



## 功能氧化物薄膜新奇物理性质专题编者按

### Preface to the special topic: Novel physical properties of functional oxide thin films

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 72, 090101 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.090101

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.090101>

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

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 面向类脑计算的物理电子学专题编者按

Preface to the special topic: Physical electronics for brain-inspired computing

物理学报. 2022, 71(14): 140101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.140101>

#### 电介质材料和物理专题编者按

Preface to the special topic: Dielectric materials and physics

物理学报. 2020, 69(12): 120101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.120101>

#### 机器学习与物理专题编者按

Preface to the special topic: Machine learning and physics

物理学报. 2021, 70(14): 140101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.140101>

#### 柔性电子专题编者按

Preface to the special topic: Flexible electronics

物理学报. 2020, 69(17): 170101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.170101>

#### 非厄米物理前沿专题编者按

Preface to the special topic: Frontiers in non-Hermitian Physics

物理学报. 2022, 71(13): 130101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.130101>

#### 光学超构材料专题编者按

Preface to the special topic: Optical metamaterials

物理学报. 2020, 69(15): 150101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.150101>

专题: 功能氧化物薄膜新奇物理性质

## 功能氧化物薄膜新奇物理性质专题编者按

DOI: [10.7498/aps.72.090101](https://doi.org/10.7498/aps.72.090101)

过渡金属氧化物具有比半导体材料更复杂的晶体结构、化学配比关系和价态变化、以及相图等, 其内部还存在晶格、电荷、自旋、轨道等多个自由度之间的竞争耦合关系, 因此具有更丰富的物理性能(如高温超导、庞磁电阻、铁电/介电、多铁性、金属-绝缘体相变、光电、热电、光学非线性、重费米子等) 和更多可调控其性能的外场激励(电、磁、光、应力、温度等外场). 尽管现今基于半导体材料的器件在信息工业中占统治地位, 这些具有快速、庞大响应及高电容特性的功能氧化物材料, 实现了操控多个自由度(包括自旋、电荷、轨道、晶格、氧空位等) 对电、光、磁学性能调控而具有更多功能的氧化物器件, 这可能将会是下一代理想器件. 另外, 区别于块体材料, 薄膜材料具有低维度和异质界面等特点, 可以针对量子约束、量子相干、量子涨落、拓扑电子态、电子-电子相互作用、自旋-轨道耦合以及对称性破缺等物理问题进行人工结构设计和多场调控. 随着薄膜技术的精进和飞速发展, 科学家们已经实现了单原胞层薄膜的精确制备和准确化学计量比的控制, 产生了一系列具有重要影响力的工作. 例如, 美国斯坦福大学的 Hwang 教授等在过渡金属氧化物界面处观测到铁磁相与超导相共存、高迁移率二维电子气以及新型超导——镍基超导等, 中国科学院的马秀良研究员和美国加州大学伯克利大学的 Ramesh 教授在  $\text{PbTiO}_3$  薄膜中发现拓扑铁电极化畴结构等. 多功能氧化物薄膜体系为力、光、电、磁等外场调控提供广阔平台, 从而衍生出许多新奇量子物性和功能, 进而大大拓展物质科学的研究空间, 同时对新物态的探索和量子临界现象的研究具有重要意义. 同时, 多功能氧化物薄膜的发展也将为未来量子信息和量子计算提供可靠的材料基础, 甚至突破目前材料体系的壁垒, 有望在上述领域产生深远的影响.

应《物理学报》编辑部的邀请, 编者邀请了部分活跃在多功能氧化物材料研究的第一线的中青年科学家, 组织了本期的专题. 本期专题文章大致分成以下几个方面: 在氧化物薄膜的新奇物性方面, 张坚地教授报道了氧化物异质界面上的准二维超导现象, 廖昭亮教授报道了氧化物异质结中的反常霍尔效应, 翟晓芳教授和成龙教授报道了超薄膜制备条件和拓扑霍尔效应之间的关联, 汪志明教授报道了过渡金属氧化物中新奇量子态与电荷-自旋互转换研究进展, 郭尔佳研究员报道了钴氧化物中晶格与自旋的关联耦合效应; 在氧化物铁电薄膜的研究方面, 陈祖煌教授报道了锆酸铅基反铁电薄膜研究现状与展望, 金魁研究员、王旭研究员和石兢教授报道了面向宽温域功能器件的连续组分外延铁电薄膜的研究, 刘明教授和董国华教授报道了自支撑单晶氧化物薄膜的应用研究进展; 在外场对氧化物薄膜物性的调控方面, 李千教授报道了应变增强 Nb 掺杂  $\text{SrTiO}_3$  薄膜的热电性能, 编者报道了外场对拓扑相变类氧化物薄膜物性的调控效应; 在氧化物薄膜的应用方面, 樊贞教授和刘俊明教授报道了钙钛矿相界面插层对  $\text{SrFeO}_x$  基忆阻器的性能提升, 袁国亮教授和陆旭兵教授报道了  $\text{HfO}_2$  基铁电薄膜的结构、性能调控及典型器件应用, 吴真平教授和王月晖博士后报道了基于  $\text{HfO}_2$  插层的  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  基金属-绝缘体-半导体结构日盲紫外光电探测器.

本专题从不同的角度描述了多功能氧化物薄膜的进展, 反映了此领域的一些现状, 希望对读者了解此前沿课题有所帮助.

(客座编辑: 郭海中 郑州大学)

SPECIAL TOPIC—Novel physical properties of functional oxide thin films

## Preface to the special topic: Novel physical properties of functional oxide thin films

DOI: [10.7498/aps.72.090101](https://doi.org/10.7498/aps.72.090101)

专题: 功能氧化物薄膜新奇物理性质

# 外场对拓扑相变氧化物薄膜物性的调控研究进展\*

孙雨婷<sup>1)</sup> 李明明<sup>1)</sup> 王玲瑞<sup>1)</sup> 樊贞<sup>2)</sup> 郭尔佳<sup>3)</sup> 郭海中<sup>1)†</sup>

1) (郑州大学物理学院(微电子学院), 郑州 450052)

2) (华南师范大学华南先进光电子研究院, 广州 510006)

3) (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)

(2022年11月26日收到; 2023年3月20日收到修改稿)

钙钛矿型过渡金属氧化物在外场激励下可以通过得失氧离子发生显著的结构拓扑相变, 同时伴随着输运、磁性、光学等物性的巨大变化, 是近年来被重点关注的研究体系, 在固态氧化物燃料电池、氧气传感器、催化活性、智能光学窗口以及神经形态计算器件中具有巨大的应用前景。本工作回顾了近年来国内外研究小组在拓扑相变氧化物薄膜及其物性调控方面的工作进展, 详细介绍了这类典型薄膜材料在应力场、电场、光场、温度场等外场激励下呈现出的新奇物性, 并讨论了其基本物理机制。本综述旨在进一步认识此类材料中的电荷、晶格、轨道等量子序之间的微观耦合机制及其与宏观物性的关联, 相关研究有望为基于功能氧化物的高灵敏度、弱场响应的电子器件提供新材料、新途径和新思路。

**关键词:** 拓扑结构相变, 氧化物薄膜, 氧空位, 外场调控

**PACS:** 68.35.Rh, 68.37.-d, 61.72.jd, 83.60.Np

**DOI:** 10.7498/aps.72.20222266

## 1 钙钛矿结构和衍生结构及拓扑相变

尽管现今基于硅基半导体材料的器件在信息工业中占统治地位, 但它们一般需要在较大电场激励下才能实现其功能, 并且响应速度有限。钙钛矿型过渡金属氧化物具有比硅基半导体材料更复杂的晶体结构、化学配比关系、价态变化以及相图等, 其内部还存在晶格、电荷、自旋、轨道等多个自由度之间的竞争耦合关系, 因此具有更丰富的物理性能(高温超导、庞磁电阻、重费米、铁电/介电、多铁性、金属-绝缘体相、光电、热电等)和更大、更快的外场(电、磁、光、应力、温度等外场)响应<sup>[1–7]</sup>, 有望用于构建下一代信息存储和逻辑器件<sup>[8]</sup>。过渡金属氧化物的研究不仅给自旋、电荷、轨道、晶格相互耦合体系赋予了新的意义, 促进了凝聚态物理和

材料科学的交叉融合, 更重要的是促进了关联电子体系的技术应用。

以  $\text{SrFeO}_3$ ,  $\text{SrCoO}_3$ ,  $\text{LaCoO}_3$  为代表的一类钙钛矿结构过渡金属氧化物( $\text{ABO}_3$ , 113相, 如图1(a)所示)通过析氧发生拓扑结构相变, 变成氧空位有序的钙铁石结构( $\text{ABO}_{2.5}$ , 225相, 如图1(b)所示)。通过退火、低温、应变、电场等方式, 钙钛矿结构和钙铁石结构可以通过析氧或得氧发生可逆结构相变。另外, 通过物理或化学方法处理进一步析氧, 钙钛矿结构和钙铁石结构可以转变成无限层结构( $\text{ABO}_2$ , 112相, 如图1(c)所示)。最近, 通过得失氧的方式激发拓扑相变来调控过渡金属离子价态以及氧离子的输运行为, 使研究者们对这类拓扑相变材料重新产生了研究兴趣。这类材料在固态氧化物燃料电池、氧气传感器、催化活性、智能窗口以及神经形态计算器件中有着巨大的潜在应用前景<sup>[9–12]</sup>。

\* 国家重点研发计划(批准号: 2021YFA1400204, 2021YFA0718701)、国家自然科学基金(批准号: 12174347, 11904322, U2032127)、河南省科技厅杰出青年基金(批准号: 202300410356)和广州市科技计划(批准号: 202201000008)资助的课题。

† 通信作者。E-mail: [hguo@zzu.edu.cn](mailto:hguo@zzu.edu.cn)

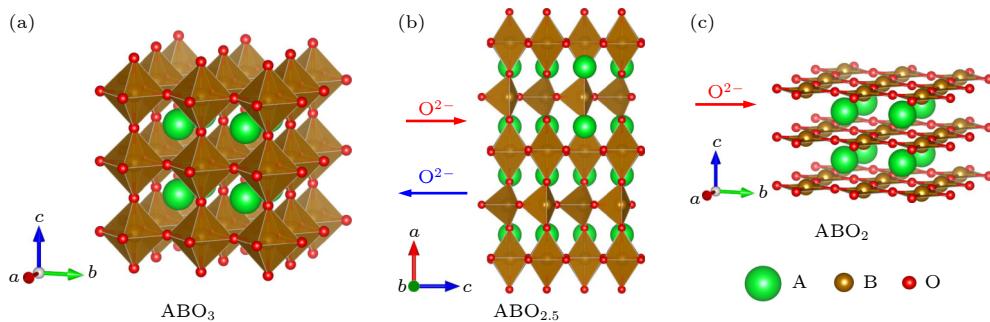
图 1 钙钛矿型氧化物基本构型及其衍生结构 (a) 钙钛矿结构  $\text{ABO}_3$ ; (b) 钙铁石结构  $\text{ABO}_{2.5}$ ; (c) 无限层结构  $\text{ABO}_2$ 

Fig. 1. Perovskite structure and its derived structures: (a) Perovskite  $\text{ABO}_3$ ; (b) brownmillerite  $\text{ABO}_{2.5}$ ; (c) infinite-layer structure  $\text{ABO}_2$ .

