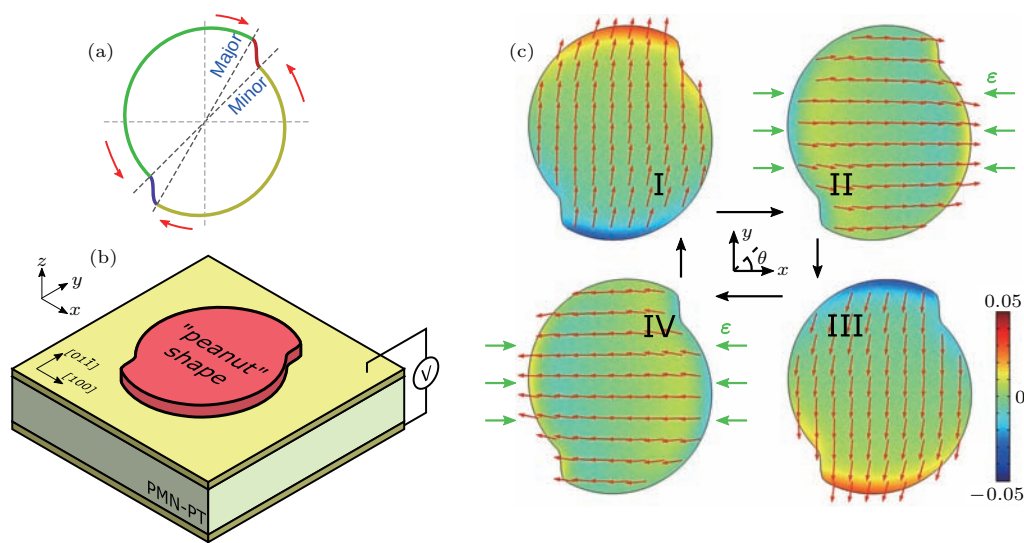


图6 利用“花生”状纳米磁体辅助电驱动 180° 磁转^[59] (a) 纳米磁结构设计, 其中不对称凹口的椭圆形状导致产生各向异性的主轴和次轴; (b) 异质结的结构示意图, 主要为PMN-PT衬底生长“花生”状纳米磁体; (c) 在单脉冲电场下驱动 180° 往复翻转中微磁畴演化图, 通过施加单个电场脉冲可导致顺时针 90° 翻转, 而电场脉冲撤销后可继续转 90° 松弛到 180° , 而再施加相同脉冲后则再转 180° 回到初始状态, 其中特殊设计的次轴可确保只发生顺时针单向转动

Fig. 6. A theoretical approach of electric driven magnetization reversal assisted by “peanut” shaped nanomagnet^[59]: (a) Schematic diagram for the design of the “peanut” shaped nanomagnet, in which a ellipse shape with two notches give rise to both a major and a minor easy axis of shape anisotropy; (b) schematic of the device structure, consisting of the “peanut” shaped nanomagnet on a PMN-PT substrate; (c) the evolution of micromagnetic states of the nanomagnet demonstrates a back and forth cycle of 180° reversal triggered by using a single electric pulse; here, a single electric can rotate the magnetization for 90° first and then relax to 180° direction after removing the field, and second electric can switch the magnetic state back, in which special designed minor axis can help ensure that the magnetic state rotation is only along clockwise direction.

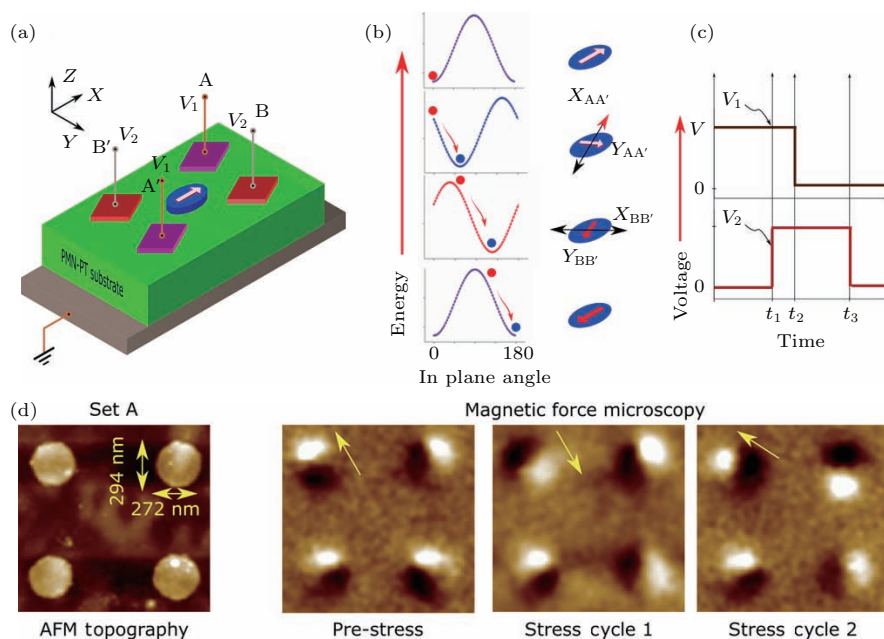


图7 双电场方法诱导180°磁化反转的实验^[62] (a) PMN-PT衬底生长椭圆磁性Co点的结构示意图, 其中衬底制备两组电极AA'和BB'用于施加水平方向电场, 电场方向与椭圆磁点主轴成+30°和-30°夹角; (b) 施加电场过程中系统的能量(左)和磁畴(右)演化示意图; (c) 驱动磁反转使用的两个连续电脉冲示意图; (d) 电场驱动磁反转后磁畴的磁力显微镜像(MFM), 从左到右分别为磁性Co点的原子力形貌像以及初始状态、第一次双电场驱动反转和第二次反转后的MFM像, 图中箭头标出磁矩方向

Fig. 7. Experimental approach of strain-induced complete 180° magnetization reversal by using two in-plane electric field pulses^[62]: (a) The schematic diagram of the multiferroic heterostructure consisting of elliptical Co nanomagnets on PMN-PT single crystal substrate, in which 2 pairs of electrodes were also fabricated on the PMN-PT that allow applying in-plane electric field along AA' and BB' directions, with angles of +30° and -30° respectively to the major axis of the elliptical nanomagnet; (b) the schematic diagram for the evolution of potential energy (left) and domain states (right), where the electric field generate an anisotropy with easy axis perpendicular to the electric fields; (c) the timing diagram of the voltage pulses at the two electrode pairs; (d) atomic force microscopy (AFM) image at initial state, MFM images at initial state, after the first reversal, and second reversal; the arrows in the MFM images mark the net magnetization orientations of the nanomagnets; MFM images show the domain changes before and after electric driven magnetization reversal for four nanomagnets.

3 界面交换耦合驱动

界面自旋交换耦合也是近年来受到广泛关注的电控磁机理, 主要通过铁电反铁磁/铁磁层异质结中界面自旋的交换耦合来实现电控磁性. 近年来, 在基于铁酸铋(BiFeO₃, BFO)/铁磁微米结构组成的多铁异质结中, 通过交换耦合驱动磁翻转研究取得了一系列重要进展. BFO是一种罕见的单相室温多铁材料, 具有优越的铁电性(居里点820 °C)及反铁磁性(奈尔温度为370 °C), 引起了广泛研究. 实验表明BFO的反铁磁畴与铁电畴紧密耦合, 因此可通过电场改变极化来调控反铁磁畴, 进而操控BFO上生长的铁磁层的畴结构. 如Zhao等^[63]用XMCD-PEEM观测到铁电畴和反铁磁畴紧密耦合的证据, 并可以通过电驱动极化109°反转导致反铁磁畴变化. Martin等^[64,65]则研究了BFO/铁磁薄膜之间的交换偏置, 发现BFO的109°

畴可以产生明显交换偏置作用, 而71°条带畴却只能产生矫顽场增强而无交换偏置. Wu等^[66]研究了BFO/(La,Sr)MnO₃(LSMO)之间的交换偏置的电场调控作用, 发现在低温下, 其交换偏置场可在电场驱动下多次反复反转, 这主要归因于界面杂化使得交换偏置增强的缘故. 然而, 目前利用BFO的交换偏置来调控磁翻转努力并不成功, 主要由于109°畴在电场下不稳定而容易变化成没有交换偏置的71°畴, 而全氧化物异质结(如BFO/LSMO)虽能获得更强更可控的交换偏置场, 但工作温度远低于室温.

另一方面, 通过不具有交换偏置的交换耦合来驱动磁反转则取得多项突破. 由于BFO自旋的Dzyaloshinskii-Moriya (DM)相互作用, 自旋序形成一种特殊的倾角反铁磁(canting antiferromagnetic)结构, 其反铁磁序的两个相反方向的自旋带有一定小倾角, 使磁矩不能完全抵消形成微小倾角磁矩^[67]. 通常在BFO块体中, 自旋序呈螺旋状, 导

致倾角小磁矩也相互抵消, 净磁矩几乎为零. 但在薄膜中, 螺旋序受到不同程度的抑制, 可产生微小的净倾角磁矩 (M_c). 如在 BFO 薄膜上生长软磁膜形成多铁异质结, 界面层附近 M_c 与软磁膜具有一定的交换耦合作用^[68], 相当于在软磁膜中产生了方向与 M_c 一致的交换耦合场, 也因此可通过外加电场调控这一界面耦合来驱动软磁层磁化反转. 下文主要介绍 BFO-基多铁异质结中电控磁反转研究进展.

3.1 水平电场驱动磁翻转

早在 2008 年, 朱英豪和 Ramesh 研究组^[69]便尝试利用 BFO 对铁磁微米点进行调控, 实现了 90° 磁化翻转并初步揭示了界面耦合机理. 主要在具条带畴的 BFO 薄膜上生长软磁 $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}(\text{CoFe})$ 微米点, 通过水平方向施加电场实现了电场诱导磁点的净磁矩 90° 往复翻转 (见图 8), 这也引发了人们对 BFO 基异质结电控磁的关注. 2011 年, Ramesh 研究组^[70]进一步在具 71° 条带畴的 BFO 薄膜上生长的 CoFe 微米磁结构中观测到电控净磁矩 180°

反转切换. 研究表明, 该 BFO 基底是由两组相间 71° 夹角条带畴交叠而成, 其水平分量夹角 90° . 在外加水平电场后, 虽然每组电畴水平分量只旋转 90° (71° 铁弹翻转), 但是总的水平净极化产生了 180° 反转 (图 9). 由于 BFO 净磁矩 M_c 垂直于电极化, 其水平的净磁矩也一样产生 180° 反转, 从而导致上方软磁膜也产生 180° 净磁化反转. 这种翻转模式与文献^[69]报道的 90° 磁化翻转的机理有点类似, 都是通过交换耦合实现电控磁, 但两者导致的效果却明显不同, 其中主要原因是两者极化反转方式的不同. 在文献^[69]的工作中, BFO 是生长在 (001) 取向的 $\text{SrTiO}_3(\text{STO})$ 衬底上, 而施加电场后反转区域的条带畴总体取向产生了改变, 导致叠加后净极化水平分量只转动 90° . 而文献^[70]则采用 (110) 取向的 $\text{DyScO}_3(\text{DSO})$ 衬底, 由于衬底面内 a , b 两轴与 BFO 薄膜晶面失配度不同产生的挟持应力抑制了条带畴总体取向的改变, 但条带畴内部面内分量却产生了 90° 转动, 导致叠加后净极化水平分量产生了 180° 转动. 这两种不同的极化反转模式也导致了以上两种不同的电控磁翻转行为.

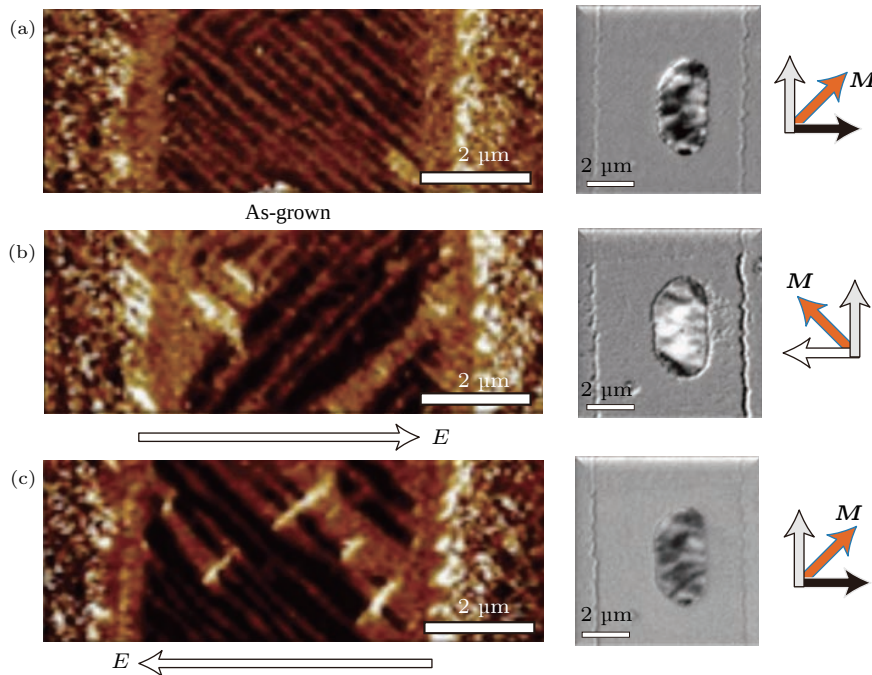


图 8 (001) 取向 STO 衬底上的 BFO/CoFe 微米磁点多铁异质结中施加水平电场驱动磁畴往复 90° 翻转^[69] (a)–(c) 施加电场前后 BFO 铁电畴 (左) 和相对应的 CoFe 磁点的磁畴 XMCD-PEEM 像 (右) 的变化图 (初始状态 (a), 施加水平电场后净磁矩旋转 90° (b), 施加反向电场后磁矩转回初始方向 (c))

Fig. 8. Electric-field driven 90° magnetization rotation in multiferroic heterostructure consisting of CoFe micromagnets on BFO film on STO substrate^[69]: (a)–(c) Reversible switching of both ferroelectric polarization in BFO film and magnetic states of the micromagnet induced by applying in-plane electric fields, as indicated by the lateral piezoresponse force microscopy and XMCD-PEEM images, for the initial state (a), after applied an electric field that rotates the net magnetization of the micromagnet for 90° (b), and after applied a reversed electric field to switch the magnetization back (c).

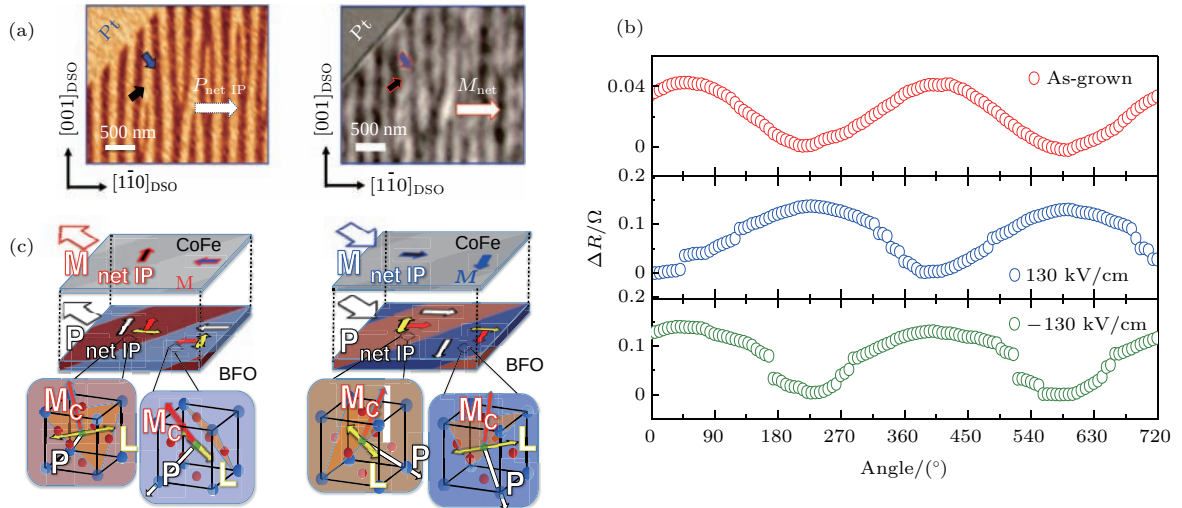


图9 (110)取向DSO衬底上生长BFO/CoFe微米结构形成多铁异质结构中电场诱导180°净磁化反转^[70] (a) BFO铁电畴的水平方向压电响应显微镜(PFM)像,及在之上生长CoFe层的磁畴XCDM-PEEM像; (b) 施加不同电场后异质结中CoFe微米磁体的各向异性电阻-角度关系曲线,表明电场驱动往复180°磁化反转; (c) 电场通过界面耦合驱动磁反转机理示意图,其中上方为施加电场前后净极化和净磁化反转对应关系示意图,下方为BFO晶胞结构中反铁磁矩和净磁矩在极化反转后变化示意图,其中 P 代表极化, L 表示反铁磁轴, M_c 为微小倾角磁矩

Fig. 9. Electric-field-induced net-magnetization 180° reversal in BFO/CoFe heterostructure on (110) DSO substrate^[70]: (a) Lateral PFM image of BFO (left) and corresponding XMCD-PEEM images of the magnetic layer on top of BFO (right), in which a well-recognized one-one correlation between the ferroelectric/magnetic domain can be identified; (b) electric driven 180° magnetization reversal reflected by angular dependent anisotropic resistance; (c) schematic diagrams revealing the mechanism of exchange coupling mediated magnetization reversal, including correlation between net polarization and net magnetization (upper), and the relations between net M_c , antiferromagnetic vector L , and polarization P in BFO atomic unit cell (lower), before and after applying an electric field.

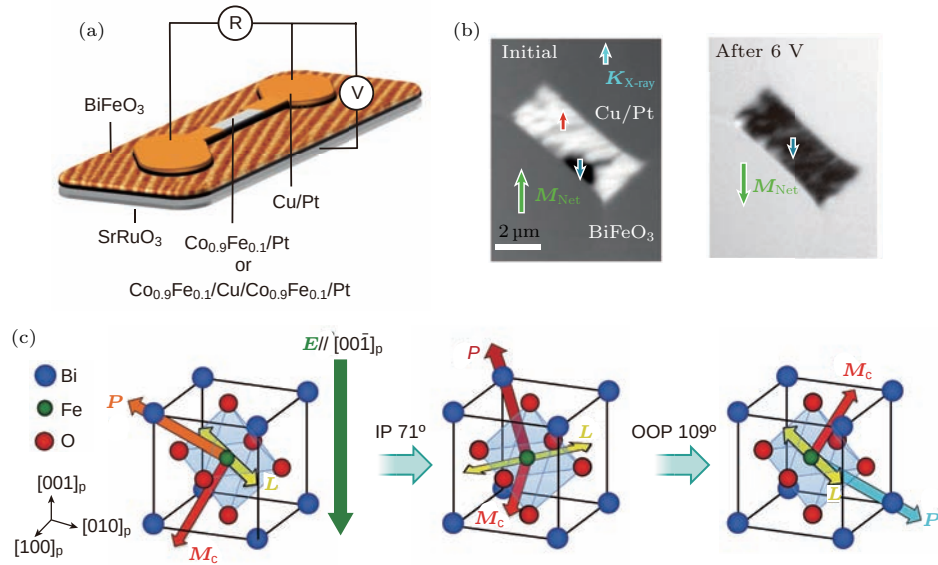


图10 在BFO/CoFe基异质结中利用垂直加电场法实现了180°磁化反转^[71] (a) 样品的结构示意图,其中BFO上的Co_{0.9}Fe_{0.1}层为单层或自旋阀结构,可通过磁电流来读出磁化方向; (b) 施加6 V电压导致净磁矩反转的XMCD-PEEM成像,其中黑白衬度代表 y 轴方向的磁矩分量; (c) 磁反转过程中BFO原子晶胞自旋结构变化示意图,分别经历了71°和109°极化翻转,其中 P 代表极化, L 表示反铁磁轴, M_c 为净磁矩

Fig. 10. Deterministic 180° switching of magnetization triggered by an out-of-plane electric field in BFO/CoFe heterostructure^[71]: (a) Schematic diagrams of the heterostructure in this work, in which the micromagnet is either single layered Co_{0.9}Fe_{0.1} or spin valve multilayer structure used for magnetoresistance measurement; (b) XMCD-PEEM image of magnetic domain before and after applying an electric field, in which the dark-bright contrast indicates the orientation of y -component of the local magnetic moment; (c) schematics of atomic unit cells structure illustrating the mechanism of multi-step switching of polarization and M_c .

3.2 垂直电场驱动磁翻转

上述 180° 反转操作简单, 实验上有较大的可行性, 然而需要在磁点旁制备电极来施加水平电场, 同时也需要施加较高的驱动电压, 不利于高密度器件应用. 为克服这一困难, 2014 年 Ramesh 研究组^[71]在 BFO/CoFe 异质结中进行了面外加电场实验, 在微米级磁结构中也获得了电驱动净磁矩 180° 往复磁反转, 并用 XCDM-PEEM 成像和各向异性磁电阻对磁反转进行了细致观察(见图 10).

研究发现, 在施加电压驱动磁反转过程中, BFO 的电畴发生了 180° 非铁弹反转, 却也出乎意料地导致了磁反转. 研究表明, 在 BFO 中铁电极化与倾斜磁矩 M_c 相互垂直, 单纯 180° 极化反转并不能转动 M_c , 而只有铁弹性极化翻转(如 71° 和 109°)才可改变 M_c 方向. 经过深入研究, 发现实际上这种 180° 极化反转是分步进行的, 经历了多步 71° 或 109° 翻动. 由于每步铁电性翻转都可保持 M_c 和铁磁的净磁矩很好地耦合并可连续过渡(图 10(b)),

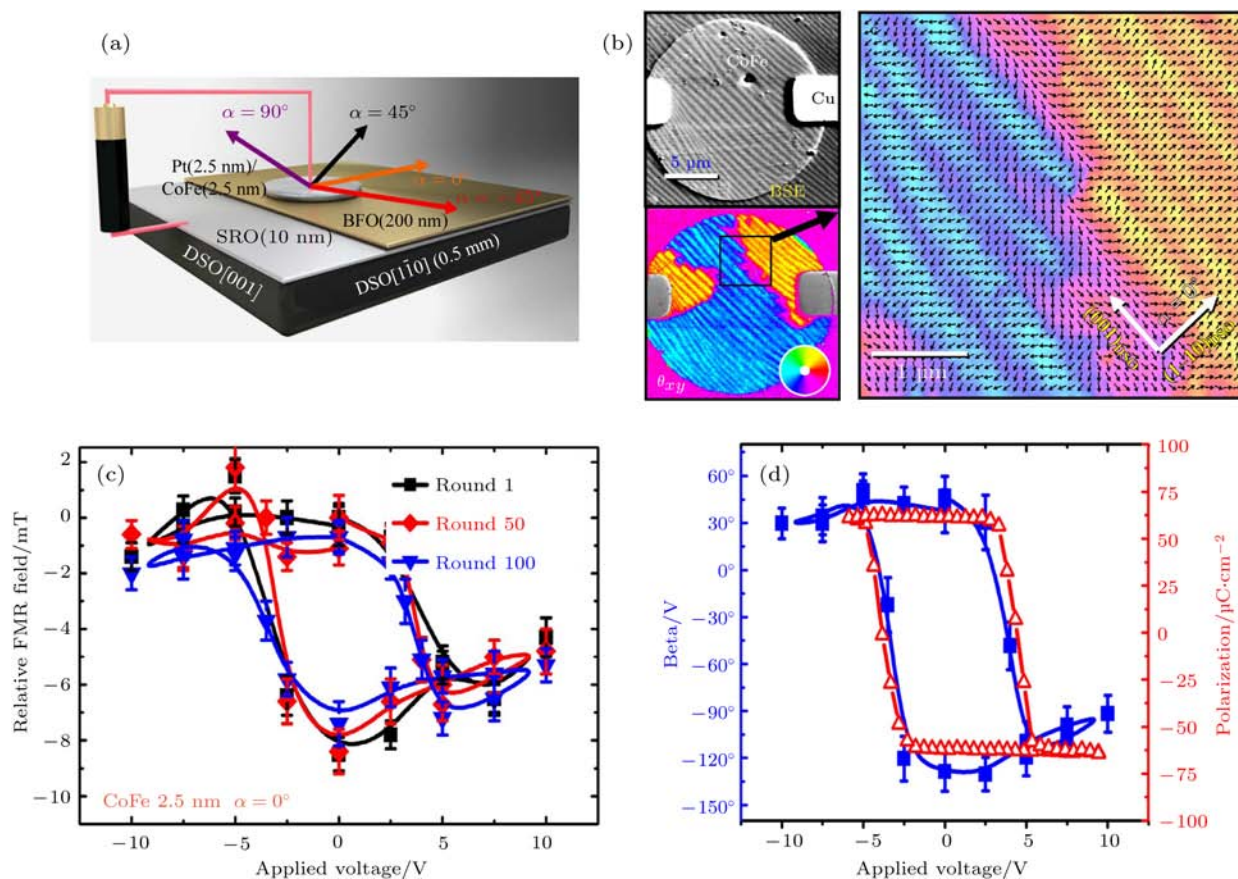


图 11 利用 FMR 探测 CoFe/BFO 异质结中电控磁化反转过程中交换耦合场的变化^[72] (a) CoFe(2.5 nm)/BFO(200 nm) 多铁异质结构示意图, 其中箭头表示 FMR 测试中加磁场的角度方向; (b) 异质结中样品的铁电畴和铁磁畴结构, 其中铁电畴通过扫描电子显微镜的背散射技术探测, 而 CoFe 磁微米盘的磁畴分布则通过扫描电子显微镜的极化分析探测 (SEMPA), 结果发现水平方向微观磁矩与电畴有很好耦合关系 (平行或反平行); (c) 施加不同电压后 FMR 的相对共振磁场随电压变化回线, 可稳定反转 100 个周期; (d) 导出的 BFO 净磁矩方向随电压变化回线与极化反转回线较为符合. 经分析, 有效耦合场大小为 57 Oe, 而极化反转后 BFO 净磁矩方向变化近 178°

Fig. 11. Probing of exchange coupling that mediates the electric driven magnetic reversal in CoFe/BFO heterostructure by using ferromagnetic resonance (FMR) technique^[72]: (a) Schematic of CoFe(2.5 nm)/BFO(200 nm) multiferroic heterostructure for the FMR measurements; (b) ferroelectric domain structure of BFO and ferromagnetic domain structure of CoFe detected by scanning electron microscopy based back scattering electrons and polarization analysis (SEMPA) technique, respectively, in which the enlarged SEMPA image indicates that the lateral component of local magnetic moments show either parallel or antiparallel to that of the polarization orientation; (c), (d) hysteresis loops of relative resonance magnetic field (c) and orientation angle of net canted magnetic moment of BFO (d) as a function of driven electric field; it was found that the effective exchange-coupling field can be quantified as 57 Oe, and net canted moment of BFO can be rotated for around 178° upon polarization switching.

最终也导致产生电控 180° 磁翻转, 并可多次往复切换. 这种通过面外施加电场的架构可大幅降低反转电压 (10 V 以内), 并可很好地与高密度器件工艺相兼容, 推动了电控磁器件的应用. 然而, 目前得到的可控翻转次数只有 3 个循环, 可能是因为软磁 CoFe 在高电场下容易氧化的缘故, 并不足达到器件要求.

为了进一步研究 BFO 的 M_c 与铁磁畴耦合机理, Zhou 等^[72] 细致研究了 CoFe 微米盘/BFO 异质结中的畴结构和铁磁共振 (FMR) 特征. 通过细致分析角度分辨 FMR 共振磁场变化 (见图 11), 发现在施加电压进行极化反转后交换耦合场角度可偏转接近 180° , 并且偏转角度-电压回线关系与极化电滞回线行为相吻合. 这种界面交换耦合场的面内

分量在 2.5 nm 的 CoFe 层中大约 57 Oe, 并可在电场驱动下往复反转 100 多次, 显示出稳定、可重复的、非易失性的特征, 在高密度磁电存储和可调微波器件中有很好的应用前景.

有关 BFO 基异质结中电控磁性, 南策文研究组^[73] 也建立了理论模型, 并使用相场模拟计算了铁电极化反转和磁畴变化关系, 揭示了界面交换耦合场和 BFO 条带畴的剪切应变共同影响了电控磁反转行为. Wang 等^[74] 还计算了在 (110) 取向的 BFO 上生长的铁磁纳米点电驱动磁反转的动力学特征, 发现铁电畴 180° 反转也是分步进行, 也可诱导产生 180° 磁反转, 而磁翻转速度主要决定于铁电极化翻转速度. 如果把 BFO 薄膜刻蚀成纳米岛则

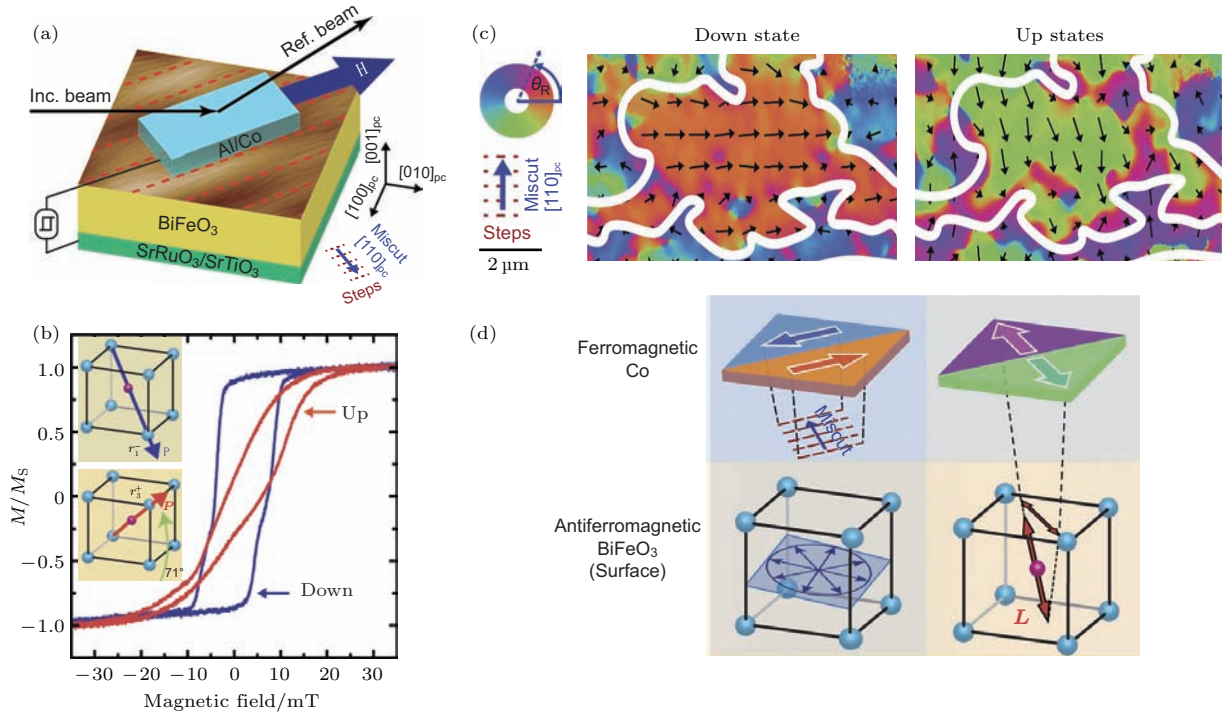


图 12 基于单畴 BFO 多铁异质结构中电驱动自旋结构改变诱导 90° 磁翻转^[75] (a) BFO/Co 异质结构示意图, 其中所用的 STO 衬底经过沿 (110) 方向斜切; (b) 不同极化方向的磁滞回线, 表明极化反转导致各向异性发生 90° 转动; (c) 极化反转导致 Co 层中磁结构发生改变的 XMCD-PEEM 成像; (d) 极化反转前后各向异性改变的机理和对应的原子单胞自旋结构示意图, 初始极化朝下时自旋结构为螺旋序 (各向异性主要由斜切角带来的), 而极化朝上时界面自旋畴变为共线反铁磁序从而导致产生垂直方向各向异性.

Fig. 12. Magnetization reversal driven by the changing of spin structure of BFO during polarization switching in BFO/Co heterostructures^[75]: (a) Schematic diagram of the heterostructured device based on monodomain BFO and Co films, in which the STO substrate of heterostructure was miscut along (110) direction before deposition of BFO film; (b) M - H hysteresis loops of Co layer before and after polarization switching, indicating the apparent switching of anisotropy easy axis; (c) the local magnetic domain structure measured by XMCD-PEEM, indicating an 90° rotation of magnetic orientation after polarization switching; (d) schematic diagrams for the switching mechanism; the spin states of BFO shows spiral structure at downward polarization and a collinear spin structure at upward polarization; at downward polarization state the interface anisotropy is dominated by miscut strain producing an easy axis along miscut direction, while the occurrence of collinear antiferromagnetic spin structure at upward polarization state produce an easy axis along perpendicular direction, perpendicular to the initial state.

可释放衬底和周边薄膜挟持效应, 导致电压驱动下铁电畴只翻转 109° , 但也可导致水平方向 180° 磁翻转. 这些成果揭示了基于BFO异质结的磁翻转的界面交换耦合动力学过程, 为进一步剪裁微尺度下的电控磁反转奠定了理论和实验基础.

以上讨论薄膜的交换作用时, 还没有考虑到自旋序结构的改变. 现已发现螺旋序存在于单晶和薄膜中, 在施加电场后有可能产生自旋结构的改变, 并对界面耦合产生影响. 如Saenrang等^[75]在2017年发现, 在一种(110)方向斜切的单电畴BFO薄膜中可出现螺旋序结构, 而施加电场诱导极化反转后则在表面层出现了一种共线反铁磁序, 并导致各向异性易磁轴 90° 翻转(见图12). 这可能归因于在施加电场前各向异性主要由衬底斜切带来应变, 而施加电场后新产生的共线反铁磁序改变了各向异性轴, 从而导致铁磁层产生 90° 翻转, 并表现出很好的稳定性和耐受性. 这些新的交换耦合机理的发现, 为电控磁提供了新思路.

4 走向纳米尺度的挑战

由于高密度器件需求存储单元缩小到纳米尺度^[26], 如磁随机存储器件中纳米点已小至 $(60\text{--}70)\text{ nm} \times 180\text{ nm}$, 因此发展 100 nm 尺度、可稳定重复的电控磁反转是开发磁电器件面临的关键挑战. 虽然目前电控磁研究已有大量的成果, 但主要集中在薄膜和微米尺度, 走向纳米尺度还面

临不少困难. 我们知道, 当尺度从薄膜缩小到微米, 电控磁行为会出现诸多新特点, 这时原来大尺度下获得的规律就不一定适用, 如形状各向异性可导致矫顽场增加从而增加调控难度, 而热涨落也开始影响磁畴的稳定性. 因此还需大力探索纳米尺度异质结制备的新工艺, 发展调控和探测的新手段, 探索电控磁反转新规律、新机理及新理论. 为了清楚地观测和调控纳米尺度磁畴, 还需发展高分辨纳米磁畴观测和原位施加电场调控手段, 目前常用观测手段如XCDM-PEEM和磁光克尔效应等有很好的灵敏度, 但在纳米尺度分辨率较低; 其他磁畴探测手段如SEMPA、洛伦兹透射电子显微镜探测手段可达到纳米尺度, 不过也面临原位加电场的困难; 而MFM可获得较高的分辨率($30\text{--}50\text{ nm}$), 并较为方便地对单个纳米点施加电场, 虽成像速度较慢, 但不失为一种较简便的小尺度磁畴探测和调控手段.

2016年, 高兴森研究组^[76]利用MFM和针尖原位加场法探索了小尺度的有序BFO/ CoFe_2O_4 / SrRuO_3 外延纳米点(直径约 60 nm)阵列的电控磁性(如图13(a)所示). 这种0-0型结构可减少薄膜和界面的挟持效应, 显著提高磁电耦合特性. 同时, 利用针尖施加电场, 可导致部分纳米点的磁化反转, 表现为MFM衬度改变(如图13(c)所示). 这种电控磁阵列结构可达到近 100 Gbit/inch^2 的密度, 与集成器件工艺较为兼容, 有望用于磁电存储. 然而, 器件中电控磁翻转并不可控, 还不能实现往复翻转, 有待进一步提高.

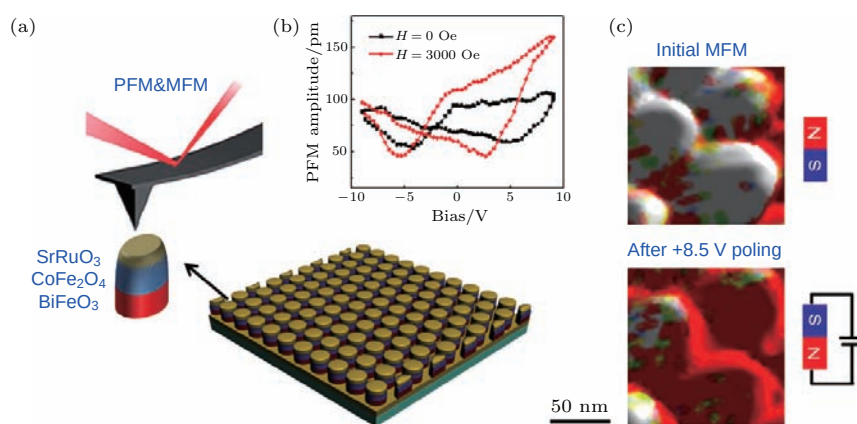


图13 高密度外延阵列的BFO/ CoFe_2O_4 / SrRuO_3 异质结构纳米点的磁电耦合特性^[76] (a) 纳米点阵列的示意图及基于MFM和PFM测试系统简化示意图; (b) 单个纳米点中磁场对压电性能的影响; (c) 通过原子力显微镜探头施加 $\pm 8.5\text{ V}$ 偏置电压后导致MFM像衬度明显改变, 表明电场可驱动部分纳米点的磁畴翻转

Fig. 13. Magnetoelectric couplings in well-ordered array of epitaxial BFO/ CoFe_2O_4 / SrRuO_3 heterostructured nanodots ($\sim 60\text{ nm}$)^[76]: (a) Schematic diagrams of nanodot array and testing system based on PFM and MFM; (b) effect of magnetic fields on piezoelectric properties of a selected nanodot; (c) MFM images of the nanodots before and after applying an scanning electric bias through atomic force microscopy probe, indicating the occurrence of magnetization reversal in some nanodots.

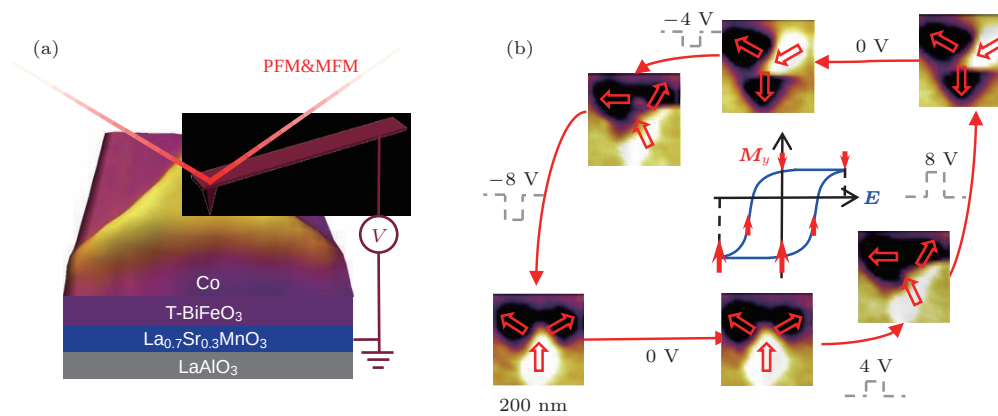


图 14 由类三角形纳米 Co 点和四方相 BFO 组成的多铁异质结中电压驱动 120° 往复磁反转^[77] (a) 多铁异质结结构示意图; (b) 在不同电压驱动下纳米磁点的磁畴态演化图, 类似磁畴态电场 (M - E) 的回线

Fig. 14. Electric field driven 120° magnetic state reversal in multiferroic heterostructure consisting of triangular shape Co nanomagnets on super-tetragonal phase BFO film^[77]: (a) The schematic of a device structure; (b) magnetic state evolution of the triangular nanomagnets driven by various voltages, analogue to a M - E hysteresis loop.

为了提高纳米尺度磁反转的可控性, 2018 年, 该研究组^[77]还设计了超四方相 BFO/类三角形纳米 Co 点阵列构成的异质结 (见图 14). 发现施加垂直电场, 可导致电场驱动 120° 磁翻转, 并可多次往复反转. 这种可控反转被认为归因于界面交换耦合和应变协同作用的结果, 并通过微磁学模拟验证了这种多机理协同调控磁反转的可行性. 有意义的是, 这种结构还允许通过施加 10 V 脉冲长度 10 ns 的高速电脉冲来驱动磁反转, 并表现出很高的稳定性, 具备与高密度集成工艺相兼容的架构. 这些成果提供了一种建构可高速读写的高密度磁存储器件的新途径, 但为实现磁存储器件的用途, 还需发展更小尺度的电驱动 180° 磁反转, 提高读写次数 (如 $> 10^6$ 次), 解决整个器件阵列的反转成功率等问题.

5 展望和总结

过去十年, 电场驱动磁翻转已经取得很大突破, 科学家们已提出了多种有效的调控机理和方案, 并实现了 90° 或 180° 电驱动磁翻转, 然而与高密度器件应用的要求还有不少差距, 还面临诸多挑战. 除了前面讨论的小尺度的挑战外, 下面列举其他部分关键挑战并对今后研究工作做出展望.

1) 新机理和新方法的探索. 纳米尺度电控磁反转的新机理和新方法有待进一步探索, 如利用界面电荷、界面电化学反应驱动机理, 以及多场耦合协同驱动机理. 最近, Yi 等^[78]对电

荷媒介的电控磁翻转开展了理论尝试, 设计了 Pt/FePt/MgO 异质结 (其中磁点为椭圆结构), 并利用第一性原理结合变温动力学微磁模拟进行计算, 发现施加短脉冲电场可改变界面电荷并诱导产生磁各向异性, 从而驱动磁畴产生阻尼进动导致 180° 磁反转, 类似应力驱动作用. Bauer 等^[79]在 $\text{SiO}_2/\text{Ta}/\text{Pt}/\text{Co}/\text{GdO}_x$ 异质结中发现, 通过施加电场可导致界面 Co 的氧化还原反应, 导致磁各向异性的往复切换. Nawaoka 等^[80]还发现, 在 $\text{Au}/\text{Fe}/\text{MgO}$ 中施加电场, 还可诱导产生自旋 DM 相互作用. 刘明研究组^[81]还通过胶体电解质施加电场调控了人工反铁磁多层膜的 Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida 相互作用. 这些新颖的调控机理, 给纳米尺度电控磁器件带来更多选择方案. 另外, 与单一机理调控相比, 多机理联合可综合各自优势, 获得更强的驱动动力. 如, Gao 等^[82]利用应变和交换偏置协同作用, 实现电控磁 135° 反复反转. 而上节也谈到, 利用 BFO 中应变和交换耦合作用, 也可有效驱动三角状纳米磁点产生高速、高稳定性的磁反转^[77], 也表明了多机理联合可成为一种调控磁反转的有效途径.

另一方面, 电场驱动奇异磁畴结构也产生了一些有趣的现象, 值得引起关注. 如微米/纳米环中会出现 Onion 磁畴态及涡旋态, 并可以通过衬底应变控制 Onion 畴壁移动, 实现 90° 或不同角度的可控磁旋转^[83,84]. 值得一提的是, 也有报道利用电场反转涡旋畴的手性^[85], 通过应力和电场调控斯格明子 (skyrmion) 形态^[86-89]. 这些研究有望开启一些

新现象、新机理、新的调控方法、以及新器件用途的大门。

2) 原型器件开发及关键指标问题. 为推进器件应用, 原型器件研究也需要进一步推进. 磁反转可导致很好的写入, 而如何高效读出也是一个重要问题, 如Ramesh研究组^[71]已经尝试制造用自旋阀结构(spin vale)读出磁方向. 另外, 器件相关保持特性等指标的提高也势在必行. 目前铁磁畴的稳定性较好, 但大多电控磁器件重复性还不太好, 如基于垂直BFO异质结的电控磁, 只能往复反转3个循环, 还需大力提高其反转的重复性. 另外, 在多次反转下, BFO面内畴难以保持确定性反转, 也会影响交换耦合的重复. 为此, 可以采用单畴BFO薄膜或外延纳米岛, 便于提高电畴反转确定性和重复性. 此外, 在存储单元阵列中, 不同器件单元的磁反转成功率也很重要, 虽然目前还未得到较多关注. 如在文献^[61]中, 施加同样应变于多个纳米磁点, 只有部分磁点可以发生反转, 这可能是电畴不均匀性或局部钉扎效应所致. 因此, 提高畴反转的均匀性和一致性也成为器件化亟待解决的问题.

总之, 本文针对电控磁器件化发展的关键问题, 对微纳米尺度电控磁反转研究的最新进展做了一些回顾, 主要对当前主流应力耦合驱动磁反转, 以及基于BFO异质结交换偏置驱动电控磁的一些重要进展进行了梳理, 讨论了器件化进程需要解决的关键问题, 并对今后研究工作提出了一些展望. 希望本文能对从事相关领域研究的研究生和科研工作者有所帮助.

参考文献

- [1] Fiebig M 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** R123
- [2] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F 2006 *Nature* **442** 759
- [3] Ramesh R, Spaldin N A 2007 *Nature Mater.* **6** 20
- [4] Vaz C A F, Hoffman J, Ahn C H, Ramesh R 2010 *Adv. Mater.* **22** 2900
- [5] Hu J M, Chen L Q, Nan C W 2016 *Adv. Mater.* **28** 15
- [6] Song C, Cui B, Li F, Zhou X, Pan F 2017 *Prog. Mater. Sci.* **87** 33
- [7] Ma J, Hu J, Li Z, Nan C W 2011 *Adv. Mater.* **23** 1062
- [8] Wang K F, Liu J M, Ren Z F 2009 *Adv. Phys.* **58** 321
- [9] Dong S, Liu J M, Cheong S W, Ren Z F 2015 *Adv. Phys.* **64** 519
- [10] Vaz C A F 2012 *J. Phys.: Condens. Matter* **24** 333201
- [11] Sun N X, Srinivasan G 2012 *Spin* (Singapore: World Scientific Publishing Company) **2**(03) 1240004
- [12] Taniyama T 2015 *J. Phys.: Condens. Matter* **27** 504001
- [13] Worledge D C, Hu G, Abraham D W, Sun J Z, Trouiloud P L, Nowak J, Brown S, Gaidis M C, O'Sullivan E J, Robertazzi R P 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 022501
- [14] Katine J A, Fullerton E E 2008 *J. Magn. Magn. Mater.* **320** 1217
- [15] Durlam M, Naji P J, Omair A, Durlam M, Naji P J, Omair A, DeHerrera M, Calder J, Slaughter J M, Engel B N, Rizzo N D, Grynkewich G, Butcher B, Tracy C, Smith K, Kyler K W, Ren J J, Molla J A, Feil W A, Williams R G, Tehrani S 2003 *IEEE J. Solid-State Circuits* **38** 769
- [16] Liu L, Lee O J, Gudmundsen T J, Ralph D C, Buhrman R A 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 096602
- [17] Miron I M, Garello K, Gaudin G, Zermatten P J, Costache M V, Auffret S, Bandiera S, Rodmacq B, Schuhl A, Gambardella P 2011 *Nature* **476** 189
- [18] Hu J M, Li Z, Chen L Q, Nan C W 2011 *Nat. Commun.* **2** 553
- [19] Barthélémy A, Bibes M 2008 *Nature Mater.* **7** 425
- [20] Amiri P K, Alzate J G, Cai X Q, Ebrahimi F, Hu Y, Wong K, Grèzes C, Lee H, Yu G Q, Li X, Akyol M, Shao Q M, Katine J A, Langer J, Ocker B, Wang K L 2015 *IEEE Trans. Magn.* **5** 1
- [21] Zhou W, 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
- [22] Kosub T, Kopte M, Hühne R, Appel P, Shields B, Maletinsky P, Hühne R, Liedke M O, Fassbender J, Schmidt O G, Makarov D 2017 *Nat. Commun.* **8** 13985
- [23] Jaiswal A, Roy K 2017 *Sci. Rep.* **7** 39793
- [24] Zheng R K, Li X G 2013 *Prog. Phys.* **33** 359 (in Chinese) [郑仁奎, 李晓光 2013 物理学进展 **33** 359]
- [25] 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
- [26] Heron J T, Schlom D G, Ramesh R 2014 *Appl. Phys. Rev.* **1** 021303
- [27] Weisheit M, Fahler S, Marty A, Souche Y, Poin C, Givord D 2007 *Science* **315** 349
- [28] Maruyama T, Shiota Y, Nozaki T, Ohta K, Toda N, Mizuguchi M, Tulapurkar A A, Shinjo T, Shiraishi M, Mizukami S, Ando Y, Suzuki Y 2009 *Nat. Nanotechnol.* **4** 158
- [29] Molegraaf H J A, Hoffman J, Vaz C A F, Gariglio S, van der Marel D, Ahn C H, Triscone J M 2009 *Adv. Mater.* **21** 3470
- [30] Nan C W 2015 *Sci. Sin.: Tech.* **45** 339 (in Chinese) [南策文 2015 中国科学: 技术科学 **45** 339]
- [31] Liu J M, Nan C W 2014 *Physics* **43** 88 (in Chinese) [刘俊明, 南策文 2014 物理 **43** 88]
- [32] Duan C G 2009 *Prog. Phys.* **3** 215 (in Chinese) [段纯刚 2009 物理学进展 **3** 215]
- [33] Yao X, Ma J, Lin Y, Nan C W, Zhang J 2015 *Sci. China: Mater.* **58** 143
- [34] Gao X S, Zeng M, Liu J M 2014 *Physics* **43** 246 (in Chinese) [高兴森, 曾敏, 刘俊明 2014 物理 **43** 246]

- [35] Dong S, Liu J M 2010 *Physics* **39** 714 (in Chinese) [董帅, 刘俊明 2010 物理 **39** 714]
- [36] Duan C G, Zhao Y G 2014 *Physics* **43** 99 (in Chinese) [段纯刚, 赵永刚 2014 物理 **43** 99]
- [37] He H C, Lin Y H, Nan C W 2008 *Chin. Sci. Bull.* **53** 1136 (in Chinese) [何泓材, 林元华, 南策文 2008 科学通报 **53** 1136]
- [38] Weiler M, Brandlmaier A, Geprägs S, Althammer M, Opel M, Bihler C, Huebl H, Brandt M S, Gross R, Goennenwein S T B 2009 *New J. Phys.* **11** 013021
- [39] Xie Y, Ma J, Ganguly S, Ghosh A W 2017 *J. Comput. Electron.* **16** 1201
- [40] Thiele C, Dörr K, Bilani O, Rodel J, Schultz L 2007 *Phys. Rev. B* **75** 054408
- [41] Venkataiah G, Shirahata Y, Itoh M, Taniyama T 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 102506
- [42] Sander D 1999 *Rep. Prog. Phys.* **62** 809
- [43] Pertsev N A 2008 *Phys. Rev. B* **78** 212102
- [44] Hu J M, Nan C W 2009 *Phys. Rev. B* **80** 224416
- [45] Hu J M, Nan C W, Chen L Q 2011 *Phys. Rev. B* **83** 134408
- [46] Finizio S, Foerster M, Buzzi M, Krüger B, Jourdan M, Vaz C A, Hockel J, Miyawaki T, Tkach A, Valencia S, Kronast F, Carman G P, Nolting F, Kläui M 2014 *Phys. Rev. Appl.* **1** 021001
- [47] Buzzi M, Chopdekar R V, Hockel J L, Bur A, Wu T, Pilet N, Warnicke P, Carman G P, Heyderman L J, Nolting F 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 027204
- [48] 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 X, Han X F, Cai J W, Nan C W, Zhao Y G 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1706448
- [49] 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
- [50] Ghidini M, Pellicelli R, Prieto J L, Moya X, Soussi J, Briscoe J, Dunn S, Mathur N D 2013 *Nat. Commun.* **4** 1453
- [51] Li X, Carka D, Liang C Y, Sepulveda A E, Keller S M, Amiri P K, Carman G P, Lynch C S 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 014101
- [52] Gao Y, Hu J M, Wu L, Nan C W 2015 *J. Phys.: Condens. Matter* **27** 504005
- [53] Hu J M, Yang T, Wang J, Huang H, Zhang J, Chen L Q, Nan C W 2015 *Nano Lett.* **15** 616
- [54] Peng R C, Hu J M, Momeni K, Wang J J, Chen L Q, Nan C W 2016 *Sci. Rep.* **6** 27561
- [55] Peng R C, Hu J M, Chen L Q, Nan C W 2017 *NPG Asia Mater.* **9** e404
- [56] Yi M, Xu B X, Müller R, Gross D 2017 *Acta Mech.* **10** 1007
- [57] Preobrazhensky V, Klimov A, Tiercelin N, Duschb Y, Giordanob S, Churbanovd A, Mathurinb T, Pernodp P, Sigov A 2018 *J. Magn. Magn. Mater.* **459** 66
- [58] Wang J J, Hu J M, Ma J, Zhang J X, Chen L Q, Nan C W 2014 *Sci. Rep.* **4** 7507
- [59] Cui J, Keller S M, Liang C Y, Carman G P, Lynch C S 2017 *Nanotechnology* **28** 08LT01
- [60] Salehi-Fashami M, D'Souza N 2017 *J. Magn. Magn. Mater.* **438** 76
- [61] Cui J, Hockel J L, Nordeen P K, Pisani D M, Liang C Y, Carman G P, Lynch C S 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 232905
- [62] Biswas A K, Ahmad H, Atulasimha J, Bandyopadhyay S 2017 *Nano Lett.* **17** 3478
- [63] Zhao T, Scholl A, Zavaliche F, Lee K, Barry M, Doran A, Cruz M P, Chu Y H, Ederer C, Spaldin N A, Das R R, Kim D M, Baek S H, Eom C B, Ramesh R 2006 *Nature Mater.* **5** 823
- [64] Martin L W, Chu Y H, Ramesh R 2010 *Mater. Sci. Eng.* **68** 89
- [65] Martin L W, Chu Y H, Holcomb M B, Huijben M, Yu P, Han S J, Lee D, Wang S X, Ramesh R 2008 *Nano Lett.* **8** 2050
- [66] Wu S M, Cybart S A, Yu P, Rossell M D, Zhang J X, Ramesh R, Dynes R C 2010 *Nature Mater.* **9** 756
- [67] Popkov A F, Kulagin N E, Soloviev S V, Sukmanova K S, Gareeva Z V, Zvezdin A K 2015 *Phys. Rev. B* **92** 140414
- [68] Elzo M, Moubah R, Blouzon C, Sacchi M, Grenier S, Belkhou R, Dhesi S, Colson D, Torres F, Kiwi M, Viret M, Jaouen N 2015 *Phys. Rev. B* **91** 014402
- [69] Chu Y H, Martin L W, Holcomb M B, Gajek M, Han S J, He Q, Balke N, Yang C H, Lee D, Hu W, Zhan Q, Yang P L, Arantxa F R, Scholl A, Wang S X, Ramesh R 2008 *Nat. Mater.* **7** 478
- [70] Heron J T, Trassin M, Ashraf K, Gajek M, He Q, Yang S Y, Nikonov D E, Chu Y H, Salahuddin S, Ramesh R 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 217202
- [71] Heron J T, Bosse J L, He Q, Gao Y, Trassin M, Ye L, Clarkson J D, Wang C, Liu J, Salahuddin S, Ralph D C, Schlom D G, Iniguez J, Huey B D, Ramesh R 2014 *Nature* **516** 370
- [72] Zhou Z, Trassin M, Gao Y, Gao Y, Qiu D, Ashraf K, Nan T, Yang X, Bowden S R, Pierce D T, Stiles M D, Unguris J, Liu M, Howe B M, Brown G J, Salahuddin S, Ramesh R, Sun N X 2015 *Nat. Commun.* **6** 6082
- [73] Wang J J, Hu J M, Yang T N, Wang, Feng M, Zhang J X, Chen L Q, Nan C W 2014 *Sci. Rep.* **4** 4553
- [74] Wang J J, Hu J M, Peng R C, Gao Y, Shen Y, Chen L Q, Nan C W 2015 *Sci. Rep.* **5** 10459
- [75] Saenrang W, Davidson B A, Maccherozzi F, Podkaminer J P, Irwin J, Johnson R D, Freeland J W, Iniguez J, Schad J L, Reiersen K, Frederick J C, Vaz C A F, Howald L, Kim T H, Ryu S, Veenendaal M V, Radaelli P G, Dhesi S S, Rzechowski M S, Eom C B 2017 *Nat. Commun.* **8** 1583
- [76] Tian G, Zhang F, Yao J, Fan H, Li P, Li Z, Song X, Zhang X, Qin M, Zeng M, Zhang Zh, Yao J, Gao X, Liu J 2016 *ACS Nano* **10** 1025
- [77] Yao J X, Song X, Gao X S, Tian G, Li P L, Fan H, Huang Z F, Yang W D, Chen D Y, Fan Z, Zeng M, Liu J M 2018 *ACS Nano* DOI: 10.1021/acsnano.8b01936

- [78] Yi M, Zhang H, Xu B X C 2017 *npj Comput. Mater.* **3** 38
- [79] Bauer U, Yao L, Tan A J, Agrawal P, Emori S, Tuller H L, Dijken S, Beach G 2015 *Nat. Mater.* **14** 174
- [80] Nawaoka K, Miwa S, Shiota Y, Mizuochi N, Suzuki Y 2015 *Appl. Phys. Express* **8** 063004
- [81] Yang Q, Zhou Z, Wang L, Zhang H, Cheng Y, Hu Z, Peng B, Liu M 2018 *Adv. Mater.* **30** 1800449
- [82] 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
- [83] Hu J M, Yang T, Momeni K, Cheng X, Chen L, Lei S, Zhang S, Susan T M, Gopalan V, Carman G P, Nan C W, Chen L Q 2016 *Nano Lett.* **16** 2341
- [84] Xiao Z, Conte R L, Chen C, Liang C Y, Sepulveda A, Bokor J, Carman G P, Candler R N 2018 *Sci. Rep.* **8** 5207
- [85] Li Q, Tan A, Scholl A, Young A T, Yang M, Hwang C, Diaye A T N, Arenholz E, Li J, Qiu Z Q 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 262405
- [86] Shibata K, Iwasaki J, Kanazawa N, Aizawa S, Tanigaki T, Shirai M, Nakajima T, Kubota M, Kawasaki M, Park H S, Shindo D, Nagaosa N, Tokura Y 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 589
- [87] Upadhyaya P, Yu G, Amiri P K, Wang K L 2015 *Phys. Rev. B* **92** 134411
- [88] Zhang X, Zhou Y, Ezawa M, Zhao G P, Zhao W 2015 *Sci. Rep.* **5** 11369
- [89] Nakatani Y, Hayashi M, Kanai S, Fukami S, Ohno H 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 152403

SPECIAL TOPIC — Multiferroicity: Physics, materials, and devices

Electric field driven magnetic switching in nanoscale multiferroic heterostructures*

Song Xiao¹⁾ Gao Xing-Sen^{1)†} Liu Jun-Ming²⁾

1) (*Institute for Advanced Materials and Guangdong Provincial Key Laboratory of Quantum Engineering and Quantum Materials, South China Normal University, Guangzhou 510006, China*)

2) (*National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

(Received 24 June 2018; revised manuscript received 10 July 2018)

Abstract

Recently, there has been a surge of research interest in the electric field control of magnetism due to its promising application in spintronic and memory devices, which has become a hot topic in the field of multiferroic research. In current spintronic technology, magnetic reversal is usually driven by a large electric current via current generated magnetic field or spin-torque effect to write/erase a magnetic bit, and thus producing large power consumption and heat dissipation. While using insulating multiferroic materials, the reversal of magnetization can be triggered by applying an electric field instead of current, hence dramatically reducing the energy consumption and heat dissipation. With the current miniature trend in microelectronic technology, it is very essential to explore the electric field driven magnetic reversal (EFMS) behaviours in a micro/nanometer scale. In this article we briefly review the new progress in the field of EFMS based on multiferroic heterostructures, including some new features arising from size reduction, as well as some recent experimental and theoretical advances towards nanoscale EFMS, e.g. strain-mediated coupling, or spin exchange coupling in BiFeO₃-based heterostructures, and their associated mechanisms. Finally, some key challenges in developing future EFMS based magnetoelectric devices, and some prospects for future research are also discussed.

Keywords: electric driven magnetic switching, multiferroics, nanomagnets, magnetoelectric random access memory

PACS: 75.85.+t, 75.60.Jk, 77.80.-e, 77.90.+k

DOI: 10.7498/aps.67.20181219

* Project supported by the Key Research and Development Program of China (Grant No. 2016YFA0201002), the National Basic Research Program of China (Grant No. 2015CB921202), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11674108, 51272078), the Project for Guangdong Province Universities and Colleges Pearl River Scholar Funded Scheme, China (2014), the Science and Technology Planning Project of Guangdong Province, China (Grant No. 2015B090927006), and the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant No. 2016A030308019).

† Corresponding author. E-mail: xingsengao@scnu.edu.cn

多铁异质结构中逆磁电耦合效应的研究进展

陈爱天 赵永刚

Progress of converse magnetoelectric coupling effect in multiferroic heterostructures

Chen Ai-Tian Zhao Yong-Gang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 157513 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181272

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181272>

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

[Ruddlesden-Popper 结构杂化非本征铁电体及其多铁性](#)

Hybrid improper ferroelectricity and multiferroic in Ruddlesden-Popper structures

物理学报.2018, 67(15): 157503 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180317>

[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.67.20180712>

[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>

[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>

[Terfenol-D/PZT 磁电复合材料的磁电相位移动研究](#)

Phase drift of magnetoelectric effect in Terfenol-D/PZT composite materials

物理学报.2013, 62(1): 017501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.017501>

多铁性: 物理、材料及器件专题

多铁异质结构中逆磁电耦合效应的研究进展*

陈爱天^{1)2)†} 赵永刚^{1)3)‡}

1) (清华大学物理系, 低维量子物理国家重点实验室, 北京 100084)

2) (物理科学与工程部, 阿卜杜拉国王科技大学, 图瓦 23955-6900, 沙特阿拉伯王国)

3) (量子物质科学协同创新中心, 北京 100084)

(2018年7月2日收到; 2018年7月15日收到修改稿)

电场调控磁性能够有效降低功耗, 在未来低功耗多功能器件等方面具有巨大的潜在应用前景. 铁磁/铁电多铁异质结构是实现电场调控磁性的有效途径, 其中室温、磁电耦合效应大的应变媒介磁电耦合是最为活跃的研究领域之一. 本文简要介绍在以 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ 为铁电材料的多铁异质结构中通过应变媒介磁电耦合效应对磁性、磁化翻转及磁性隧道结调控的研究进展. 首先讨论了多铁异质结构中电场对磁性的调控; 之后介绍了电场调控磁化翻转的研究进展及理论上实现的途径; 然后简述了电场对磁性隧道结调控的相关结果; 最后在此基础上, 对多铁异质结构中电场调控磁性及磁性器件进行了总结和展望.

关键词: 多铁异质结构, 逆磁电耦合效应, 电场调控磁性, 磁化翻转**PACS:** 75.85.+t, 77.55.Nv, 85.75.-d**DOI:** 10.7498/aps.67.20181272

1 引言

随着信息技术的快速发展, 高存储密度、快速读写和超低功耗的高性能存储器件成为信息化发展的迫切需求^[1], 因而引起了众多研究者的关注, 成为目前最活跃的研究领域之一. 传统信息存储依托磁性材料, 用巨磁电阻效应或隧道磁电阻效应读取信息, 信息写入则采用电流产生的磁场或自旋转移力矩等^[2,3]. 当前信息写入过程中电流发热、高功耗等阻碍了器件小型化. 用电场或电压来代替电流写入信息不产生电流或产生极低电流, 能够有效地降低功耗. 近年来, 多铁性材料 (multiferroics) 的兴起提供了电场调控磁性的途径, 为磁电耦合注入了新的活力^[4-7], 对基础研究和实际应用都具有重要意义, 因其新奇的物理现象和潜在的巨大应用前景, 迅速成为科学研究的热点问题.

多铁性材料是指同时具有两种或两种以上铁性的材料^[8]. 所谓“铁性”是物质中原子或离子由于它们的相互作用而存在的某种自发序参量, 它们在某些区域中大致按同一方向排列, 形成自发的有序结构, 且这种序参量能被外加驱动场所调控并表现出回滞行为. 铁性主要有铁磁性、铁电性、铁弹性和铁涡性^[9,10]. 多铁性材料中, 多种铁性能够直接或间接地发生相互作用, 这种相互耦合使彼此相互调控成为可能^[8]. 这为各种序参量的外场调控提供了新的自由度和方向, 对于基础研究和器件应用都具有重要意义. 一般电极化和磁化强度只能分别由电场和磁场调控, 而多铁性材料中铁电性和磁性的共存和耦合, 为电场调控磁性和磁场调控电极化提供了可能^[11]. 尤其是电场调控磁性^[12-15], 由于其在信息存储中可以通过电场写入信息从而有效降低功耗, 受到了人们的广泛关注.

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2015CB921402) 和国家自然科学基金 (批准号: 51788104, 51572150) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: aitian.chen@kaust.edu.sa‡ 通信作者. E-mail: ygzhaoh@tsinghua.edu.cn

根据多铁性材料中铁磁相和铁电相是否在空间同一相里共存, 可以从大的方面把多铁性材料分成两类体系: 一类是单相多铁性材料, 另一类是复合多铁性材料^[8]. 由于铁磁、铁电性起源的互斥性, 单相多铁材料比较稀少^[16], 并且具有磁电耦合系数小、工作温度低等缺点. 而把两种或两种以上单一“铁性”的材料人为地结合在一起形成的复合多铁性材料^[17,18]能够在室温下得到大的磁电耦合效应而得到研究者的青睐, 其中铁电/铁磁多铁异质结构(图1(a))易于制备、结构简单得到广泛研究. 多铁异质结构经过这几年的迅速发展, 已取得众多成果, 其电场调控磁性的机理主要有三种: 界面电荷调制机理、交换偏置机理和应力媒介机理^[19,20]. 其中应变媒介磁电耦合由于结构简单、选材广泛而成为现在多铁异质结构研究的主要方向, 并且其磁

电耦合效应大、室温操作等特点也为实际应用铺平了道路^[13,14,17,21]. 如图1(b)所示, 以应力为媒介的磁电耦合主要涉及铁电体的逆压电效应和铁磁体的逆磁致伸缩效应. 铁电材料在外加电场作用下, 会通过逆压电效应产生应变, 这种应变能够传递到铁磁层, 通过逆磁致伸缩效应使铁磁层的磁性状态发生改变, 这样就能够实现电场对磁性的调控. 理论上磁电耦合系数与铁电体压电系数和铁磁体磁致伸缩系数密切相关, 因此利用磁致伸缩系数大的铁磁材料和压电系数大的铁电材料构筑多铁异质结构能够得到显著的磁电耦合效应, 相应的室温材料很多, 这就为多铁异质结构提供了充足的选材空间. 本文主要介绍基于应力媒介的磁电耦合效应在电场调控磁性、磁化翻转和磁性隧道结方面的研究进展.

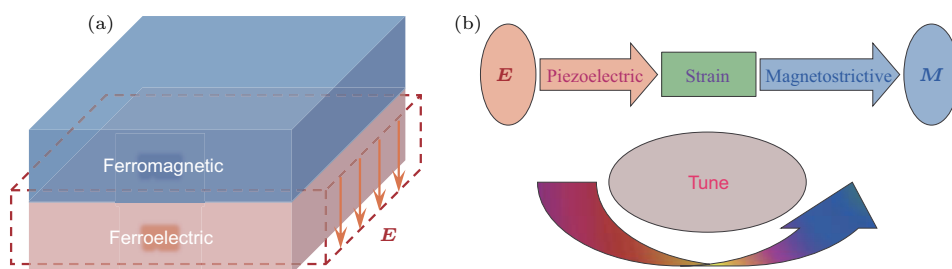


图1 (a) 多铁异质结构示意图; (b) 应变媒介磁电耦合效应基本原理

Fig. 1. (a) Illustration of the multiferroic heterostructures combining ferromagnetic with ferroelectric materials; (b) schematic of electric-field-controlled magnetism via strain-mediated magnetoelectric coupling.

2 电场调控磁性

应变媒介磁电耦合的多铁异质中, 铁电材料一般选取具有优良压电性能和大压电系数的铁电体, 其中新型弛豫型铁电体铌镁酸铅-钛酸铅($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$, PMN-PT)因具有独特的机电特性和丰富的畴结构^[22]而被广泛用于复合多铁异质结构中. 磁性材料以Ni^[23], Co^[24], CoFeB^[25,26]等磁致伸缩系数大的软磁材料为主. PMN-PT(001)和(011)取向在多铁异质结构中普遍应用, 接下来分别予以介绍.

2.1 PMN-PT(001)衬底的电场调控磁性行为

一般而言, 电场导致铁电体产生的是挥发性应变, 也就是在零电场时只有一种应变状态, 没有剩余应变^[22], 因此相应的电场调控多铁异质结构磁

性行为也具有易失性, 例如在PMN-PT(001)上生长 CoFe_2O_4 ^[27]和 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ^[28], 电场对磁性的调控都显示了蝶形(butterfly)行为, 这不利于磁存储等实际应用, 研究人员也在努力寻找新的电场非易失调控磁性行为.

Zhang等^[26]意识到铁电畴在电场调控磁性中的重要作用, 将20 nm非晶态CoFeB薄膜生长在PMN-PT(001)衬底上(图2(a)), 观察到了电场对磁性的显著的非易失性调控. 这一现象不能用界面电荷机理来解释, 因为界面电荷的影响范围只有几个纳米^[29]. 图2(b)显示了极化电流和[110]方向磁化强度随外加电场的变化, 可以看到磁化强度呈现回滞(looplike)行为, 在零电场下有两个稳定的磁化状态, 表明这是一种电场非易失性调控磁性, 相对变化在25%左右. 并且磁化强度在极化电流峰值附近变化剧烈, 极化电流峰值来源于矫顽电场附近铁电畴翻转, 这说明磁性的非易失性调控与铁电畴的翻转密切相关.

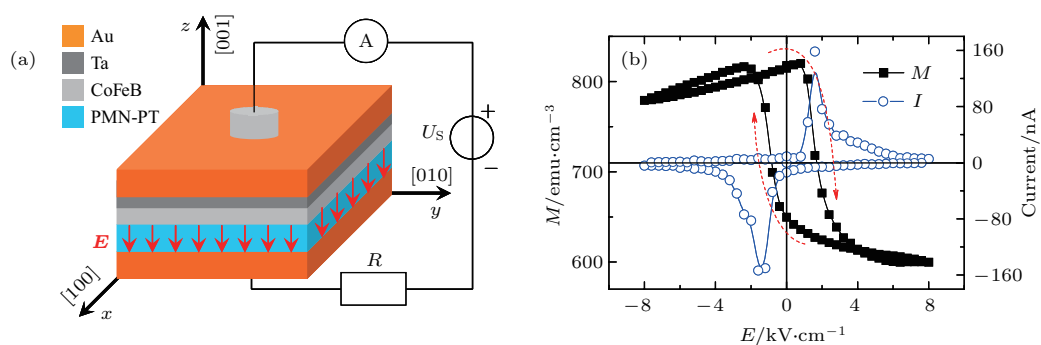


图2 (a) CoFeB/PMN-PT 复合多铁异质结构及加电场的示意图; (b) 磁化强度和极化电流随电场的变化 ($1 \text{ emu/cm}^3 = 10^3 \text{ A/m}$) [26]

Fig. 2. (a) Scheme of the CoFeB/PMN-PT multiferroic heterostructures and experimental configuration; (b) dependence of magnetization and the corresponding polarization current on electric field ($1 \text{ emu/cm}^3 = 10^3 \text{ A/m}$) [26].

PMN-PT 具有菱方对称性, 自发极化沿着立方晶胞的体对角线 $[111]$ 方向, 并沿着此方向稍稍拉长, 从而成为一种“赝立方”结构. 如图 3(a) 所示, PMN-PT(001) 有四种畸变结构 (r_1, r_2, r_3 和 r_4) 和八个极化方向 ($r_1^\pm, r_2^\pm, r_3^\pm$ 和 $r_4^\pm$). 值得注意的是, 这种赝立方结构在 (001) 面内的投影是菱方形的, 其在 $[110]$ 和 $[1\bar{1}0]$ 方向上的长度不一样, 也就是 r_1/r_3 和 r_2/r_4 的晶格常数有所差异. 铁电畴翻转有 $71^\circ, 109^\circ$ 和 180° 三种方式. 当铁电畴在 r_1 和 r_3 或者 r_2 和 r_4 之间翻转时构成 71° 翻转; 而铁电畴在同一对角线翻转为 180° 翻转, 比如 r_1^+ 和 r_1^- 之间的变化; r_1/r_3 和 r_2/r_4 之间的铁电畴翻转则导致 109° 翻转. 这三种铁电畴的翻转方式也被压电响应力显微镜 (piezoresponse force microscopy, PFM)

的结果所证实 [26]. 如图 3(b) 所示, r_1/r_3 和 r_2/r_4 晶格常数的差异使不同的铁电畴翻转产生不同的应变行为. 对于 71° 和 180° 的铁电畴翻转, 正负电场并未引起菱形畸变的方向发生变化, 然而当在铁电极化翻转的瞬间, 其晶胞发生一定的形变 [30], 铁电畴翻转前后应力状态一样, 是一种易失性行为, 对应的是蝶形 (butterfly) 行为的应变. 而对于 109° 的铁电畴翻转, 自发极化在 (001) 面内的分量经历了 90° 旋转, 使菱方畸变的长轴方向在面内旋转 90° , 这样正负电场下具有不同的应变状态为非易失性应变, 表现为回滞 (looplike) 行为, 这也被随后的应变实验所证实 [31]. Yang 等 [31] 在 PMN-PT(001) 上粘贴应变片, 通过连续和脉冲电场的测量方法, 分离出蝶形 (butterfly) 型易失性和回滞

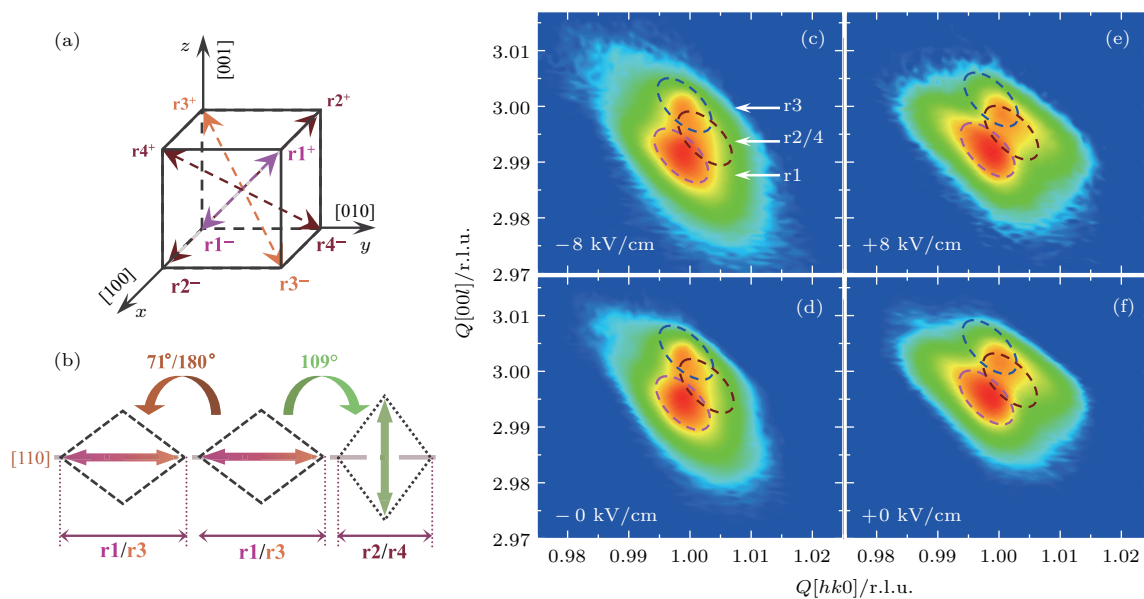


图3 (a) PMN-PT(001) 铁电极化示意图; (b) $71^\circ/180^\circ$ 和 109° 铁电畴翻转引起的晶格畸变; (c)–(f) 不同电场下 PMN-PT 晶体 (113) 衍射峰的 RSM 结果 [26]

Fig. 3. (a) Schematic of the polarization orientations for PMN-PT (001); (b) correlation between domain switching and distortion; (c)–(f) the reflections of RSM around the (113) peak at different electric fields [26].

(looplike) 型非易失性两种不同的应变. 这些结果表明电场非易失性调控磁性来源于 109° 铁电畴翻转引起的非易失性应变.

为了定量给出 109° 铁电畴翻转的比例, Zhang 等 [26] 采用原位电场下的倒空间衍射 (reciprocal space mapping, RSM) 技术, 从晶格的角度, 对样品铁电畴翻转以及相应的畸变和应变进行了定量表征. 图 3(c)–(f) 给出了 PMN-PT(001) 的 (113) 衍射峰不同电场下的 RSM 结果. 从整体上看, 加 -8 kV/cm 电场和 -0 kV/cm 的图样 (图 3(c) 和图 3(d)) 具有很大的相似性, 同样 $+8$ kV/cm (图 3(e)) 和 $+0$ kV/cm 的图样 (图 3(f)) 也基本相同, 而正负电场下的图样却具有很大的差别, 这表明其非易失性. 定量分析给出负极化状态下 r_2/r_4 的比例从 4% 变为正极化状态下的 30%, 26% 的变化量也与图 1(b) 中 25% 的磁性变化相符合. Yang 等 [31] 则发现在正负电场下 r_2/r_4 比例不变的

PMN-PT 晶体中没有非易失性应变. 这些结果进一步表明 109° 铁电畴翻转是产生电场非易失性调控磁性的原因. Zhang 等 [32] 把非晶 CoFeB 换作多晶 Fe 薄膜, 研究了不同磁场和角度下电场对磁性的调控行为, 同样得到了电场非易失性调控磁性. Liu 等 [33] 研究了不同成分的 PMN-PT 对电场调控磁性的影响.