钙铁石结构和无限层结构称为钙钛矿结构的衍生结构。虽然这些衍生结构和钙钛矿有类似的结构框架和拓扑关系，但是具有不同的晶格/电子结构，其电子结构、磁性、输运等物理性质存在巨大差异。例如， $\text{SrFeO}_3$  是立方结构的钙钛矿结构 ( $a = 3.85 \text{ \AA}$ )，具有螺旋型铁磁性和全温度范围内显示金属性<sup>[13–15]</sup>。 $\text{SrFeO}_{2.5}$  是正交结构的钙铁石结构，在  $c$  轴方向上由  $\text{FeO}_6$  八面体和  $\text{FeO}_4$  四面体的交替层组成长程有序结构，呈现为反铁磁莫特型绝缘体<sup>[13]</sup>。2007 年日本京都大学 Tsujimoto 等<sup>[16]</sup> 报道用  $\text{CaF}_2$  氢化物作为强还原剂，使  $\text{SrFeO}_3$  失氧获得了具有正方形平面氧配位的无限层结构的  $\text{SrFeO}_2$ 。 $\text{SrFeO}_2$  是固有的反铁磁绝缘体，奈尔温度为 473 K。无限层结构氧化物有着区别于钙钛矿氧化物中的氧八面体配位的鲜明特点的平面配位结构，使得无限层结构氧化物具有不同的电子结构和物理性质。最典型的无限层结构材料是  $\text{SrCuO}_2$ ，它是由  $\text{CuO}_2$  平面反复堆叠组成的高温超导体的母材料<sup>[17]</sup>。另一个典型材料是无限层镍酸盐，是一种新型镍基氧化物高温超导材料<sup>[18]</sup>。很明显，类似于  $\text{SrCuO}_2$  无限层氧化物在寻找新型氧化物高温超导材料中起到重要作用。最近，本课题组<sup>[19]</sup> 也通过低温氢化方法，使钙铁石结构  $\text{SrFeO}_{2.5}$  薄膜失去部分氧离子获得了无限层状结构的  $\text{SrFeO}_2$  薄膜。

研究发现，相比于  $\text{SrFeO}_3$ ，由于高价  $\text{Co}^{4+}$  具有更高的吉布斯自由能和更低的氧空位形成能，因此合成高价  $\text{SrCoO}_3$  更具有根本性挑战<sup>[20–22]</sup>。通过高温退火或电化学氧化还原反应等方法在  $\text{SrCoO}_3$  体系也可以实现可逆的拓扑结构相变： $\text{SrCoO}_3 \rightleftharpoons \text{SrCoO}_{2.5} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ <sup>[23–26]</sup>。此外，Li 等<sup>[27]</sup> 采用低温氢

化方法处理  $\text{SrCoO}_{2.5}$  薄膜，也获得了  $\text{SrCoO}_2$  结构，但其不是无限层状结构的反铁磁结构，而是一种仅有四面体(或四足)构成的方形自旋管状结构 (square (or four-legged) spin tubes composed of tetrahedra)。清华大学于浦课题组<sup>[28]</sup> 通过离子液体用电场来调控  $\text{SrCoO}_{2.5}$  薄膜，发现  $\text{H}^+$  离子可以进入  $\text{SrCoO}_{2.5}$  晶格中形成一个新的结构相，即  $\text{HSrCoO}_{2.5}$ 。相比于反铁磁绝缘性  $\text{SrCoO}_{2.5}$ ， $\text{HSrCoO}_{2.5}$  呈现出一种弱铁磁状态。

一方面，由于过渡金属氧化物中存在晶格、电荷、自旋和轨道等多重自由度，这些自由度之间存在很强的相互耦合和竞争关系，使体系形成一系列能量相近的低能激发态甚至是相互竞争的基态，很容易受到外场(电、磁、光、应力、温度、极化等)的扰动。另一方面，过渡金属氧化物薄膜(薄膜、异质结、多层膜、超晶格等)由于维度降低，而相应的特殊电子态被限制在尺度小于电子平均自由程的体系中，多重自由度之间的关联作用更加明显，在外场激励下更容易出现奇异的、与体材料的行为特征相关却又截然不同的、新奇的量子态和物理效应，为外场调控提供了理想的研究平台。这就为外场调控拓扑相变钙钛矿结构类氧化物薄膜材料的新奇物性带来了无穷机会。

本文回顾了近期国内外科研工作者们用电、光、应力等外场来调控拓扑相变钙钛矿结构类氧化物薄膜材料的新奇光电磁性能的研究进展，展现了这类氧化物薄膜材料在外场调控下呈现出许多新奇物性和功能。对拓扑相变钙钛矿结构类氧化物薄膜的研究拓展了物质科学的研究空间，同时对新物态的探索和量子临界现象的研究具有重要意义。

## 2 外场调控效应

### 2.1 外延应力调控

应力是凝聚态物理和材料科学中调控晶体场能的主要手段之一。应力可以改变材料的晶格常数，可以展开能带中简并的能级，改变材料的电子结构，发生轨道重构、自旋-轨道耦合强度改变、电子-声子耦合强度改变等微观机制，实现诸如金属-绝缘体相变、顺电-铁电相变等宏观物理现象。因此，应力是调控氧化物薄膜物性一种非常有效的手段。外延应力对氧化物薄膜中的氧空位形成能和氧离子迁移能都具有重要影响。通常认为，外延拉应力可以有效降低氧空位形成能，并提高氧离子迁移能，使其更容易失去氧离子形成氧化物薄膜中的氧空位<sup>[29]</sup>。反之，在外延压应力作用下则能够较好地保持化学组分，不容易形成氧空位。将这种在衬底施加的拉应力氧空位增多，但衬底施加的压应力几乎不会改变氧含量的行为称作外延应力对氧化物薄膜中氧离子的非线性调控效应，这也是研究者们调控功能氧化物薄膜宏观物性的一个共识。

外延应力调控拓扑相变氧化物薄膜物性方面也得到了广泛研究，特别是在调控氧空位浓度方面更具有优势。例如，美国橡树岭国家实验室的 Lee 等<sup>[22]</sup>通过外延应力来调控氧空位浓度，将  $\text{SrCoO}_x$  从铁磁性金属转变为反铁磁性绝缘体。通过拉应力产生了额外的氧空位，将  $\text{SrCoO}_x$  薄膜的析氧反应催化活性提高了一个数量级以上，其相当于贵金属催化剂（包括  $\text{IrO}_2$ ）的催化活性<sup>[29]</sup>。大应力通常伴随着氧空位形成能的大幅降低，这阻碍了对其固有性质的直接调控。清华大学于浦课题组<sup>[30]</sup>采用臭氧退火的方法，得到了一系列氧化学计量比的  $\text{SrCoO}_3$  薄膜，其拉应力高达 3.0%，在应力调控的薄膜中观察到一个稳定的铁磁基态；有趣的是，随着拉应力的增大，诱发了明显的金属-绝缘体相变。本课题组<sup>[31]</sup>在  $\text{LaAlO}_3$  衬底上采用激光分子束外延技术生长氧空位有序  $\text{SrCoO}_{2.5}$  薄膜，通过改变薄膜厚度从而改变应力大小来调控的结构特性和能带结构，发现随着薄膜厚度变厚，外延应力不断驰豫。通过第一性原理计算得出  $\text{SrCoO}_{2.5}$  薄膜中由于应力驰豫外部的氧补充进来，导致氧空位浓度减小，从而使  $\text{SrCoO}_{2.5}$  能带带隙变大。此外，我们用光电子能谱详细研究了不同氧空位浓度下  $\text{SrCoO}_{3-x}$  薄膜<sup>[32]</sup>

和  $\text{SrFeO}_{3-x}$  薄膜的电子结构<sup>[33]</sup>。 $\text{LaCoO}_3$  具有较低的氧空位形成能和较高的离子迁移能。中国科学院物理研究所郭尔佳等<sup>[34]</sup>发现在保持面内应力不变的情况下， $\text{LaCoO}_3$  薄膜的磁化强度受到  $\text{LaCoO}_3$  晶格对称性的调控，即  $\text{LaCoO}_3$  晶格对称性影响  $\text{Co}^{3+}$  离子的自旋态， $\text{LaCoO}_3$  晶格对称性从四方相变为单斜相时， $\text{Co}^{3+}$  离子发生中自旋态到高自旋态转变，从而  $\text{LaCoO}_3$  薄膜的磁化强度增强。接着，他们又在  $\text{SrCuO}_2/\text{LaCoO}_3$  超晶格中用无限层结构  $\text{Sr CuO}_2$  厚度变化而发生的结构相变来调控近邻  $\text{La CoO}_3$  层中  $\text{CoO}_6$  氧八面体键长和键角，调控  $\text{La CoO}_3$  层的磁性，并获得了单原胞层厚度、强磁性 ( $\sim 0.5 \mu_B/\text{Co}$ ) 和高居里温度 ( $\sim 75 \text{ K}$ ) 的  $\text{LaCoO}_3$  超薄薄膜，突破了单原胞层磁性氧化物难以在功能器件中应用的瓶颈<sup>[35]</sup>。随后，中国科学院物理研究所郭尔佳和张庆华等<sup>[36]</sup>报道了利用原位球差校正透射电镜技术在  $\text{LaCoO}_x$  超薄薄膜中发现了由不同应力状态下（压应力和拉应力）导致的不同的氧离子迁移途径。他们随后发现在压应力作用下， $\text{LaCoO}_{2.5}$  薄膜会出现一个全新的结构相（命名为 X 相），且该相是具有居里温度为 284 K 的铁磁绝缘体材料。该发现进一步丰富了钴氧化物的相图，也揭示了它们在不同应力下的结构演化特征，为理解钴离子的自旋态和铁弹结构的耦合关系奠定了基础。这些研究都表明，外延拉应力会使氧空位增多，使得 225 相更易形成。但也存在例外，最近安徽大学葛炳辉等<sup>[37]</sup>利用原位加热像差校正扫描透射电镜（STEM）研究了  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_x$  薄膜在不同晶格失配程度基底上的可逆相变，在超高真空中，高温还原后  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  转变为  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_{2.5}$ ，冷却至室温后，拉应力作用下相变的逆过程得到了证实，而压应力作用下反而保留了  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_{2.5}$ 。

外延应力除却调控氧化学计量外，还可以调整整体系统，如磁性状态、自旋态或是各种性能等。例如新南威尔士大学的 Ulrich 等<sup>[38]</sup>在较大的外延拉应力的  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  薄膜中观察到应变诱导铁磁到反铁磁的相变。美国橡树岭国家实验室的 Lee 等<sup>[39]</sup>使用扫描透射电子显微镜辅以 X 射线和光学光谱研究了不同应变状态下的  $\text{LaCoO}_3$  外延薄膜。 $\text{LaCoO}_3$  薄膜在压应力下， $\text{Co}^{3+}$  离子处于低自旋态，不会表现出长程有序的铁磁性。研究普遍认为这种  $\text{LaCoO}_3$  是一种零自旋的非磁性材料，但实验中在  $\text{LaCoO}_3$

外延薄膜中观察到了应变松弛行为, 导致微观晶格调制, 产生了一种新的  $\text{Co}^{3+}$  自旋态有序<sup>[39]</sup>. 西南科技大学王海滨等<sup>[40]</sup>发现  $\text{LaCoO}_3$  薄膜的光催化活性与  $\text{Co}^{3+}$  的晶体场劈裂能和  $\text{Co}-\text{O}$  结合能密切相关,  $\text{Co}-\text{O}$  平均键长的增大会降低  $\text{Co}^{3+}$  的晶体场分裂能和  $\text{Co}-\text{O}$  结合能, 并进一步降低带隙能值, 从而提高光催化活性.  $\text{LaCoO}_3$  薄膜的  $ab$  平面上存在双轴压应变会使  $\text{Co}-\text{O}$  键长有不同程度的增大, 从而提高  $\text{LaCoO}_3$  薄膜的光催化活性. 在铁磁绝缘体中, 只存在通过磁子传递的自旋信息的输运而没有电荷的输运, 所以可以显著地降低器件的功耗. 中国科学技术大学陆亚林等<sup>[41]</sup>发现在拉应力下的  $\text{LaCoO}_3$  单晶薄膜是一种罕见的未掺杂钙钛矿铁磁绝缘体, 具有极高的居里温度, 高达 90 K. 外延应力是一种可控调节结构畸变、电子结构等的有效手段, 这会使得过渡金属氧化物的物理性质被局部结构变化所改变.

最近, 本课题组<sup>[19]</sup>在不同的衬底上用激光脉冲沉积方法制备出钙铁石结构  $\text{SrFeO}_{2.5}$  薄膜, 再通过低温氢化方法, 调控钙铁石结构  $\text{SrFeO}_{2.5}$  薄膜发生拓扑结构相变, 获得了无限层状结构的  $\text{SrFeO}_2$

薄膜. 经过拓扑结构相变后, 平面外晶格常数缩小 12%. 并且研究发现, 拉应力下的  $\text{SrFeO}_2$  薄膜呈现出金属特性, 而压应力的样品保持了其块材的绝缘特性(如图 2 所示). 根据 X 射线线性二色谱的结果, 这种应变调制的电导率可能是由于电子在简并轨道内的重新分布导致的.