通过以上分析可以得知 $71^\circ/180^\circ$ 和 109° 铁电畴翻转分别对应蝶形 (butterfly) 和回滞 (looplike) 应变, 可以预期其对应的电场对磁性的调控应分别为易失性和非易失性. 但是在宏观连续铁磁薄膜样品中很难把二者区分开, 需要具有空间分辨能力的表征手段. Li 等 [34] 利用扫描克尔显微技术对 CoFeB/PMN-PT(001) 多铁异质结构进行了研究, 观察到不同区域的电场调控磁性行为, 其应和铁磁层下面的铁电畴状态密切相关. 最近, Ba 等 [35] 进一

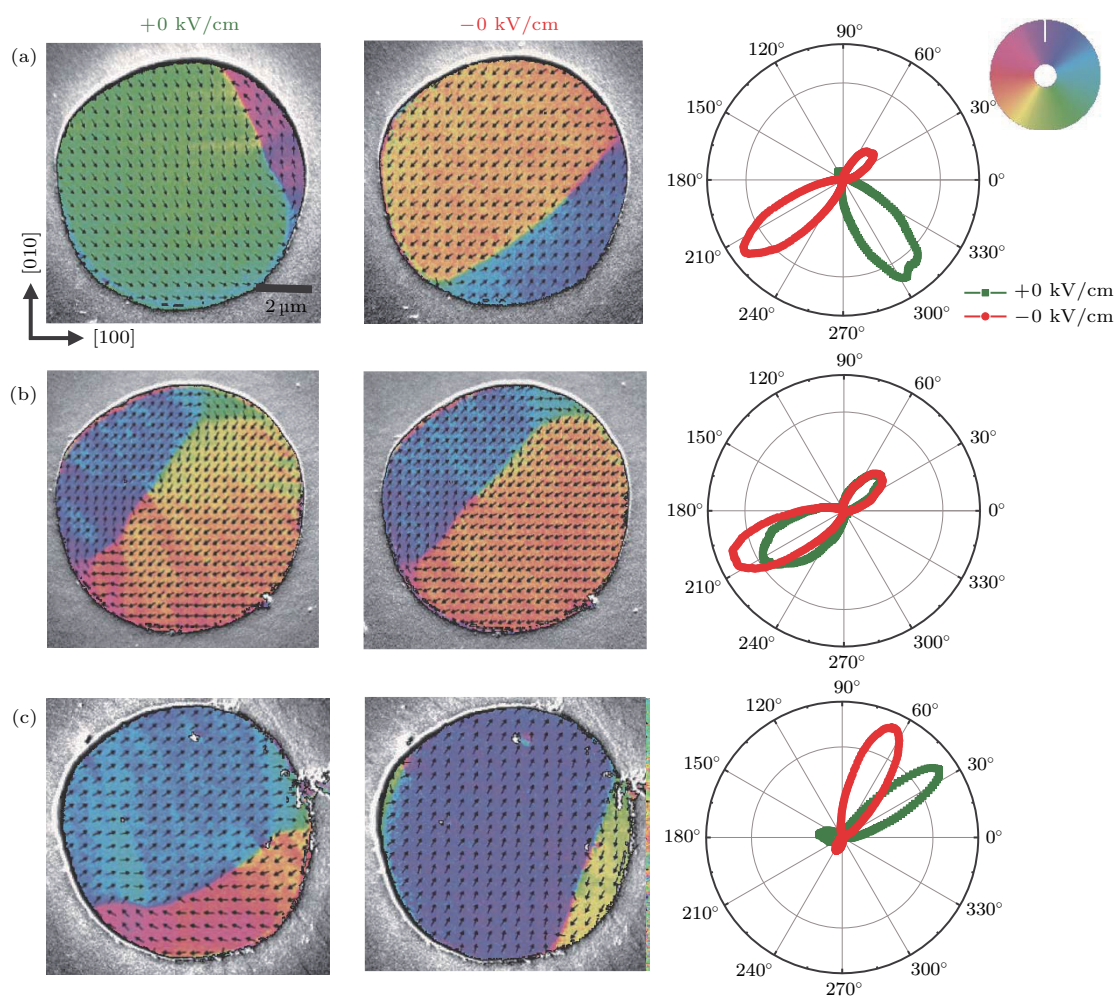


图 4 (a)–(c) 不同铁电畴翻转导致的电场调控磁性行为 [35]

Fig. 4. (a)–(c) Different behaviors of magnetization under electric fields for different ferroelectric domain switchings [35].

步把CoFeB光刻成为直径10 μm 的盘状结构,通过分辨率更高(大约10 nm)的扫描电子显微镜的极化分析(scanning electron microscopy with polarization analysis)来研究不同磁盘的磁矩在电场下的变化,其结果如图4所示. 磁性对电场的反应主要有三种. 1) 如图4(a)所示,撤去+8 kV/cm后的+0 kV/cm下,磁矩指向 $[\bar{1}10]/[1\bar{1}0]$ 方向,而施加-8 kV/cm后的-0 kV/cm时,磁矩则旋转90°指向 $[110]/[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向,旋转磁场光克尔效应(magnetic-optical Kerr effect using a rotating field, Rot-MOKE)也表明其易磁化轴发生了90°旋转,呈现非易失性; 2) 如图4(b)所示, ± 0 kV/cm下磁化状态基本没有变化,易磁化轴没有旋转,呈现易失性; 3) 如图4(c)所示, ± 0 kV/cm下磁化状态发生改变,但旋转角度小于90°. 结合PFM测量及以上分析,类型1)对应109°铁电畴翻转,而类型2)对应71°/180°铁电畴翻转. 对于类型3),其磁盘下面71°/180°和109°铁电畴翻转共存,部分磁矩发生旋转. 这样就在微观尺度对CoFeB/PMN-PT(001)多铁异质结构进行了系统的研究分析,揭示了铁电畴翻转对电场调控磁性的重要影响,这为多铁异质结构的设计提供了思路和方法.

2.2 PMN-PT(011)衬底的电场调控磁性行为

面外(011)取向的PMN-PT是另一种普遍使用的铁电单晶衬底. Wu等^[23]利用PMN-PT(011)

实现了非易失性应变. 图5(a)给出了PMN-PT(011)的电滞回线,呈现很好的回滞行为,其矫顽电场大约为2 kV/cm. 图5(b)给出了PMN-PT(011)沿 x 轴和 y 轴的应变曲线, x 轴和 y 轴分别代表PMN-PT的晶向 $[100]$ 和 $[01\bar{1}]$. 当施加双极性对称电场 ± 8 kV/cm时,其应变曲线对称,在零电场下只有一种应变状态,为易失性应变. y 方向的应变在矫顽电场附近有两个峰,这来源于铁电极化在矫顽电场附近从面外转到面内,这是一种亚稳态,当电场超过矫顽电场时,铁电极化重新翻转到面外,应变迅速减小. 如图5(a)所示,电场从正扫描到负,在接近矫顽电场时,电极化很小,如果不再继续增大电场,而是反向减小电场到零,这种电极化很小的状态能够保持,直到电场超过矫顽电场而使铁电畴的电极化重新翻转到面外. 通过这种非对称的电场极化,在零电场下,PMN-PT可以有两种极化状态: 8 kV/cm降到零时铁电畴面外极化和-1.6 kV/cm降到零时铁电畴面内极化. 这意味着图5(b)中 y 方向的应变峰值能够保持而出现非易失性应变. 不出所料,图5(b)给出了不对称正负电场-1.6—8 kV/cm下沿 x 和 y 方向的应变曲线,可以看出应变曲线呈现回线行为,在零电场下有两种应变状态,是一种非易失应变. Wu等^[23]在PMN-PT(011)上生长Ni薄膜,利用这种非易失应变得到了电场对Ni磁滞回线的非易失性调控. 这种非易失应变也被用来调控微波特性^[36]、Verwey转变^[37]、金属-绝缘体转变^[38]等.

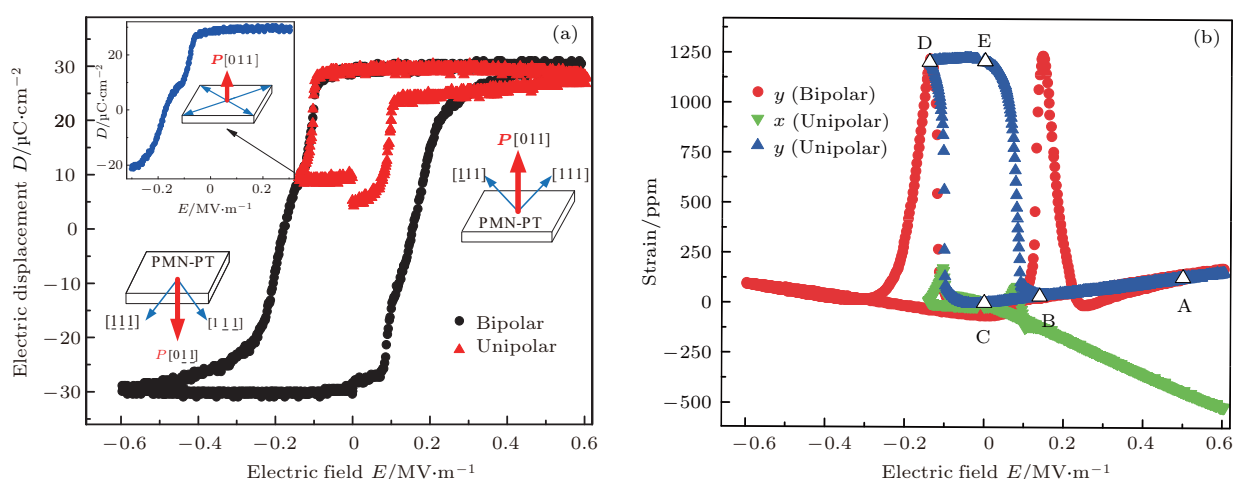


图5 (a) 铁电极化随外加电场的变化; (b) 不同电场范围沿 x 轴和 y 轴的应变曲线^[23]

Fig. 5. (a) Dependence of out-of-plane electric displacement on electric field; (b) in-plane piezostains along the x and y directions^[23].

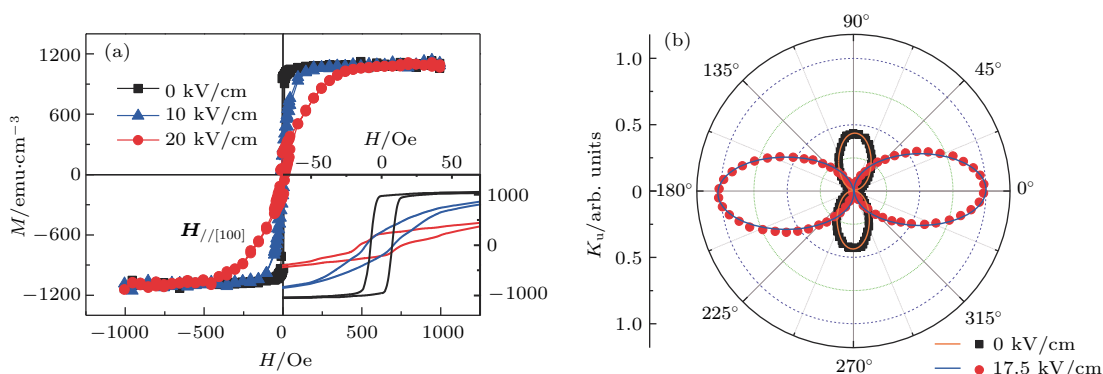


图6 (a) CoFeB/PMN-PT (011) 中不同电场下的磁滞回线; (b) 0 和 17.5 kV/cm 电场时 Rot-MOKE 测量结果 [25]
Fig. 6. (a) Magnetic hysteresis loops under electric fields measured along the [100] direction for CoFeB/PMN-PT (011); (b) polar diagram of the uniaxial anisotropy energy for 0 and 17.5 kV/cm measured by Rot-MOKE [25].

基于 PMN-PT 的各向异性应变, Zhang 等 [25] 在 CoFeB/PMN-PT (011) 结构中得到了显著的电场对磁性的调控, 其调控相对变化达到 83%. 图 6(a) 是在 [100] 方向不同电场下的磁滞回线. 电场从 0 到 10 kV/cm, 再到 20 kV/cm 变化时, 磁滞回线有明显变化, 饱和磁场从最初未加电场时的约 20 Oe ($1 \text{ Oe} = 10^3/(4\pi) \text{ A/m}$) 一直增加到约 500 Oe, 磁滞回线也由“方形”逐渐倾斜变为“扁形”. 这表明在电场作用下, CoFeB 的易磁化轴发生了变化. 为了更清晰地反映易磁化轴的变化, Zhang 等 [25] 测量了不同电场下的 Rot-MOKE 行为. 图 6(b) 给出了单轴各向异性随角度的分布, 可以看出 0 kV/cm 时易磁化轴指向 0° ([100 方向]), 而在 17.5 kV/cm 时, 易磁化轴旋转 90° , 指向 $[01\bar{1}]$ 方向. 这种易磁化轴的旋转可由应变诱导的磁弹各向异性进行解释. 应变诱导 y 轴方向的等效磁弹各向异性场 [39] 可表示为: $H_{\text{eff}} = 3\lambda Y (\varepsilon_y - \varepsilon_x)/M_S$, 式中 λ 和 Y 分别为铁磁薄膜磁致伸缩系数和杨氏模量, ε_x 和 ε_y 分别是 PMN-PT(011) 沿 x 轴和 y 轴方向的应变. CoFeB 磁致伸缩系数为正, 因而应变诱导的易磁化轴指向 y 轴使其发生 90° 旋转.

2.3 电场调控垂直磁各向异性材料

垂直磁各向异性材料能够提高磁存储密度, 增加热稳定性, 对实际应用具有重要意义 [40]. 在多铁异质结构中, 对于面内磁各向异性材料研究较多, 而垂直磁各向异性材料则较少涉及. Kim 等 [41] 在 CoPd/PMN-PT(001) 中通过调节 CoPd 合金的比例和薄膜厚度得到了电场对 CoPd 合金垂直磁各

向异性的调控. Yu 等 [42] 在 PMN-PT(001) 衬底上生长了 Ta/CoFeB/MgO 结构, 利用铁磁共振 (ferromagnetic resonance, FMR) 对样品在不同电场下的共振曲线进行测量, 研究了应变对具有垂直磁各向异性 CoFeB 的影响, 但应变对其影响较小. Shirahata 等 [43] 将 Cu/Ni 多层膜生长在 BaTiO₃ 上, 由于 Cu/Ni 多层膜垂直磁各向异性来源于磁弹效应, 其对应变比较敏感, 在电场下 Cu/Ni 多层膜的易磁化轴从面外旋转到面内. 最近, 有多篇关于电场调控 Co/Pt 多层膜体系的报道 [44–47]. Sun 等 [45] 和 Peng 等 [47] 通过仔细调节 Co 薄膜厚度, 在 Co/Pt 多层膜自旋重取向转变附近, 通过原位电场的 FMR 测量, 分析了电场对界面垂直磁各向异性的影响. 电场对垂直磁各向异性材料的研究方兴未艾, 为多铁异质结构注入了新的活力.

3 电场调控磁化翻转

作为电场调控磁性的一个重要目标——电场调控磁化翻转仍然是一个具有挑战性的课题. 对于单相多铁性材料 $R\text{FeO}_3$ ($R = \text{Dy}_{0.70}\text{Tb}_{0.30}$, $\text{Dy}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}$) [48] 和 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2(\text{Fe}_{0.92}\text{Al}_{0.08})_{12}\text{O}_{22}$ [49], 可以分别在 2 和 150 K 下观察到电场调控磁化翻转, 但远低于室温的工作温度, 离实际应用还有一定的距离. Heron 等 [50] 在 DyScO_3 衬底上依次生长了 BiFeO_3 和 CoFe 薄膜, 对 BiFeO_3 薄膜垂直加电压, 利用 X 射线磁圆二色性光发射电子显微镜测量, 加电压前后观察到了 180° 磁化翻转. 这源于电压诱发 BiFeO_3 铁电畴 71° 和 109° 两次极化翻转 [51], 通过 BiFeO_3 和 CoFe 界面耦合, CoFe 磁矩发生相应的变化而导致 180° 翻转. 进而在 BiFeO_3

上生长 CoFe/Cu/CoFe 自旋阀结构, 得到了完全的电场调控巨磁电阻. Zhou 等^[52] 使用 FMR 技术在此结构中得到了类似结果. 但 BiFeO₃ 在反复加电

压过程中离子迁移会不可逆转地氧化铁磁层 CoFe, 破坏界面耦合^[50].

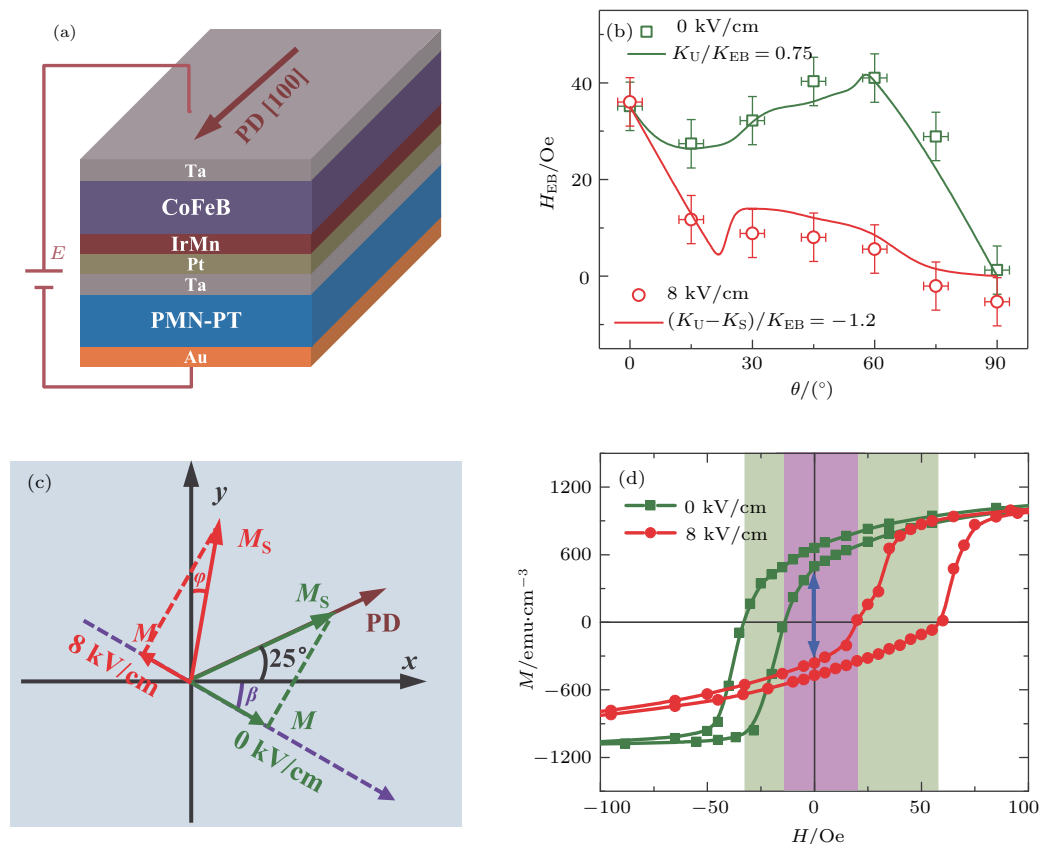


图 7 (a) 铁电衬底上生长交换偏置结构样品示意图; (b) 0 和 8 kV/cm 下交换偏置场的角度依赖行为; (c) 当钉扎方向与 x 轴有夹角时零磁场下磁矩取向; (d) 加电场前后磁滞区域分离的磁化曲线^[53]

Fig. 7. (a) Schematic of the sample combining exchanged-biased system with ferroelectric material; (b) angular dependences of exchange bias with 8 kV/cm on and off; (c) illustration of magnetization orientations at zero magnetic field under electric fields for optimized anisotropy configuration; (d) magnetic hysteresis loops under electric fields with separation of hysteresis region^[53].

目前, 铁磁/铁电多铁异质结构中电场调控磁性的工作主要是电场对磁化强度大小的调控^[23,25–28], 而对于可逆磁化翻转的电场调控虽然有很多尝试, 但依然是一个具有挑战性的课题. 例如 Yang 等^[24] 在 Co/PMN-PT(001) 中, 对 PMN-PT 面内加电场, 在 $H = 3$ Oe 偏置磁场下, 利用 PMN-PT 极化电流产生的微小磁场得到了单次磁化翻转, 但是在电场作用下翻转后的磁矩无法重新回到初始磁化状态. 近年来, 在铁电衬底上生长铁磁/反铁磁交换偏置体系来研究电场调控磁性已有相关报道^[54–57]. 应变媒介磁电耦合中交换偏置体系的引入, 结合了应变机理和交换偏置, 为电场调控磁化翻转提供了新的思路. 例如 Liu 等^[54] 在 FeMn/FeGaB 体系中得到了交换偏置的电场调

控和电场对磁化翻转的不可逆调控. 最近, Chen 等^[53] 将 IrMn/CoFeB 交换偏置结构生长在 PMN-PT(011) 衬底上 (图 7(a)), 通过调节 CoFeB 厚度改变交换偏置大小, 使单向磁各向异性与应变诱导的单轴磁各向异性相匹配. 在电场作用下引入的应变引起了交换偏置体系中单向磁各向异性与单轴磁各向异性的竞争, 通过测量不同角度下的磁滞回线, 得到了电场对交换偏置的显著调控 (图 7(b)). 同时, 在某些角度实现了加电场前后磁滞回线回滞区域的分离, 从而实现了磁化翻转. 进一步优化样品结构, 如图 7(c) 所示, 将样品交换偏置钉扎方向与 [100] 方向形成一个夹角, 从而在电场作用下使磁化曲线的磁滞区域分离 (图 7(d)), 最终得到了零磁场下电场对磁化翻转的可逆调控. 但

这种磁化翻转不是 180° 磁化翻转.

在单纯应变媒介磁电耦合中, 由于电场不能打破时间反演对称性, 理论上不能实现电场调控 180° 磁化翻转, 因此需要引入其他辅助因素^[19,20], 比如多方向应变、形状各向异性、双轴磁各向异性材料等, 理论上已经有相关的探索.

在铁电衬底的面内加电压可以产生沿电极连线方向的单轴应变^[58], 这种单轴应变的方向取决于面内电极的位置, 与铁电材料的面内取向无关, 因此可以通过设计电极构型来产生不同方向的应变. 利用这种应变, 一对电极能够有效地调控磁性层磁矩旋转^[58,59], 理论上在 PMN-PT 上设计多对电极结构, 通过相邻电极对的配合, 能够使磁矩实现旋转“接力”, 从而有可能实现电场调控 180° 磁化翻转^[60,61]. Biswas 等^[62] 在 PMN-PT 上设计两对电极, 利用磁力显微镜观察到了部分 Co 磁性小岛的磁矩发生了翻转. 但是这种结构需要面内多对

电极协同作用来加电压调控一个磁性纳米结构的磁性, 对于多个磁性纳米结构的调控由于大量电极的引入不利于集成小型化.

另一方面, Wang 等^[63] 在理论上设计了“花瓣形”纳米磁体结构(图 8(a)), 其具有双轴磁各向异性, 易磁化轴沿着长轴方向, 铁电层的应变方向与纳米磁体结构的易磁化轴有一定的夹角(图 8(b)). 如图 8(c) 所示, 每次施加一次应变可以使磁矩旋转 90° , 这样通过电场诱导磁矩单方向连续的 90° 旋转就可以得到电场非挥发调控 180° 磁化翻转. 并且每个磁化状态在形状各向异性的作用下稳定存在. Peng 等^[64] 利用方形结构也模拟了类似结果. 这种纳米磁体结构提高了样品制作难度, 同时也带来了磁性表征方法上的挑战. 另外纳米尺度磁体磁性的电场调控与其下面的铁电畴状态密切相关^[65], 如何局域而精确地调控铁电畴也是一个有待解决的问题.

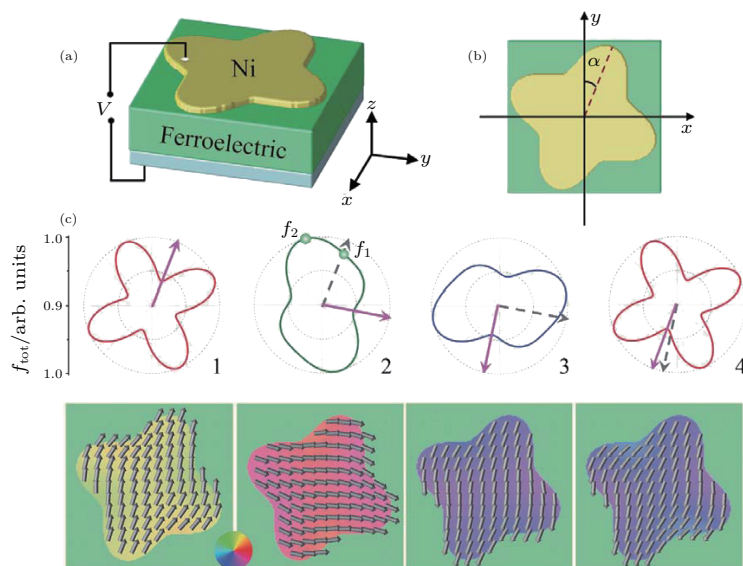


图 8 (a) “花瓣形”纳米磁体结构样品示意图; (b) 易磁化轴与应变方向有一夹角; (c) 电场诱导磁矩连续的单方向 90° 旋转来实现磁化翻转的原理^[63]

Fig. 8. (a) Illustration of a flower-shaped nanomagnet grown on a ferroelectric substrate; (b) the non-collinear structure of the magnetic easy axis and the uniaxial piezostain; (c) the mechanism of reversible 180° magnetization switching achieved through a series of continuous 90° switching^[63].

4 电场调控磁性隧道结

传统的自旋电子学器件如磁性隧道结等的调控都是通过电流产生的磁场或者自旋转移力矩效应来实现^[3], 由于电流发热的影响, 功耗较大. 多铁性材料的优势是用电场来调控磁性, 能够有效降低功耗. 因此多铁性材料和自旋电子学器件的结合

是未来存储和逻辑器件的一个有力竞争者^[66].

目前, 多铁性材料和磁性隧道结的结合有两种方案, 即铁电材料作为势垒的磁性隧道结^[67–69]和生长在铁电衬底上的磁性隧道结^[70–73]. 1) 铁电势垒磁性隧道结: 电场通过改变铁电极化调制界面磁性来调控隧道磁电阻. 常用的铁电势垒薄膜有 BaTiO_3 ^[68] 和 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ ^[69] 等. 由于铁电超薄膜很难保持铁电性^[21], 这增加了制作难

度, 并且远低于室温的工作温度也限制了其实际应用. 2) 铁电/磁性隧道结: 得益于多铁异质结构中电场调控磁性的蓬勃发展, 把磁性隧道结生长在铁电材料上, 利用应变媒介磁电耦合效应使自由层磁矩旋转, 进而对磁性隧道结进行调控^[70,71]. Hu 等^[71]通过相场模拟, 理论上预言了用这种结构作为存储单元的磁性随机存储器存储密度可达 88 Gb/inch², 功耗可低至 0.16 fJ/bit, 同时写入时间不超过 10 ns. 这种高存储密度、高速度、低功耗的存储器件立刻引起了人们的广泛关注.

在实验上, Li 等^[72]在 PMN-PT(011) 上生长 CoFeB/Al₂O₃/CoFeB 磁性隧道结. 在外加电场的

作用下, PMN-PT 产生各向异性应变并传递到磁性层, 从而引起磁性层磁各向异性改变. 在零磁场下, 钉扎层磁化方向不变, 铁电层施加电场产生应变导致自由层磁矩发生 90° 旋转, 从而实现了室温零磁场下电场对磁性隧道结中磁化相对取向和隧道磁电阻的调控 (图 9(a)). Zhao 等^[73]在 PMN-PT(001) 上生长 CoFeB/MgO/CoFeB 磁性隧道结 (图 9(b)), 分别用面外和面内加电压的方法也得到了偏置磁场下隧道磁电阻的电场调控. 但这都是易失性的调控, 电场撤去之后, 磁性隧道结的磁电阻状态不能保持. 室温零磁场下电场对磁性隧道结的非易失性调控还未见报道, 仍需进一步研究.

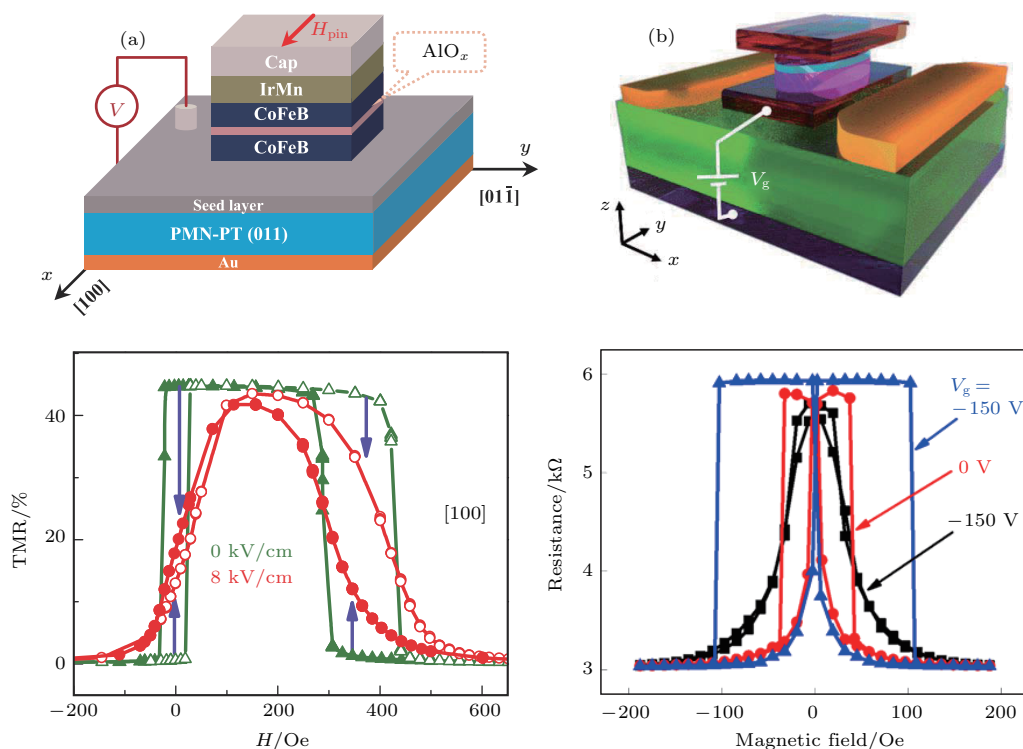


图 9 电场对 (a) CoFeB/Al₂O₃/CoFeB^[72] 和 (b) CoFeB/MgO/CoFeB^[73] 磁性隧道结的易失性调控
Fig. 9. Volatile electric-field manipulation of (a) CoFeB/Al₂O₃/CoFeB^[72] 和 (b) CoFeB/MgO/CoFeB^[73] magnetic tunnel junctions.

5 总结与展望

近年来, 因其巨大的应用前景, 应力媒介磁电耦合效应的研究一直是当今材料科学研究的热点问题. 经过多年的研究, 在多铁异质结构中取得了一系列重要的研究成果, 得到了电场对磁性的显著调控, 但其依然面临着一些问题和挑战, 需要进一步研究.

1) 铁电畴相关的电场调控磁性行为表现出新

奇的特性, 109° 铁电畴翻转能够引起电场对磁性的非易失性调控. 在微观尺度, 也得到了对电场调控磁性的空间分辨. 但是如何控制不同类型的铁电畴翻转, 增加 109° 铁电畴翻转的比例, 乃至在纳米尺度精确得到 109° 铁电畴翻转尚不清楚. 纳米磁体磁性的电场调控与其下面的铁电畴状态密切相关, 如何局域而精确地调控铁电畴也是一个有待解决的问题. 纳米尺寸磁体结构的电场调控应该是未来电场调控磁性研究的重要方向.

2) 由于电场不能打破时间反演对称性, 因此

在应变媒介磁电耦合中电场最多使铁磁层磁矩旋转 90° , 因此如何实现电场调控磁矩 180° 翻转还是一个需要进一步研究的难题. 理论上电场调控“花瓣形”或“方形”纳米磁体结构的磁性来实现电场调控 180° 磁化翻转, 本质是电场诱导的单轴磁各向异性与纳米磁体结构的双轴磁各向异性之间的竞争. 因此利用具有双轴磁各向异性的磁性材料^[74,75] 来代替特殊形状的纳米磁体结构也有可能实现电场调控磁化翻转. 但如何利用双轴磁各向异性的磁性材料来实现电场调控磁化翻转还需要对样品结构进一步优化. 多铁异质结构中具有双轴磁各向异性的磁性材料的引入为电场调控 180° 磁化翻转提供了新的思路.

3) 现今多铁异质结构中铁电材料通常选取PMN-PT等单晶材料, 所需要的电压一般都比较, 这不利于与现在硅基电子学器件集成. 近年来, 高性能的铁电薄膜已经有相关报道^[76,77]. Baek等^[77] 在Si(001)衬底上外延生长了高质量的PMN-PT薄膜, 其具有优良的铁电性能. 因此, 在铁电薄膜上生长磁性材料研究电场调控磁性, 能够更好地与现有硅基电子学器件相结合, 可以更快地使多铁异质结构产品化, 但相关的研究还处于初步阶段. 这将是多铁异质结构研究的重要方向和目标.

4) 自旋轨道电子学^[78–80] 和斯格明子^[81–83] (skyrmion)是目前磁学领域的研究热点. 其与铁电材料相结合, 以应变对其调控也已经有相关探索. 例如Cai等^[84] 在PMN-PT上制备Pt/Co/Ni/Co/Pt多层膜, 得到了零磁场下电流调控垂直磁化翻转. 理论上也有通过应变媒介磁电耦合效应来调控斯格明子的报道^[85,86]. 多铁异质结构中磁电耦合效应与其他领域的交叉融合是一个新的发展方向, 有利于拓宽磁电耦合效应的应用范围, 引入新的调控自由度.