## 2.2 光场调控

光场调控的科学探索在时域、频域、灵敏度方面业已取得了令人瞩目的研究成果, 飞秒激光的时域高分辨已成为人类认识微观世界物质内部的能量转移和信息传递过程的重要工具. 超快激光和凝聚态物质相互作用, 可以把激光的能量、动量、自旋等信息转移给凝聚态物质, 引起凝聚态物质的电荷、自旋和晶格等自由度发生超快变化, 发生光致相变、光致磁化或退磁化、光致晶格膨胀等物理现象. 例如 Zhao 等<sup>[42]</sup>发现在激光激励下  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  薄膜上可观测到磁化进动现象, 此现象来源于光生载流子的反铁磁耦合作用而导致的瞬态交换作用调制. 中国科学院物理研究所葛琛等<sup>[43]</sup>在  $\text{BiFeO}_3$  薄膜中发现了一种可翻转的光伏效应. 美国阿贡国

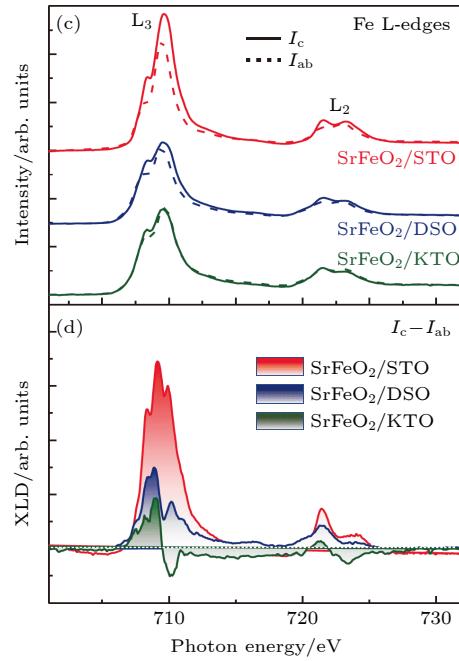
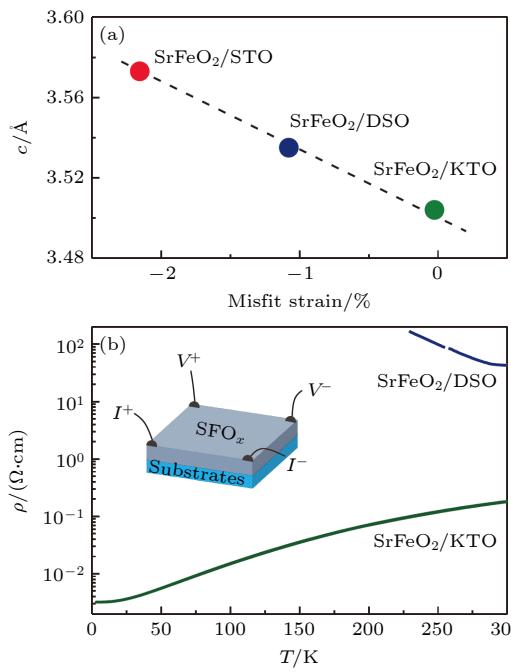


图 2 不同应力情况下  $\text{SrFeO}_2$  薄膜的输运性质和电子结构<sup>[19]</sup> (a)  $\text{SrFeO}_2$  薄膜面外晶格常数与晶格失配的线性关系; (b) 生长在  $\text{DyScO}_3$  (DSO) 和  $\text{SrTiO}_3$  (STO) 衬底上的  $\text{SrFeO}_2$  膜的  $\rho-T$  曲线; (c) 不同应力衬底上  $\text{SrFeO}_2$  薄膜的 X 光吸收光谱 (XAS), 实线和虚线分别代表光束分别以 90° 和 30° 入射; (d) 不同衬底上  $\text{SrFeO}_2$  薄膜的 X 射线线性二色性 (XLD)

Fig. 2. Transport properties and electronic states of  $\text{SrFeO}_2$  films<sup>[19]</sup>: (a) The out-of-plane lattice constants of  $\text{SrFeO}_2$  films as a function of the misfit strain; (b)  $\rho-T$  curves of  $\text{SrFeO}_2$  films grown on DSO and STO substrate; (c) XAS and (d) XLD for  $\text{SrFeO}_2$  films grown on various substrates. The solid and dashed lines in (c) represent the XAS measured with X-ray beam aligned with angles of 90° and 30° respect to the sample's surface normal, respectively.

家实验室的研究者们<sup>[44]</sup>发现超快激光能使  $\text{BiFeO}_3$  薄膜的晶格瞬时膨胀 (0.47%), 他们认为这是由于超快光场产生的反压电效应, 即光生载流子导致  $\text{BiFeO}_3$  中退极化场减小而诱发晶格膨胀。王峻岭教授课题组<sup>[45]</sup>在有机-无机杂化钙钛矿  $\text{MAPbI}_3$  中发现了巨大光致晶格伸缩响应, 这么强的光子-晶格之间耦合效应可能是由光生载流子导致 N 和 I 离子之间的氢键的减弱引起的。

本课题组<sup>[46]</sup>在  $\text{LaAlO}_3$  衬底上制备了钙铁石结构的  $\text{SrCoO}_{2.5}$  单晶薄膜。用超快 XRD 泵浦-探测技术来研究超快激光激发  $\text{SrCoO}_{2.5}$  薄膜导致的晶格动力学过程。研究发现用超快激光激发,  $\text{SrCoO}_{2.5}$  薄膜的  $c$  轴晶格常数膨胀可以达到 1.12 %, 在同等条件下比在  $\text{SrCoO}_3$  薄膜和  $\text{BiFeO}_3$  薄膜中引起的晶格膨胀大两倍, 是已经发现的氧化物中最大的光致晶格膨胀, 称之为超大晶格畸变 (如图 3 所示)。

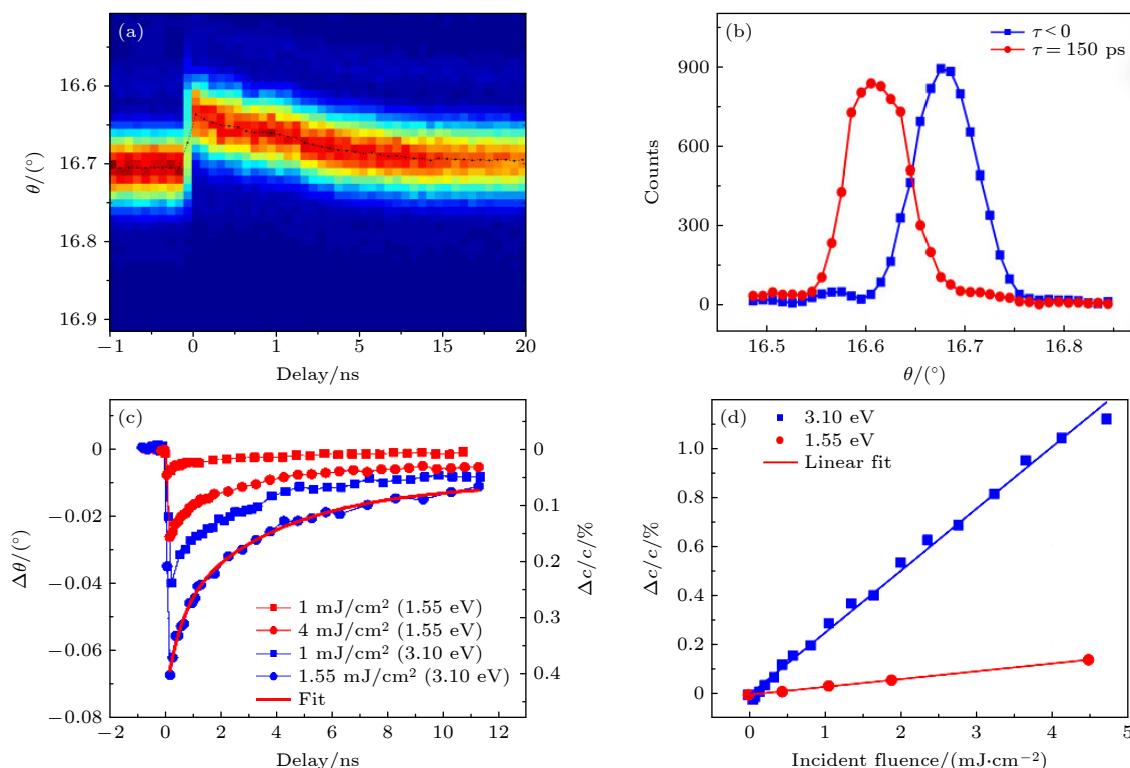


图 3 超快激光激发诱导  $\text{SrCoO}_{2.5}$  薄膜超大晶格膨胀<sup>[46]</sup> (a) 3.1 eV 脉冲激光激发时  $\text{SrCoO}_{2.5}$  薄膜的 (008) 衍射强度分布; (b) 激光激发前后  $\text{SrCoO}_{2.5}$  薄膜 (008) 反射的  $\theta$ - $2\theta$  扫描; (c) 在不同的泵浦注量和光子能量下, 获得的 (008) 峰的角位移和对应的时间关系曲线, 其中一个根据经验拟合为双指数衰减函数; (d)  $\tau = 150$  ps 时的光致应力与 3.1 eV 和 1.55 eV 脉冲激光激发时入射通量的关系曲线, 并线性拟合数据结果

Fig. 3. Superlarge lattice expansion of  $\text{SrCoO}_{2.5}$  films is induced by ultrafast laser excitation<sup>[46]</sup>: (a) Diffraction intensity distribution upon the excitation of 3.1 eV laser pulses; (b)  $\theta$ - $2\theta$  scans of the  $\text{SrCoO}_{2.5}$  (008) reflection before and after excitation; (c) the extracted angular shift of (008) peak and the corresponding strain as a function of time at different pump fluence and photon energies, one of which is empirically fitted to a biexponential decay function; (d) photoinduced strain at  $\tau = 150$  ps as a function of incident fluence upon excitation of 3.1 eV and 1.55 eV laser pulses, together with a linear fit to the data.

示). 这是由于  $\text{SrCoO}_{2.5}$  中存在  $c$  轴方向上由  $\text{CoO}_6$  八面体和  $\text{CoO}_4$  四面体的交替层组成的长程有序结构, 光生载流子在  $\text{CoO}_4$  四面体引起的晶格畸变远远大于在  $\text{CoO}_6$  八面体中引起的晶格畸变, 因此在  $\text{SrCoO}_{2.5}$  薄膜中的光致晶格膨胀比缺少氧四面体的钙钛矿结构  $\text{SrCoO}_3$  薄膜和  $\text{BiFeO}_3$  薄膜 (光生载流子产生的反压电效应) 大。随后, 中国科学院重庆绿色智能技术研究院的黄昱等<sup>[47]</sup>利用 Thomsen 模型与超快 X 射线衍射模拟相结合, 研究了激光激发  $\text{SrCoO}_{2.5}$  薄膜后晶格中应力产生和传播的过程, 揭示了激光激发空间的变化会导致样品热应力特征的改变, 这也是不同厚度样品超快衍射信号存在差异的原因。此工作有助于理解激光诱导的应变的产生与传播, 为研究光激发钴基钙钛矿材料的超快晶格动力学提供了理论分析的依据。

### 2.3 电场调控

电场是调控物性的常用手段, 可以调控材料的输运性质(导体)或极化特性(绝缘体)。电场还可以控制氧化物中氧离子(或氧空位)的迁移, 为功能氧化物在氧催化、氧气渗透膜、固态氧化物燃料电池方面的应用提供新的途径, 也为用电场控制氧化物中氧离子的析出或进入诱发拓扑结构相变提供了可能的途径。例如, 中国科学院物理研究所张庆华等<sup>[48]</sup>用原位扫描透射电子显微镜观察到SrCoO<sub>2.5-δ</sub>薄膜中由电场诱导的氧离子迁移和随后晶格结构重建的过程。对于拓扑结构相变氧化物薄膜(SrFeO<sub>2.5</sub>和SrCoO<sub>2.5</sub>)材料, 较低的电压激励(几伏)就可以产生大电场, 从而就能够触发薄膜中的局部拓扑结构相变<sup>[49-51]</sup>。中国科学院物理

研究所白雪冬等<sup>[52]</sup>采用原位电场下透射电子显微镜(TEM)技术, 观察到局域电场下的SrFeO<sub>2.5</sub>区域随着时间演化发生从SrFeO<sub>2.5</sub>结构到SrFeO<sub>2</sub>结构的动态相变过程(如图4所示)。麻省理工学院电化学界面实验室Lu和Yildiz<sup>[53]</sup>利用电化学势诱导锶钴酸盐SrCoO<sub>x</sub>在钙铁石相SrCoO<sub>2.5</sub>和钙钛矿相SrCoO<sub>3-δ</sub>之间的相变过程。

这种在局部电场下的局部的拓扑结构相变伴随着输运性质的巨大变化, 被称为阻变效应, 可被用于开发阻变存储(RRAM)器件。相比于其他新型存储如铁电存储(FRAM)、磁存储(MRAM)和相变存储(PCRAM), 阻变存储更适合于构建人工突触和神经网络。阻变存储拥有如下特点和优势: 能耗低、速度快, 可实现多态存储; 结构简单, 可直

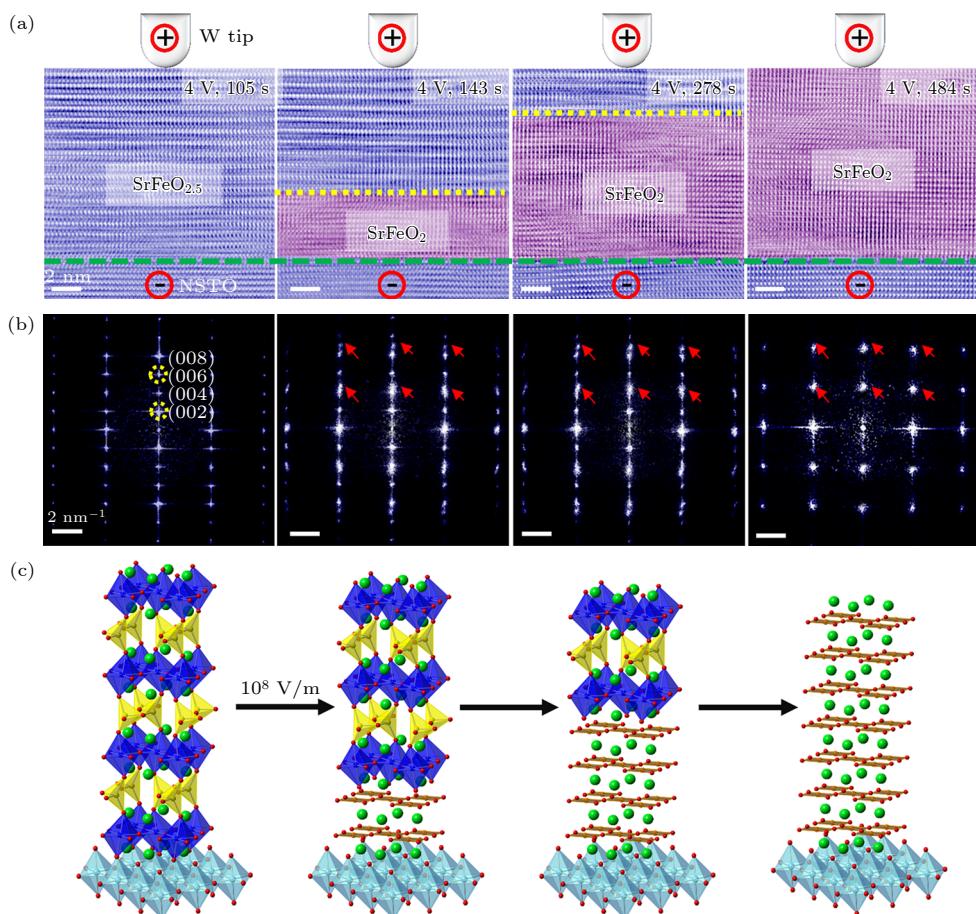


图4 实时观察电场调控下形成无限层SrFeO<sub>2</sub>的演化过程<sup>[52]</sup> (a) 加电场不同时间下的高分辨率TEM图像显示SrFeO<sub>2</sub>的逐层转变过程; (b) 图(a)电镜图对应的快速傅里叶变换图, SrFeO<sub>2.5</sub>的(002)和(006)衍射点用黄色虚线圆圈标记, 新形成的SrFeO<sub>2</sub>衍射点由红色箭头标记; (c) 对应于图(a)中TEM图所展示的SrFeO<sub>2.5</sub>到SrFeO<sub>2</sub>相变过程的结构图示图

Fig. 4. Real-time tracking of the electrically controlled formation of infinite-layer SrFeO<sub>2</sub> and its atomic process<sup>[52]</sup>: (a) Time-lapse high-resolution TEM images showing the further layer-by-layer transition to SrFeO<sub>2</sub> under the electric field; (b) the corresponding fast Fourier transform (FFT) of the TEM images in (a), the (002) and (006) diffraction spots in SrFeO<sub>2.5</sub> are marked by dashed yellow circles. The newly formed diffraction spots of SrFeO<sub>2</sub> were marked by the red arrows; (c) structure illustration of the phase transition from SrFeO<sub>2.5</sub> to SrFeO<sub>2</sub> corresponding to the TEM images in (a).

接构建 crossbar 形成神经网络。本课题组详细研究了由拓扑结构相变氧化物薄膜构造的阻变器件以及在多态存储方面的应用<sup>[54–56]</sup>。以 SrFeO<sub>2.5</sub> 为模型系统，直接观察到钙钛矿相 SrFeO<sub>3</sub> 纳米细丝在 ON 状态时由钙铁石相 SrFeO<sub>2.5</sub> 基体形成并延伸，在 OFF 状态时断裂，明确揭示了丝状阻变的机制（如图 5 所示）。纳米细丝直径约为 10 nm，使 Au/SrFeO<sub>x</sub>/SrRuO<sub>3</sub> 阻变器件的横向尺寸缩至 100 nm 范围以内。这些纳米器件表现出良好的阻变性能，包括高达约 10<sup>4</sup> 的开/关比、超过 10<sup>5</sup> s 的保留时间和长达 10<sup>7</sup> 次循环的耐久度。这项研究极大地促进了对过渡金属氧化物中拓扑结构相转变的阻变机制的理解，同时也证明了这些材料在高密度阻变存储器中的应用潜力。随后，我们又改变器件的结构，制备了 SrFeO<sub>3</sub>（基体）/SrFeO<sub>2.5</sub>（界面层）/SrRuO<sub>3</sub> 界面型阻变器件<sup>[56]</sup>。与导电细丝型器件不同，界面型器件由于拓扑相变被局限在界面附近，因而不需要电铸，并表现出双向连续的电导变化，使其成为神经元和模拟突触的候选器件。之后，利用前述导电细丝型器件和界面型器件分别构建了突触和神

经元单元，进一步构建了全忆阻脉冲神经网络，实现了高准确率的无监督图像识别<sup>[57]</sup>。

电场控制离子液体门控已成为一种有吸引力的控制材料性能的手段，不仅通过成熟的静电电荷调制，而且通过其固有的电化学效应通过离子转移诱导相变。如清华大学于浦等<sup>[28]</sup> 利用电场控制离子液体门控通过离子转移诱导相变，展示了 SrCoO<sub>2.5</sub>, SrCo<sub>3-δ</sub> 和 HSrCoO<sub>2.5</sub> 可逆的、非易失性的、电场控制的相变。SrCoO<sub>3-δ</sub> 是一种良好的金属，而 SrCoO<sub>2.5</sub> 和 HSrCoO<sub>2.5</sub> 都是绝缘体，但这 3 种状态在温度场的刺激下，电阻率也表现了不同的现象，SrCoO<sub>3-δ</sub> 随着温度的升高电阻变大，而 SrCoO<sub>2.5</sub> 和 HSrCoO<sub>2.5</sub> 则相反。后续又使用碱或酸溶液作为电解质，施加电压后能以非常快速的方式触发从 SrCoO<sub>2.5</sub> 到 SrCoO<sub>3</sub> 的相变，使我们对复杂氧化物的拓扑取向相变有了新的认识<sup>[58]</sup>。通过电场控制离子转移，材料可以从一种晶体相转变为另一种晶体相，这一过程可用于电池、智能 windows 和燃料电池等应用。山东大学胡季帆等<sup>[59]</sup> 通过离子液体门控，由于氧离子的长距离迁移，40 nm 厚的铁磁 SrCoO<sub>3</sub> 薄膜

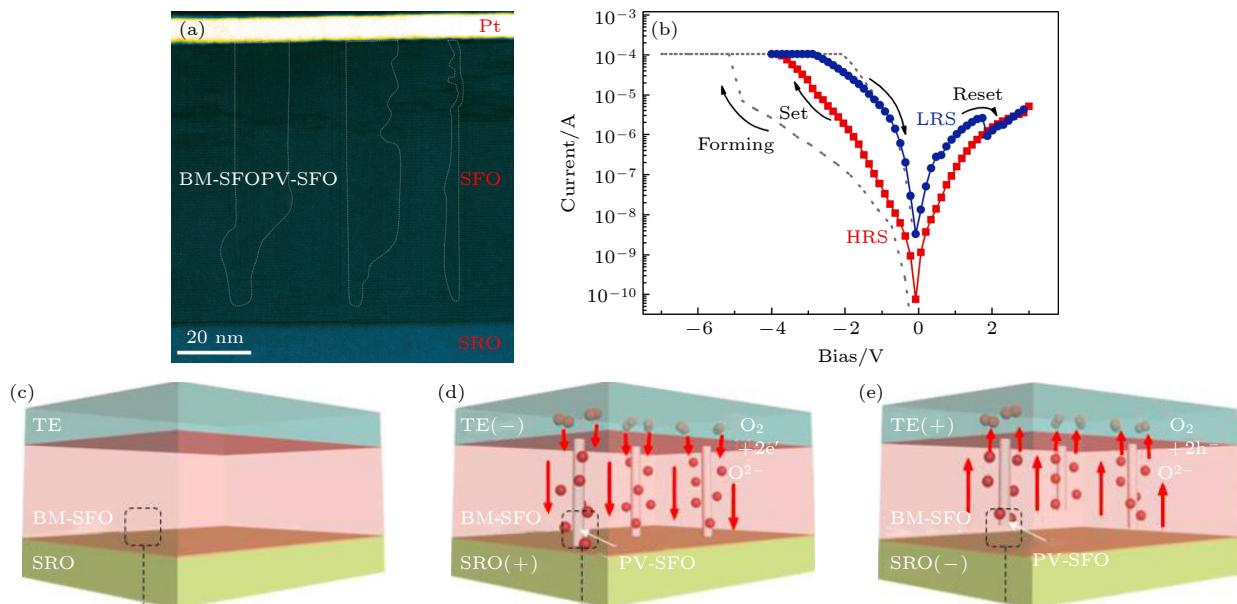


图 5 SrFeO<sub>2.5</sub> 基阻变器件的微观机制和细丝模型的示意图 (a) 加电场状态下 SrFeO<sub>2.5</sub> 薄膜的透射电子显微镜暗场图像，显示一些典型的 SrFeO<sub>3</sub> 纳米丝产生并沿电场方向延伸几乎穿过整个 SrFeO<sub>2.5</sub> 薄膜；(b) Pt/SrFeO<sub>2.5</sub>/SrRuO<sub>3</sub> 阻变器件的 I-V 特性显示了典型的双极电阻开关行为。细丝模型的示意图：(c) 初始状态下 SrFeO<sub>2.5</sub> 膜；(d) 电场下 SrFeO<sub>3</sub> 相的导电细丝的形成；(e) 以及复位后 SrFeO<sub>3</sub> 相的导电细丝断裂的示意图<sup>[54]</sup>

Fig. 5. Micromechanics of the SrFeO<sub>2.5</sub> based resistance switching devices and filamentary resistance switching mechanism<sup>[54]</sup>: (a) STEM-HAADF image of the SrFeO<sub>2.5</sub> film in the electroformed state, showing some typical SrFeO<sub>3</sub> nanofilaments almost extending through the SrFeO<sub>2.5</sub> matrix; (b) typical I-V characteristics showing bipolar resistive switching behavior with an electro-forming process of the Pt/SrFeO<sub>2.5</sub>/SrRuO<sub>3</sub> devices. Schematics illustrating of (c) the pristine SrFeO<sub>2.5</sub> film with the SrFeO<sub>2.5</sub> matrix, (d) the formation of SrFeO<sub>3</sub> conductive filaments after the electroforming, and (e) the rupture of SrFeO<sub>3</sub> conductive filaments after the reset.