参考文献

- [1] Stamps R L, Breitzkreutz S, Akerman J, Chumak A V, Otani Y, Bauer G E W, Thiele J, Bowen M, Majetich S A, Klauui M, Prejbeanu I L, Dieny B, Dempsey N M, Hillebrands B 2014 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47** 333001
- [2] Brataas A, Kent A D, Ohno H 2012 *Nat. Mater.* **11** 372
- [3] Chappert C, Fert A, van Dau F N 2007 *Nat. Mater.* **6** 813

- [4] Spaldin N A, Fiebig M 2005 *Science* **309** 391
- [5] Fiebig M 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** R123
- [6] Fiebig M, Lottermoser T, Meier D, Trassin M 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16046
- [7] Dong S, Liu J, Cheong S, Ren Z 2015 *Adv. Phys.* **64** 519
- [8] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F 2006 *Nature* **442** 759
- [9] Schmid H 2008 *J. Phys.: Condens. Matter* **20** 434201
- [10] Bibes M 2012 *Nat. Mater.* **11** 354
- [11] Tokura Y 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **310** 1145
- [12] Matsukura F, Tokura Y, Ohno H 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 209
- [13] Vaz C A F 2012 *J. Phys.: Condens. Matter* **24** 333201
- [14] Sun N X, Srinivasan G 2012 *SPIN* **2** 1240004
- [15] Song C, Cui B, Li F, Zhou X, Pan F 2017 *Prog. Mater. Sci.* **87** 33
- [16] Hill N A 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 6694
- [17] Ma J, Hu J, Li Z, Nan C 2011 *Adv. Mater.* **23** 1062
- [18] Nan C, Bichurin M I, Dong S, Viehland D, Srinivasan G 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 031101
- [19] Chen A T, Zhao Y G 2016 *APL Mater.* **4** 032303
- [20] Hu J, Chen L, Nan C 2016 *Adv. Mater.* **28** 15
- [21] Fusil S, Garcia V, Barthélémy A, Bibes M 2014 *Annu. Rev. Mater. Res.* **44** 91
- [22] Park S E, Shroff T R 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 1804
- [23] 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
- [24] Yang S, Peng R, Jiang T, Liu Y, Feng L, Wang J, Chen L, Li X, Nan C 2014 *Adv. Mater.* **26** 7091
- [25] 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
- [26] 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
- [27] 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
- [28] Thiele C, Doerr K, Bilani O, Roedel J, Schultz L 2007 *Phys. Rev. B* **75** 054408
- [29] Nan T, Zhou Z, Liu M, Yang X, Gao Y, Assaf B A, Lin H, Velu S, Wang X, Luo H, Chen J, Akhtar S, Hu E, Rajiv R, Krishnan K, Sreedhar S, Heiman D, Howe B M, Brown G J, Sun N X 2014 *Sci. Rep.* **4** 3688
- [30] Fu H X, Cohen R E 2000 *Nature* **403** 281
- [31] Yang L, Zhao Y, Zhang S, Li P, Gao Y, Yang Y, Huang H, Miao P, Liu Y, Chen A, Nan C W, Gao C 2014 *Sci. Rep.* **4** 4591
- [32] Zhang S, Chen Q, Liu Y, Chen A, Yang L, Li P, Ming Z S, Yu Y, Sun W, Zhang X, Zhao Y, Sun Y, Zhao Y 2017 *ACS Appl. Mater. Inter.* **9** 20637
- [33] Liu Y, Zhao Y, Li P, Zhang S, Li D, Wu H, Chen A, Xu Y, Han X F, Li S, Ling D, Luo H 2016 *ACS Appl. Mater. Inter.* **8** 3784

- [34] Li P, Zhao Y, Zhang S, Chen A, Li D, Ma J, Liu Y, Pierce D T, Unguris J, Piao H, Zhang H, Zhu M, Zhang X, Han X, Pan M, Nan C 2017 *ACS Appl. Mater. Inter.* **9** 2642
- [35] 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, Zhao Y 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1706448
- [36] Liu M, Howe B M, Grazulis L, Mahalingam K, Nan T, Sun N X, Brown G J 2013 *Adv. Mater.* **25** 4886
- [37] Liu M, Hoffman J, Wang J, Zhang J, Nelson-Cheeseman B, Bhattacharya A 2013 *Sci. Rep.* **3** 1876
- [38] Nan T, Liu M, Ren W, Ye Z, Sun N X 2014 *Sci. Rep.* **4** 5931
- [39] Liu M, Obi O, Cai Z, Lou J, Yang G, Ziemer K S, Sun N X 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 073916
- [40] Ikeda S, Miura K, Yamamoto H, Mizunuma K, Gan H D, Endo M, Kanai S, Hayakawa J, Matsukura F, Ohno H 2010 *Nat. Mater.* **9** 721
- [41] Kim J, Ryu K, Jeong J, Shin S 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 252508
- [42] Yu G, Wang Z, Abolfath-Beygi M, He C, Li X, Wong K L, Nordeen P, Wu H, Carman G P, Han X, Alhomoudi I A, Amiri P K, Wang K L 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 072402
- [43] Shirahata Y, Shiina R, Gonzalez D L, Franke K J A, Wada E, Itoh M, Pertsev N A, van Dijken S, Taniyama T 2015 *Npg Asia Mater.* **7** e198
- [44] Xiao X, Sun L, Luo Y M, Zhang D, Liang J H, Wu Y Z 2018 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51** 115001
- [45] Sun Y, Ba Y, Chen A, He W, Wang W, Zheng X, Zou L, Zhang Y, Yang Q, Yan L, Feng C, Zhang Q, Ca J, Wu W, Liu M, Gu L, Cheng Z, Nan C, Qiu Z, Wu Y, Li J, Zhao Y 2017 *ACS Appl. Mater. Inter.* **9** 10855
- [46] Yang Q, Nan T, Zhang Y, Zhou Z, Peng B, Ren W, Ye Z, Sun N X, Liu M 2017 *Phys. Rev. Appl.* **8** 044006
- [47] Peng B, Zhou Z, Nan T, Dong G, Feng M, Yang Q, Wang X, Zhao S, Xian D, Jiang Z D, Ren W, Ye Z, Sung N X, Liu M 2017 *ACS Nano* **11** 4337
- [48] Tokunaga Y, Taguchi Y, Arima T, Tokura Y 2012 *Nat. Phys.* **8** 838
- [49] Chai Y S, Kwon S, Chun S H, Kim I, Jeon B, Kim K H, Lee S 2014 *Nat. Commun.* **5** 4208
- [50] Heron J T, Bosse J L, He Q, Gao Y, Trassin M, Ye L, Clarkson J D, Wang C, Liu J, Salahuddin S, Ralph D C, Schlom D G, Iniguez J, Huey B D, Ramesh R 2014 *Nature* **516** 370
- [51] Doerr K, Herklotz A 2014 *Nature* **516** 337
- [52] Zhou Z, Trassin M, Gao Y, Gao Y, Qiu D, Ashraf K, Nan T, Yang X, Bowden S R, Pierce D T, Stiles M D, Unguris J, Liu M, Howe B M, Brown G J, Salahuddin S, Ramesh R, Sun N X 2015 *Nat. Commun.* **6** 6082
- [53] Chen A, Zhao Y, Li P, Zhang X, Peng R, Huang H, Zou L, Zheng X, Zhang S, Miao P, Lu Y, Cai J, Nan C 2016 *Adv. Mater.* **28** 363
- [54] Liu M, Lou J, Li S, Sun N X 2011 *Adv. Funct. Mater.* **21** 2593
- [55] Lebedev G A, Viala B, Lafont T, Zakharov D I, Cugat O, Delamare J 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 232502
- [56] Xue X, Zhou Z, Peng B, Zhu M, Zhang Y, Ren W, Ren T, Yang X, Nan T, Sun N X, Liu M 2015 *Sci. Rep.* **5** 16480
- [57] Huong Giang D T, Duc N H, Agnus G, Maroutian T, Lecoeur P 2013 *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* **4** 025017
- [58] Cui J, Hockel J L, Nordeen P K, Pisani D M, Liang C, Carman G P, Lynch C S 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 232905
- [59] Cui J, Hockel J L, Nordeen P K, Pisani D M, Carman G P, Lynch C S 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 17C711
- [60] Biswas A K, Bandyopadhyay S, Atulasimha J 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 072408
- [61] Biswas A K, Bandyopadhyay S, Atulasimha J 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 232403
- [62] Biswas A K, Ahmad H, Atulasimha J, Bandyopadhyay S 2017 *Nano Lett.* **17** 3478
- [63] Wang J J, Hu J M, Ma J, Zhang J X, Chen L Q, Nan C W 2014 *Sci. Rep.* **4** 7507
- [64] Peng R, Wang J J, Hu J, Chen L, Nan C 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 142901
- [65] Buzzi M, Chopdekar R V, Hockel J L, Bur A, Wu T, Pilet N, Warnicke P, Carman G P, Heyderman L J, Noltling F 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 027204
- [66] Manipatruni S, Nikonov D E, Young I A 2018 *Nat. Phys.* **14** 338
- [67] Gajek M, Bibes M, Fusil S, Bouzehouane K, Fontcuberta J, Barthelemy A, Fert A 2007 *Nat. Mater.* **6** 296
- [68] Garcia V, Bibes M, Bocher L, Valencia S, Kronast F, Crassous A, Moya X, Enouz-Vedrenne S, Gloter A, Imhoff D, Deranlot C, Mathur N D, Fusil S, Bouzehouane K, Barthelemy A 2010 *Science* **327** 1106
- [69] Pantel D, Goetze S, Hesse D, Alexe M 2012 *Nat. Mater.* **11** 289
- [70] Pertsev N A, Kohlstedt H 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 163503
- [71] Hu J, Li Z, Chen L, Nan C 2011 *Nat. Commun.* **2** 553
- [72] Li P, Chen A, Li D, Zhao Y, Zhang S, Yang L, Liu Y, Zhu M, Zhang H, Han X 2014 *Adv. Mater.* **26** 4320
- [73] Zhao Z, Jamali M, D'Souza N, Zhang D, Bandyopadhyay S, Atulasimha J, Wang J 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 92403
- [74] Guo X, Zuo Y, Li D, Cui B, Wu K, Yun J, Wang T, Xi L 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 042403
- [75] Guo X, Han X, Zuo Y, Zhang J, Li D, Cui B, Wu K, Yun J, Wang T, Peng Y, Xi L 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 152401
- [76] Miao P, Zhao Y, Luo N, Zhao D, Chen A, Sun Z, Guo M, Zhu M, Zhang H, Li Q 2016 *Sci. Rep.* **6** 19965
- [77] Baek S H, Park J, Kim D M, Aksyuk V A, Das R R, Bu S D, Felker D A, Lettieri J, Vaithyanathan V, Bharadwaja S S N, Bassiri-Gharb N, Chen Y B, Sun H P, Folkman

- C M, Jang H W, Kreft D J, Streiffer S K, Ramesh R, Pan X Q, Trolrier-Mckinstry S, Schlom D G, Ryzhowski M S, Blick R H, Eom C B [2011 Science 334 958](#)
- [78] Soumyanarayanan A, Reyren N, Fert A, Panagopoulos C [2016 Nature 539 509](#)
- [79] Manchon A, Koo H C, Nitta J, Frolov S M, Duine R A [2015 Nat. Mater. 14 871](#)
- [80] Sinova J, Valenzuela S O, Wunderlich J, Back C H, Jungwirth T [2015 Rev. Mod. Phys. 87 1213](#)
- [81] Yu X Z, Onose Y, Kanazawa N, Park J H, Han J H, Matsui Y, Nagaosa N, Tokura Y [2010 Nature 465 901](#)
- [82] Yu X Z, Kanazawa N, Onose Y, Kimoto K, Zhang W Z, Ishiwata S, Matsui Y, Tokura Y [2011 Nat. Mater. 10 106](#)
- [83] Jiang W, Upadhyaya P, Zhang W, Yu G, Jungfleisch M B, Fradin F Y, Pearson J E, Tserkovnyak Y, Wang K L, Heinonen O, te Velthuis S G E, Hoffmann A [2015 Science 349 283](#)
- [84] 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 [2017 Nat. Mater. 16 712](#)
- [85] Liu Y, Lei N, Zhao W, Liu W, Ruotolo A, Braun H, Zhou Y [2017 Appl. Phys. Lett. 111 022406](#)
- [86] Li Z, Zhang Y, Huang Y, Wang C, Zhang X, Liu Y, Zhou Y, Kang W, Koli S C, Lei N [2018 J. Magn. Magn. Mater. 455 19](#)

SPECIAL TOPIC — Multiferroicity: Physics, materials, and devices

Progress of converse magnetoelectric coupling effect in multiferroic heterostructures*

Chen Ai-Tian^{1)2)†} Zhao Yong-Gang^{1)3)‡}

1) (Department of Physics and State Key Laboratory of Low-Dimensional Quantum Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

2) (Physical Science and Engineering Division, King Abdullah University of Science and Technology, Thuwal 23955-6900, Kingdom of Saudi Arabia)

3) (Collaborative Innovation Center of Quantum Matter, Beijing 100084, China)
(Received 2 July 2018; revised manuscript received 15 July 2018)

Abstract

Electric-field control of magnetism has recently received much attention because of low-power consumption, which has potential applications in low-power multifunction devices. Ferromagnetic/ferroelectric multiferroic heterostructure is a useful way to realize the electric-field control of magnetism. Strain-mediated magnetoelectric coupling with large magnetoelectric coupling coefficient at room temperature is one of the current research hotspot. In this paper, we give an overview of recent progress of strain-mediated magnetoelectric coupling in multiferroic heterostructures. This review paper consists of five parts: introduction of multiferroics, electric-field control of magnetism in multiferroic heterostructures, electrical control of magnetization reversal, electric-field control of magnetic tunnel junctions, and the future prospects of multiferroic heterostructures.

The basic concepts of multiferroics and background of magnetoelectric coupling effect are introduced in the first part.

In the second part, a brief review of the recent work on the $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ (PMN-PT) based multiferroic heterostructures is given. The PMN-PT has a FE domain structure, which plays a vital role in electric-field control of magnetism, especially the 109° domain switching. For PMN-PT (001), the importance of 109° domain switching on the nonvolatile electrical control of magnetism is discussed. For PMN-PT (011), it is shown how to obtain nonvolatile strain which induces magnetic easy axis to be rotated by 90° . The work on electric-field modulation of ferromagnetic material with perpendicular magnetic anisotropy is also mentioned.

Electric-field control of magnetization reversal is still a challenge and remains elusive. Combination of strain-mediated magnetoelectric coupling and exchanging bias is a promising method to reverse magnetization by electric field, and the exchange-biased system/ferroelectric structures are given in the third part. There are also some theoretical attempts and proposals to realize the electrical control of 180° magnetization reversal. Then the method to manipulate magnetic tunnel junctions by electric field is given through integrating multiferroics and spintronics. Further outlook of the multiferroic heterostructures is also presented finally.

Keywords: multiferroic heterostructures, converse magnetoelectric coupling effect, electric-field controlled magnetism, magnetization reversal

PACS: 75.85.+t, 77.55.Nv, 85.75.-d

DOI: 10.7498/aps.67.20181272

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2015CB921402) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51788104, 51572150).

† Corresponding author. E-mail: aitian.chen@kaust.edu.sa

‡ Corresponding author. E-mail: ygzha@tsinghua.edu.cn

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 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 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来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

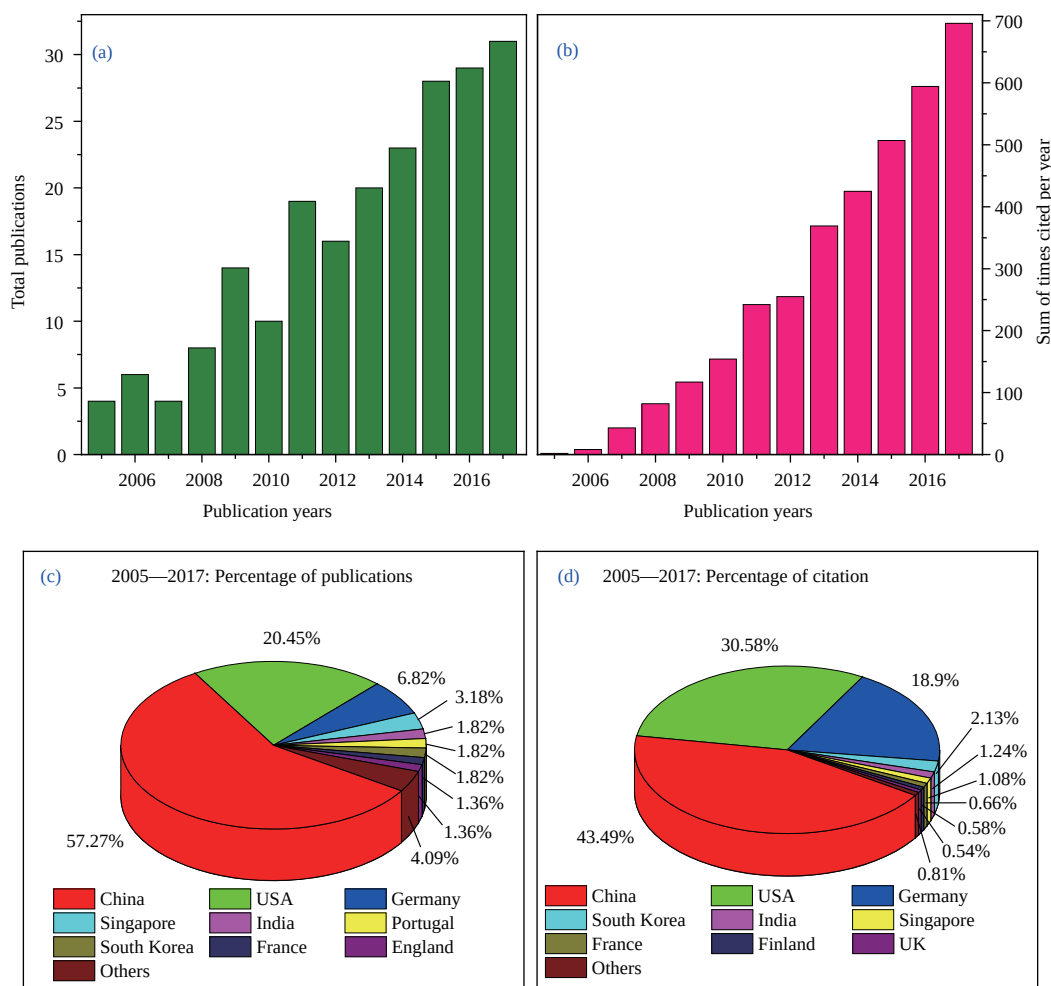


图1 2005年到2017年,从Web of Science网站检索的功能薄膜/PMN-PT单晶异质结相关的论文统计数据 (a)全球每年发表的文章数量柱状图; (b)发表的文章每年被引用次数柱状图; (c)不同国家发表的学术论文数量所占的百分比; (d)不同国家发表的论文总被引用次数所占百分比

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, 研究人员常选用铌镁酸铅-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 ($2P_r = 60\text{--}80\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$) 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 由弛豫铁电体铌镁酸铅 ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, 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, 具有赝立方钙钛矿结构, 晶

格常数 $a \sim b \sim c \sim 4.02\text{ }\text{\AA}$, 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 $30\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 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 $[01\bar{1}]$ 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.

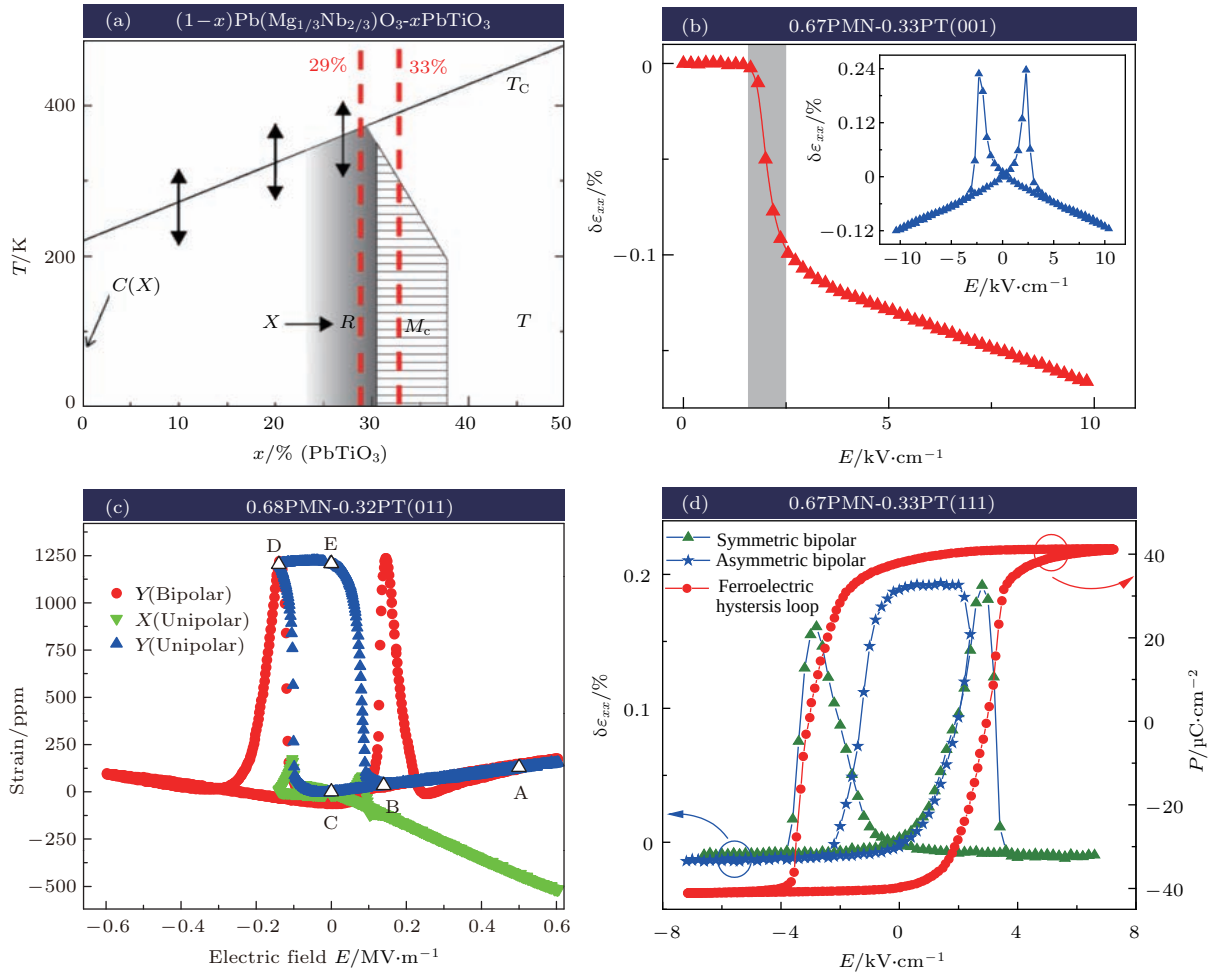


图2 (a) $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ 在 MPB 附近的相图^[14]; (b) 对未极化的 0.67PMN-0.33PT (001) 单晶沿厚度方向施加电场时, 其面内应变随电场的变化曲线, 插图为施加双极性电场时的面内应变随电场的变化曲线; (c) 0.68PMN-0.32PT (011) 单晶的面外双极性应变曲线 (红色) 和面内单极性应变曲线 (绿色和蓝色)^[17]; (d) 0.67PMN-0.33PT (111) 的面内对称双极性 (绿色) 和非对称 (蓝色) 单极性应变曲线以及电滞回线 (红色曲线)

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.

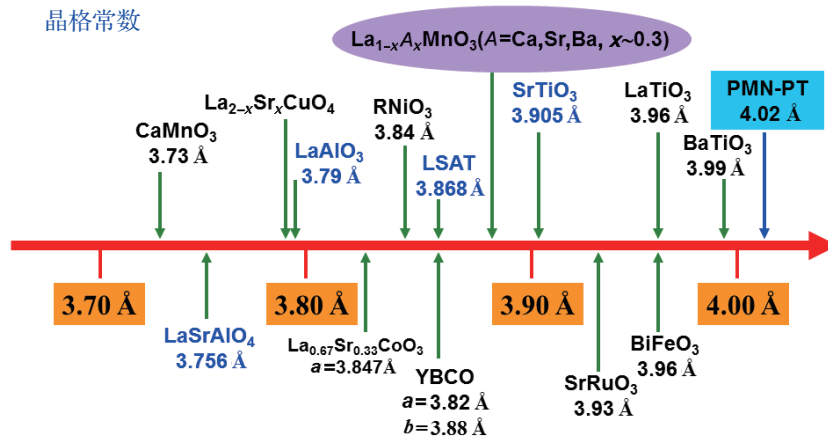


图3 PMN-PT 和其他钙钛矿氧化物的晶格常数
Fig. 3. Lattice constants of PMN-PT and other perovskite oxides.

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.

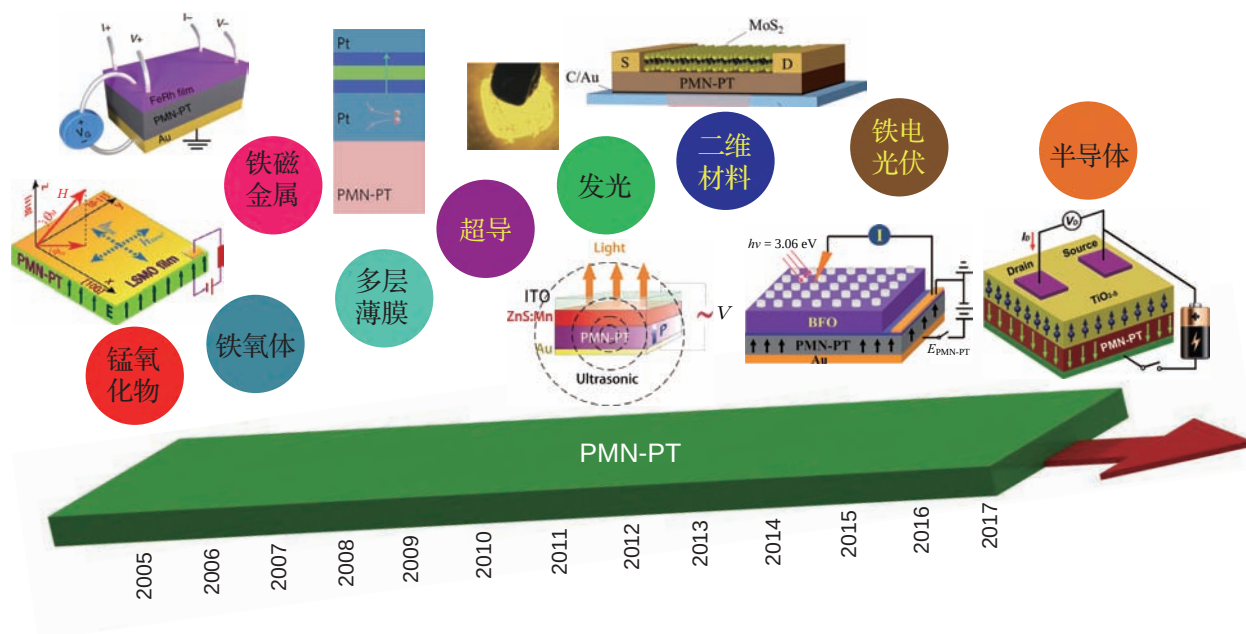


图4 功能薄膜/PMN-PT异质结的分类及代表性成果的结构示意图

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 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $\text{La}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{MnO}_3$, LaMnO_3 , $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Hf}_x\text{MnO}_3$, CaMnO_3 , $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $\text{Pr}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{MnO}_3$ 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

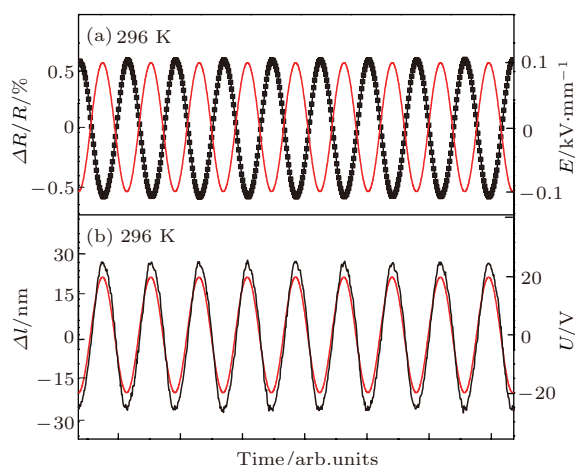


图5 (a) 296 K时, PMN-PT衬底完全正极化后, 施加在衬底上的正弦波型的电场(红色曲线)及LSMO薄膜电阻(黑色曲线)随时间的变化, 电场变化的峰峰值为2 kV/cm^[26]; (b) PMN-PT衬底完全正极化后, 施加在衬底上的正弦波形电压(红色曲线)及PMN-PT纵向晶格位移(黑色曲线)随时间的变化, 电压变化的峰-峰值为40 V (~0.8 kV/cm)^[26]

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 $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 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.

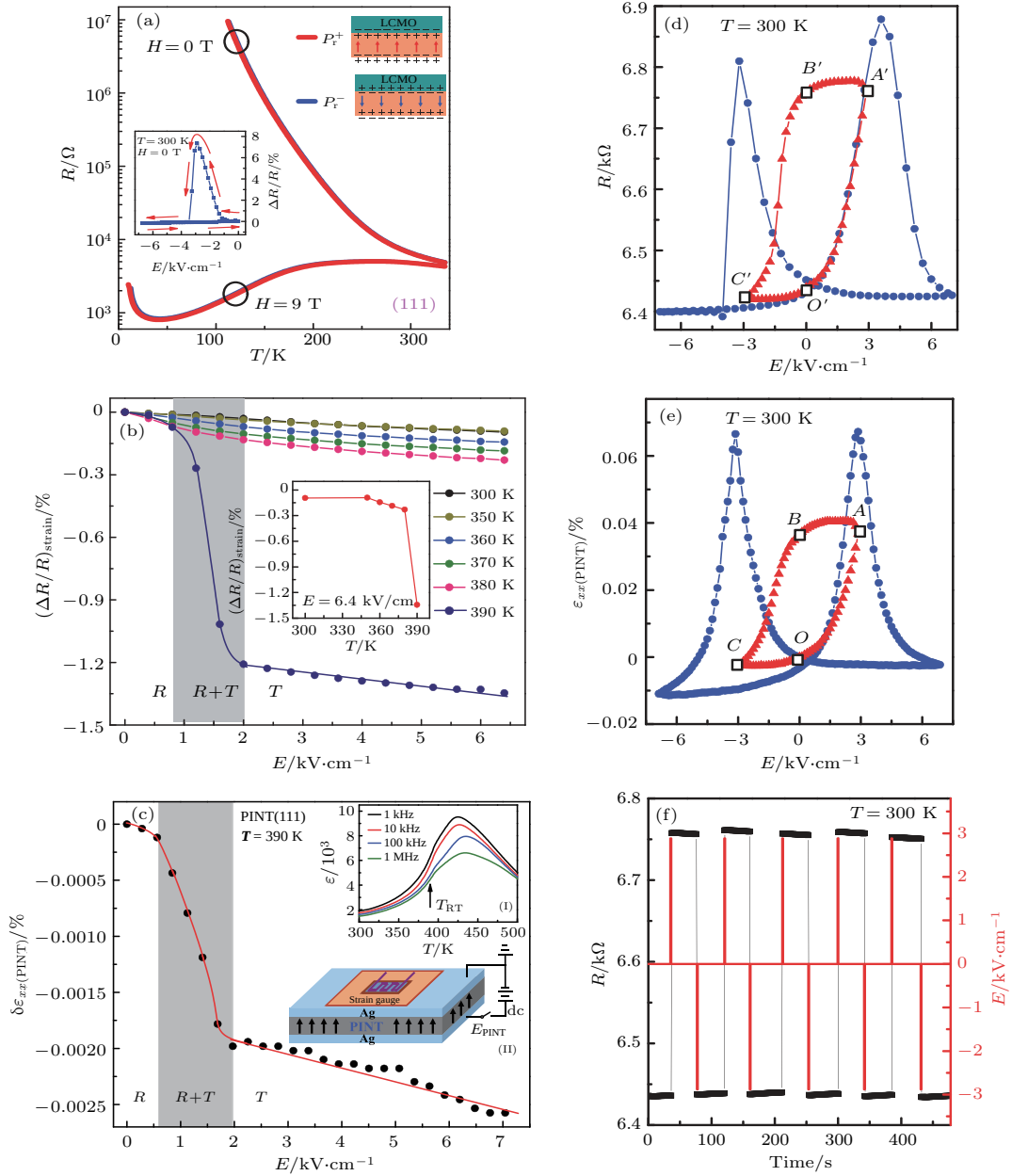


图6 (a) PIN-PMN-PT (111) 衬底处于正极化态和负极化态时 LCMO 薄膜在 $H = 0$ 和 9 T 磁场作用下的电阻随温度的变化, 插图是室温时薄膜电阻随施加在正极化的 PIN-PMN-PT 衬底上的电场的变化曲线以及极化翻转诱导薄膜载流子在界面的积累或耗尽的示意图^[39]; (b) LCMO(111) 薄膜的电阻在不同温度下随施加在正极化的 PIN-PMN-PT (111) 衬底上的正向电场的变化, 插图是 $E = 6.4$ kV/cm 时的 $(\Delta R/R)_{\text{strain}}-T$ 曲线^[39]; (c) $T = 390$ K 时 PIN-PMN-PT (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 $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ (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.

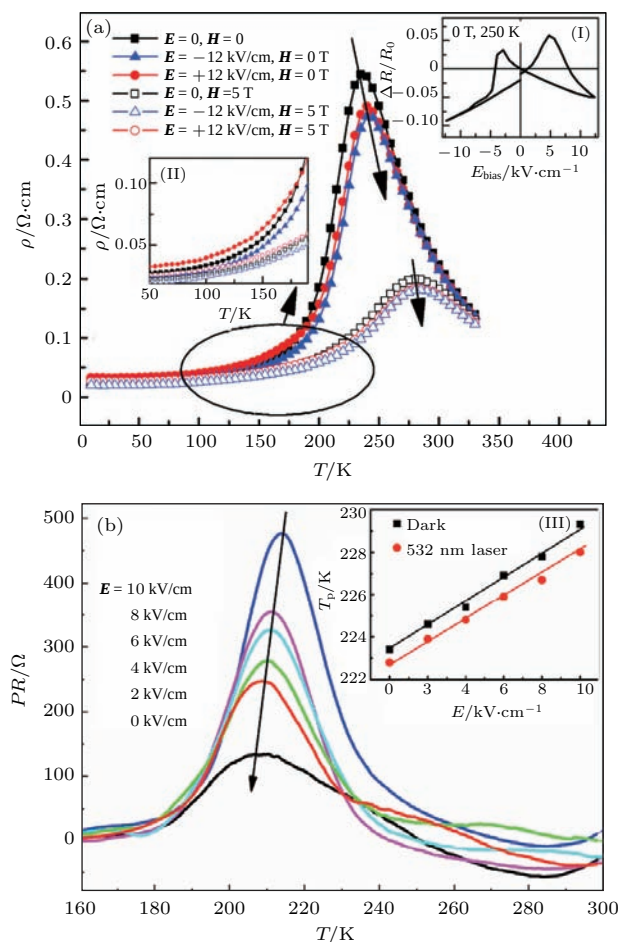


图 7 (a) PMN-PT 衬底处于未极化、正极化和负极化态时, LBMO 薄膜在 $H = 0$ 和 5 T 磁场下的电阻率随温度的变化, 插图 (I) 为 LBMO 薄膜电阻的相对变化随电场的变化, 插图 (II) 为低温区 LBMO 薄膜电阻的放大图^[60]; (b) 对 PMN-PT 施加不同强度的电场时, LCMO 薄膜的 PR 随温度的变化, 插图 (III) 为 LCMO 薄膜分别处于黑暗和 $\lambda = 532$ nm 光照的条件下, T_p 随电场的变化关系^[48]

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 $\text{Pr}_{0.7}(\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.3}\text{MnO}_3$ (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 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ 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 $PR = R_{\text{light}} - R_{\text{dark}} = -56 \Omega$, 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 Mn^{3+} 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 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{PMN-PT}$ (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.

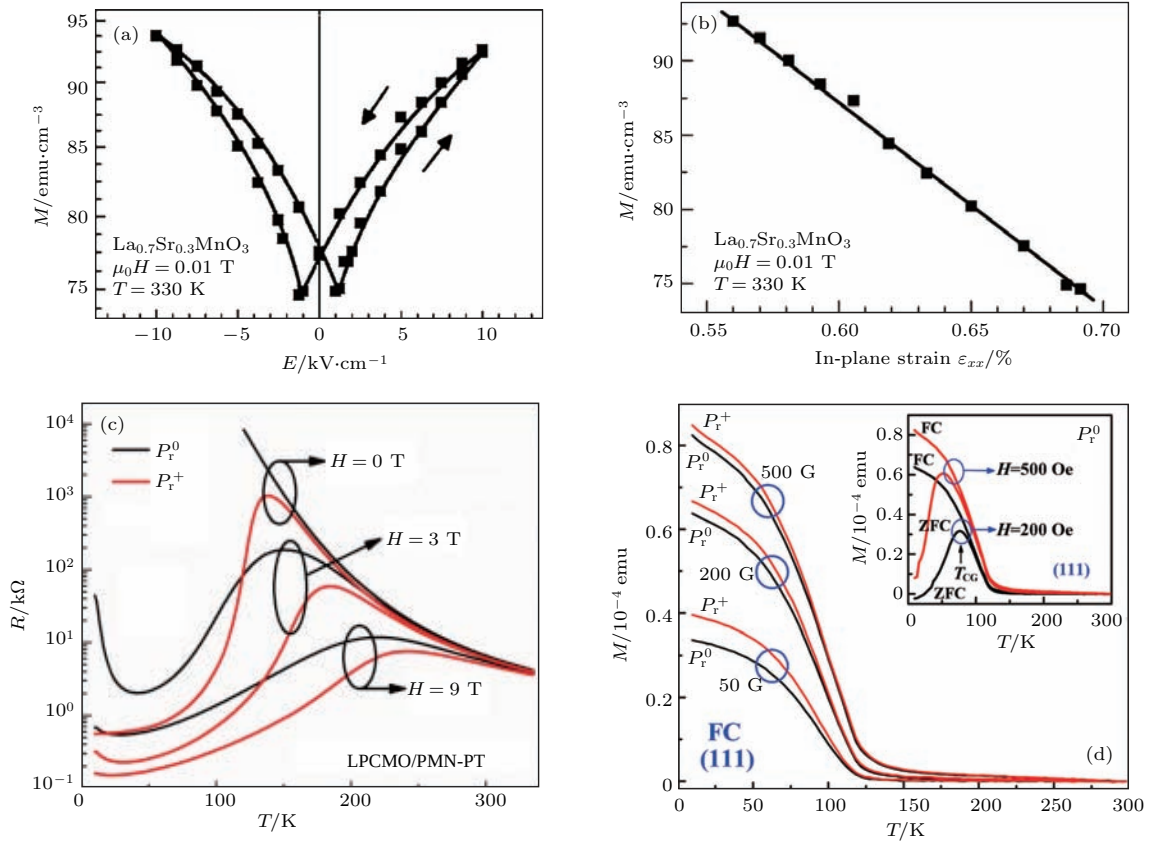


图 8 (a) 对 PMN-PT 施加沿 $[001]$ 方向的电场时, LSMO 薄膜沿 $[100]$ 方向的磁化强度随电场的变化 ($1 \text{ emu/cm}^3 = 10^3 \text{ A/m}$)^[21]; (b) LSMO 薄膜沿 $[001]$ 方向的磁化强度随 PMN-PT 衬底的面内应变的变化^[21]; (c) PMN-PT 衬底分别处于未极化和正极化态时, LPCMO 薄膜的电阻随温度的变化^[38]; (d) PIN-PMN-PT 衬底处于未极化和正极化状态下, LPCMO 薄膜的场冷磁化强度随温度的变化, 插图显示 PIN-PMN-PT 衬底处于未极化状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

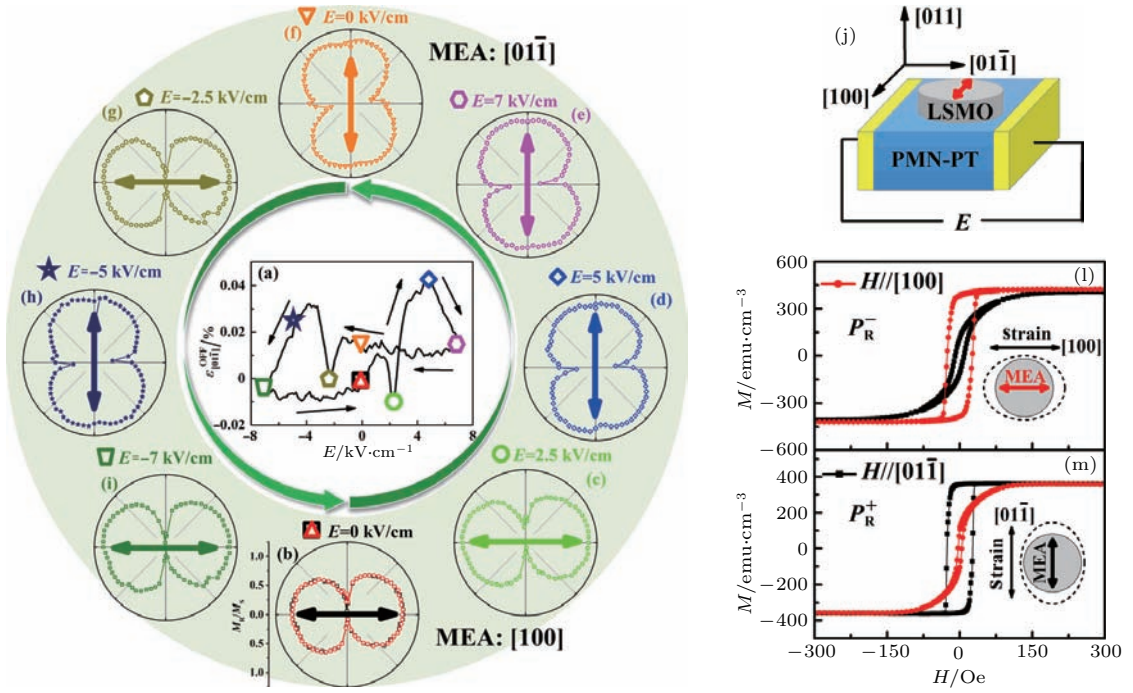


图9 (a) 在室温下, 沿着 PMN-PT 单晶方向, 与电场的关系^[54]; (b)—(i) 易磁化轴 (MEA) 转动的示意图^[54]; (j) 侧面极化示意图^[54]; 利用 SQUID 测量得到的沿着 $[100]$ 和 $[01\bar{1}]$ 方向的磁滞回线: (l) 衬底为正极化态, (m) 衬底为负极化态; 插图是两个极化态下易磁化轴方向和应变状态的示意图^[54]

Fig. 9. (a) Off mode piezo-strain $\epsilon_{\text{piezo}}^{\text{OFF}}$ 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].