可以完全转变为反铁磁  $\text{SrCoO}_{2.5}$  相。通过修改外部电压的大小,  $\text{SrCoO}_{2.5}$  可以显示与表面垂直或平行的有序氧空位平面。此工作不仅提供了一种通过生成功能有序缺陷来控制反铁磁自旋的新方法, 而且揭示了离子液体门控下氧骨架旋转对氧空位形成的影响。

### 3 总结和展望

本综述回顾了近年来拓扑结构相变氧化物材料的性质及用外场调控其性质的相关工作。在外场包括应力场、电场、光场、温度场等作用下, 拓扑结构相变氧化物薄膜呈现许多新奇的物性, 并在清洁能源、存储、传感、类脑器件等领域展示出重要的应用前景。尽管国内外许多课题组对拓扑相变氧化物薄膜及由外场调控诱导的新奇物性和功能进行了深入研究, 但是还有更多的物理现象和功能等待研究者们去发现, 例如: 如何建立薄膜中应力与电荷、晶格、轨道等量子序之间的微观耦合机制与宏观量子性质的关系? 在光场激励下拓扑相变氧化物薄膜诱导出新奇物态的物理机制是什么? 如何理解和操控光致非平衡态过程? 如何实现电场下氧离子定量精准调控, 从而使实现拓扑相变及阻变效应更加可控? 是否可以实现原子级精准的高端制造等问题亟待解决。为了未来能实现外场对氧化物薄膜新奇物性的调控效应的实际应用, 必须深入理解不同序参量之间的相互耦合与协同作用, 理解外场对晶格、电荷、自旋、轨道等多重自由度的调控的机制, 并且对其进行深入的研究。我们期待后续有更优秀的成果在这个领域产生。

### 参考文献

- [1] Kroemer H 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 783
- [2] Moreo A, Yunoki S, Dagotto E 1999 *Science* **283** 2034
- [3] Habermeier H U 2007 *Mater. Today* **10** 34
- [4] Ohtomo A, Hwang H Y 2004 *Nature* **427** 423
- [5] Guo H Z, Wang J O, He X, Yang Z Z, Zhang Q H, Jin K J, Ge C, Zhao R Q, Gu L, Feng Y Q, Zhou W J, Li X L, Wan Q, He M, Hong C H, Guo Z Y, Wang C, Lu H B, Ibrahim K, Meng S, Yang H, Yang G Z Z 2016 *Adv. Mater. Interfaces* **3** 1500753
- [6] Wang X S, Zhou L, Li M X, Luo Y, Yang T Y, Wu T L, Li L X, Jin K J, Guo E J, Wang L F, Bai X D, Zhang W F, Guo H Z 2020 *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **63** 297011
- [7] Heber J 2009 *Nature* **459** 28
- [8] Maekawa S, Tohyama T, Barnes S E, Ishihara S, Koshiba E, Khaliullin G 2004 *Physics of Transition Metal Oxides* (Vol. 144) (Berlin, Heidelberg: Springer) pp167–239
- [9] Mou X, Tang J S, Lyu Y J, Zhang Q T, Yang S Y, Xu F, Liu W, Xu M H, Zhou Y, Sun W, Zhong Y N, Gao B, Yu P, Qian H, Wu H Q 2021 *Sci. Adv.* **7** eabh0648
- [10] Kim Y M, He J, Biegalski M D, Ambaye H, Lauter V, Christen H M, Pantelides S T, Pennycook S J, Kalinin S V, Borisevich A Y 2012 *Nat. Mater.* **11** 888
- [11] Wang Z, Huang H M, Guo X 2021 *Adv. Electron. Mater.* **7** 2001243
- [12] Ge C, Liu C X, Zhou Q L, Zhang Q H, Du J Y, Li J K, Wang C, Gu L, Yang G Z, Jin K J 2019 *Adv. Mater.* **31** 1900379
- [13] Gallagher P K, MacChesney J B, Buchananb D N E 1964 *J. Chem. Phys.* **41** 2429
- [14] Takeda T, Yamaguchi Y, Watanabe H 1972 *J. Phys. Soc. Jpn.* **33** 967
- [15] Lebon A, Adler P, Bernhard C, Boris A V, Pimenov A V, Maljuk A, Lin C T, Ulrich C, Keimer B 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 037202
- [16] Tsujimoto Y, Tassel C, Hayashi N, Watanabe T, Kageyama H, Yoshimura K, Takano M, Ceretti M, Ritter C, Paulus W 2007 *Nature* **450** 1062
- [17] Siegrist T, Zahurak S M, Murphy D W, Roth R S 1988 *Nature* **334** 231
- [18] Li D F, Lee K, Wang B Y, Osada M, Crossley S, Lee H R, Cui Y, Hikita Y, Hwang H Y 2019 *Nature* **572** 624
- [19] Chen S, Zhao J L, Jin Q, Lin S, Chen S R, Yao H B, Wang J O, Fan Z, Guo E J, Guo H Z 2021 *Sci. Chin. Phys. Mech. Astron.* **64** 28711
- [20] Jeen 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
- [21] Agrawal P, Guo J, Yu P, Hébert C, Passerone D, Erni R, Rossell M D 2016 *Phys. Rev. B* **94** 104101
- [22] Petrie J R, MitraC, Jeen H, Choi W S, Meyer T L, Reboreda F A, Freeland J W, Eres G, Lee H N 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 1564
- [23] Nemudry A, Rudolf P, Schöllhorn R 1996 *Chem. Mater.* **8** 2232
- [24] Zhang K H L, Sushko P V, Colby R, Du Y, Bowden M E, Chambers S A 2014 *Nat. Commun.* **5** 4669
- [25] Jeen H, Choi W S, Freeland J W, Ohta H, Jung C U, Lee H N 2013 *Adv. Mater.* **25** 3651
- [26] Lu Q Y, Huberman S, Zhang H, Song Q C, Wang J Y, Vardar G, Hunt A, Waluyo I, Chen G, Yildiz B 2020 *Nat. Mater.* **19** 655
- [27] Li H B, Kobayashi S, Zhong C, Namba M, Cao Y, Kato D, Kotani Y, Lin Q, Wu M, Wang W H, Kobayashi M, Fujita K, Tassel C, Terashima T, Kuwabara A, Kobayashi Y, Takatsu H, Kageyama H 2021 *J. Am. Chem. Soc.* **143** 17517
- [28] Lu N P, Zhang P F, Zhang Q H, Duan Z, Li Z L, Wang M, Yang S Z, Yan M Z, Arenholz E, Zhou S Y, Yang W L, Gu L, Nan C W, Wu J, Tokura Y, Yu P 2017 *Nature* **546** 124
- [29] Petrie J R, Jeen H, Barron S C, Meyer T L, Lee H N 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 7252
- [30] Wang Y J, He Q, Ming W M, Du M H, Lu N P, Cafolla C, Fujioka J, Zhang Q H, Zhang D, Shen S C, Lyu Y J, N'Diaye A T, Arenholz E, Gu L, Nan C W, Tokura Y, Okamoto S, Yu P 2020 *Phys. Rev. X* **10** 021030
- [31] Zhao J L, Guo H Z, He X, Zhang Q H, Gu L, Li X L, Jin K J, Ge C, Luo Y, He M, Long Y W, Wang J O, Qian H J, Wang C, Lu H B, Yang G Z, Ibrahim K 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 10211

- [32] Zhao J L, Luo Y, Wang J O, Qian H J, Liu C, He X, Zhang Q H, Huang H Y, Zhang B B, Li S F, Guo E J, Ge C, Yang T Y, Li X L, He M, Gu L, Jin K J, Ibrahim K, Guo H Z 2019 *Sci. China. Mater.* **62** 1162
- [33] Zhao J L, Chen K H, Li S E, Zhang Q H, Wang J O, Guo E J, Qian H J, Gu L, Qian T, Ibrahim K, Fan Z, Guo H Z 2022 *J. Phys. Condens. Matter* **34** 064001
- [34] Li S S, Wang J O, Zhang Q H, Roldan M A, Shan L, Jin Q, Chen S R, Wu Z, Wang C, Ge C, He M, Guo H Z, Gu L, Jin K J, Guo E J 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 114409
- [35] Li S S, Zhang Q H, Lin S, Sang X H, Need R F, Roldan M A, Cui W J, Hu Z Y, Jin Q, Chen S, Zhao J L, Wang J O, Wang J S, He M, Ge C, Wang C, Lu H B, Wu Z P, Guo H Z, Tong X, Zhu T, Kirby B, Gu L, Jin K J, Guo E J 2021 *Adv. Mater.* **33** 2001324
- [36] Zhang Q H, Meng F Q, Gao A, Li X Y, Jin Q, Lin S, Chen S R, Shang T T, Zhang X, Guo H Z, Wang C, Jin K J, Wang X F, Su D, Gu L, Guo E J 2021 *Nano Lett.* **21** 10507
- [37] Hu K J, Zhang X Y, Chen P F, Lin R J, Zhu J L, Huang Z, Du H F, Song D S, Ge B H 2022 *Mater. Today Phys.* **29** 100922
- [38] Callorri S J, Hu S, Bertinshaw J, Yue Z J, Danilkin S, Wang X L, Nagarajan V, Klose F, Seidel J, Ulrich C 2015 *Phys. Rev. B* **91** 140405
- [39] Choi W S, Kwon J, Jeen H, Hamann-Borrero J E, Radi A, Macke S, Sutarto R, He F Z, Sawatzky G A, Hinkov V, Kim M, Lee H N 2012 *Nano Lett.* **12** 4966
- [40] Zhang Y P, Liu H F, Hu H L, Xie R S, Ma GH, Huo J C, Wang H B 2018 *Roy. Soc. Open Sci.* **5** 171376
- [41] Meng D C, Guo H L, Cui Z Z, Ma C, Zhao J L, Lu J B, Xu H, Wang Z C, Hu X, Fu Z P, Peng R R, Guo J H, Zhai X F, Brown Gail J, Knize R, Lu Y L 2018 *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **115** 2873
- [42] Zhao H B, Talbayev D, Ma X, Ren Y H, Venimadhav A, Li Q, Lüpke G 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 207205
- [43] Ge C, Jin K J, Zhang Q H, Du J Y, Gu L, Guo H Z, Yang J T, Gu J X, He M, Xing J, Wang C, Lu H B, Yang G Z 2016 *ACS Appl. Mater. Interface* **8** 34590
- [44] Wen H, Chen P, Cosgriff M P, Walko D A, Lee J H, Adamo C, Schaller R D, Ihlefeld J F, Dufresne E M, Schlom D G, Evans P G, Freeland J W, Li Y L 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 037601
- [45] Zhou Y, You L, Wang S W, Ku Z L, Fan H J, Schmidt D, Rusydi A, Chang L, Wang L, Ren P, Chen L F, Yuan G L, Chen L, Wang J L 2016 *Nat. Commun.* **7** 11193
- [46] Zhang B, He X, Zhao J L, Yu C, Wen H, Meng S, Bousquet E, Li Y, Ge C, Jin K J, Tao Y, Guo H Z 2019 *Phys. Rev. B* **100** 144201
- [47] Liu X, Huang Y, Mao J Y, Chen L M 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 186202 (in Chinese) [刘旭, 黄昱, 毛婧一, 陈黎明 2021 物理学报 **70** 186202]
- [48] Zhang Q H, He X, Shi J N, Lu N P, Li H B, Yu Q, Zhang Z, Chen L Q, Morris B, Xu Q, Yu P, Gu L, Jin K J, Nan C W 2017 *Nat. Commun.* **8** 104
- [49] Acharya S K, Nallagatla R V, Togibasa O, Lee B W, Liu C, Jung C U, Park B H, Park J Y, Cho Y, Kim D W, Jo J, Kwon D H, Kim M, Hwang C S, Chae S C 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 7902
- [50] Tambunan T, Parwanta K J, Acharya S K, Lee B W, Jung C U, Kim Y S, Park B H, Jeong H, Park J Y, Cho M R, Park Y D, Choi W S, Kim D W, Jin H, Lee S, Song S J, Kang S J, Kim M, Hwang C S 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 063507
- [51] Li H B, Lu N P, Zhang Q H, 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
- [52] Zhu L, Gao L, Wang L F, Xu Z, Wang J L, Li X M, Liao L, Huang T T, Huang H L, Ji A L, Lu N P, Cao Z X, Li Q, Sun J R, Yu P, Bai X D 2021 *Chem. Mater.* **33** 3113
- [53] Lu Q Y, Yildiz B 2016 *Nano Lett.* **16** 1186
- [54] Tian J J, Wu H J, Fan Z, Zhang Y, Pennycook S J, Zheng D F, Tan Z W, Guo H Z, Yu P, Lu X B, Zhou G F, Gao X S, Liu J M 2019 *Adv. Mater.* **31** 1903679
- [55] Tian J J, Zhang Y, Fan Z, Wu H J, Zhao L, Rao J J, Chen Z H, Guo H Z, Lu X B, Zhou G F, Pennycook S J, Gao X S, Liu J M 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 21883
- [56] Rao J J, Fan Z, Hong L Q, Cheng S L, Huang Q C, Zhao J L, Xiang X P, Guo E J, Guo H, Hou Z P, Chen Y, Lu X B, Zhou G, Gao X S, Liu J M 2021 *Mater. Today Phys.* **18** 100392
- [57] Chen K H, Fan Z, Rao J J, Li W J, Wang D M, Li C J, Zhong G K, Tao R Q, Tian G, Qin M H, Zeng M, Lu X B, Zhou G F, Gao X S, Liu J M 2022 *J. Materomics* **8** 967
- [58] Lu S C, Yin F, Wang Y J, Lu N P, Gao L, Peng H N, Lyu Y J, Long Y W, Li J, Yu P 2022 *Adv. Funct. Mater.* **33** 2210377
- [59] Cui B, Huan Y, Hu J F 2020 *J. Phys. Condens. Matter* **32** 344001