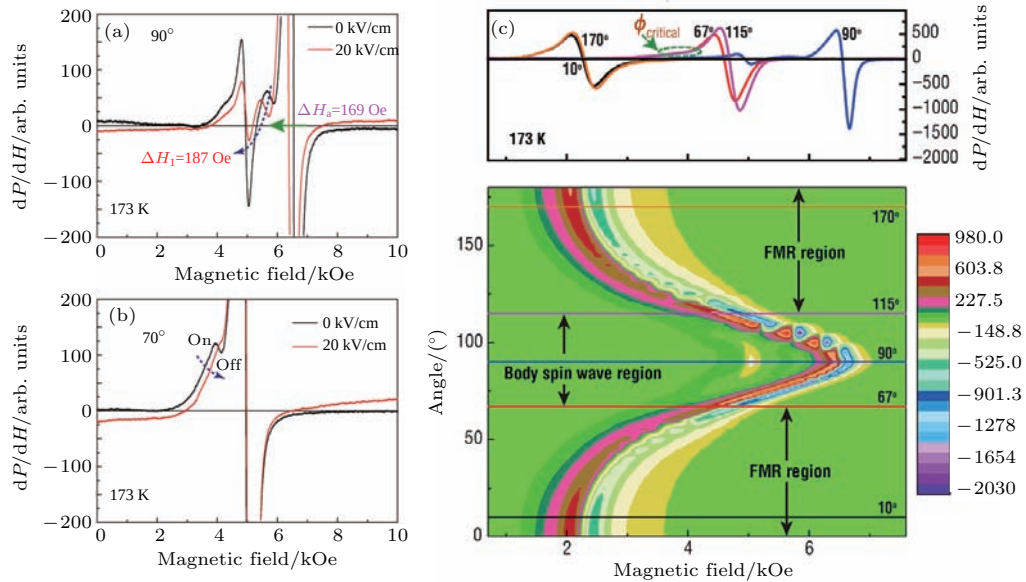


图10 (a), (b) 173 K 时, 磁场角度分别为 90° 和 70° 时 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3/\text{PMN-PT}$ 异质结自旋波谱随电压的变化^[58]; (c) 自旋共振波谱在磁场角-磁场强度平面的等高线图, 顶部小图标注了自旋波消失的临界角^[58]

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 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 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 $71^\circ/109^\circ$ 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 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 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 $E=7.27\text{ kV/cm}$ 时, $M_{[100]}$ 减小了17.9%;

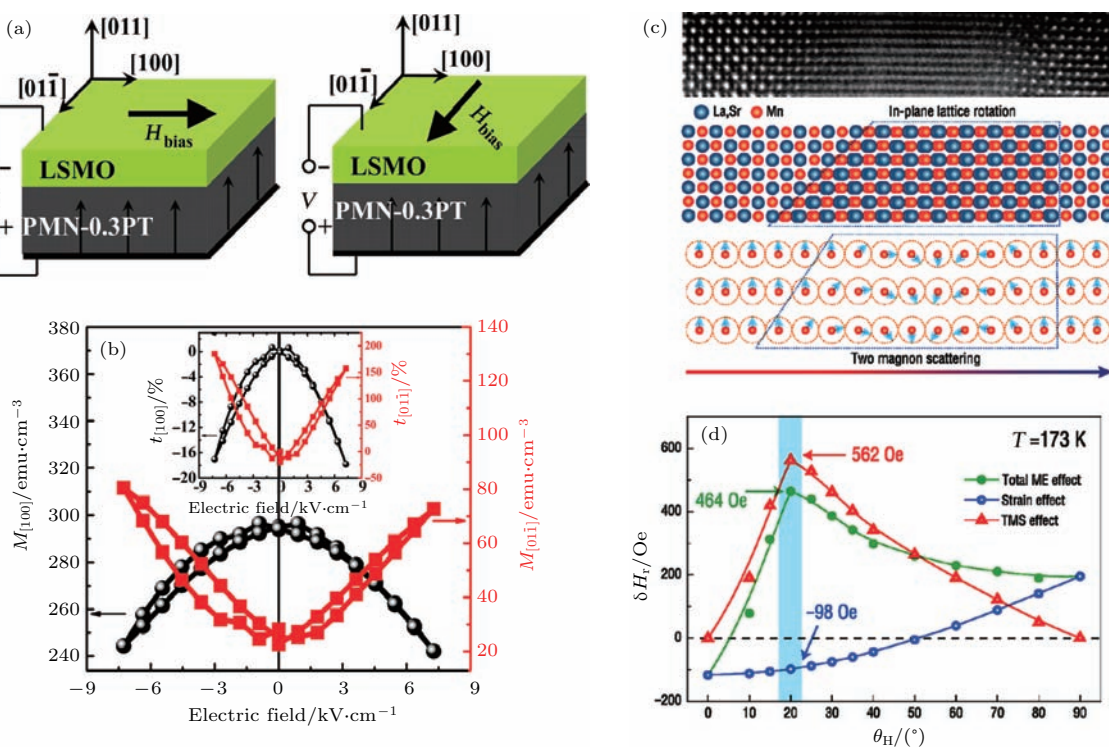


图11 (a) 对PMN-PT衬底施加电场的同时测量薄膜磁化强度的示意图^[55]; (b) $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 薄膜在[100](黑色)和[011](红色)方向上的剩余磁化强度随电场的变化曲线,插图为对应的[100]和[011]方向上剩余磁化强度调控幅度^[55]; (c) LSMO晶格的面内翻转的STEM-HAADF放大图,底部图为LSMO结构示意图和边界处不同波长的体自旋波激发^[57]; (d) 173 K时,磁场平行于(011)面时,由应变效应和双磁子散射引起的FMR偏转随角度的变化^[57]

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].

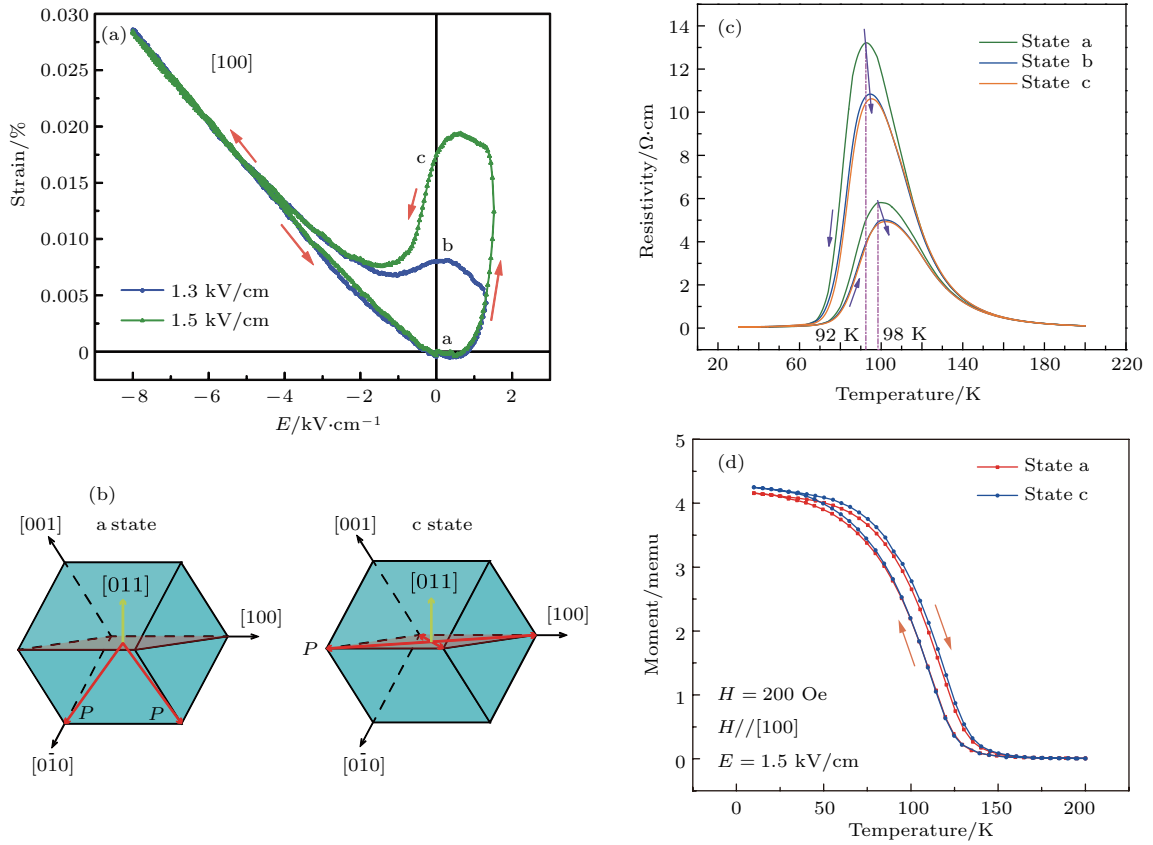


图 12 (a) PMN-PT 衬底的面内 [100] 方向的应变随非对称双极性电场的变化^[70]; (b) 衬底分别处于状态 a 和状态 c 时, 铁电极化方向的示意图^[70]; (c) 衬底处于图 (a) 中的 a, b, c 应变状态时, LPCMO 薄膜沿 [100] 方向的电阻率随温度的变化^[70]; (d) 衬底处于图 (a) 中的 a, c 应变状态时, LPCMO 薄膜沿 [100] 方向的磁矩随温度的变化^[70]

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].

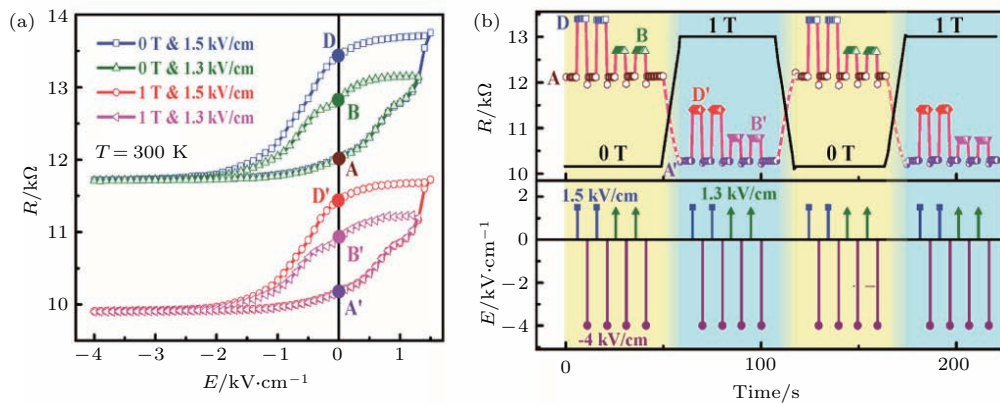


图 13 (a) 磁场 $H = 0$ 和 1 T , 对 PMN-PT 衬底施加不同大小的非对称双极性电场时, LBMO 薄膜的电阻随电场的变化^[69]; (b) 在不同的电场和磁场作用下, LBMO 薄膜在不同电阻态之间的非易失性切换^[69]

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 $E = 7.27 \text{ kV/cm}$ 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.

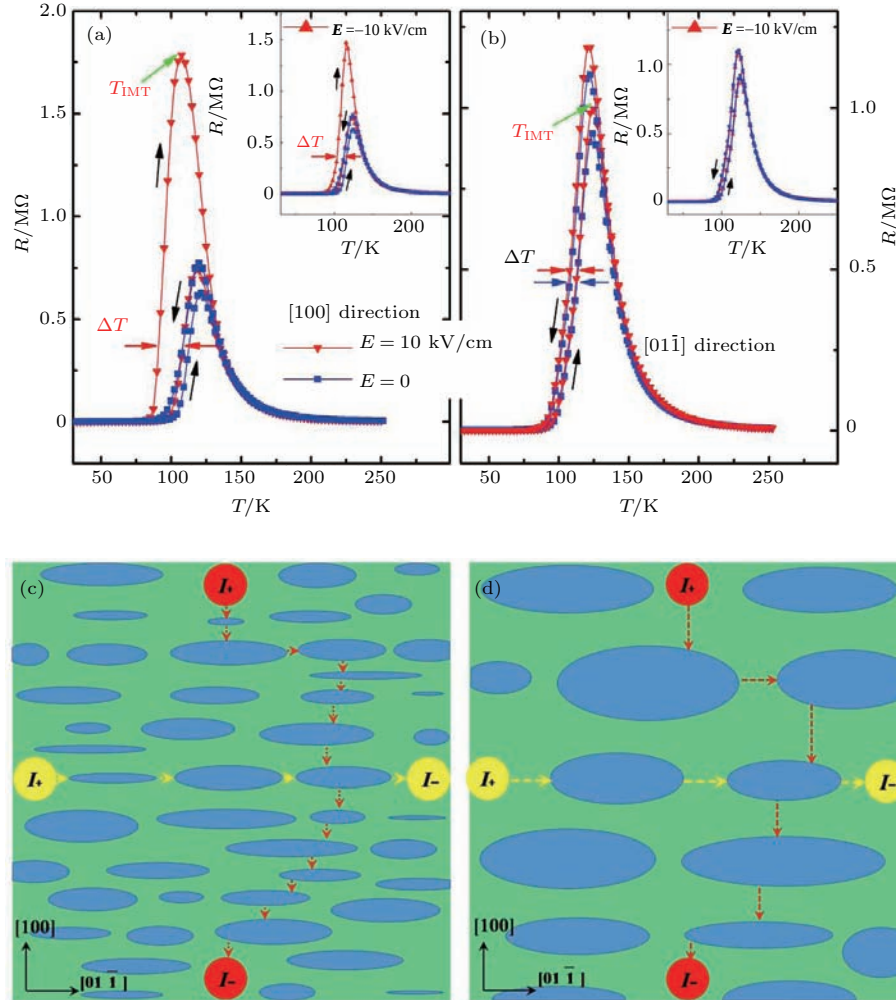


图 14 (a) 沿面内 $[100]$, (b) 沿 $[01\bar{1}]$ 方向, 在电场为 0 和 -10 kV/cm 时 PCSMO 薄膜电阻随温度的变化, 插图是电场为 0 和 -10 kV/cm 时的相关曲线, 黑色尖头表示温度变化方向, 红色和蓝色箭头表示热滞温差 ΔT ^[62]; (c) 降温 and (d) 升温过程中电场诱导的金属畴沿 $[01\bar{1}]$ 方向延伸的示意图; 绿色区域表示绝缘体相, 而蓝色椭圆表示金属畴, 黄色和红色虚线表示沿两个方向可能的电流通道^[62]

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.

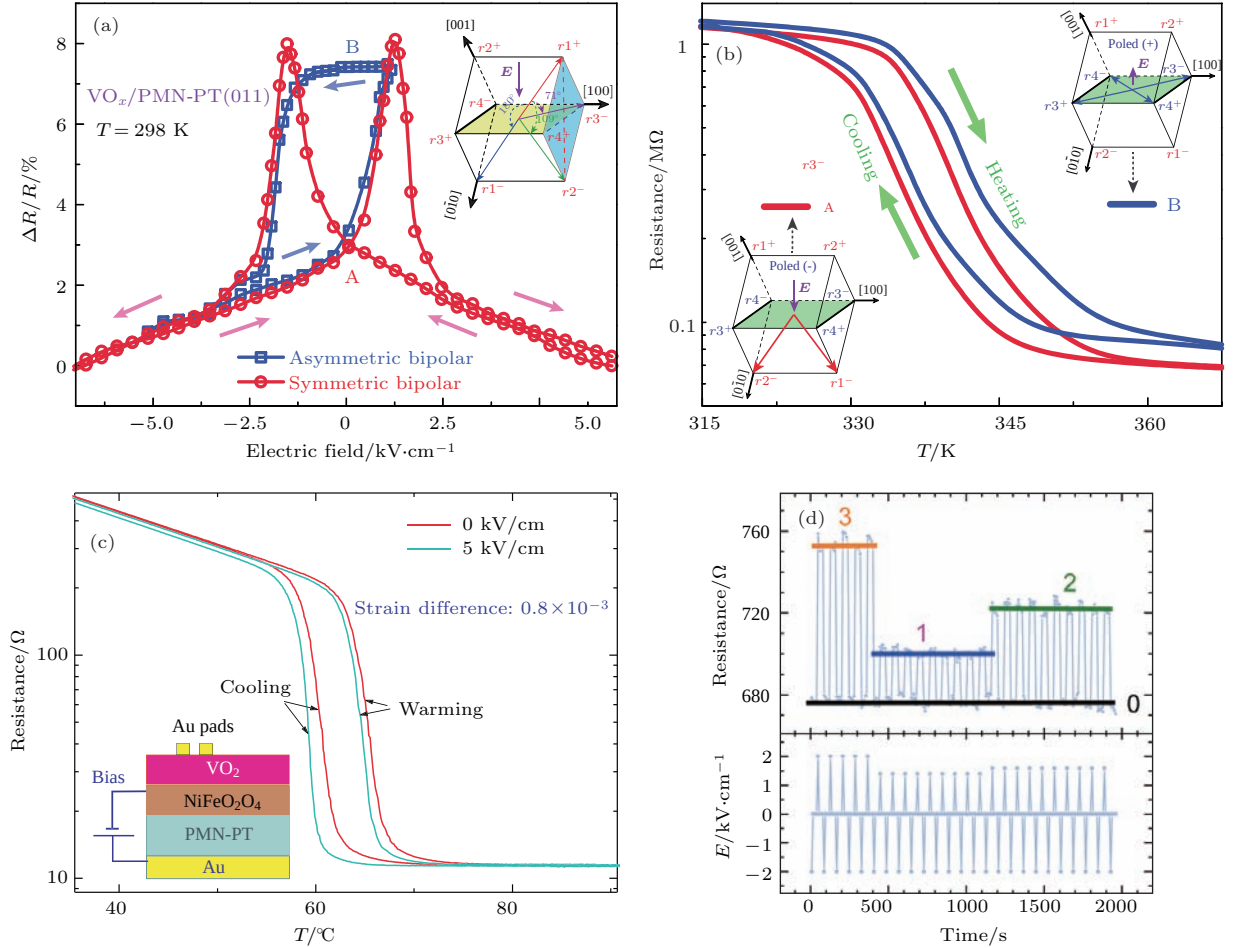


图 15 (a) 室温时, 在对称和非对称双极性电场作用下, VO_x 薄膜电阻相对变化随电场的变化, 箭头方向为电场扫描方向, 通过施加非对称电场, 可以实现两个稳定的电阻态“A”和“B”, 插图是对正极化的 PMN-PT (011) 衬底施加负电场而引起的极化方向 71° , 109° 和 180° 翻转示意图 [74]; (b) 在插图所示的两个不同极化态下, 薄膜电阻随温度的变化, 左插图是“A”态的示意图, 右插图是“B”态的示意图 [74]; (c) 在电场作用下, VO_2 薄膜电阻随温度的变化, 插图是 $\text{VO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PMN-PT}$ (001) 异质结的示意图 [75]; (d) 在脉冲电场作用下, VO_2 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 VO_2 films as a result of applied electric field to the substrate and the change of the strain in VO_2 films. The inset shows schematic of the $\text{VO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{PMN-PT}$ (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].

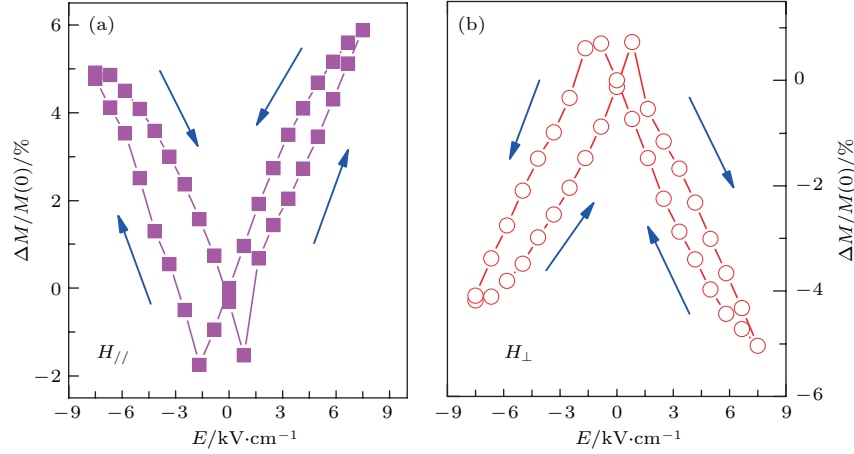


图 16 (a) $H = 0.05$ T 时, CFO 薄膜的面内 $\Delta M/M(0)$ 随电场 E 的变化^[81]; (b) $H = 0.2$ T 时, CFO 薄膜的面外 $\Delta M/M(0)$ 随电场 E 的变化^[81]

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].

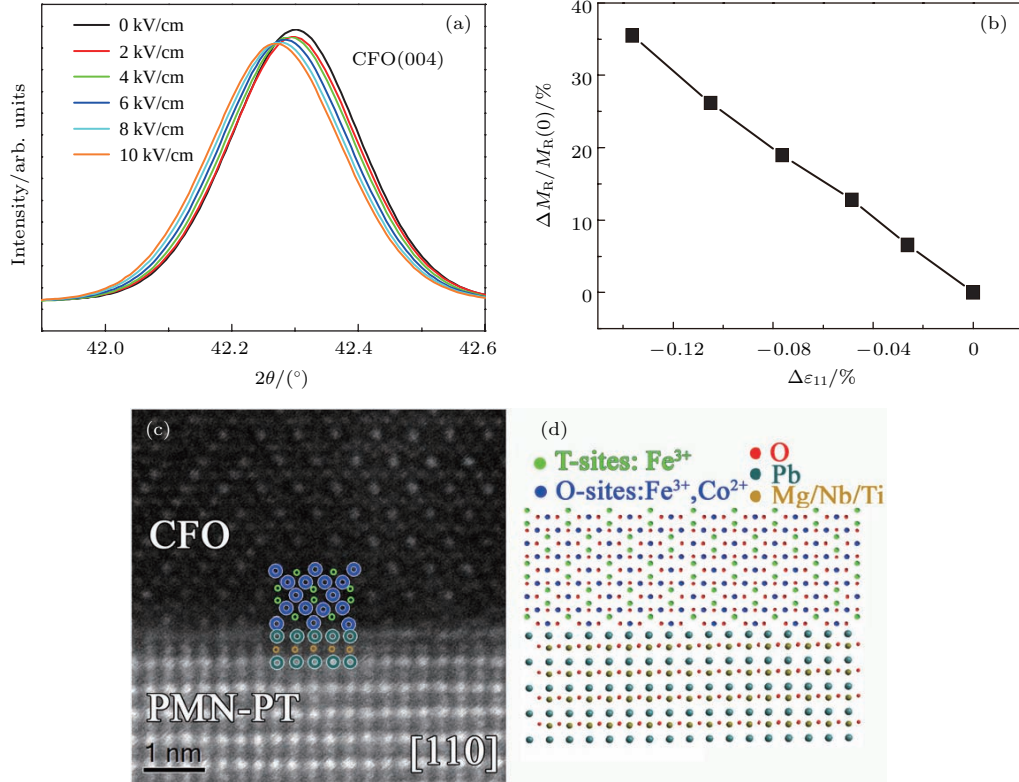


图 17 (a) 不同电场作用下 CFO 薄膜 (004) 衍射峰的 XRD 图谱^[82]; (b) CFO 薄膜的剩余磁化强度相对变化 $\Delta M_R/M_R$ 随电场诱导的薄膜面内应变的变化^[82]; (c) CFO/PMNPT 的界面 STEM 图^[85]; (d) CFO/PMN-PT 的界面原子排列模型^[85]

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.

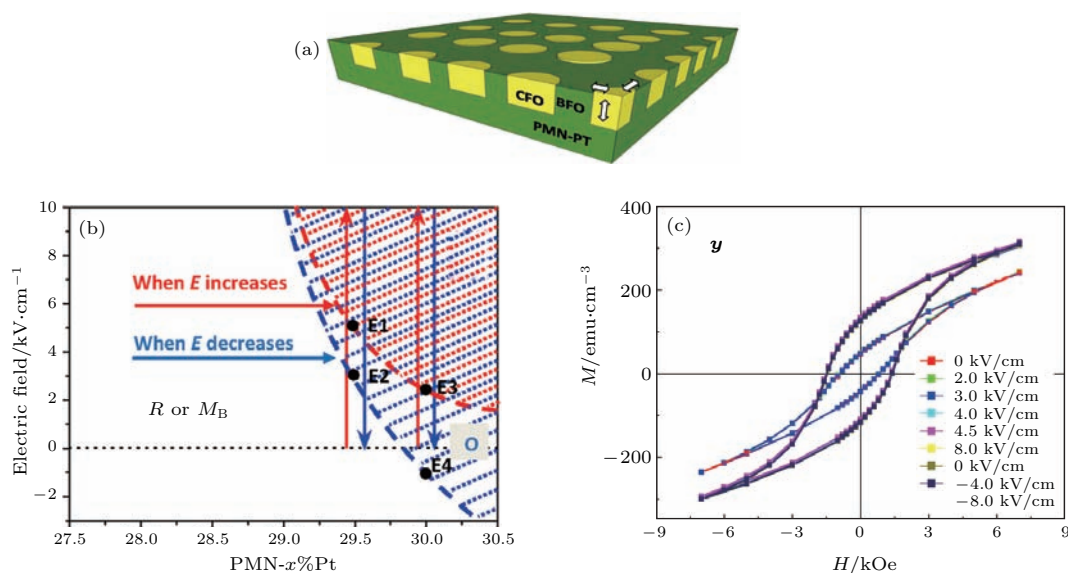


图 18 (a) 极化过程中 CFO 薄膜的应变状态示意图^[86]; (b) 不同极化电场下 PMN-PT 的相图^[88]; (c) 不同极化电场下, CFO 薄膜沿 [100] 方向的磁滞回线^[89]

Fig. 18. (a) Schematic of the strain condition in the CFO film during the poling process^[86]; (b) phase diagram of PMN- x PT 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] 选择在一组 (110) 取向的 $(1-x)\text{PMN-}x\text{PT}$ ($x = 0.28, 0.295, 0.30$) 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 Fe_3O_4 /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, Fe_3O_4 /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 $\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_{2.9}\text{O}_4$ /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 Fe_3O_4 /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 Fe_3O_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。

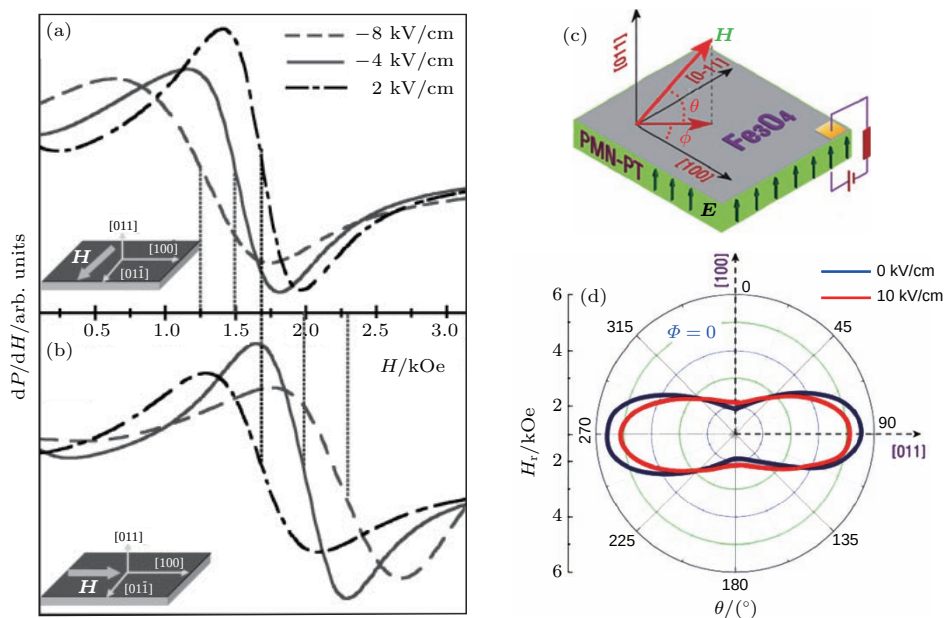


图 19 (a), (b) 磁场 H 分别沿着 PMN-PT 张应变方向 [01 $\bar{1}$] 和压应变方向 [100] 时, Fe_3O_4 /PMN-PT(011) 异质结构的 FMR 吸收谱^[90]; (c) Fe_3O_4 /PMN-PT(011) 异质结中磁电耦合效应示意图^[92]; (d) Fe_3O_4 /PMN-PT(011) 异质结中的 FMR 场随面外磁场角度的变化^[92]

Fig. 19. Ferromagnetic resonance absorption spectra shifts for the Fe_3O_4 /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 Fe_3O_4 /PMN-PT heterostructure^[92]; (d) out-of-plane magnetic anisotropy of the angular dependence of resonance field for the Fe_3O_4 /PMN-PT heterostructure^[92].

除了CFO和 Fe_3O_4 薄膜外,研究者还尝试将 $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ [91,94,95], $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [96,97], NiFe_2O_4 [83] 薄膜生长在PMN-PT单晶衬底上. 例如2010年, Tatarenko等 [96] 将一系列 $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 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 $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{PMN-PT}$ 异质结中获得的最大磁电耦合系数为 $4.3 \text{ Oe}\cdot\text{cm}\cdot\text{kV}^{-1}$. 对于 $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4/\text{PMN-PT}$ 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 $\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4$ 薄膜, 在 $T = 296 \text{ K}$ 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 $\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4/\text{PMN-0.3PT}(001)$ 和 $\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4/\text{STO}(001)$ 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 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子之间的跃迁概率增强, 使得 $\text{Fe}^{2+}-\text{O}-\text{Fe}^{3+}$ 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)).

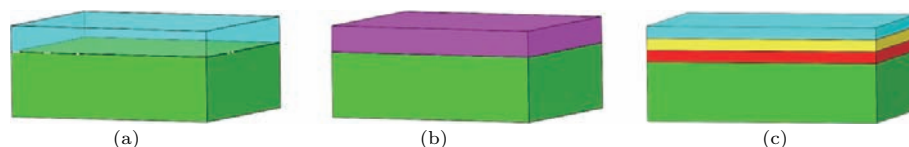


图20 铁磁金属薄膜/PMN-PT异质结的常见类型 (a) 纯金属薄膜/PMN-PT 结构; (b) 单层合金薄膜/PMN-PT 结构; (c) 多层金属或合金薄膜/PMN-PT 结构

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学性能的影响.

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 $1 \mu\text{m}$ 和 $2 \mu\text{m}$ 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.

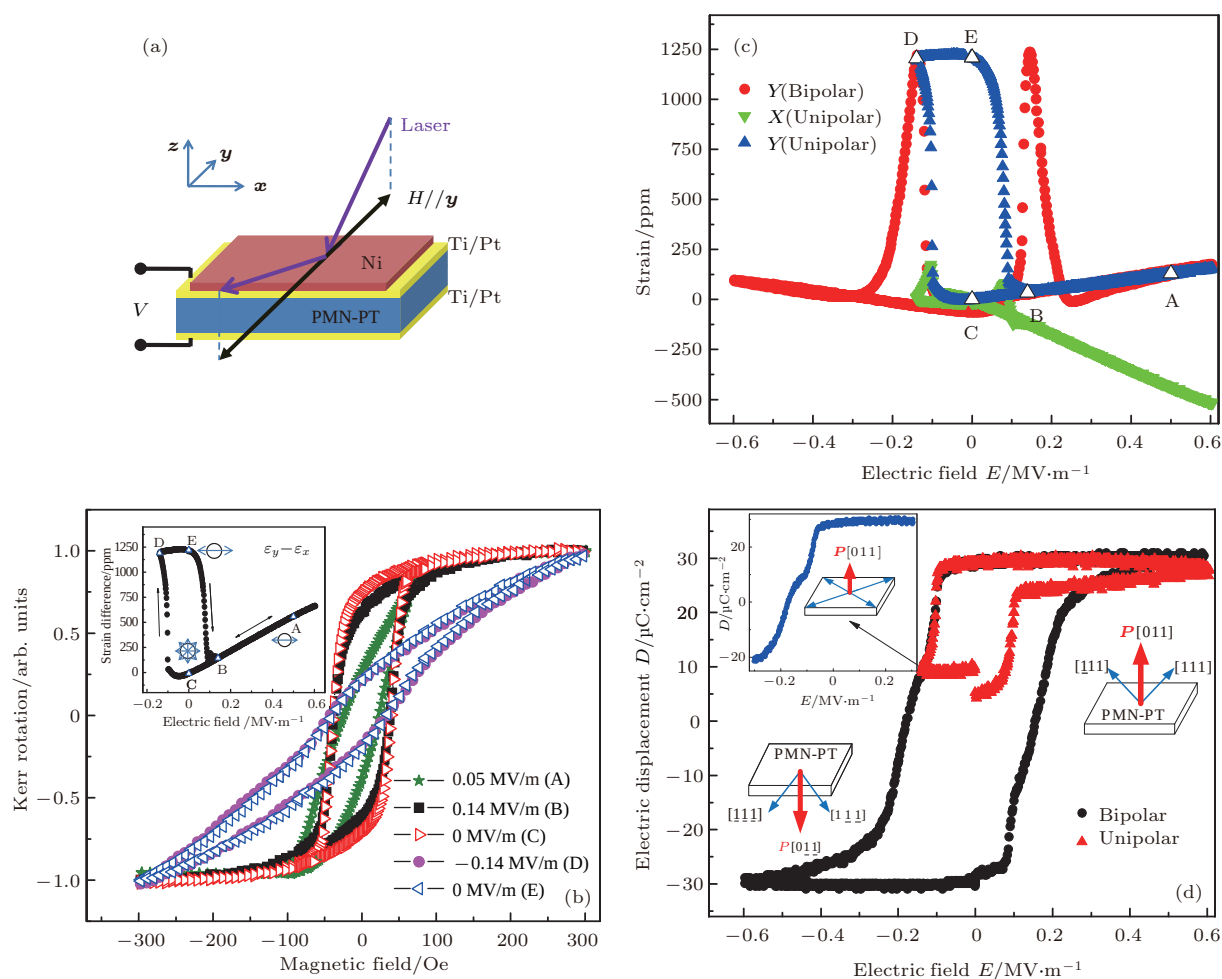


图 21 (a) Ni/PMN-PT 异质结构和磁光克尔效应 (magneto-optical Kerr effect, MOKE) 测量示意图 [17]; (b) 在不同电场下, 沿着 y 方向测量得到的 $M-H$ 曲线, 插图显示了不同电场下的应变差异 [17]; (c) 沿着 x 和 y 方向的面内应变值 [17]; (d) 面外 (沿着 z 方向) 电位移随电场的变化 [17]

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.

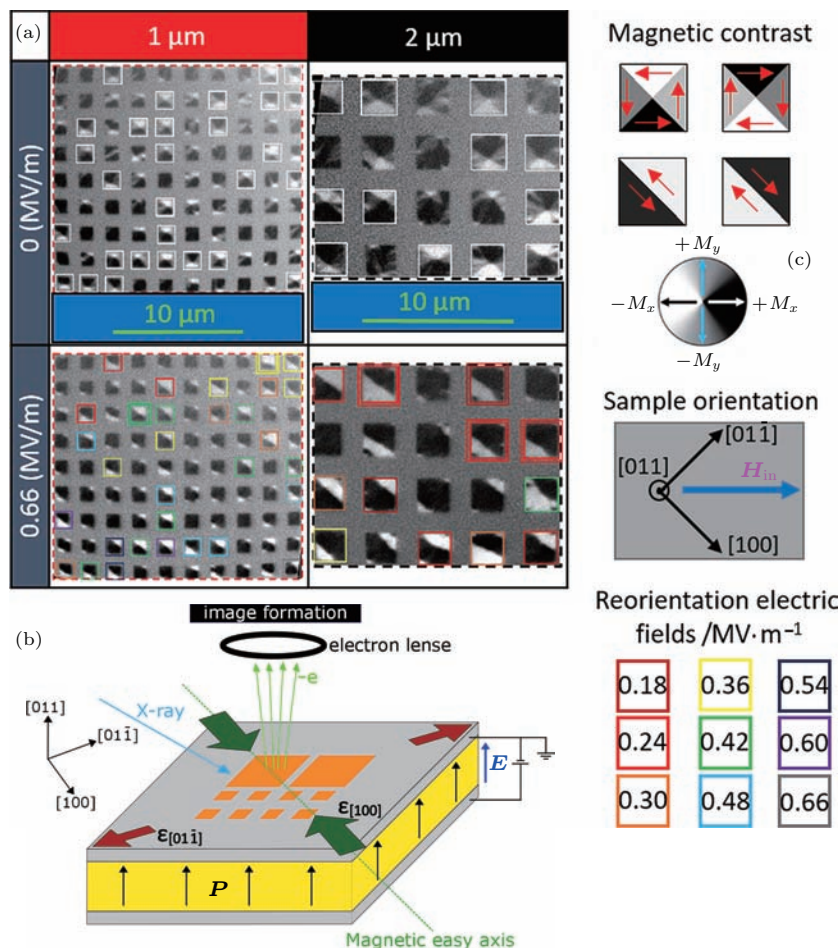


图 22 (a) 对 PMN-PT 衬底施加电场时, 边长为 1 和 2 μm 的 Ni 方块的 XMCD-PEEM 图像^[110]; (b) 样品结构及 XMCD-PEEM 测量示意图^[110]; (c) 白色图案展示施加 250 mT 的磁场又撤去后内部磁涡旋态的磁结构, 彩色方块展示施加电场实现从一个磁涡旋态到两个磁畴态的转变^[110]

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, $m_0 H_{\text{in}} \approx 250 \text{ mT}$; 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 $\text{Co}_x\text{Pd}_{1-x}$ 合金薄膜^[121], 发现在室温下, $\text{Co}_{0.25}\text{Pd}_{0.75}$ 薄膜厚度为 10 nm 时, 异质结具有最大的逆磁电耦合系数 $\alpha = 8 \times 10^{-7} \text{ s/m}$, 如图 24(c) 和图 24(d) 所示.