## SPECIAL TOPIC—Novel physical properties of functional oxide thin films

**Research progress of control of physical properties of topological phase change oxide films by external field<sup>\*</sup>**Sun Yu-Ting<sup>1)</sup> Li Ming-Ming<sup>1)</sup> Wang Ling-Rui<sup>1)</sup>Fan Zhen<sup>2)</sup> Guo Er-Jia<sup>3)</sup> Guo Hai-Zhong<sup>1)†</sup>1) (*School of Physics and Microelectronics, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China*)2) (*South China Academy of Advanced Optoelectronics, South China Normal University, Guangzhou 510006, China*)3) (*Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics and Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(Received 26 November 2022; revised manuscript received 20 March 2023)

**Abstract**

Perovskite transition-metal oxides can undergo significant structural topological phase transition between perovskite structure, brownmillerite structure, and infinite-layer structure under the external field through the gain and loss of the oxygen ions, accompanied with significant changes in physical properties such as transportation, magnetism, and optics. Topotactic phase transformation allows structural transition without losing the crystalline symmetry of the parental phase and provides an effective platform for utilizing the redox reaction and oxygen diffusion within transition metal oxides, and establishing great potential applications in solid oxide fuel cells, oxygen sensors, catalysis, intelligent optical windows, and neuromorphic devices. In this work, we review the recent research progress of manipulating the topological phase transition of the perovskite-type oxide films and regulating their physical properties, mainly focusing on tuning the novel physical properties of these typical films through strong interaction between the lattice and electronic degrees of freedom by the action of external fields such as strain, electric field, optical field, and temperature field. For example, a giant photoinduced structure distortion in  $\text{SrCoO}_{2.5}$  thin film excited by photons is observed to be higher than any previously reported results in the other transition metal oxide films. The  $\text{SrFeO}_2$  films undergo an insulator-to-metal transition when the strain state changes from compressive state to tensile state. It is directly observed that perovskite  $\text{SrFeO}_3$  nanofilament is formed under the action of electric field and extends almost through the brownmillerite  $\text{SrFeO}_{2.5}$  matrix in the ON state and is ruptured in the OFF state, unambiguously revealing a filamentary resistance switching mechanism. Utilizing *in situ* electrical scanning transmission electron microscopy, the transformation from brownmillerite  $\text{SrFeO}_{2.5}$  to infinite-layer  $\text{SrFeO}_2$  under electric field can be directly visualized with atomic resolution. We also clarify the relationship between the microscopic coupling mechanism and the macroscopic quantum properties of charges, lattices, orbits, spin, etc. Relevant research is expected to provide a platform for new materials, new approaches and new ideas for developing high-sensitivity and weak-field response electronic devices based on functional oxides. These findings about the topological phase transition in perovskite oxide films can expand the research scope of material science, and have important significance in exploring new states of matters and studying quantum critical phenomena.

**Keywords:** topological phase transition, oxide films, oxygen vacancies, tuning by external field

**PACS:** 68.35.Rh, 68.37.-d, 61.72.jd, 83.60.Np

**DOI:** 10.7498/aps.72.20222266

\* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant Nos. 2021YFA1400204, 2021YFA0718701), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12174347, 11904322, U2032127), the Science and Technology Department Fund for Distinguished Young Scholars of Henan Province, China (Grant No. 202300410356), and the Science and Technology Program Project of Guangzhou, China (Grant No. 202201000008).

† Corresponding author. E-mail: hguo@zzu.edu.cn



## 外场对拓扑相变氧化物薄膜物性的调控研究进展

孙雨婷 李明明 王玲瑞 樊贞 郭尔佳 郭海中

Research progress of control of physical properties of topological phase change oxide films by external field

Sun Yu-Ting Li Ming-Ming Wang Ling-Rui Fan Zhen Guo Er-Jia Guo Hai-Zhong

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 72, 096801 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20222266

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222266>

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

---

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

##### 多铁性钙钛矿薄膜的氧空位调控研究进展

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

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

##### 电极材料及偏压极性对氧化物介质击穿行为的影响及机制

Effects of electrode materials and bias polarities on breakdown behaviors of oxide dielectrics and their mechanisms

物理学报. 2021, 70(8): 087302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201262>

##### Ni/ZnO/BiFeO<sub>3</sub>/ZnO多层膜中磁场调控的电阻开关效应

Resistance switching effect regulated by magnetic field in Ni/ZnO/BiFeO<sub>3</sub>/ZnO multilayers

物理学报. 2022, 71(18): 187303 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220609>

##### 铋层状氧化物单晶薄膜多铁性研究进展

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

物理学报. 2018, 67(15): 157702 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181159>

##### 基于Au/TiO<sub>2</sub>/FTO结构忆阻器的开关特性与机理研究

Resistive switching characteristics and resistive switching mechanism of Au/TiO<sub>2</sub>/FTO memristor

物理学报. 2018, 67(15): 157302 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180425>

##### 铁基超导中拓扑量子态研究进展

Research progress of topological quantum states in iron-based superconductor

物理学报. 2018, 67(20): 207101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181455>

专题: 功能氧化物薄膜新奇物理性质

# 氧化物异质界面上的准二维超导<sup>\*</sup>

冉峰 梁艳 张坚地<sup>†</sup>

(中国科学院物理研究所, 北京凝聚态国家实验室, 北京 100190)

(2023年1月9日收到; 2023年2月20日收到修改稿)

由于对称性破缺、晶格失配、电荷转移和空间限域等多自由度的协同关联作用, 氧化物异质界面演生出许多与相应体材料所不同的物理性质, 其中氧化物界面超导由于蕴含丰富物理内涵吸引了广泛的关注。近年来, 得益于氧化物异质外延以及物性精准表征技术的迅猛发展, 研究人员已经在多种氧化物异质界面上观测到了准二维的界面超导, 并研究了与其相关的许多新奇量子现象, 不仅推动了凝聚态物理研究的发展, 也为界面超导走向实际应用奠定了重要基础。本文主要介绍和讨论氧化物界面上的准二维超导, 以典型的  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  界面准二维超导及  $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{La}_{1.56}\text{Sr}_{0.44}\text{CuO}_4$  等铜氧化物界面超导为例, 总结分析氧化物界面超导中新奇的物理现象, 并指出该研究体系目前存在的一些问题, 最后展望界面超导未来的发展方向。

**关键词:** 氧化物, 界面超导, 铜基超导, 二维电子气**PACS:** 74.78.-w, 73.20.-r, 74.72.-h, 74.78.Fk, 68.37.-d**DOI:** 10.7498/aps.72.20230044

## 1 引言

超导是物理学中最迷人的宏观量子现象之一, 是20世纪最伟大的发现之一, 更是日久弥新的研究领域。1911年, Onnes<sup>[1]</sup>偶然发现汞在4.15 K温度下电阻突然消失, 并将之命名为超导, 这一发现随即引发了科学家们对超导的研究热潮。1957年, Bardeen, Cooper 和 Schrieffer<sup>[2]</sup>提出了BCS理论, 即超导体是动量和自旋相反的电子通过交换虚声子形成库珀对(Cooper pair), 而库珀对可以在晶格中无损耗地运动, 形成超导电流, 材料进入超导态。BCS理论成功解释了当时已知常规超导体的超导形成机制, 是超导研究的一个里程碑。然而, 1986年铜氧化物超导体<sup>[3]</sup>与2008年铁基超导体<sup>[4]</sup>等非常规超导体的发现对BCS理论提出了挑战。随着材料制备水平和输运测量技术的发展, 非常规超导体的转变温度( $T_c$ )不断提高, 如今均超过了BCS理论所给出的“麦克米伦(McMillan)极限”<sup>[5]</sup>。

多元超导材料的研究极大地丰富和提高了人们对超导世界的认知, 同时也对超导机理的研究提出了新的挑战。

氧化物界面超导为探索高温超导机理和探寻更高 $T_c$ 的超导材料提供了一个全新的平台。所谓界面就是在反演对称性破缺和晶格失配的极端条件下形成的低维物理系统, 通常会表现出体材料所不具备的物理性质, 界面超导便是其中之一。界面超导的研究最早源于1968年, 科学家们首次在Al-Cu/Sn界面上发现了超导增强现象<sup>[6]</sup>。不同于传统材料, 氧化物薄膜界面中存在对称性破缺及晶格失配, 再加之晶格、轨道、自旋和电荷等多种自由度的关联, 呈现许多与体材料所不同的新奇量子现象。因此对氧化物界面形成的准二维超导系统的研究, 为解析层状结构的铜氧化物超导体和铁基超导体中的高温超导机理提供了一个很好的突破口。此外, “界面就是器件”<sup>[7]</sup>, 过去几十年硅基半导体工业的蓬勃发展正是由于有了对半导体材料界面的精准构筑和对相对简单的界面电子态的充分理解,

<sup>\*</sup> 国家重点研发计划(批准号: 2022YFA1403000)资助的课题。<sup>†</sup> 通信作者。E-mail: [Jiandi@iphy.ac.cn](mailto:Jiandi@iphy.ac.cn)

因此,对界面超导的研究也为其实现在新型量子器件中的应用奠定了基础.

目前,得益于高精度薄膜制备技术的发展,如超高真空分子束外延(molecular beam epitaxy, MBE)和脉冲激光沉积(pulsed laser deposition, PLD)技术,使得原子级平整的氧化物异质界面的构筑成为可能,极大地推动了氧化物界面超导的研究.从2007年发现的 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ (LAO/STO)异质界面超导<sup>[8]</sup>到2008年在 $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{La}_{1.56}\text{Sr}_{0.44}\text{CuO}_4$ (LCO/LSCO)异质界面附近发现的超导<sup>[9,10]</sup>,再到2012年单层FeSe沉积到STO衬底上得到的明显的超导增强<sup>[11]</sup>,新型氧化物界面超导的研究发展迅猛.更特别地,界面超导作为一种准二维超导,维度的降低带来了许多新奇的量子现象,例如量子金属态、伊辛超导、量子格里菲斯相变、各向异性的临界磁场<sup>[12–14]</sup>等.本文将主要介绍近些年来的氧化物薄膜界面超导方面的研究进展,并对其中新发现的新奇物理现象进行总结和分析.

## 2 二维电子气与界面准二维超导

### 2.1 LAO/STO

根据BCS理论,形成超导态的材料,其正常态应该是金属态,费米能级附近必须要有一定的电子态密度,所以绝缘性和超导性在早期基本被认为是一个互斥的物态现象.最近,人们发现由两个绝缘体所构成的界面呈现超导态,即界面超导,其原因是在这种界面上可以形成金属性的二维电子气(two-dimensional electron gas, 2DEG).