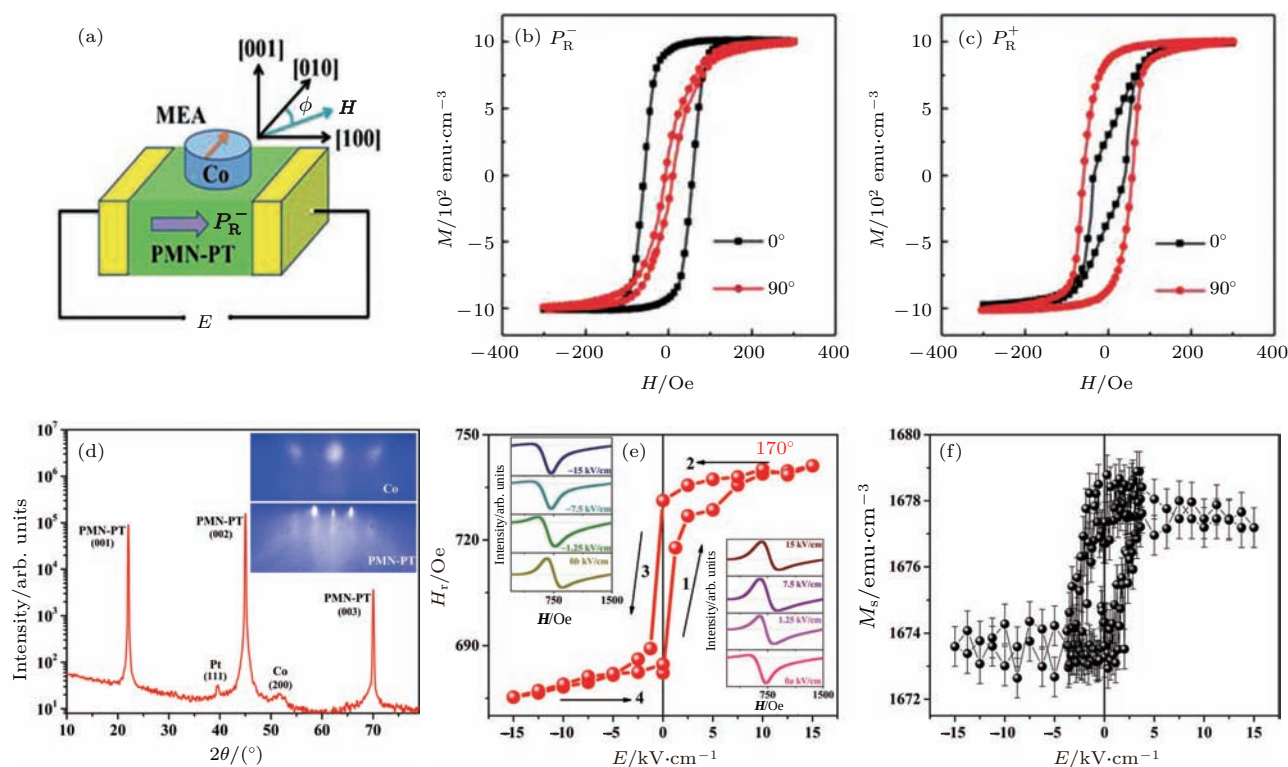


图 23 (a) Co/PMN-PT 异质结构示意图, 其中 ϕ 表示磁场相对于 PMN-PT [010] 轴的方向角^[116]; (b), (c) PMN-PT 处于不同极化态时薄膜的磁滞回线: (b) P_R^- 和 (c) P_R^+ 分别表示当极化电场 +8 kV/cm 和 -8 kV/cm 撤去后 PMN-PT 衬底的剩余极化态^[116]; (d) Co/PMN-PT 异质结的 XRD θ - 2θ 扫描图, 插图是 Co 薄膜和 PMN-PT 衬底的 RHEED 图像^[117]; (e) 在 170° 下, H_R 随电场的变化曲线, 插图为不同正负电场下的 FMR 积分光谱^[117];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

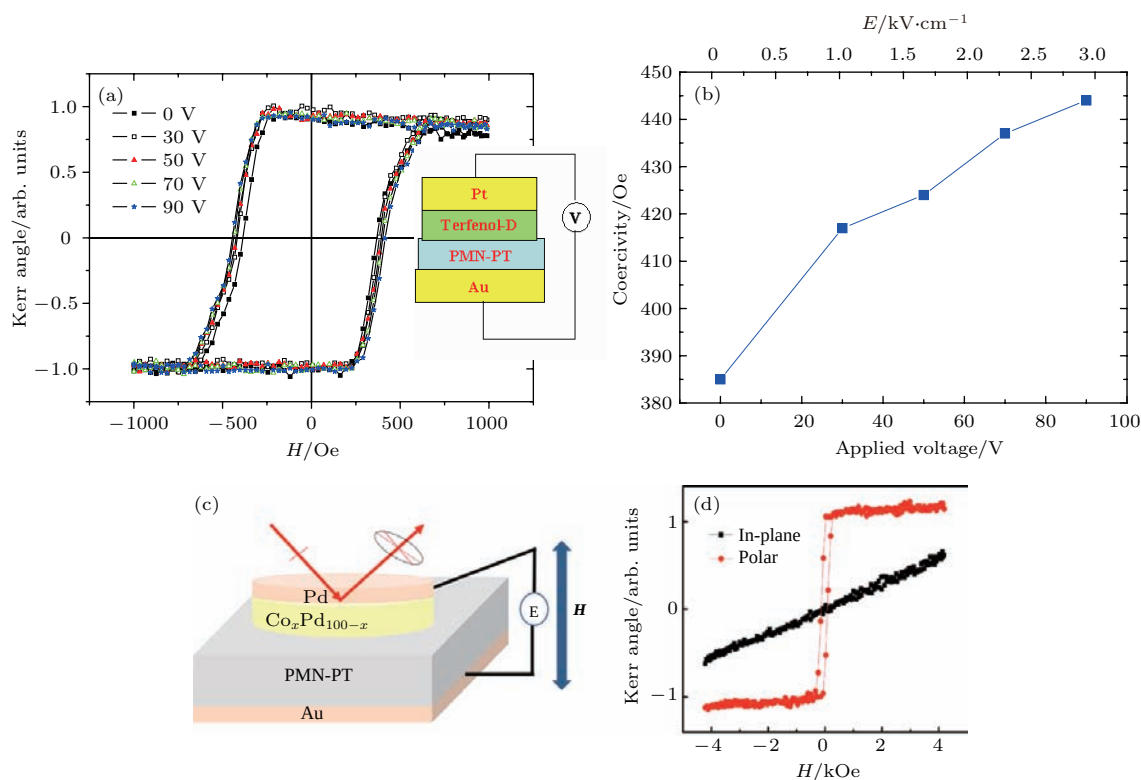


图 24 (a) 施加不同电压时, Terfenol-D 薄膜的极化 MOKE 曲线, 插图是异质结的结构示意图^[120]; (b) 矫顽场随电压的变化^[120]; (c) 样品结构和磁性能测量示意图^[121]; (d) 在未施加电场时, Co_{0.25}Pd_{0.75}/PMN-PT 样品的极向和纵向克尔回线^[121]

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 Co_{0.25}Pd_{0.75}/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 FeRh_{0.96}Pd_{0.04}/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 ($t = 3, 5, 8$ 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.

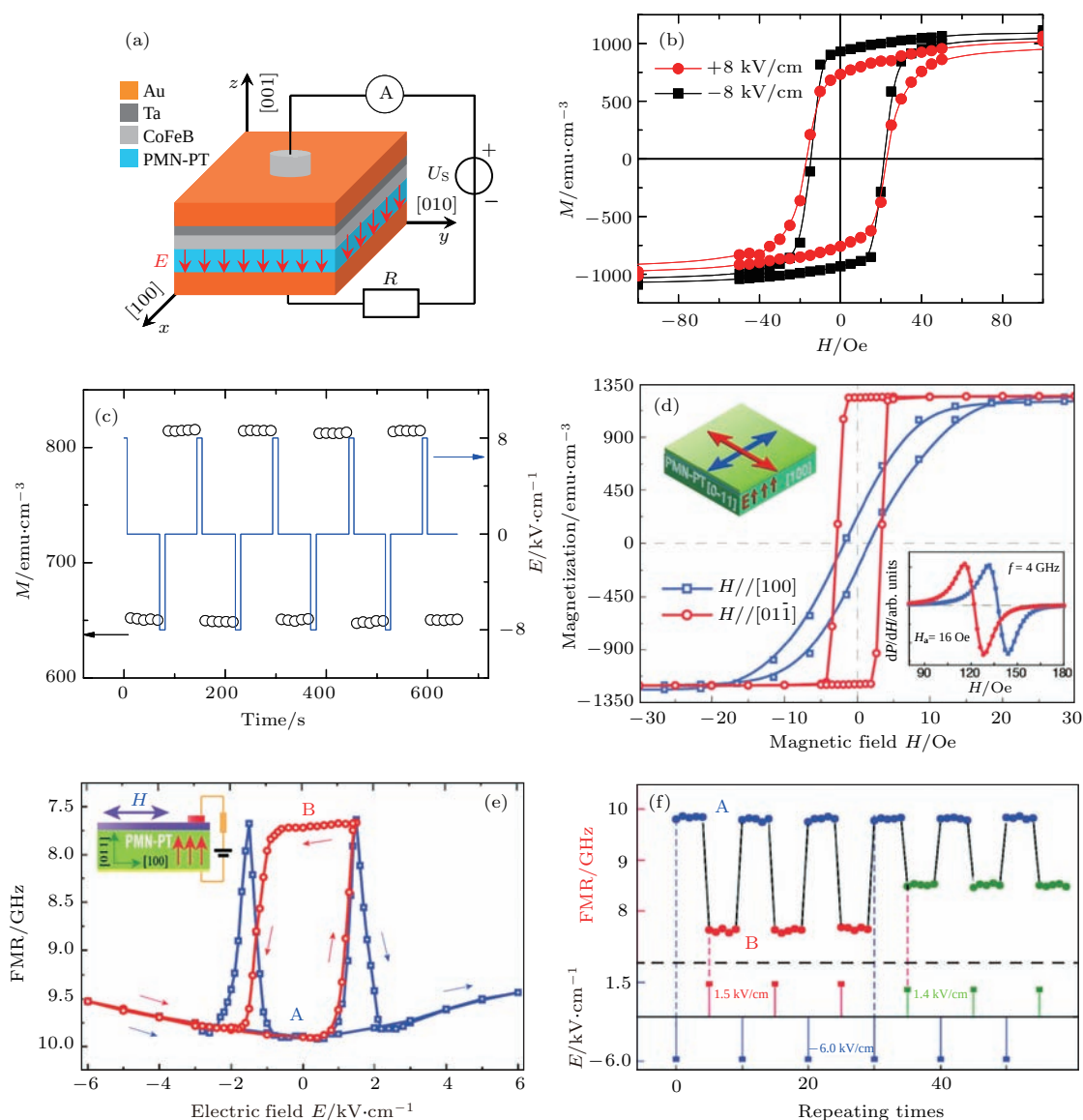


图 25 (a) CoFeB/PMN-PT 异质结示意图^[142]; (b) 在电场 $E = +8$ kV/cm 和 -8 kV/cm 作用下, 样品的面内磁滞回线^[142]; (c) 在脉冲电场作用下, 薄膜的磁化强度随时间的变化^[142]; (d) FeCoB/PMN-PT (011) 异质结的面内磁滞回线, 左上方插图是测量示意图, 右下方插图是 FMR 谱^[143]; (e) 在室温下, 对衬底施加双极性电场 (蓝色) 和单极性电场 (红色) 时, FMR 频率随外加电场的变化曲线^[143]; (f) FMR 频率随外加脉冲电场的变化^[143]

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-impulse-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。

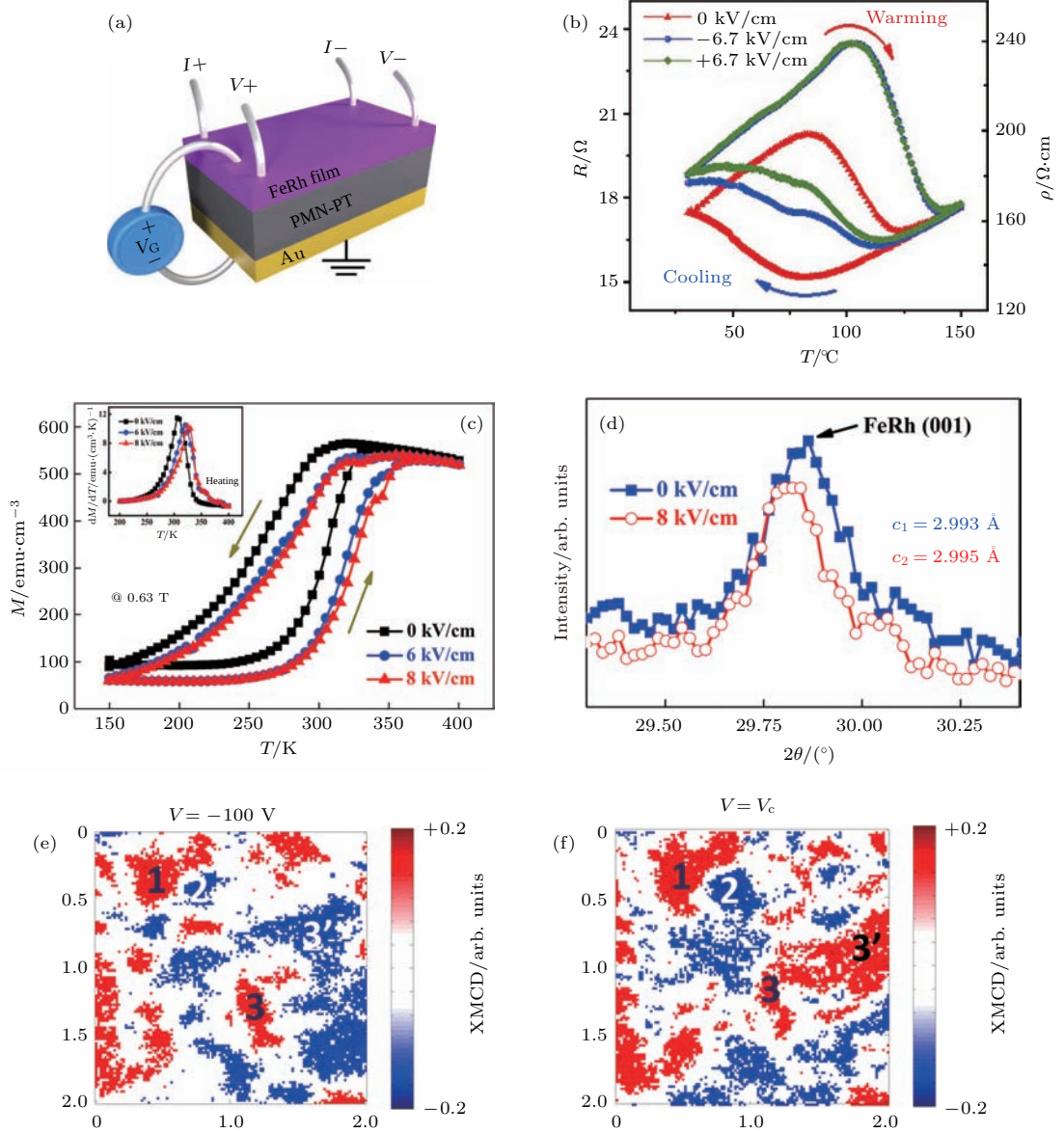


图 26 (a) 对 FeRh/PMN-PT/Au 结构施加电场测量薄膜电阻的示意图 [162]; (b) 对 PMN-PT 衬底施加的电场为 0 (红色), +6.7 kV/cm (绿色) 和 -6.7 kV/cm (蓝色) 时 FeRh 薄膜的电阻随温度的变化曲线, 红色箭头表示升温过程, 蓝色箭头表示降温过程 [162]; (c) 分别对衬底施加 0, 6 和 8 kV/cm 电场时, FeRh_{0.96}Pd_{0.04} 薄膜的 M - T 曲线, 插图是升温过程中 dM/dT 随温度的变化 [163]; (d) 分别施加 0 和 8 kV/cm 电场时, FeRh(001) 衍射峰的 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) ρ - 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].

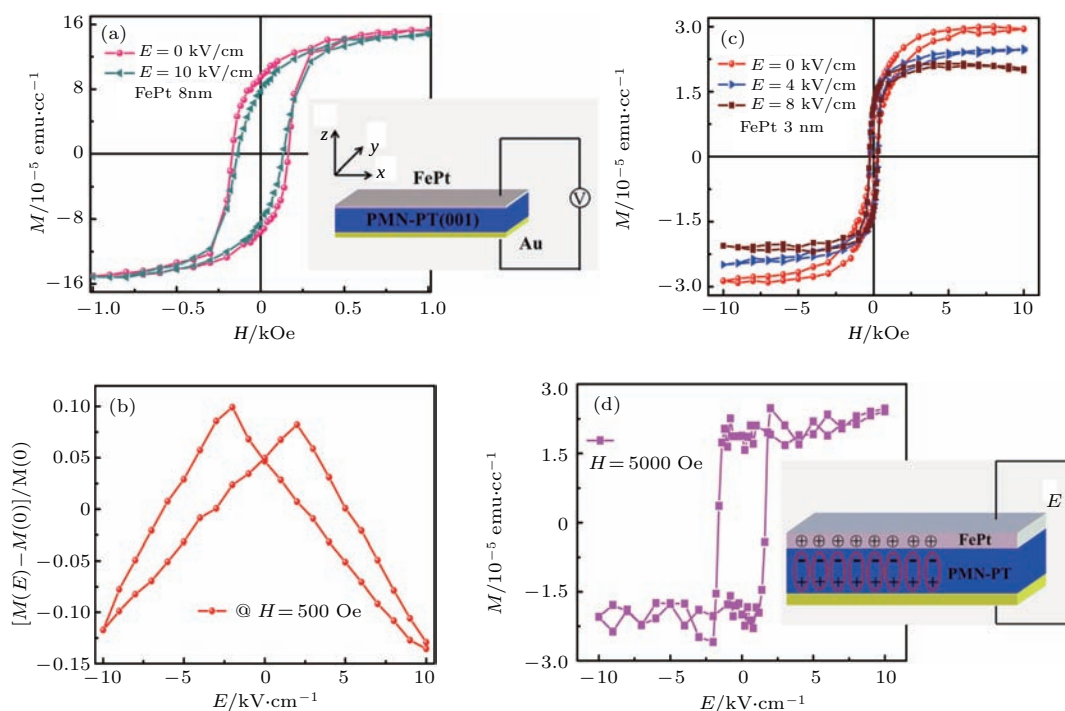


图 27 (a) 对 PMN-PT 单晶衬底施加 0 和 10 kV/cm 的电场时, 8 nm 厚的 FePt 薄膜的面内 M - H 曲线^[150]; (b) 8 nm 厚的 FePt 薄膜的 $\Delta M/M$ 随电场的变化^[150]; (c) 对 PMN-PT 单晶衬底施加 0, 4 和 8 kV/cm 的电场, 3 nm 厚的 FePt 薄膜的面内 M - H 曲线^[150]; (d) 3 nm 厚的 FePt 薄膜的 $\Delta M/M$ 随电场的变化^[150]

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.

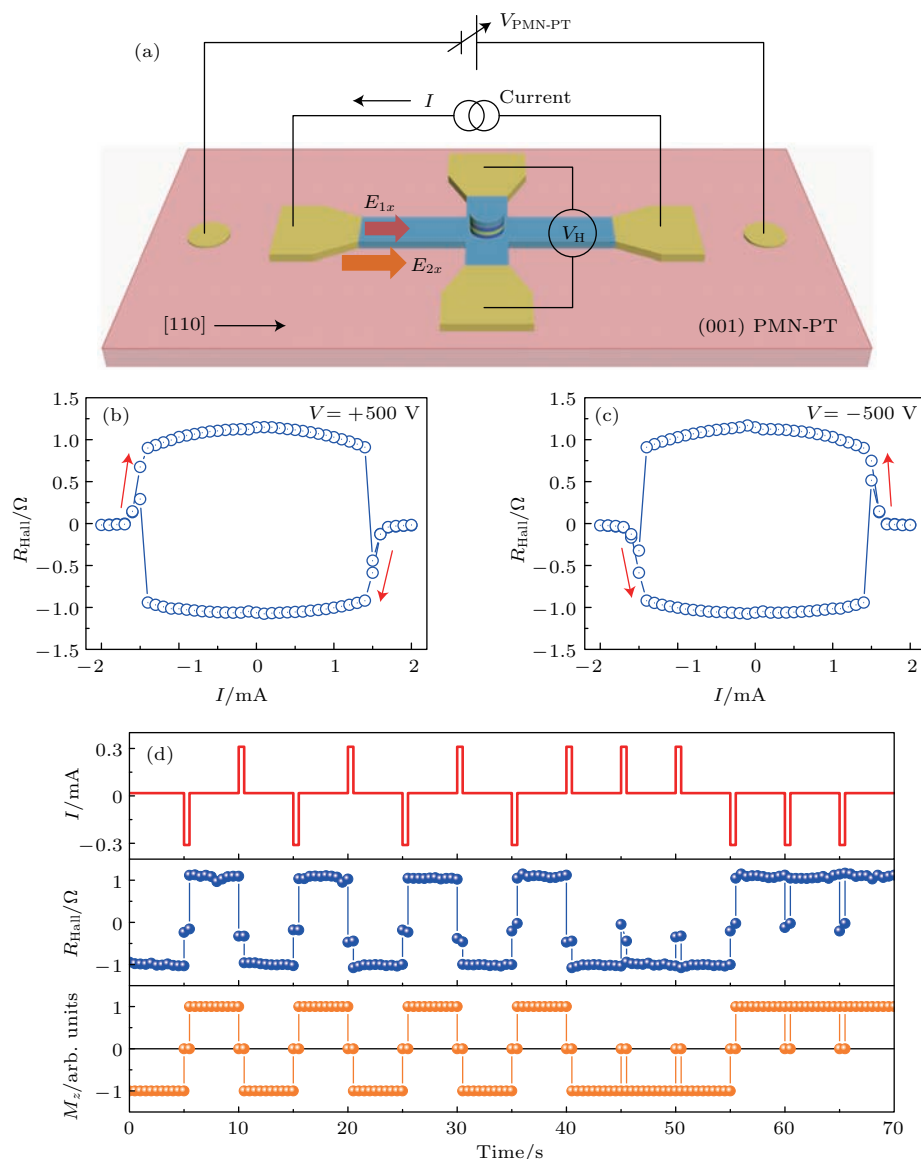


图 28 (a) 测量异质结中电场诱导的磁化反转的示意图; 施加于 PMN-PT 衬底的电场方向沿 x 轴, 两个电极之间的距离为 1 mm; 在电流反转测量的过程中, 撤掉施加于 PMN-PT 衬底的电场^[178]; (b) PMN-PT 衬底被 +500 V 电压极化后, 电流诱导的磁化反转^[178]; (c) PMN-PT 衬底被 -500 V 电压极化后, 电流诱导的磁化转向^[178]; (d) 对器件施加一系列电流脉冲引起的磁化转向; 测量同时还对样品施加了一个小电流 I_M (~ 0.1 mA) 用于测量霍尔电阻从而区分磁化状态^[178]

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].

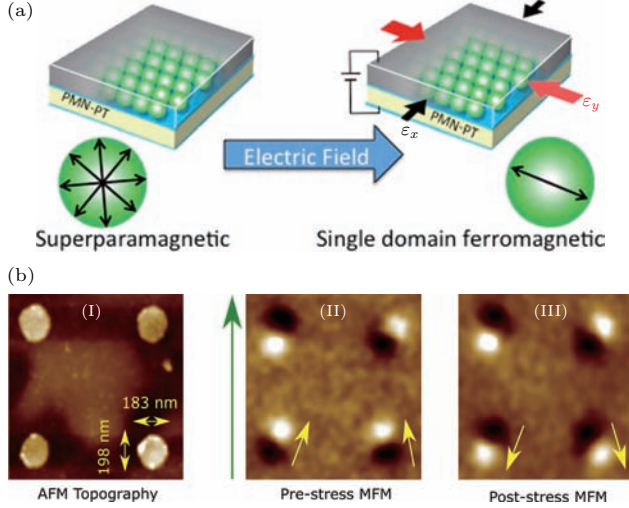


图 29 (a) Ni 纳米晶体/PMN-PT (011) 的结构示意图 [186]; (b) PMN-PT 单晶衬底上四个相同的椭圆形 Co 纳米磁体的原子力显微镜 (AFM) 图像和 MFM 图像, (I) 四个椭圆形 Co 纳米磁体的表面形貌图, (II) 在施加应力之前, 纳米磁体在绿色箭头的方向上 (大约平行于椭圆的长轴) 被高磁场 (~ 0.2 T) 磁化后的 MFM 图像, (III) 施加应力后的 MFM 图像 [187]

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].

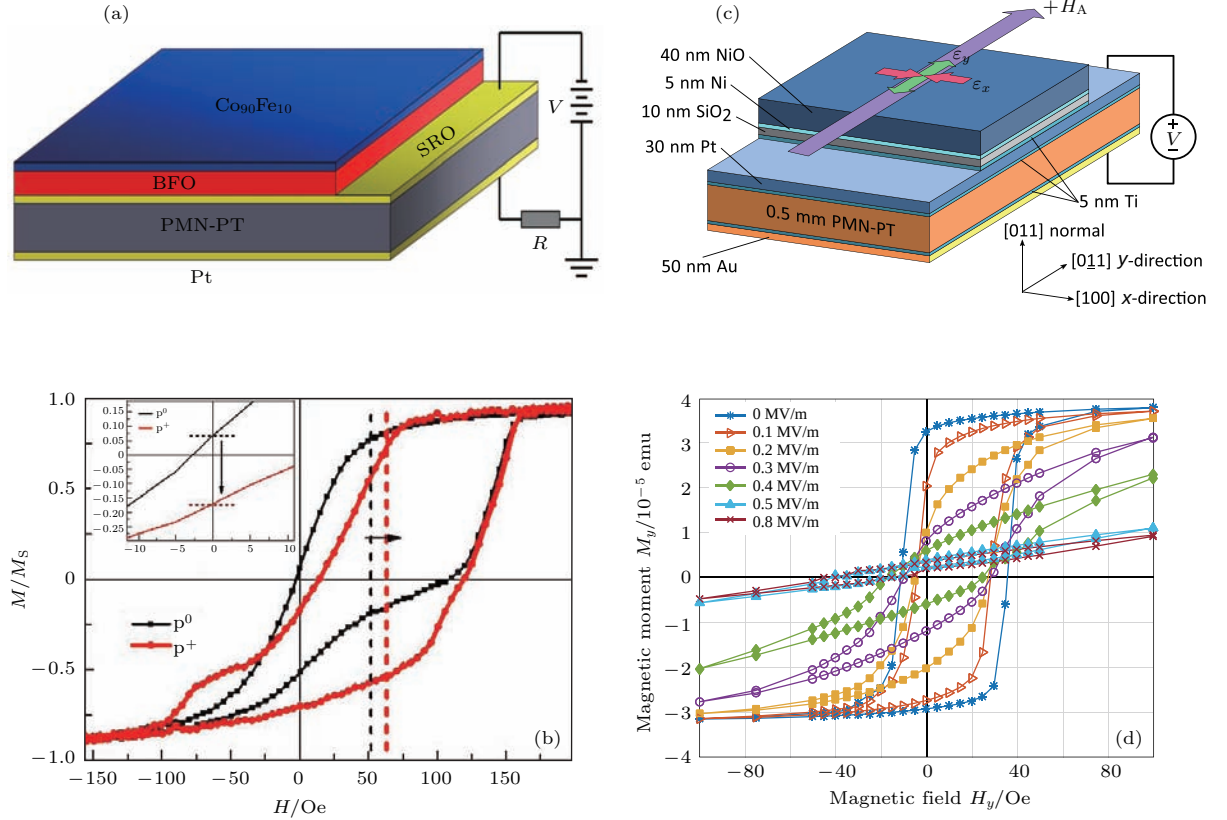


图 30 (a) $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (5 nm)/BFO(70 nm)/SRO(5 nm)/PMN-PT 异质结示意图 [192]; (b) 衬底处于未极化和正极化态时样品的 M - H 曲线, 插图是零场附近的局部放大图 [192]; (c) $\text{NiO}/\text{Ni}/\text{SiO}_2/\text{Ti}/\text{Pt}/\text{Ti}/\text{PMN-PT}$ 异质结的示意图, 示意图中展示了薄膜厚度、PMN-PT 晶体学方向和施加的电压 (电场) 极性; H_A 是初始 15 kOe 偏压的正磁场方向, 电场产生的沿着 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 $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (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_r^0 to P_r^+ , the situation near zero field is amplified in the inset [192]; (c) $\text{NiO}/\text{Ni}/\text{SiO}_2/\text{Ti}/\text{Pt}/\text{Ti}/\text{PMN-PT}$ 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

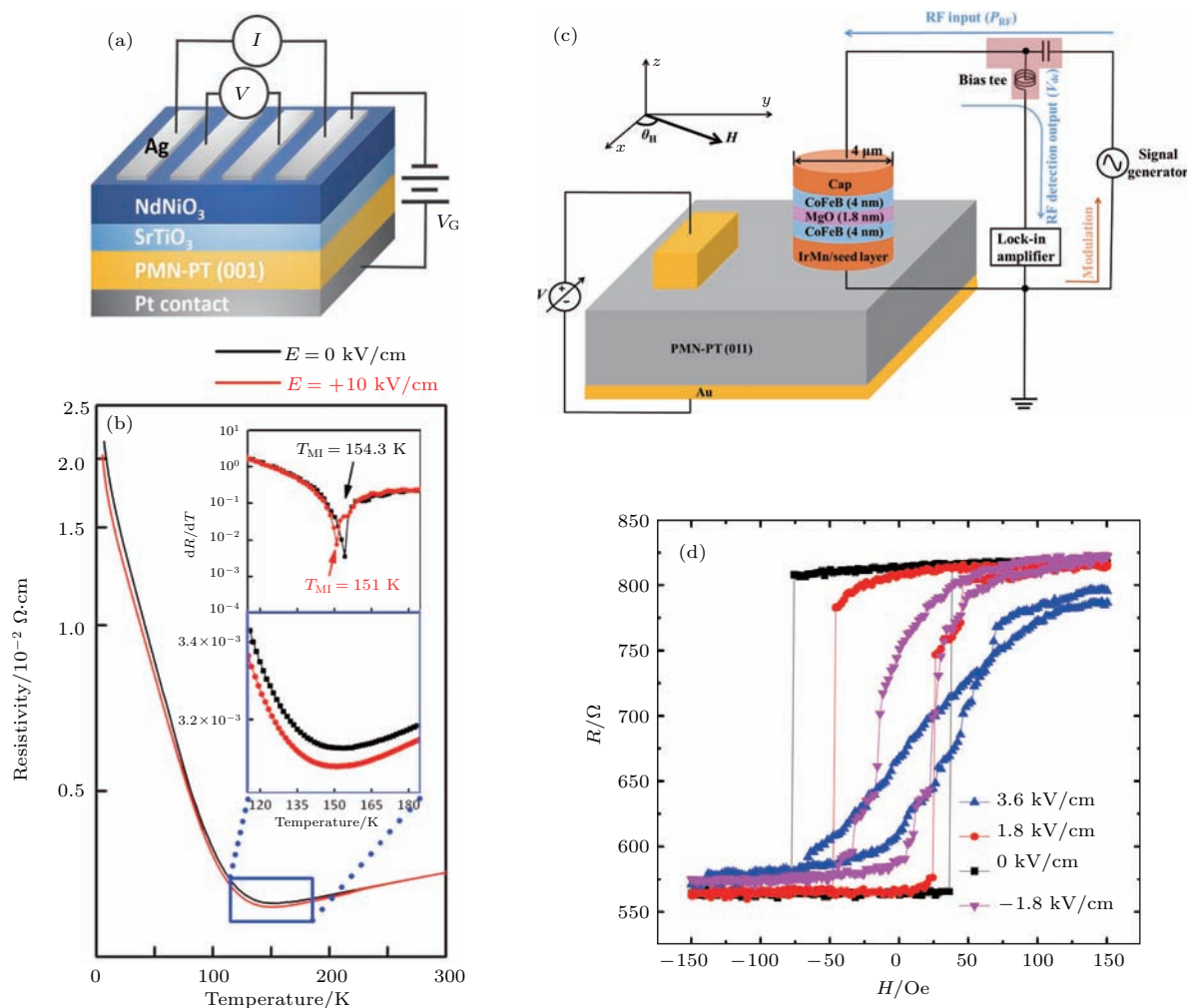


图31 (a) NNO/STO/PMN-PT (001) 异质结和测量示意图^[195]; (b) 没有外电场 (黑色实线) 和施加 +10 kV/cm 的电场 (红色实线) 时, NNO 薄膜电阻率随温度的变化, 插图是电阻率随温度的变化曲线在 120—180 K 范围内的局部放大图以及该温度范围区间内, 电阻率随温度变化的一阶导数^[195]; (c) 磁性隧道结 (magnetic tunnel junction, MTJ) 的结构示意图及测量示意图, 采用脉冲电压发生器将脉冲电压施加在 MTJ 上, 使用标准锁相技术测量样品的电阻^[198]; (d) 对 PMN-PT 衬底施加不同电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

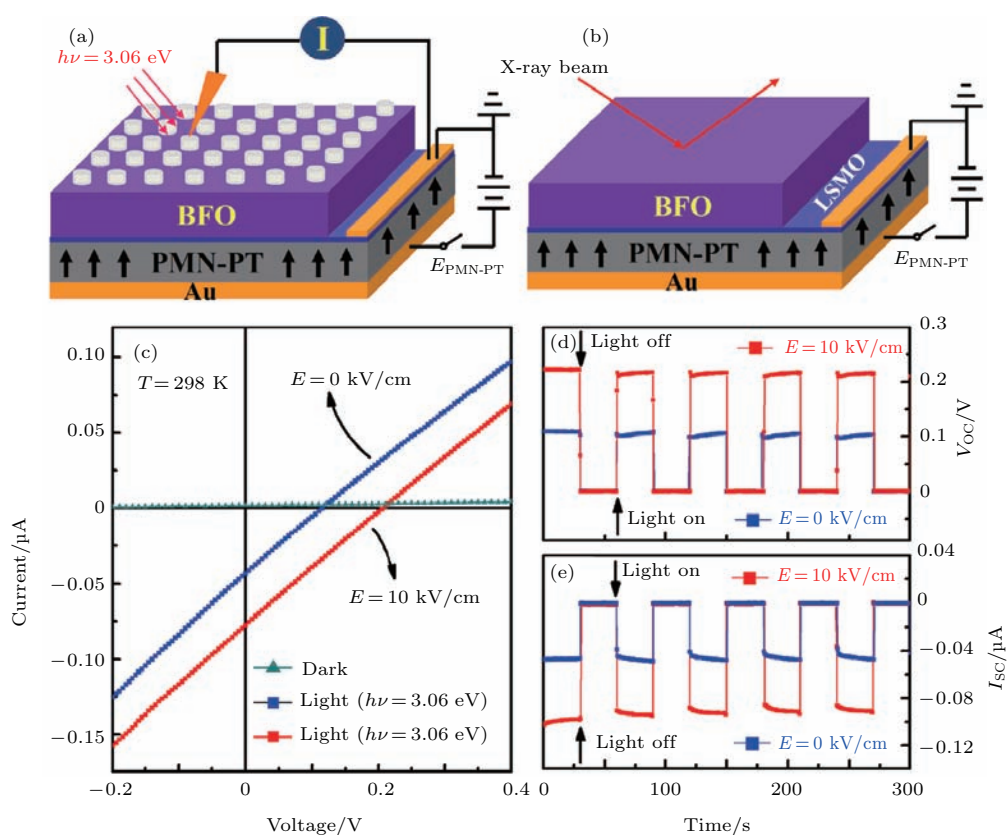


图32 (a) 对PMN-PT施加电场的同时测量光伏效应的示意图^[201]; (b) 对PMN-PT施加电场的同时进行XRD测量的示意图^[201]; (c) 在室温下,在暗室和波长 $\lambda = 405 \text{ nm}$ 的紫外光照射下,对PMN-PT单晶衬底施加 $E = 0$ 和 10 kV/cm 电场时,光电流随电压的变化^[201]; (d), (e) 对PMN-PT衬底施加 $E = 0$ 和 10 kV/cm 电场时,当紫外光照射(ON)和不照射(OFF)时,开路电压 V_{oc} 和短路电流 I_{sc} 随时间的变化^[201]

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.