2DEG的发现要追溯到2002年,Ohtomo等<sup>[15]</sup>用PLD方法在STO衬底上生长了 $\text{LaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ (LTO/STO)超晶格,其中STO是能带绝缘体,LTO是莫特绝缘体,但是这两种材料组成的超晶格却表现出了金属性,这是首次报道氧化物界面2DEG.之后在2004年,Ohtomo和Hwang<sup>[16]</sup>又在与之类似的LAO/STO异质结中发现了金属性的界面态,在2 K时其电子迁移率高达 $10000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,并且电子能量损失谱(electron energy loss spectroscopy, EELS)和原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)的测试结果显示<sup>[17,18]</sup>,在室温下LAO/STO异质界面上的导电区域被局限在界面附近的2 nm左右,证实这是一种界面上的2DEG.Hwang等<sup>[16,19]</sup>认为这种在绝缘体界面处存在的

2DEG是由于电荷转移所导致,具体来说是由于LAO/STO和LTO/STO界面处极性不连续,电子将从表面转移到界面从而导致界面导电.LAO临界厚度的存在以及近年来成功制备出的p型LAO/STO界面<sup>[20]</sup>证实了这一理论.但是后续的研究发现,非极性的绝缘体( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>[21]</sup>),甚至是非晶的氧化物<sup>[22]</sup>和STO形成的界面上也存在2DEG.因此,极性不连续理论并非界面2DEG形成的唯一可能原因.基于STO易缺氧的属性,STO氧空位的存在也是2DEG出现的可能原因之一.后续的研究发现材料生长氧压的变化对载流子浓度影响很大<sup>[23]</sup>,其带来的变化远超过由于极性不连续理论所导致的载流子浓度,说明氧空位的存在对2DEG的形成具有重要影响.然而,氧空位模型又难以解释氧化物2DEG中临界厚度的存在.除此之外,研究者通过EELS实验发现界面存在离子的相互扩散<sup>[19]</sup>,认为界面离子的相互扩散也对2DEG的形成起到了一定的作用.而且近年来,部分实验和理论计算表明除STO本身的氧空位之外,薄膜存在氧空位也对2DEG形成起到了重要作用.与极性不连续理论认为的界面电荷转移来自于LAO价带不同,研究者发现薄膜氧空位或薄膜表面吸附也会对界面产生电荷转移,从而形成界面势阱,进而聚集更多的载流子,形成界面2DEG<sup>[24–27]</sup>.虽然研究者们对2DEG的起源至今仍存在争议,但是随着研究的一步步深入,答案可能已经不远.

直到2007年才首次发现了氧化物界面2DEG的超导性<sup>[8]</sup>.Reyren等<sup>[8]</sup>同样用PLD方法构筑了LAO/STO异质界面,当温度降至0.2 K附近时,界面2DEG进入超导态,且其 $T_c$ 受LAO的厚度调制,见图1(a).这是科学家首次在实验上观测到氧化物界面2DEG超导,是界面超导研究的一个突破.进一步,Reyren等<sup>[8]</sup>通过实验数据拟合得到LAO/STO异质界面的超导相干长度约为70 nm,但是超导厚度仅有10 nm左右,超导厚度小于超导相干长度,证明了氧化物界面超导的准二维性.同时,氧化物界面超导的准二维性也被磁阻的测量以及Berezinskii-Kosterlitz-Thouless(BKT)相变的测试及分析所证实(图1(b)–(e)).LAO/STO界面超导是第一个被发现的氧化物界面2DEG超导,随后引起了氧化物界面2DEG超导的研究热潮.

二维超导-绝缘体相变作为量子相变的经典范例一直是凝聚态物理和材料领域的研究热点.

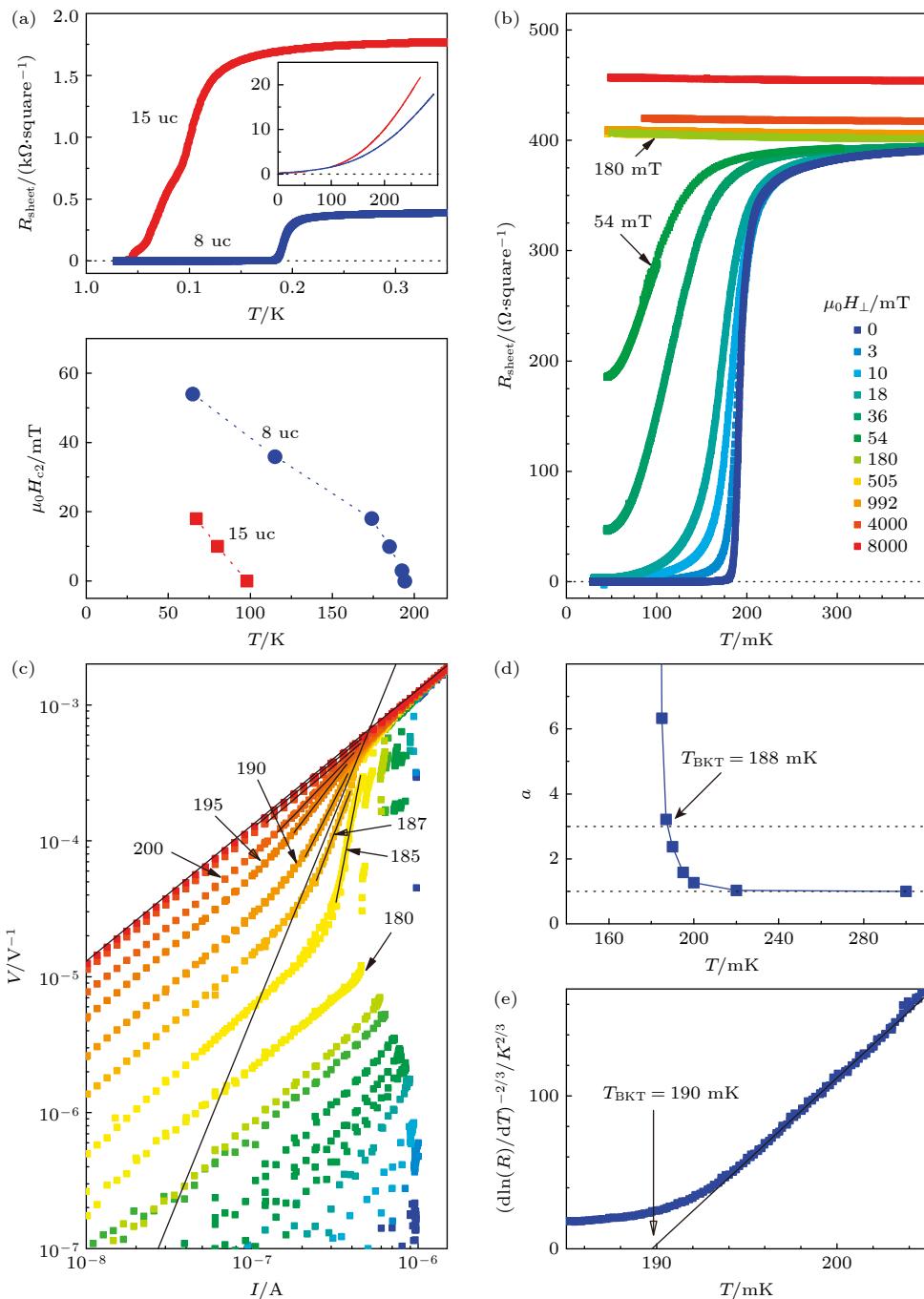


图 1 LAO/STO 界面超导<sup>[8]</sup> (a) 8 uc (unit cells, uc) 与 15 uc 厚度样品的电阻-温度依赖关系(上), 两样品施加垂直界面磁场下的电阻-温度依赖关系(下). (b) 8 uc 厚度样品施加垂直界面磁场时的电阻与温度依赖关系. (c) 对数坐标下的 \$V\$-\$I\$ 关系曲线. 两条长黑线对应 \$V = RI\$ 与 \$V \sim I^3\$, 数字代表 \$V\$-\$I\$ 曲线测量的温度 (mK), 可以得到 \$187 \text{ mK} < T\_{\text{BKT}} < 190 \text{ mK}\$, 其中 \$T\_{\text{BKT}}\$ 为 BKT 相变温度. (d) 由图 (c) 得到的幂次指数 \$a\$ 的温度依赖关系, 其中 \$a\$ 为 \$V \sim I^a\$ 的幂次指数. (e) [dln(\$R\$)/dT]<sup>-2/3</sup> 坐标下 8 uc 样品的 \$R\$-\$T\$ 曲线, 实线为拟合的 BKT 相变温度, \$T\_{\text{BKT}} = 190 \text{ mK}\$

Fig. 1. LAO/STO interface superconductivity<sup>[8]</sup>. (a) The resistance-temperature dependence of 8 uc (unit cells, uc) and 15 uc thickness samples (upper), and the resistance-temperature dependence of the two samples under the vertical interface magnetic field (lower). (b) The resistance of 8 uc thick samples is temperature-dependent when the vertical interface magnetic field is applied. (c) \$V\$-\$I\$ relation curve in logarithmic coordinates. The two long black lines correspond to \$V = RI\$ and \$V \sim I^3\$. The number represents the temperature measured by the \$V\$-\$I\$ curve, and the unit is mK. We can obtain \$187 \text{ mK} < T\_{\text{BKT}} < 190 \text{ mK}\$, Where \$T\_{\text{BKT}}\$ is the BKT phase transition temperature. (d) The temperature dependence of the power exponent \$a\$ obtained from the (c) diagram temperature, where \$a\$ is the power exponent of \$V \sim I^a\$. (e) The \$R\$-\$T\$ curve of the 8 uc sample under the \$[\text{dln}(R)/\text{dT}]^{2/3}\$ coordinate, the solid line is the fitted BKT phase transition temperature, \$T\_{\text{BKT}} = 190 \text{ mK}\$.

2008 年, Caviglia 等 [28] 在研究载流子浓度对超导的影响时发现通过施加电场(门电压)可以调控 LAO/STO 产生超导-绝缘体转变, 如图 2(c) 所示。他们通过门电压调控  $T_c$  得到了非常漂亮的  $T_c$  随栅极电压变化的相图(图 2(d))。对于一个连续的量子相变而言, 量子临界区域分别由时间和空间关联长度刻画, 表示为  $\xi \propto (\delta n_{2D})^{-\bar{\nu}}$  与  $\xi_\tau \propto (\delta n_{2D})^{-\nu_\tau}$ , 其中  $\xi$  为量子临界区域的时间关联长度;  $\xi_\tau$  为量子临界区域的空间关联长度;  $\nu$  为相干长度临界指数;

$\bar{\nu}$  为时间相干长度临界指数;  $\nu_\tau$  为空间相干长度临界指数;  $\delta n_{2D}$  为量子相变控制的载流子浓度变化,  $\delta n_{2D} = n_{2D} - n_{2Dc}$ , 这里  $n_{2Dc}$  为处于量子临界点时的载流子浓度。而对于栅极调控, 在量子临界点(quantum critical point, QCP)附近, 载流子浓度变化与施加的栅极电压成准线性关系:  $\xi \propto \delta V = V - V_c$ ,  $V_c$  为发生量子相变时所施加的栅极电压, 所以 BKT 相变在临界点附近存在  $T_{BKT} \propto (\delta n_{2D})^{z\bar{\nu}} \propto (\delta V)^{z\bar{\nu}}$ , 其中  $z$  为量子动力学临界指数,  $z = \nu_\tau/\bar{\nu}$ 。