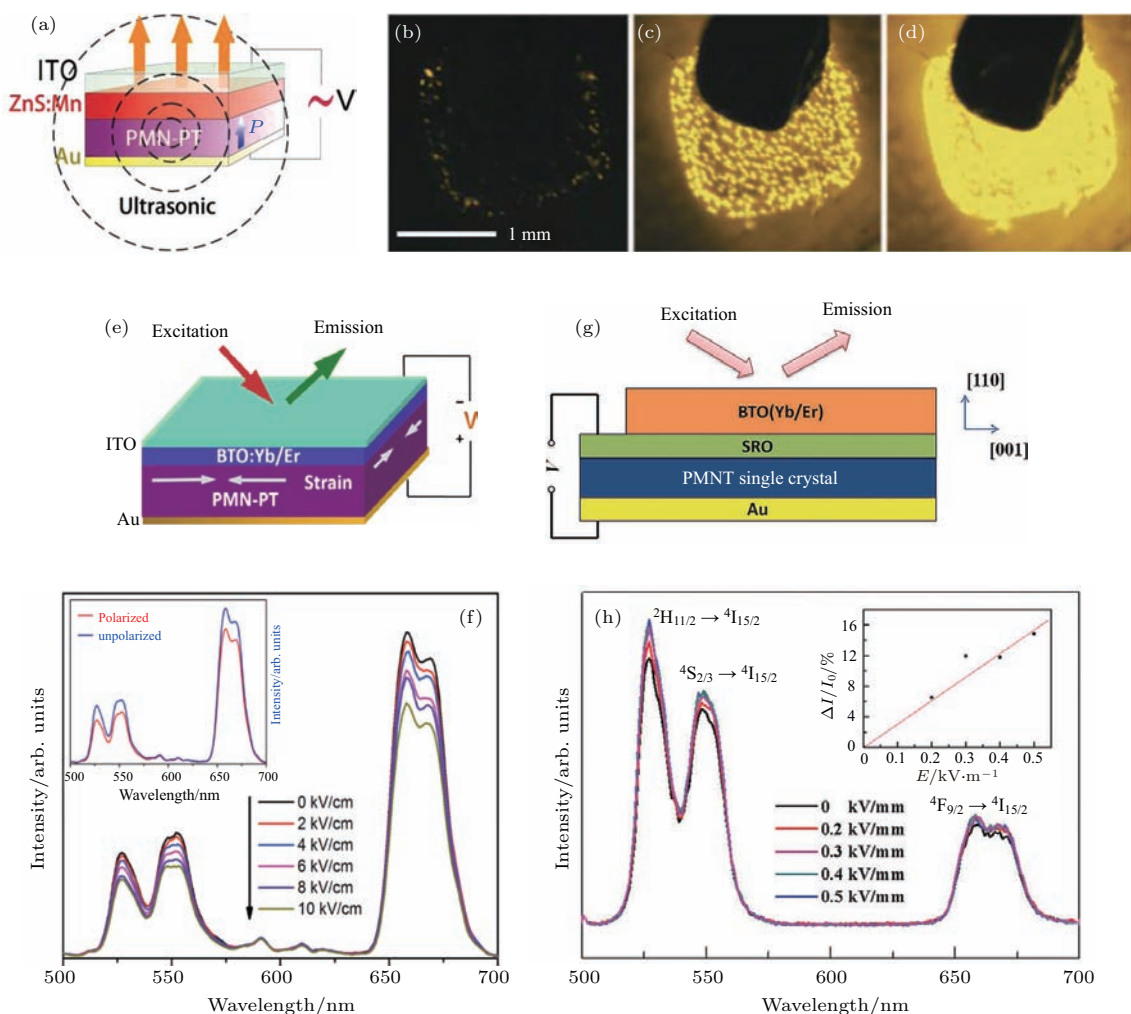


图 33 (a) 在交流电场作用下 ZnS:Mn/PMN-PT 异质结的发光和超声波特性示意图 [203]; (b)–(d) 对 PMN-PT 衬底施加 (b) 50 V, (c) 100 V 和 (d) 200 V 频率为 500 Hz 交流电压时, ZnS:Mn 薄膜的发光图 [203]; (e) (BTO:Yb/Er)/PMN-PT 异质结的结构示意图 [204]; (f) 外加电场作用下 BTO:Yb/Er 薄膜的光致发光谱, 插图是衬底未极化和极化后, BTO:Yb/Er 薄膜的光致发光谱 [204]; (g) 对 BTO:(Yb/Er)/SRO/PMN-PT 异质结施加电压测发光强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

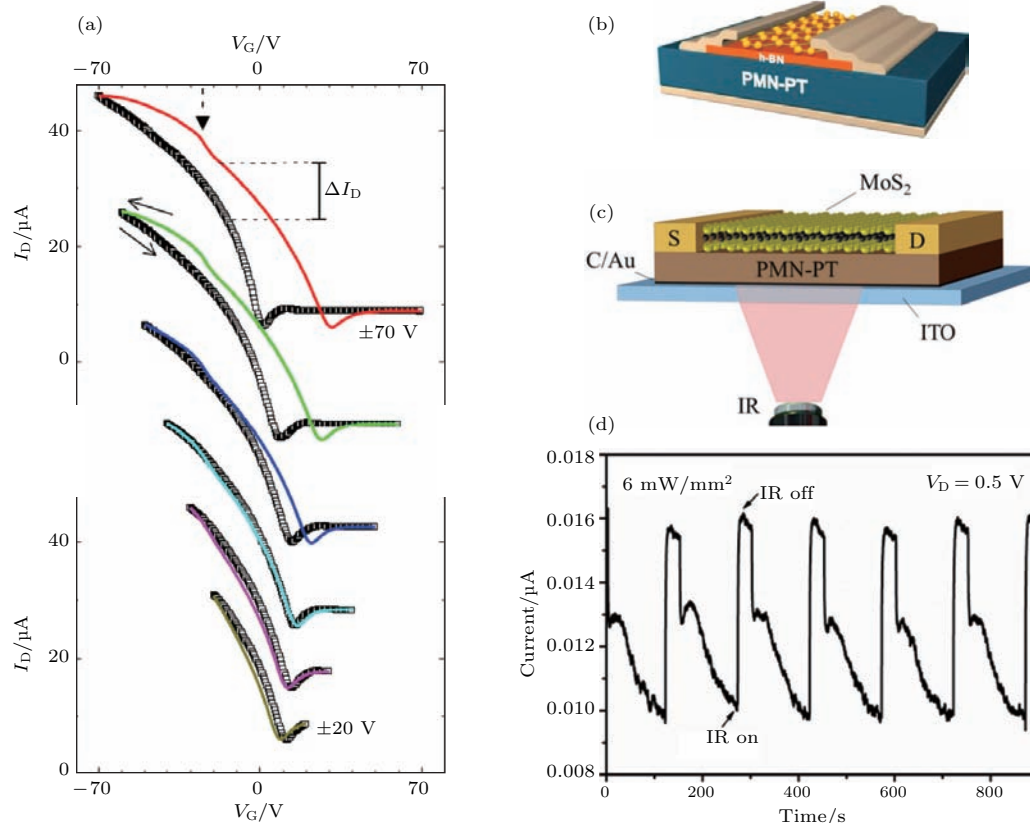


图34 (a) 在石墨烯/h-BN/PMN-PT场效应晶体管(GBFeFET)中,在不同大小的栅极电压扫描下, I_D 与 V_G 的关系^[207]; (b) GBFeFET铁电场效应晶体管示意图^[207]; (c) MoS₂/PMN-PT铁电场效应晶体管示意图^[208]; (d) 采用强度为6 mW/mm²、波长为1064 nm激光照射(“on”)和不照射(“off”)PMN-PT时,MoS₂的光电流随时间的变化^[208]
Fig. 34. (a) Electrical transport in the GBFeFET at different gate-voltage sweep ranges,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

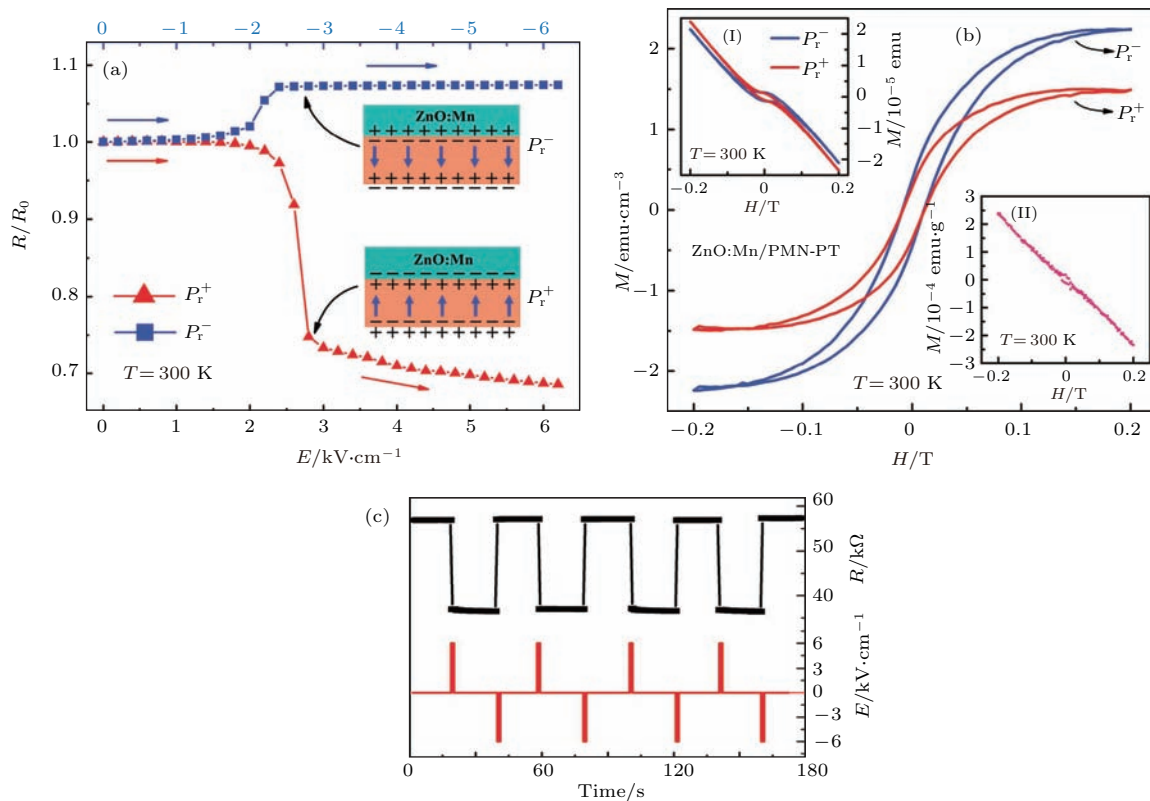


图 35 (a) 分别对两个 ZnO:Mn/PMN-PT 异质结施加正、负电场, 薄膜的电阻随电场的变化, 施加电场前, PMN-PT 处于未极化状态, 插图是铁电场效应示意图^[211]; (b) ZnO:Mn/PMN-PT 在 300 K 时的磁滞回线 (扣除了衬底的抗磁信号), 插图 (I) 为 ZnO:Mn/PMN-PT 在 300 K 时且未扣除衬底的抗磁信号的磁滞回线, 插图 (II) 为 PMN-PT 衬底在 300 K 时的磁滞回线^[211]; (c) 通过对 PMN-PT 施加沿厚度方向的正、负脉冲电场实现 ZnO:Mn 电阻的非易失性调控^[211]

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

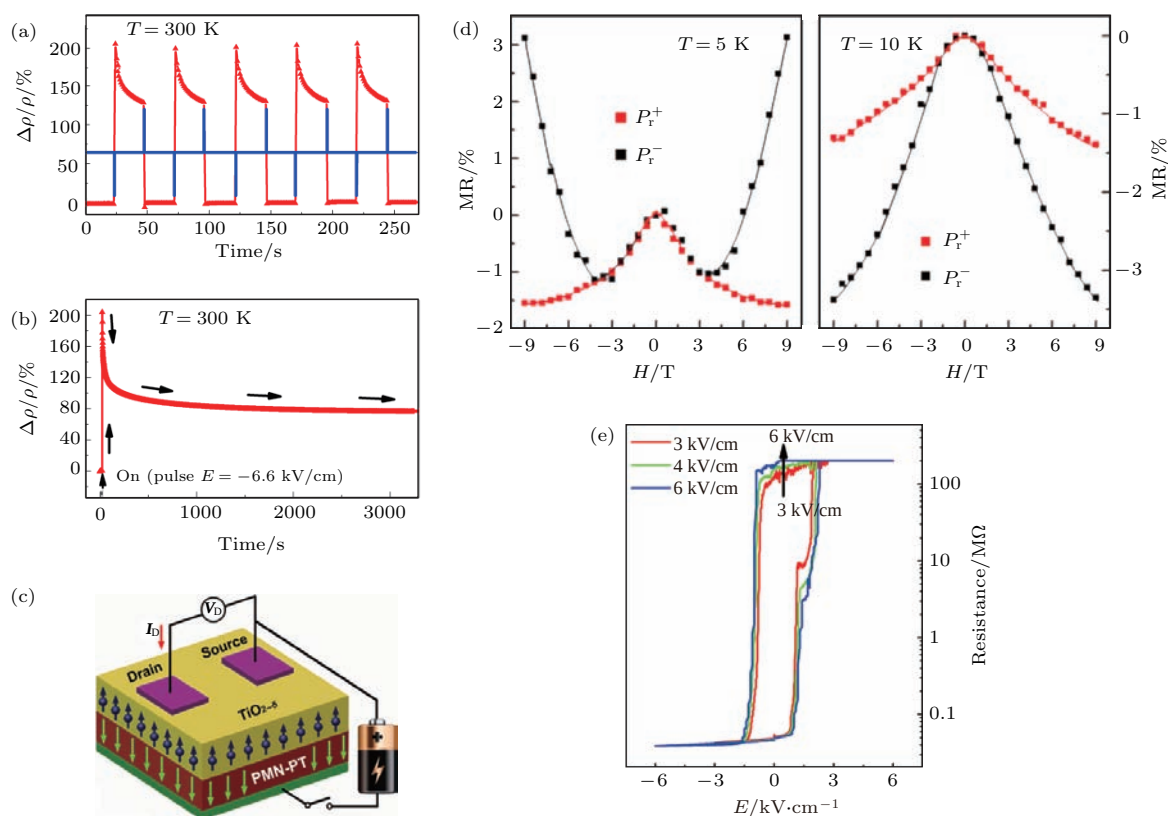


图 36 (a) 对 $\text{TiO}_{2-\delta}$ /PMN-PT 异质结施加正、负脉冲电场 $E = \pm 6.6 \text{ kV/cm}$ 时, $\text{TiO}_{2-\delta}$ 薄膜的电阻率相对变化随时间的变化^[212]; (b) 对异质结施加负脉冲电场 $E = -6.6 \text{ kV/cm}$ 后, $\text{TiO}_{2-\delta}$ 薄膜的电阻率相对变化随时间的变化^[212]; (c) 对 PMN-PT 衬底施加电场时测量 $\text{TiO}_{2-\delta}$ 薄膜电阻的示意图^[212]; (d) PMN-PT 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

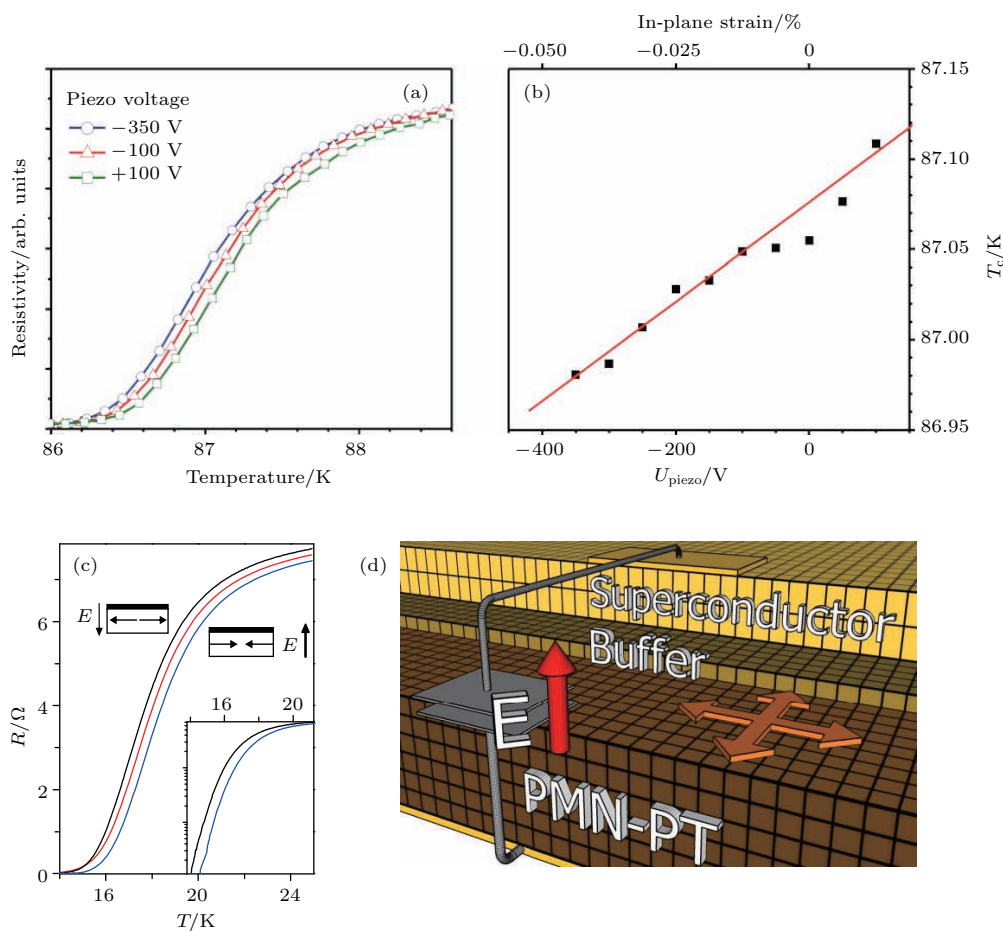


图 37 (a) 对 YBCO/ SrRuO_3 /PMN-PT 施加电压时, YBCO 薄膜电阻随温度的变化^[214]; (b) YBCO 薄膜的超导转变温度与所施加的电压和应变的曲线图^[214]; (c) 施加电场 $E = -10$ kV/cm (黑色), 0 kV/cm (红色) 和 $+10$ kV/cm (蓝色) 时, LSCO 薄膜电阻随温度的变化^[215]; (d) 超导层/缓冲层/PMN-PT 异质结构示意图^[215]

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].

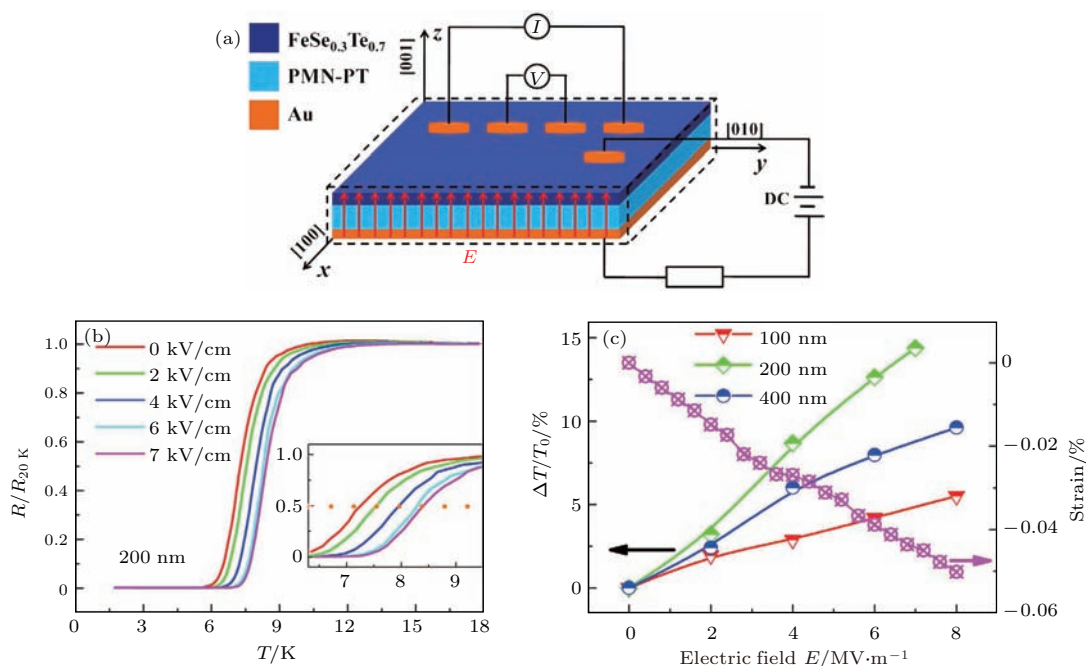


图 38 电场对 FST 薄膜超导电性的调控 (a) 样品结构和测量示意图 [218]; (b) 在不同电场作用下, 200 nm 厚的 FST 薄膜超导转变曲线, 插图是转变点附近的局部放大图 [218]; (c) 不同厚度的 FST 薄膜超导临界温度的相对变化和 PMN-PT 的应变随电场的变化 [218]

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 and 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, Glownia 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 *IEEE 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, Pattabi 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 $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - 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 $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ (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

异常双钙钛矿 $A_2BB'O_6$ 氧化物的多铁性

吴枚霞 李满荣

Multiferroic properties of exotic double perovskite $A_2BB'O_6$

Wu Mei-Xia Li Man-Rong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 157510 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180817

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180817>

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 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 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

异常双钙钛矿 $A_2BB'O_6$ 氧化物的多铁性*

吴枚霞 李满荣†

(中山大学化学学院, 生物无机和合成化学教育部重点实验室, 广州 510275)

(2018年4月26日收到; 2018年5月19日收到修改稿)

异常钙钛矿结构氧化物是多铁性材料家族中研究得最为广泛的体系之一. 本文从 ABO_3 钙钛矿结构出发, 引入了异常 $A_2BB'O_6$ 双钙钛矿材料, 首先简要介绍了传统及异常 $A_2BB'O_6$ 双钙钛矿氧化物的结构特点; 然后讨论了 $A_2BB'O_6$ 多铁性材料的研究进展, 包括 A 位为 Mn, Ni 等过渡金属离子的极性磁体多铁性材料和 A_2CoMnO_6 ($A = \text{Lu, Y, Yb, Lu}$) 以及 Mn_2FeSbO_6 等第 II 类多铁性材料; 最后, 在以上基础上展望了异常 $A_2BB'O_6$ 双钙钛矿多铁性研究中存在的问题及新型多铁性材料研究的方向.

关键词: 多铁性, 异常双钙钛矿, 极性磁体, 磁电耦合

PACS: 75.85.+t, 85.75.-d

DOI: 10.7498/aps.67.20180817

1 引言

多铁性材料是指具有铁电、(反)铁磁与铁弹等两种或两种以上初级铁性的材料, 具有丰富的物理和化学内涵, 可用于自旋电子学器件等领域^[1-5]. 按照磁性与铁电性的起源机制, Khomskii^[6] 将多铁性材料分为 I 类和 II 类多铁性材料. I 类多铁性材料指的是极性铁电材料同时具有磁性, 并且磁性和铁电性来源于不同的结构单元. 这类材料中铁电有序和磁有序的温度相差较大, 两者的耦合通常比较弱. II 类多铁性材料, 也称为磁致铁电极化多铁性材料, 铁电性来源于特定的磁有序结构, 因此对样品是否具有极性结构没有要求. 最新的研究结果表明, 还有一类多铁性材料(不同于 I 类多铁性材料的极性畸变由非磁性离子产生), 其非中心畸变是由磁性离子导致, 通常称为极性磁体 (polar magnet)^[7-9].

对多铁性材料的研究已有将近 100 年的历史, 国内外已有多篇综述报道了其研究进展^[10-17]. 在目前研究的多铁性材料体系中, 具有钙钛矿结构的材料占据了重要的地位. 简单钙钛矿结构氧化物的化学通式为 ABO_3 , 其晶体结构如图 1 所示, 其中

A 为碱金属, 碱土金属, Bi, Pb, RE (稀土元素 rare earth) 等; B 为过渡金属离子.

多铁性钙钛矿氧化物的研究最早由 Somlenskii 和 Chupis^[18] 为代表的俄罗斯科学家展开, 它们在具有铁电性的 ABO_3 中用磁性离子部分取代 B 位的非磁性离子, 以期在保留原有离子位移极化的前提下, 通过超交换耦合进一步获得磁序, 如用磁性的 Fe 离子取代 $PbNbO_3$ 中的非磁性 Nb 离子. 最著名的例子是 $Pb(Fe_{1/2}^{3+}Nb_{1/2}^{5+})O_3$, 其反铁磁温度为 143 K, 铁电居里温度为 385 K^[19,20]. 在 B 位为磁性离子的 $BiFeO_3$ 中发现的磁序与铁电序共存

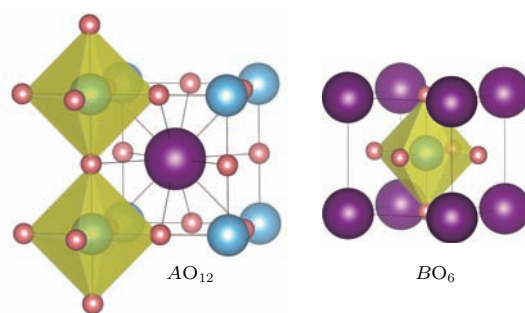


图 1 ABO_3 钙钛矿结构示意图, 其中紫色球代表 A 位离子, 青色球代表 B 位离子, 粉红色球代表 O 离子, BO_6 八面体为黄色
Fig. 1. The perovskite structure of ABO_3 . A cation, purple spheres; B cation, cyan spheres; O anion, pink; BO_6 octahedron, yellow.

* 国家青年千人计划资助的课题.

† 通信作者. E-mail: limanrong@mail.sysu.edu.cn

开启了多铁性材料研究的新篇章;令人欣喜的是 BiFeO_3 的磁序($T_N \sim 643 \text{ K}$)与铁电序($T_C \sim 1100 \text{ K}$)转变温度都远高于室温,为多铁性材料的实用性提供了可能^[21,22].以 BiFeO_3 和 BiMnO_3 为原型,近年来研究者开展了双钙钛矿结构多铁性材料的研究,如 $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ ^[23], $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ ^[24]等,其多铁性机理与 BiFeO_3 类似,均是由 A 位的 Bi 离子的孤对电子产生铁电性, B/B' 位的磁性离子提供磁性.此系列化合物已有相关综述报道,本文不再赘述^[25].

通常情况下,在传统钙钛矿结构中,小离子半径和高价态的 B 位过渡金属离子占据八面体配位的 B 位,高配位(12或8)的 A 位由较大离子占据,因此样品的性能主要由 $B\text{—O}$ 键直接影响, A 位离子仅起到维持样品价态、调控结构畸变以及影响 $B\text{—O}$ 键的几何构型的作用.随着高温高压制备技术的发展,可将较小离子半径的磁性离子(如 Mn^{2+} 等)纳入钙钛矿结构中的 A 位,形成 A 位和 B 位均有磁性离子的化合物.由于小离子半径离子占据 A 位,会导致结构畸变,形成不同于传统钙钛矿的异

常结构化合物,从而表现出更加丰富的物理内涵.为了和传统的钙钛矿材料区分,学界把 A 位小离子占据的高畸变钙钛矿称为异常钙钛矿.

多铁性钙钛矿材料面临的一个主要问题是磁转变温度过低,绝大部分已知材料的磁有序温度远低于室温,限制了其应用.相对于传统钙钛矿材料, A 位为半径较小的过渡金属磁性离子的异常钙钛矿材料中,增强的磁超交换作用有望提高材料的磁有序温度和磁电性能,日益成为研究热点.因此,围绕 A 位为较小离子的 $A_2BB'O_6$ 异常双钙钛矿化合物,本文简要介绍了其可能的晶体结构,总结了目前已报道的多铁性 $A_2BB'O_6$ 材料体系,并展望了异常 $A_2BB'O_6$ 系列多铁性材料中存在的主要问题及新型多铁性材料的设计.

2 $A_2BB'O_6$ 的结构类型

A 位为小离子占据的异常双钙钛矿氧化物 $A_2BB'O_6$ 常见的晶体结构类型如图2所示,包括刚玉衍生物和钙钛矿结构.

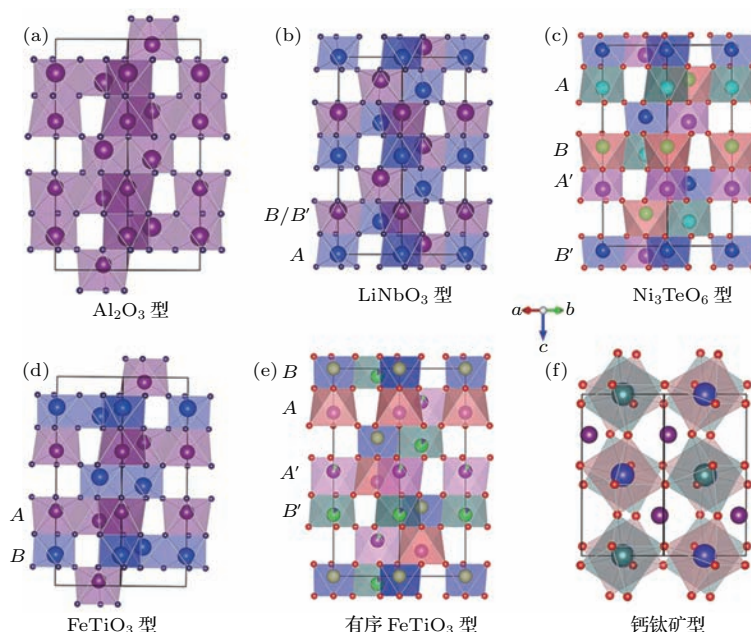


图2 A 位小离子占据的 $A_2BB'O_6$ 化合物的可能晶体结构示意图 (a) 中心对称氧化铝刚玉(AL)结构,其中 A 、 B 和 B' 无序排列;(b) 极性 LiNbO_3 (LN)结构,其中 B 和 B' 无序排列;(c) 极性 Ni_3TeO_6 (NTO)结构,其中 A 、 B 和 B' 有序排列, A 位有两个晶体学独立占位;(d) 中心对称 FeTiO_3 (ilmenite (IL))结构,其中 B 和 B' 无序排列;(e) 有序 FeTiO_3 (order ilmenite (OIL))结构,其中 A 、 B 和 B' 有序排列, A 位有两个晶体学独立占位;(f) 畸变 GdFeO_3 型钙钛矿结构, A (紫色), B (蓝色)和 B' (绿色)有序排列, A 位有一个晶体学独立占位,为 AO_8 配位

Fig. 2. The possible crystal structure types of $A_2BB'O_6$ oxides: (a) Centrosymmetric alumina corundum structure (AL), A , B , and B' are disordered; (b) polar LiNbO_3 (LN) structure, B and B' are disordered; (c) polar Ni_3TeO_6 (NTO) structure, A , B and B' are ordered with two crystallographically independent A -sites; (d) ilmenite (IL) structure, B , and B' are disordered; (e) order ilmenite (OIL), A , B , and B' are ordered with two crystallographically independent A -sites; (f) distorted GdFeO_3 -type perovskite structure with one crystallographically independent A -site in AO_8 coordination. A (purple spheres), B (blue spheres), and B' (green spheres) are ordered.

刚玉系衍生结构分为 Al_2O_3 型中心对称刚玉结构(alumina (AL), 空间群 $R\text{-}3c$), 中心对称钛铁矿结构(ilmenite (IL), $R\text{-}3$), 极性 LiNbO_3 结构(LN, $R3c$), 极性有序钛铁矿结构(ordered ilmenite (OIL), $R3$)以及极性 Ni_3TeO_6 结构(NTO, $R3$). 其中LN, OIL, NTO型的极性结构具有高自发电极化(spontaneous polarization, P_S)常数, 迄今已报道材料的 P_S 大多在 $50\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上, 是 BaTiO_3 的两倍^[26]. 图2中除了畸变 GdFeO_3 型钙钛矿结构($P2_1/n$, A 位离子为8配位, B 位离子为6配位), 其他几类晶体结构中, A , B 位离子都具有6配位, 占据八面体空隙位. 这些八面体在三维空间中共线、共面或共顶点连接, 形成相应的三维晶体结构.

从晶体学角度出发, 刚玉结构的 $A_2BB'\text{O}_6$ 与钙钛矿结构的 $A_2BB'\text{O}_6$ 的 BO_6 位的连接方式相同, 都是采用八面体共顶点连接的岩盐结构排布, 差别仅在于 A 位的配位数不同而已. 图3以LN相结构为例, 通过特定晶向观察(如 $[8\bar{3}5]$ 方向), 其具有与钙钛矿相似的八面体连接方式, 不过其中八面体的畸变程度更高, 表明刚玉系是 A 和 B 位同为八面体配位环境的钙钛矿结构, 它们的内在结构本质是相同的, 故刚玉系可看作类异常钙钛矿结构材料.

从结构类型可知, 极性LN, OIL, NTO结构的 $A_2BB'\text{O}_6$ 是潜在的铁电性材料, 如果样品同时具有磁性, 则此类材料将是I类多铁性材料. 从磁结

构的角度分析, B/B' 位可以由过渡金属磁性离子占据, A 位通常在极端制备条件下也可以纳入磁性离子, 在交换作用竞争下, 样品有可能具有特殊的磁结构, 从而具有II类磁致铁电极化, 此时, $A_2BB'\text{O}_6$ 氧化物是否具有极性结构将不再要求. 以下将分别介绍 $A_2BB'\text{O}_6$ 氧化物由极性结构或特殊磁结构导致的多铁性.

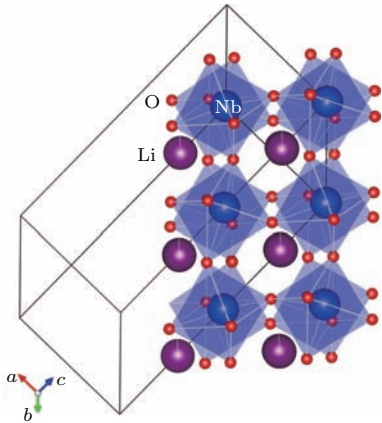


图3 从 $[8\bar{3}5]$ 方向观察的LN相化合物的晶体结构
Fig. 3. The crystal structure of LN phase viewing along $[8\bar{3}5]$ direction.

3 极性类双钙钛矿磁体

目前已报道多个具有极性结构的异常双钙钛矿氧化物, 列于表1.

表1 极性 $A_2BB'\text{O}_6$ 类双钙钛矿磁体, 其中无特别说明的 P_S 为理论计算值 ^[27] Table 1. Polar magnet in double perovskite-like $A_2BB'\text{O}_6$ oxides; the P_S values are predicted unless specified ^[27] .				
组分	结构类型	制备条件	$P_S/\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$	文献
$\text{Ni}_2\text{NiTeO}_6$	NTO	1073 K, AP	0.33 ^a	[28, 29]
$\text{Ni}_2\text{ScSbO}_6$	NTO	1073 K, AP	7	[30]
$\text{Ni}_2\text{InSbO}_6$	NTO	1073 K, AP	7	[30]
$\text{Mn}_2\text{ScSbO}_6$	NTO	1523 K, 55 GPa	283	[31]
Mn_2MnWO_6	NTO	1673 K, 8 GPa	629/69	[32]
Mn_2FeWO_6	NTO	1673 K, 8 GPa	595/678	[33]
$\text{Mn}_2\text{FeNbO}_6$	LN	1573 K, 7 GPa	32	[34]
$\text{Mn}_2\text{FeTaO}_6$	LN	1573 K, 7 GPa	23	[34]
$\text{Mn}_2\text{FeMoO}_6$	NTO	1623 K, 8 GPa	68	[35]
$\text{Mn}_2\text{FeMoO}_6$	OIL	1623 K, 8 GPa	55	[36]
$\text{Zn}_2\text{FeTaO}_6$	LN	1623 K, 9 GPa	50	[37]
$\text{Zn}_2\text{FeOsO}_6$	NTO	Predicted	547	[38]
$\text{Sc}_2\text{FeMoO}_6$	NTO	Predicted	71	[39]
$\text{Lu}_2\text{FeMoO}_6$	NTO	Predicted	87	[39]

^a 实验观测值.

3.1 $\text{Ni}_2\text{BB}'\text{O}_6$

最早报道具有极性NTO结构的类异常双钙钛矿氧化物是 $\text{Ni}_2\text{NiTeO}_6$ (Ni_3TeO_6)，该材料在1000 K以下具有铁电性，磁有序温度为 $T_N \sim 50$ K，具有共线反铁磁结构^[28]。美国Rutgers大学的Cheong课题组^[29]在 Ni_3TeO_6 单晶样品中发现，沿着 c 轴方向加磁场测试的磁滞回线在某个临界磁场 H_c 时会出现折点， H_c 随测试温度的降低而增大，

同时，在 H_c 处自旋发生了 90° 翻转(图4(c))。与其他自旋翻转材料不同， Ni_3TeO_6 中的自旋翻转没有出现滞后现象。样品在 $T_N = 50$ K以下具有热释电流(图4(a))。样品的电极化强度与磁场有很强的依赖性，特别是在临界磁场 H_c ——样品在测试磁场加到临界磁场 H_c 时，电极化急剧变化(图5)。作者认为，在 H_c 处，自旋发生翻转，自旋翻转时出现的中间自旋态是样品具有无滞后巨磁电耦合效应的原因。

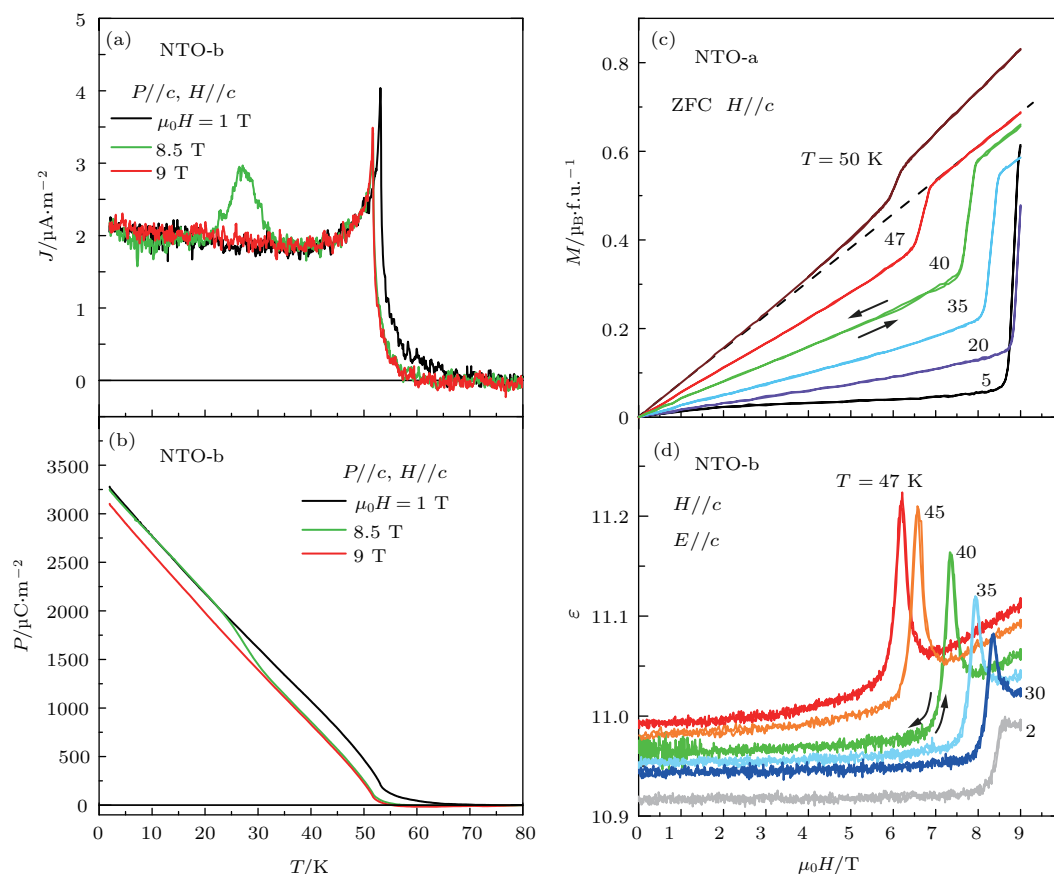


图4 Ni_3TeO_6 的 (a) 热释电流、(b) 电极化、(c) 磁滞回线和 (d) 磁介电^[29]

Fig. 4. (a) Pyroelectric, (b) polarization, (c) M - H loop and (d) magnetodielectric properties of Ni_3TeO_6 ^[29].

然而，Zhao等^[40]的研究发现，加正向与反向电场极化 Ni_3TeO_6 样品时测得的热释电流并不随电场的反转而反向，即电极化方向并没有发生翻转(图6)，这表明样品 Ni_3TeO_6 没有铁电性能。那么 Ni_3TeO_6 的多铁性应该怎么理解呢？Cheong等认为像NTO这样的多铁性材料，其磁致电极化是跟样品原有的电极化耦合的，因此，如果原有的电极化不翻转的话，磁致电极化也不会翻转。故热释电流测到的电极化不翻转。这种多铁性区别于常规的I类和II类多铁，称为极性磁体。

2011年，Ivanov等^[30]报道了 B/B' 位为In, Sb,

Sc的 $\text{Ni}_2\text{InSbO}_6$ 和 $\text{Ni}_2\text{ScSbO}_6$ 多晶陶瓷样品也具有极性NTO结构，其反铁磁转变温度分别为60和76 K。在此系列化合物中，样品的磁性由A位的Ni离子提供。两个样品通过非线性二阶光学活性(second harmonic generation, SHG)信号计算的电极化强度均约为 $7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，但目前并没有这两个样品铁电性或热释电性测试的相关报道。值得一提的是， $\text{Ni}_2\text{InSbO}_6$ 和 $\text{Ni}_2\text{ScSbO}_6$ 的磁结构是由两套反铁磁耦合非公度螺旋结构组成，因此样品可能具有由磁序诱导的铁电极化。

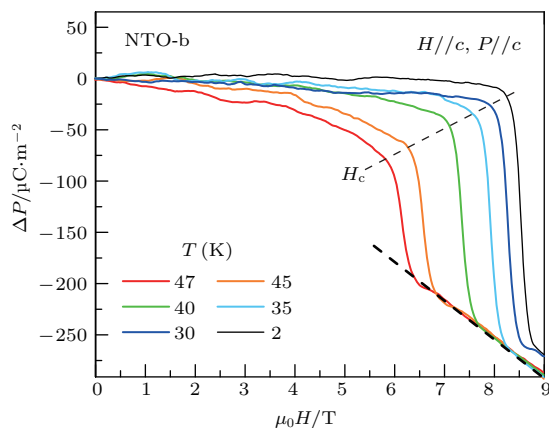


图5 不同温度下电极化与磁场的依赖关系, 在临界磁场 H_c 处, 电极化急剧变化 [29]

Fig. 5. The polarization dependent of the magnetic field. The polarization change robust near the critical field H_c [29].

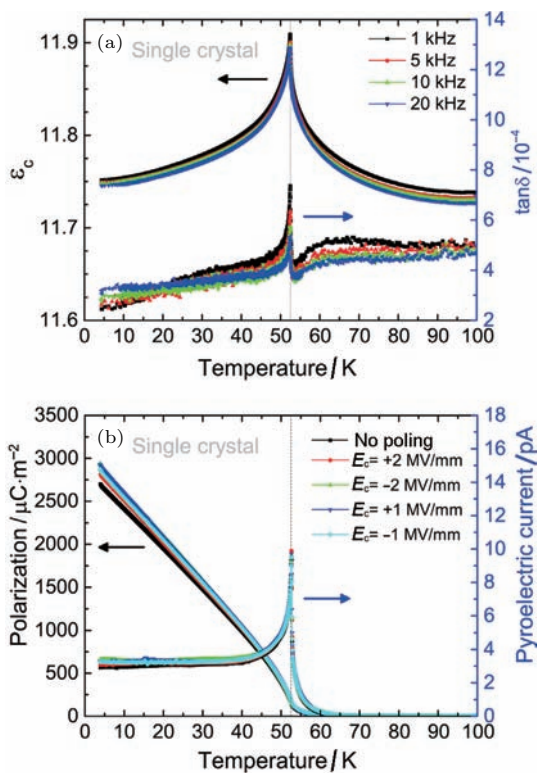


图6 Ni_3TeO_6 的 (a) 在不同测试频率下的介电温谱, (b) 加正、反电压极化后测试的热释电性能

Fig. 6. (a) Dielectric constant vs. temperature at different frequencies, and (b) pyroelectric properties by polarizing at positive and negative electric field of Ni_3TeO_6 crystal [40].

3.2 $\text{Mn}_2\text{BB}'\text{O}_6$

$\text{Mn}_2\text{BB}'\text{O}_6$ 具有 NTO, LN 或 OIL 结构, B/B' 位可以是 $\text{Fe}/(\text{Mo}, \text{Ta}, \text{Nb}, \text{W})$, Mn/W 或 Sc/Sb . 不同于 $\text{Ni}_2\text{BB}'\text{O}_6$, 极性结构的 $\text{Mn}_2\text{BB}'\text{O}_6$ 样品中, A 位的 Mn , B/B' 位都对材料的磁性有贡献.

但是, 通常此类极性结构材料需要在高温高压下才能制备. 如 $\text{Mn}_2\text{ScSbO}_6$, 常压相是中心对称的 $R\bar{3}$ 相, 具有反铁磁性 [41]; 而在 5.5 GPa 压力下制备则可获得 $R3$ 极性结构相 (图 2 (c)), 表现出亚铁磁序, 居里温度 $T_C = 42 \text{ K}$ [31]. 在 $\text{Mn}_2\text{ScSbO}_6$ 中, 存在大约 12.3% 的 Mn/Sc 反位无序, 减弱了结构畸变程度, P_S 约为 $28.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (利用点电荷模型计算的结果), 因此 $\text{Mn}_2\text{ScSbO}_6$ 是潜在的多铁性材料.

第一性原理计算表明 $\text{Mn}_2\text{FeB}'\text{O}_6$ ($B' = \text{Ta}, \text{Nb}$) 样品 (7 GPa, 1573 K 制备) 的电极化是由 $\text{Nb}^{5+}(4p^65d^0)$ 和 $\text{Ta}^{5+}(5p^66d^0)$ d^0 电子构型的二阶 Jahn-Teller 效应导致; $\text{Mn}-\text{Fe}$ 的交换作用则导致样品的反铁磁性, 并在温度达 200 K 时观察到短程磁有序现象 [34]. 尽管多晶陶瓷样品中没有测到铁电或磁电耦合性能, 但在低温时, 因样品的电阻升高, 可观测到热释电现象.

NTO 结构的多晶 Mn_2FeWO_6 (8 GPa, 1673 K 制备) 在 75 K 下具有复杂的反铁磁序, 约 30 K 具有场致亚铁磁性相变 (一级相变). 第一性原理计算表明, 由于存在 Fe 离子的 d 轨道金属性中间态, 样品的电极化不能翻转 [33], 但目前为止该结果尚未得到实验的证实. 而同构的 Mn_2MnWO_6 (8 GPa, 1673 K 制备) 的第一性原理计算表明, 其电极化能够翻转 [42]. Mn_2MnWO_6 的 $T_N = 58 \text{ K}$, 磁结构为沿着 c 轴的反铁磁序, ab 面具有螺旋结构成分, 从而使得 $[001]$ 方向的圆锥反铁磁量增加. 自旋结构与晶体异常间的耦合被认为是出现多铁性的重要因素. Mn_2MnWO_6 样品在 T_N 温度以下, 由 $\text{Mn}2-\text{Mn}3$ 共面连接间的磁致伸缩导致晶胞会沿着 $[001]$ 方向膨胀, 温度低于磁有序温度时, $\text{Mn}2-\text{Mn}3$ 键长会增加. 而基于点电荷模型计算的自发极化强度高达 $63.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. 在 T_N 温度附近出现介电异常以及不同磁场下的热释电效应信号, 表明样品存在磁致伸缩电极化耦合以及磁电耦合. 多晶样品在室温时的压电力显微镜 (piezoelectric force microscopy, PFM) 实验结果则进一步证实样品具有可翻转的电极化和磁电多铁性能 (图 7) [32].

值得一提的是, NTO 结构的 $\text{Mn}_2\text{FeMoO}_6$ (8 GPa, 1623 K 制备), 该化合物的亚铁磁转变温度在室温以上, 约 340 K, P_S 计算值高达 $68 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 其电极性结构也进一步由 SHG 测试证实. 第一性原理计算表明 $\text{Mn}_2\text{FeMoO}_6$ 沿 c 轴方向的亚铁磁共线自旋结构可有效降低体系能量, 有利于形成 Fe/Mo 有序排列 $R3$ 结构的 NTO 相, 而非 Fe/Mo

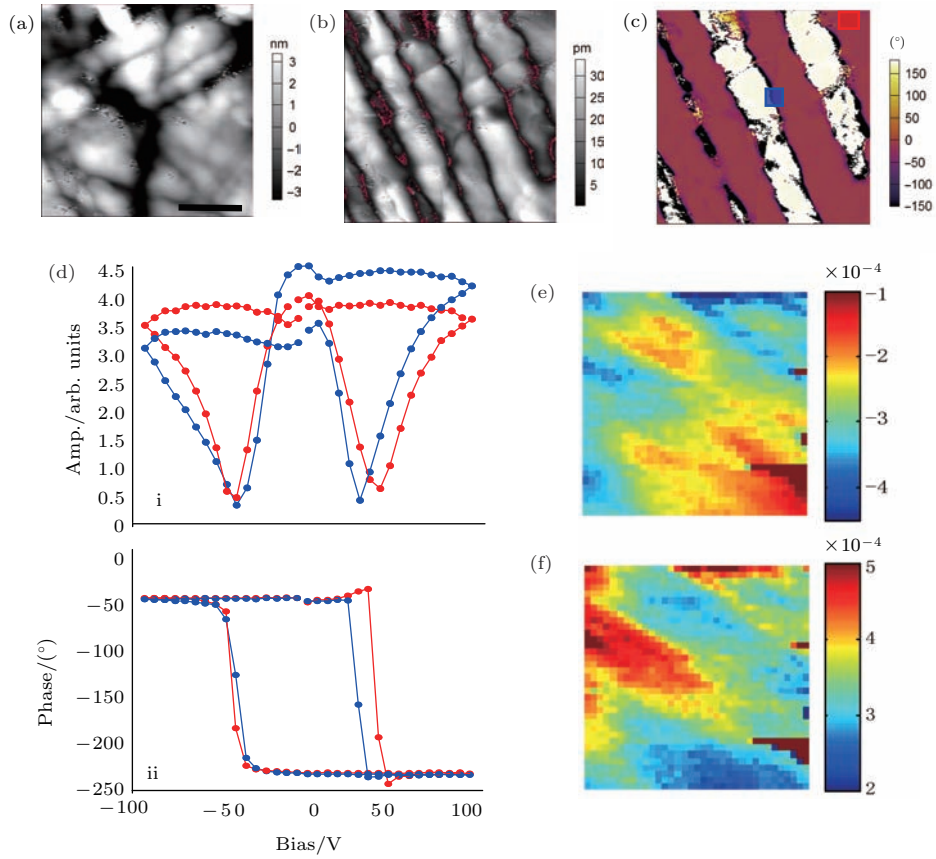


图7 Mn_2MnWO_6 的 PFM 实验结果^[32] (a) 形貌图; (b) 振幅图; (c) 相位图; (d) 从图 (c) 方框中获得的平均振幅和相位图在能带激励模式下的极化翻转回路; (e), (f) 剩余的负、正振幅量

Fig. 7. PFM results on Mn_2MnWO_6 ^[32]: (a) Topography; (b) PFM DART (dual amplitude resonance-tracking) amplitude; (c) phase; (d) average amplitude (i) and phase (ii) band excitation PFM switching spectroscopy loops determined from square regions indicated in the phase image (c); remnant (e) negative and (f) positive amplitudes.

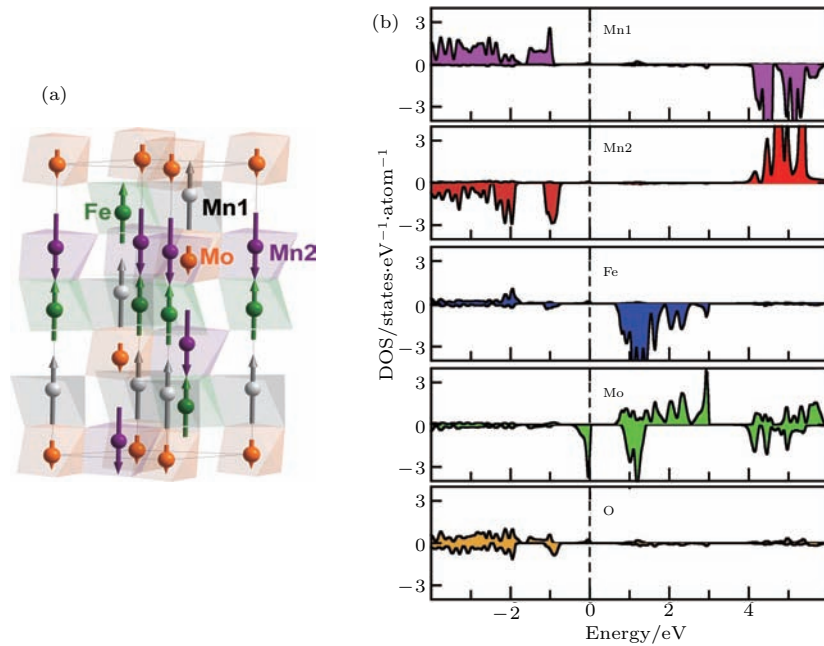


图8 (a) $\text{Mn}_2\text{FeMoO}_6$ 在 10 K 时的磁结构示意图; (b) Mn1, Mn2, Fe, Mo 和 O 位在基态磁结构下由第一性原理计算的态密度^[35]

Fig. 8. (a) The magnetic configuration of $\text{Mn}_2\text{FeMoO}_6$ at 10 K; (b) density functional theory calculations of density of states (DOS) in the ground-state magnetic configuration projected to Mn1, Mn2, Fe, Mo, and O sites^[35].

无序排列的中心对称的IL结构(*R*-3) (图8) [35]. $\text{Mn}_2\text{FeMoO}_6$ 中高度极化的自旋结构增加了材料的电阻, 表现为Mott-VRH半导体行为. 然而, 基于多晶样品的测量并未观测到铁电反转现象, 目前也尚无理论计算对该材料的铁电性能做出预测. 因此, $\text{Mn}_2\text{FeMoO}_6$ 是潜在的室温多铁材料, 后期工作需要制备单晶或者薄膜样品, 进一步研究其铁电性和可能的磁电耦合性能.

4 非极性 $A_2BB'O_6$ 多铁性材料

II类多铁性材料中, 铁电极化产生的微观机制如图9所示. 交换伸缩产生电极化的最典型例子是 $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ [43]. Co^{2+} 和 Mn^{4+} 离子在 *c* 方向交替

排列形成一维原子链. 自旋方向也是沿着 *c* 轴向取向, 形成一维Ising链. 次近邻 Co^{2+} 离子或 Mn^{4+} - Mn^{4+} 离子具有反铁磁排布(交换作用积分 J_2), 最近邻的 Co^{2+} - Mn^{4+} 离子的磁相互作用 J_1 为铁磁交换作用. 当 $|J_2/J_1| > 1/2$ 时, 磁结构就会变成“↑↑↓↓”结构. 此时, 自旋方向相同的离子相互靠近, 而自旋方向相反的离子相互远离, 从而产生沿着 *c* 方向的电极化.

研究发现在 $A_2\text{CoMnO}_6$ (其中 $A = \text{Y, Lu, Yb}$ 等) 中, Mn^{4+} , Co^{2+} 离子沿着 *c* 轴也具有↑↑↓↓型磁结构, 根据交换伸缩模型, 这样的磁结构可以产生沿着 *c* 轴方向的铁电极化. $A_2\text{CoMnO}_6$ ($A = \text{Y, Lu, Yb}$) 具有双钙钛矿结构(图2(f)), 空间群为 $P2_1/n$, 样品采用传统的固相反应法即可制备.

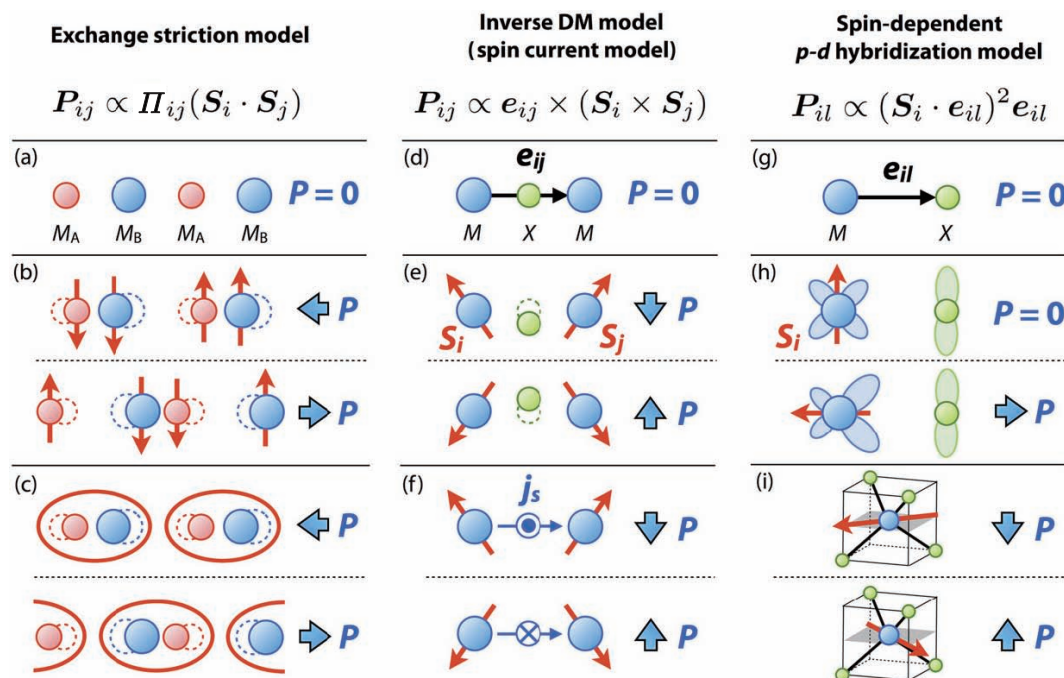


图9 特殊磁序诱导产生铁电极化的微观机制 [44]

Fig. 9. Micro-mechanism of magnetism-induced polarization [44].

图10是 $\text{Lu}_2\text{CoMnO}_6$ [45] 的磁结构示意图, 可以看出, 沿着 *c* 轴方向, 相邻的 Co^{2+} , Mn^{4+} 离子自旋方向平行排列, 而次近邻的 Co^{2+} - Co^{2+} 或 Mn^{4+} - Mn^{4+} 离子的自旋方向反平行排列, 因此形成↑↑↓↓型磁结构. $\text{Lu}_2\text{CoMnO}_6$ 的磁电温度为 35 K, 相较于 $\text{Ca}_3\text{MnCoO}_6$ (磁电耦合温度 14 K), 其磁电耦合温度更高.

在 Y_2CoMnO_6 中, 磁电耦合出现的温度提高到约 80 K [46]. 如图11所示, 在 80 K 以下, 观察到电极化强度, 其最大值为 $65 \mu\text{C}/\text{m}^2$. 当极化电场反向时, 电极化随之反向, 表明样品具有铁电性. 为

了进一步验证样品获得的是本征铁电性, 作者还测试了样品在一个很小的温区内 ($31 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$) 循环时热释电流的变化情况, 发现电流方向会随着温度的循环而改变, 表明热释电不是由可移动带电缺陷或是热激活电流导致, 而是样品本征的铁电性能.

另外, 在 $\text{Yb}_2\text{CoMnO}_6$ [47] 和 Y_2NiMnO_6 [48] 中也报道了由↑↑↓↓型磁结构导致的多铁性现象. 而在 $\text{Sc}_2\text{NiMnO}_6$ [49] 中则存在 Mn 和 Ni 两套磁格子, 有两个磁转变点, 分别是 $T_1 = 35 \text{ K}$ 和 $T_2 = 17 \text{ K}$, 在低于 T_2 温度下, 由两套磁格子交换作用导致的磁介电出现异常.

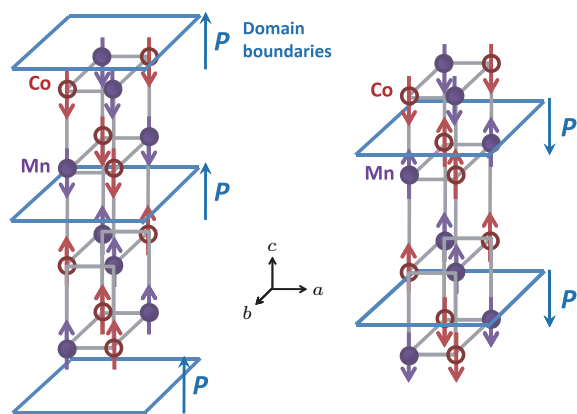

 图 10 $\text{Lu}_2\text{CoMnO}_6$ 磁结构示意图, P 为磁致电极化 [45]

Fig. 10. The schematic magnetic structure of $\text{Lu}_2\text{CoMnO}_6$, P denotes the magnetic induced polarization [45].

同时, 实验上还证实了在 A 位为 Mn 离子的类异常双钙钛矿氧化物 $\text{Mn}_2\text{FeSbO}_6$ 具有多铁性能. 在 3 GPa 下合成的 $\text{Mn}_2\text{FeSbO}_6$ 是亚铁磁体, 具有中心对称结构的 IL 相. Dos santos-García 等 [50] 的实验发现, $\text{Mn}_2\text{FeSbO}_6$ 在 $T_C = 260$ K 的磁电容可

以达到 4000% (图 12), 具有很大的磁致伸缩引起的反铁电多铁性现象. 当制备压力增大到 5 GPa 以上时, 则形成反铁磁性的畸变双钙钛矿结构相 [51].

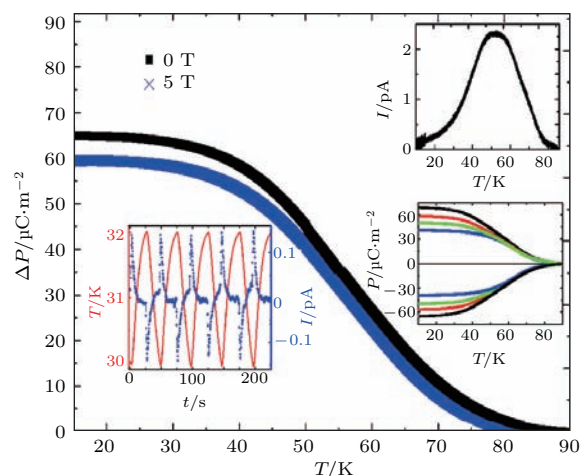

 图 11 Y_2CoMnO_6 样品由交换收缩引起的铁电性 [46]

Fig. 11. Polarization of Y_2CoMnO_6 due to exchange striction [46].

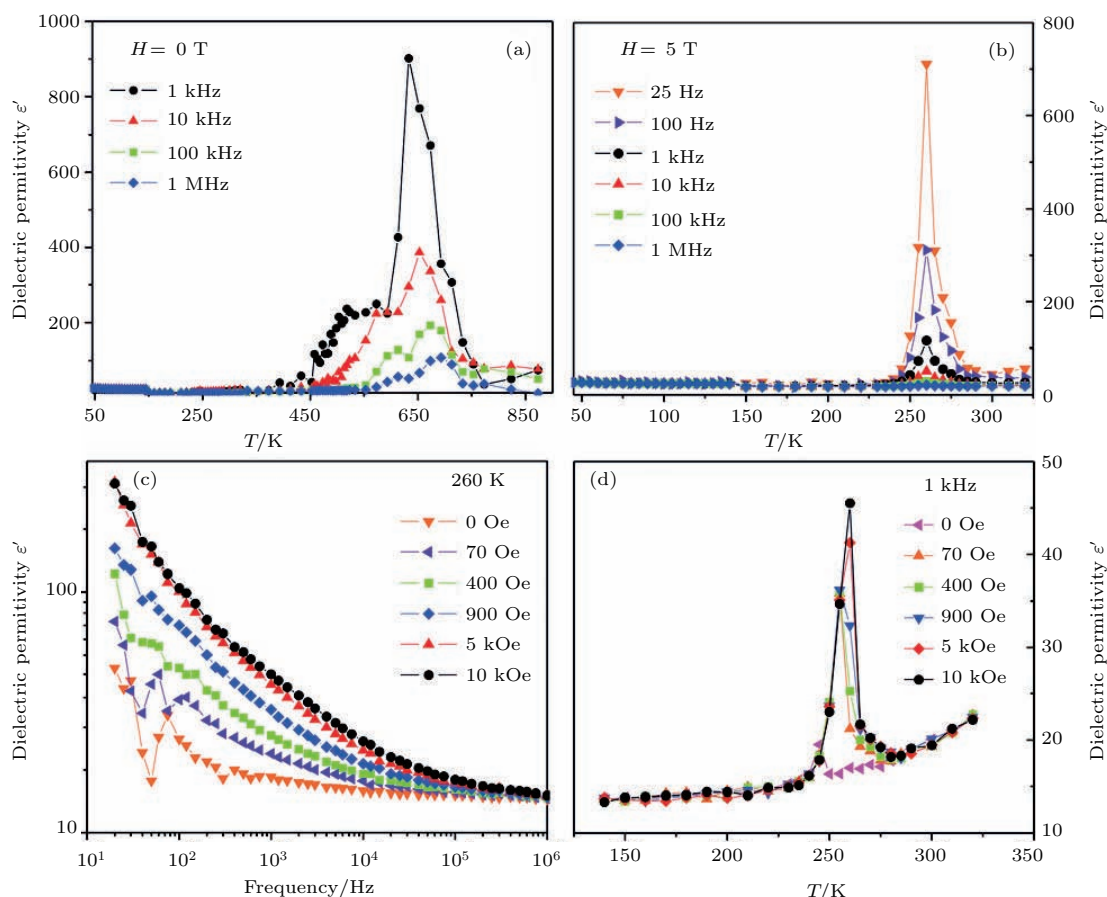

 图 12 $\text{Mn}_2\text{FeSbO}_6$ 的磁介电性能 [50]

Fig. 12. The magnetodielectric properties of $\text{Mn}_2\text{FeSbO}_6$ [50].

5 总结与展望

新型高性能多铁性材料的研究是目前材料、物理、信息等的重要研究方向之一。A位为较小离子占据的异常 $A_2BB'O_6$ 双钙钛矿结构多铁材料,特别是类异常双钙钛矿极性磁体是近年来多铁性材料研究的一个新方向,得到越来越多的关注。然而,目前对于此类材料的研究还处在初级阶段,已知材料数量十分有限,与理论预期还有很大差距,深入研究和前期器件化探索尚未展开,目前还存在以下问题。

1) 材料的多铁性产生机制不明。从已报道的研究结果看, $A_2BB'O_6$ 多铁性产生的机制,一种是由极性结构磁体为主导,另一种是 $\uparrow\downarrow\downarrow$ 磁结构的交换收缩模型;由自旋流或反Dzyaloshinskii-Moriya (DM)相互作用导致的多铁性未见报道。但是中子衍射实验表明,部分 $A_2BB'O_6$ 异常双钙钛矿氧化物存在螺旋磁结构分量,那么如何将螺旋磁结构分量增大,获得螺旋磁结构样品需要进一步研究。

2) 强磁相互作用和高电阻之间的矛盾。高压法可以制备 $A_2BB'O_6$ 极性磁体,但是大部分极性磁体的电阻率都比较小,阻碍了样品的磁电耦合性能表征。因此如何获得高度极化的磁自旋结构和高电阻率极性磁体,或通过何种方法提高极性磁体电阻率成为新型 $A_2BB'O_6$ 多铁性材料设计面临的一个重大问题。

3) 单晶/薄膜相材料制备难题。目前报道的大部分 $A_2BB'O_6$ 极性磁体都是采用高温高压方法合成的多晶陶瓷样品,其中的非本征缺陷和铁电畴的随机取向都不利于材料的多铁性能表征。同时,受极端高温高压下样品的合成量和熔盐选择的限制,高压下单晶样品的生长难以实现。因此如何在常压下获得高压相的晶相材料,是进一步深入研究和初步产业化亟需解决的问题。受类异常单钙钛矿结构 $ScFeO_3$ 的高压相薄膜样品可在常压下通过晶界诱导制备的启发,异常双钙钛矿结构 $A_2BB'O_6$ 的高压相薄膜样品的生长,将会打开晶相材料制备和进一步表征的大门。同时,薄膜样品的制备还可能会获得新的性能,比如没有铁电性的 R_2MnNiO_6 (R 为稀土元素)在 R_2MnNiO_6/La_2NiMnO_6 形成短周期的(001)定向的超晶格薄膜时,会出现杂化非正规铁电性^[52]。因此,极性磁体薄膜将是新型多铁性材料设计的另一个突破口。另外,常压下磁场辅

助的同构单晶诱导高压相单晶生长也值得尝试和研究。

4) 结构和成相规律复杂。理论上,异常双钙钛矿结构 $A_2BB'O_6$ 的可能的结构类型排列组合繁多,其结构也不同程度地受合成条件、结构畸变度、离子电子结构以及自旋磁结构等因素的综合影响,试错法材料合成事倍功半。因此,通过高通量的理论计算,预测不同组合材料的可能结构和潜在性能,从而指导新材料的设计和开发显得至关重要。

5) 多功能性表征有待深入。极性磁体因其结构特点而具有多功能性,除本文所关注的多铁性能外,其他如在红外和远红外区的非线性SHG和铁电光伏太阳能电池性能等方面的研究还需要进一步展开,以期实现清洁和可再生能源的有效利用。

感谢美国罗格斯大学 Sang-Wook Cheong 教授的讨论,感谢课题组李淑芳、蔡国鸿、韩艺丰的协助。

参考文献

- [1] Tian G, Zhang F, Yao J, Fan H, Li P, Li Z, Song X, Zhang X, Qin M, Zeng M, Zhang Z, Yao J, Gao X, Liu J 2016 *ACS Nano* **10** 1025
- [2] Li H B, Lu N, Zhang Q, Wang Y, Feng D, Chen T, Yang S, Duan Z, Li Z, Shi Y, Wang W, Wang W H, Jin K, Liu H, Ma J, Gu L, Nan C, Yu P 2017 *Nat. Commun.* **8** 2156
- [3] Zhou L, Dai J, Chai Y, Zhang H, Dong S, Cao H, Calder S, Yin Y, Wang X, Shen X, Liu Z, Saito T, Shimakawa Y, Hojo H, Ikuhara Y, Azuma M, Hu Z, Sun Y, Jin C, Long Y 2017 *Adv. Mater.* **29** 1703435
- [4] Yu P, Chu Y, Ramesh R 2012 *Phil. Trans. R. Soc. A* **370** 4856
- [5] Zhao L, Lu Z, Zhang F, Tian G, Song X, Li Z, Huang K, Zhang Z, Qin M, Wu S, Lu X, Zeng M, Gao X, Dai J, Liu J 2015 *Sci. Rep.* **5** 9680
- [6] Khomskii D 2009 *Physics* **2** 20
- [7] Wang Y, Pascut G L, Gao B, Tyson T A, Haule K, Kiryukhin V, Cheong S W 2015 *Sci. Rep.* **5** 12268
- [8] Caignaert V, Maignan A, Singh K, Simon C, Pralong V, Raveau B, Mitchell J F, Zheng H, Huq A, Chapon L C 2013 *Phys. Rev. B* **88** 174403
- [9] Ghara S, Suard E, Fauth F, Tran T T, Halasyamani P S, Iyo A, Rodríguez-Carvajal J, Sundaresan A 2017 *Phys. Rev. B* **95** 224416
- [10] Chi Z H, Jin C Q 2007 *Prog. Phys.* **27** 225 (in Chinese) [迟振华, 靳常青 2007 物理学进展 **27** 225]
- [11] Wang K F, Liu J M, Wang Y 2008 *Chin. Sci. Bull.* **53** 1098 (in Chinese) [王克锋, 刘俊明, 王雨 2008 科学通报 **53** 1098]

- [12] Duan C G 2009 *Prog. Phys.* **29** 215 (in Chinese) [段纯刚 2009 物理学进展 **29** 215]
- [13] Sun Y 2014 *Physics* **43** 166 (in Chinese) [孙阳 2014 物理 **43** 166]
- [14] Cheong S W, Mostovoy M 2007 *Nat. Mater.* **6** 13
- [15] Fiebig M 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** R123
- [16] Dong S, Xiang H J 2014 *Physics* **43** 173 (in Chinese) [董帅, 向红军 2014 物理 **43** 173]
- [17] Liu J M, Nan C W 2014 *Physics* **43** 88 (in Chinese) [刘俊明, 南策文 2014 物理 **43** 88]
- [18] Smolenskii G A, Chupis I E 1982 *Sov. Phys. Usp.* **25** 475
- [19] Bokov V, Mylnikova I, Smolenskii G 1962 *Sov. Phys. Jetp-Ussr* **15** 447
- [20] Ivanov S A, Tellgren R, Rundlof H, Thomas N W, Ananta S 2000 *J. Phys.: Condens. Matter* **12** 2393
- [21] Wang J, Neaton J, Zheng H, Nagarajan V, Ogale S, Liu B, Viehland D, Vaithyanathan V, Schlom D, Waghmare U 2003 *Science* **299** 1719
- [22] Dho J, Qi X, Kim H, MacManus-Driscoll J L, Blamire M G 2006 *Adv. Mater.* **18** 1445
- [23] Azuma M, Takata K, Saito T, Ishiwata S, Shimakawa Y, Takano M 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 8889
- [24] Nechache R, Cojocaru C V, Harnagea C, Nauenheim C, Nicklaus M, Ruediger A, Rosei F, Pignolet A 2011 *Adv. Mater.* **23** 1724
- [25] Shi L, Bai F M 2011 *J. Chin. Cera. Soc.* **39** 550 (in Chinese) [石雷, 白飞明 2011 硅酸盐学报 **39** 550]
- [26] Kwei G H, Lawson A C, Billinge S J L, Cheong S W 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 2368
- [27] Cai G H, Greenblatt M, Li M R 2017 *Chem. Mater.* **29** 5447
- [28] Živković I, Prša K, Zaharko O, Berger H 2010 *J. Phys.: Condens. Matter* **22** 056002
- [29] Oh Y S, Artyukhin S, Yang J J, Zapf V, Kim J W, Vanderbilt D, Cheong S W 2014 *Nat. Commun.* **5** 3201
- [30] Ivanov S A, Mathieu R, Nordblad P, Tellgren R, Ritter C, Politova E, Kaleva G, Mosunov A, Stefanovich S, Weil M 2013 *Chem. Mater.* **25** 935
- [31] Solana-Madruga E, Dos santos-Garcia A J, Arévalo-López A M, Ávila-Brandé D, Ritter C, Attfield J P, Sáez-Puche R 2015 *Dalton Trans.* **44** 20441
- [32] Li M R, McCabe E E, Stephens P W, Croft M, Collins L, Kalinin S V, Deng Z, Retuerto M, Gupta A S, Padmanabhan H, Gopalan V, Grams C P, Hemberger J, Orlandi F, Manuel P, Li W M, Jin C Q, Walker D, Greenblatt M 2017 *Nat. Commun.* **8** 2037
- [33] Li M R, Croft M, Stephens P W, Ye M, Vanderbilt D, Retuerto M, Deng Z, Grams C P, Hemberger J, Hadermann J, Li W M, Jin C Q, Saouma F O, Jang J I, Akamatsu H, Gopalan V, Walker D, Greenblatt M 2015 *Adv. Mater.* **27** 2177
- [34] Li M R, Walker D, Retuerto M, Sarkar T, Hadermann J, Stephens P W, Croft M, Ignatov A, Grams C P, Hemberger J, Nowik I, Halasyamani P S, Tran T T, Mukherjee S, Dasgupta T S, Greenblatt M 2013 *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** 8406
- [35] Li M R, Retuerto M, Walker D, Sarkar T, Stephens P W, Mukherjee S, Dasgupta T S, Hodges J P, Croft M, Grams C P, Hemberger J, Sánchez-Benítez J, Huq A, Saouma F O, Jang J I, Greenblatt M 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 10774
- [36] Li M R, Retuerto M, Stephens P W, Croft M, Sheptyakov D, Pomjakushin V, Deng Z, Akamatsu H, Gopalan V, Sánchez-Benítez J, Saouma F O, Jang J I, Walker D, Greenblatt M 2016 *Angew. Chem. Int. Ed.* **128** 10016
- [37] Li M R, Stephens P W, Retuerto M, Sarkar T, Grams C P, Hemberger J, Croft M C, Walker D, Greenblatt M 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 8508
- [38] Wang P S, Ren W, Bellaiche L, Xiang H J 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 147204
- [39] Song G, Zhang W 2016 *Sci. Rep.* **6** 20133
- [40] Zhao L, Du C H, Komarek A C 2017 *Phys. Status Solidi: Rap. Res. Lett.* **11** 1700073
- [41] Ivanov S, Nordblad P, Mathieu R, Tellgren R, Politova E, Andr G 2011 *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011** 4691
- [42] Ye M, Vanderbilt D 2016 *Phys. Rev. B* **93** 134303
- [43] Choi Y J, Yi H T, Lee S, Huang Q, Kiryukhin V, Cheong S W 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 047601
- [44] Tokura Y, Seki S, Nagaosa N 2014 *Rep. Prog. Phys.* **77** 076501
- [45] Yáñez-Vilar S, Mun E D, Zapf V S, Ueland B G, Gardner J S, Thompson J D, Singleton J, Sánchez-Andújar M, Mira J, Biskup N, Señarís-Rodríguez M A, Batista C D 2011 *Phys. Rev. B* **84** 134427
- [46] Sharma G, Saha J, Kaushik S, Siruguri V, Patnaik S 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 012903
- [47] Blasco J, García-Muñoz J, García J, Stankiewicz J, Subías G, Ritter C, Rodríguez-Velamazán J 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 012902
- [48] Choi H Y, Moon J Y, Kim J H, Choi Y J, Lee N 2017 *Crystals* **7** 67
- [49] Yi W, Princep A J, Guo Y, Johnson R D, Khalyavin D, Manuel P, Senyshyn A, Presniakov I A, Sobolev A V, Matsushita Y 2015 *Inorg. Chem.* **54** 8012
- [50] Dos santos-García A J, Solana-Madruga E, Ritter C, Andrada-Chacón A, Sánchez-Benítez J, Mompean F J, Garcia-Hernandez M, Sáez-Puche R, Schmidt R 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **129** 4438
- [51] Mathieu R, Ivanov S A, Solov'yev I V, Bazuev G V, Anil Kumar P, Lazor P, Nordblad P 2013 *Phys. Rev. B* **87** 014408
- [52] Zhao H J, Ren W, Yang Y, Íñiguez J, Chen X M, Bellaiche L 2014 *Nat. Commun.* **5** 4021

SPECIAL TOPIC — Multiferroicity: Physics, materials, and devices

Multiferroic properties of exotic double perovskite $A_2BB'O_6$ *

Wu Mei-Xia Li Man-Rong†

(Key Laboratory of Bioinorganic and Synthetic Chemistry of Ministry of Education, School of Chemistry, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

(Received 26 April 2018; revised manuscript received 19 May 2018)

Abstract

Multiferroic material in which there co-exist at least two of the ferro-phases, namely ferroelectricity, (anti-) ferromagnetism, and ferroelasticity, has attracted considerable attention in recent years due to its intriguing physics and potential applications for advanced multifunctional devices. However, multiferroic materials are rare due to the contradictory requirements between electrical polarization and magnetism. So far, only several compounds have been reported to show above-room temperature multiferroics. Thus, it is essential to search for new materials. The two most significant strategies to obtain multiferroics are 1) to incorporate magnetic transition-metal ions into polar structures to obtain polar magnets, and 2) to introduce special magnetic structure to drive ferroelectricity (the so-called type-II multiferroics). Exotic double perovskite-related oxide $A_2BB'O_6$ with small A -site cations is one of the most extensively studied multiferroic families in recent years. The small A -site cations give small perovskite tolerance factor (t), and mostly high-pressure synthesis is required to stabilize the exotic perovskite structure. The crystal structure of exotic $A_2BB'O_6$ oxides can crystallize into either the centrosymmetric alumina corundum (AL), ilmenite (IL), or distorted $GdFeO_3$ -type perovskite structure, or the polar $LiNbO_3$ (LN), Ni_3TeO_6 (NTO), or ordered ilmenite (OIL) structure. The polar LN, NTO, and OIL structures can accommodate magnetic transition-metal ions at both the A and B/B' sites in octahedral coordination, giving enhanced magnetic interactions and thus robust magneto-electric effect and high spontaneous polarization as well (usually above $50 \mu C/cm^{-2}$, more than twice that in the renowned $BaTiO_3$), examples include the LN-type Mn_2FeNbO_6 , and Mn_2FeTaO_6 , OIL-type Mn_2FeMoO_6 , and NTO-type Mn_2FeMoO_6 , Mn_2FeWO_6 , and Mn_2MnWO_6 . These polar magnets show potential multiferroic responses even above room temperature (e.g., ferromagnetic ordering temperature up to 340 K in NTO-type Mn_2FeMoO_6) and magnetoelectric coupling effect as in Mn_2MnWO_6 . Magnetoelectric coupling can also arise in centrosymmetric IL structure in the absence of helical spin structure, such as those that are observed in Mn_2FeSbO_6 , which exhibits collinear ferrimagnetic spin arrangement but magnetostriction induced antiferroelectricity. The corundum derivatives (AL, LN, IL, OIL, and NTO) and perovskite phases are competitive, depending on the electron configuration and synthesis pressure, and usually higher pressure favors the formation of perovskite structure. Compared with polar magnets in the corundum family, the exotic double perovskite adopts distorted $GdFeO_3$ -type structure ($P2_1/n$) with eight-coordination of the A -sites. In some double perovskite materials, the electric polarization can be induced by the special magnetic order, such as the $\uparrow\uparrow\downarrow$ magnetic structure induced type-II multiferroics exemplified by A_2CoMnO_6 ($A = Lu, Y, Yb, Lu$). In this review paper, we first compare the structure features of conventional and exotic double perovskite $A_2BB'O_6$ derived from the simple ABO_3 analog, then summarize the recent progress of multiferroics in exotic double perovskite family, such as the polar magnets with transition-metal (Mn and Ni) cations at the A sites, type-II multiferroic Mn_2FeSbO_6 , and A_2CoMnO_6 ($A = Lu, Y, Yb, Lu$). Finally, the problems and prospect of multiferroics in exotic double perovskite $A_2BB'O_6$ are also discussed to give a reference for the future research.

Keywords: multiferroics, exotic double perovskite, polar magnet, magnetoelectric coupling**PACS:** 75.85.+t, 85.75.-d**DOI:** 10.7498/aps.67.20180817

* Project supported by "One Thousand Youth Talents" Program of China.

† Corresponding author. E-mail: limanrong@mail.sysu.edu.cn