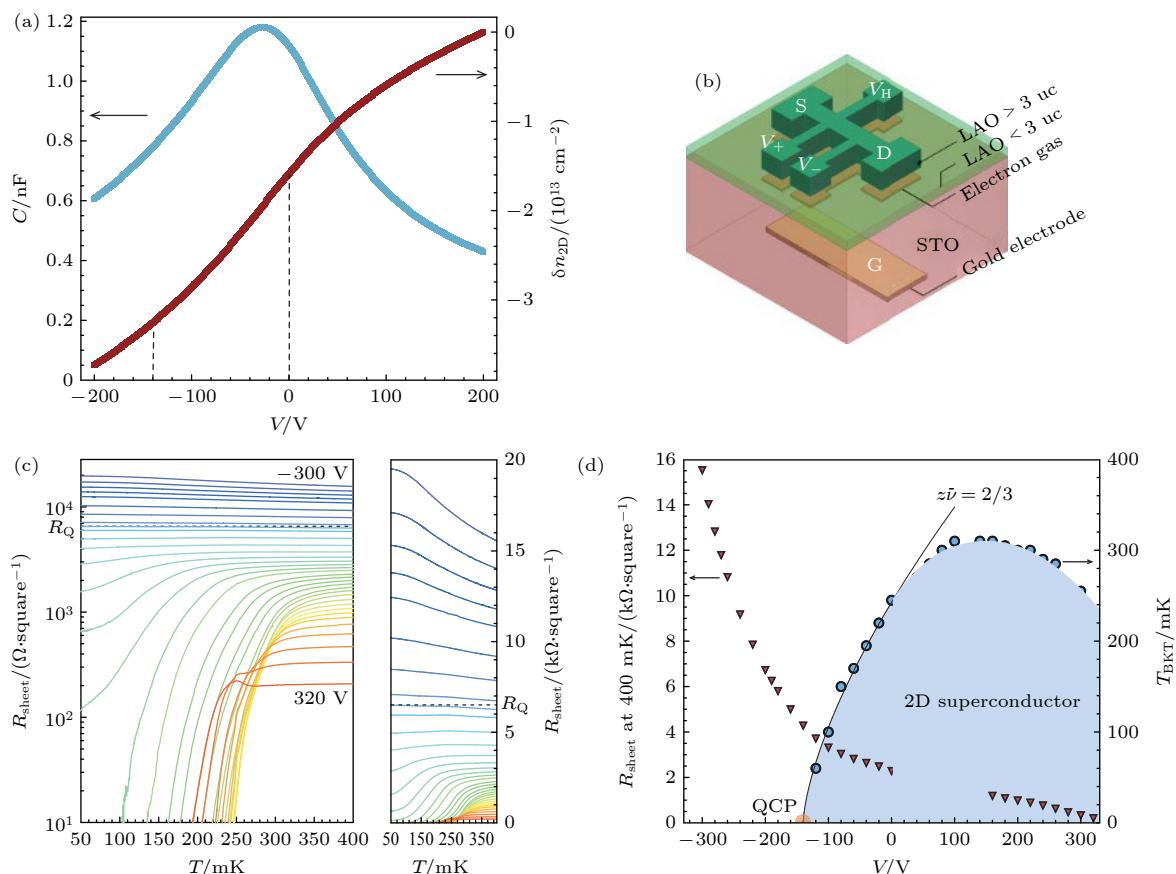


图 2 LAO/ATO 界面绝缘-超导相变<sup>[28]</sup> (a) 蓝色曲线为 1.5 K 测得的不同电容的电介质可调性曲线, 电容  $C-V$  曲线施加了 1 V 的直流电压; 红色曲线为栅极电压调控流子浓度曲线。在虚线区域发现量子临界行为, 所以此区域应满足  $\delta n_{2D} \propto \delta V$ 。(b) 场效应器件示意图。(c) 左图为半对数坐标下施加不同栅极电压的  $R_{sheet}-T$  依赖关系曲线, 其中虚线是电阻量子  $R_Q$ ; 右图为线性坐标下施加不同栅极电压的  $R_{sheet}-T$  依赖关系曲线。(d) LAO/STO 界面超导随电压调控相图。右边坐标轴和蓝点是 BKT 相变温度  $T_{BKT}$  随栅极电压的变化, 揭示了超导区域的相图。左边坐标轴和红三角是 400 mK 的正常态随栅极电压变化曲线, 实线是利用标度关系  $T_{BKT} \propto (V - V_c)^{z\bar{\nu}}$  得到的量子临界点, 其中  $z\bar{\nu} = 2/3$

Fig. 2. LAO/ATO interface insulation-superconducting phase transition<sup>[28]</sup>。(a) Blue curve: the adjustable curve of dielectric with different capacitance measured at 1.5 K, and the capacitance  $C-V$  curve applies 1 V DC voltage. Red curve: grid voltage regulated streamer concentration curve. The dashed lines indicate the region where the quantum critical behavior is observed. Note that in this region  $\delta n_{2D} \propto \delta V$ 。(b) Schematic diagram of field effect device。(c) Left:  $R_{sheet}-T$  dependence curve of different grid voltage applied in semi-logarithmic coordinates. The dotted line is the resistance quantum  $R_Q$ . Right:  $R_{sheet}-T$  dependence curve of different grid voltage applied in linear coordinates。(d) The phase diagram of LAO/STO interface superconductivity is regulated by voltage. The right coordinate axis and blue point are the changes of BKT phase transition temperature  $T_{BKT}$  with grid voltage, revealing the phase diagram of superconducting region. The left coordinate axis and the red triangle are the normal state curve of 400 mK versus grid voltage, and the solid line is based on the scale relationship  $T_{BKT} \propto (V - V_c)^{z\bar{\nu}}$ 。The obtained quantum critical point, where  $z\bar{\nu} = 2/3$ 。

通过相图发现在 QCP 附近可以用  $T_{\text{BKT}} \propto (\delta V)^{2/3}$  完美拟合, 这与之前在无定形的 Bi 膜<sup>[29]</sup> 和  $\text{Nb}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$  薄膜<sup>[30]</sup> 上通过磁场和电场调控得到的准二维超导-绝缘体相变现象一致 ( $z\nu = 2/3$ ). 而且  $z\nu = 2/3$ , 与 (2+1)D-XY<sup>[31]</sup> 模型一致, 意味着这是一个受量子涨落支配、干净的或只有弱无序的二维系统, 干净的系统更有助于超导机理的研究.

随着 LAO/STO 界面 2DEG 超导研究的不断进行, 各种界面 2DEG 超导不断被发现. 2010 年, Biscaras 等<sup>[32,33]</sup> 又在最早发现的 2DEG 系统 LTO/STO 异质界面上发现了  $T_c = 0.3$  K 左右的界面超导, 与 LAO/STO 异质界面有所区别的是 LTO 本身为莫特绝缘体. 同时为研究准二维体系的量子相变, Biscaras 等<sup>[33]</sup> 利用磁场和电场对 LTO/STO 异质界面进行了调控, 发现 LTO/STO 异质界面也存在准二维超导-绝缘体相变 (图 3). 对于此体系他们认为可以用一个由 2DEG 耦合的超导区域的无序阵列来描述, 超导区域内部和不同超导区域之间的相位相干分别由  $B_X$  和  $B_C$  控制. 并且 Biscaras 等<sup>[33]</sup> 发现, 在干净极限和脏极限下, LTO/STO 异

质界面对应两种临界行为, 均可以被门电压调控. 根据图 3(b) 所示的相图, LTO/STO 异质界面在磁场下存在多个 QCP, 其中在高温下  $z\nu \sim 2/3$ , 超导电子处于一个可以用干净的 (2+1)D-XY 模型描述的弱关联的金属态, 其超导-绝缘体相变应该是由量子涨落所引起; 而在低温下  $z\nu > 3/2$ , 电子状态则需要用脏的 (2+1)D-XY 模型描述, 量子相变由无序所控制. 因此, 利用外场调控氧化物界面 2DEG 的超导是研究低维超导的有效手段.

由于不同晶格取向的 STO 表面具有不同的对称性, 对称性的差异将极大地影响氧化物界面物性. 早期的氧化物 2DEG 界面超导的研究主要集中在 (001) 取向的 STO 表面生长薄膜构建的异质界面. 直到 2015 年, Herranz 等<sup>[34]</sup> 在 (110) 取向的 STO 上构建 LAO/STO 异质界面, 也发现了超导现象. 如图 4(a) 所示, 相比 (001) 取向的 LAO/STO 界面, (110) 取向的 LAO/STO 界面超导  $T_c$  稍低, 仅有 0.1 K 左右. 图 4(a) 和图 4(b) 展示了 (110) 取向的 STO 与 (001) 取向的 LAO/STO 异质界面超导的上临界场. 与  $T_c$  的变化类似, (110) 取向的

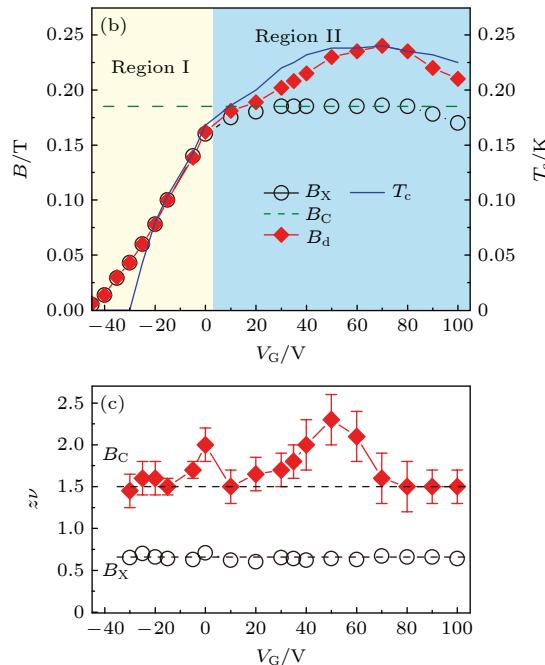
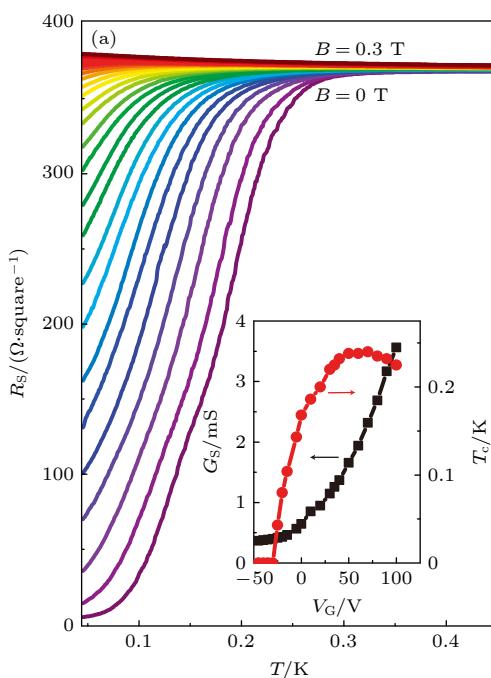


图 3 LTO/STO 界面准二维超导-绝缘体相变<sup>[33]</sup> (a) 不同磁场下电阻  $R_S$  与温度的依赖关系, 其中插图为  $T_c$ ,  $G_S = 1/R_S$  与调控电压  $V_G$  的依赖关系; (b)  $B_C$ ,  $B_X$  (左坐标),  $T_c$  (右坐标) 与调控电压关系图; (c) 在两个转变时  $z\nu$  与  $V_G$  关系,  $B_C$  是低温区域,  $B_X$  是高温区域, 其中  $B_X$  随调控电压  $V_G$  单调变化, 最后趋于饱和, 其饱和值为  $B_d$

Fig. 3. LTO/STO interface quasi-two-dimensional superconduction-insulator phase transition<sup>[33]</sup>: (a) Sheet resistance  $R_S$  as a function of temperature for different magnetic fields, where the inset shows  $T_c$  and  $G_S = 1/R_S$  as a function of the gate voltage  $V_G$ ; (b) relation diagram of  $B_C$ ,  $B_X$  (left coordinate),  $T_c$  (right coordinate) and regulated voltage; (c) at two transitions,  $z\nu$  in relation to  $V_G$ ,  $B_C$  is the low temperature region and  $B_X$  is the high temperature region, where  $B_X$  increases with  $V_G$  and then saturates to a value  $B_d$ .

界面超导上临界场比(001)取向的更低。不同取向的界面超导 $T_c$ 差异的来源可能是界面电子轨道结构的差异。如图4(c)所示,对于(001)取向的STO,界面能量最低的Ti 3d电子轨道是 $d_{xy}$ ,而(110)取向的STO界面能量最低则是 $d_{xz}$ 和 $d_{yz}$ 轨道,不同轨道导致了 $T_c$ 和上临界场的差异。同时调控不同取向的STO上的界面超导,从中提取自旋-轨道耦合(spin orbit coupling, SOC)项,如图4(d)所示,(001)取向的STO中SOC项在调控下具有明显的响应,表现出很强的不对称性,但是(110)取向的STO的SOC项对于调控的响应很弱,这

说明(110)取向STO界面超导的Rashba SOC场与(001)取向STO界面超导的Rashba SOC场存在差异。由此说明,SOC场的强度可以被异质界面轨道所调控。由于STO(111)表面具有蜂窝状的晶格结构,其轨道与(001)和(110)方向的STO有极大差别,因此对于(111)方向界面超导的研究具有重要意义。2017年, Monteiro等<sup>[35]</sup>构筑了LAO/STO(111)异质界面,并观测到超导现象,如图4(e)所示,LAO/STO(111)界面 $T_c$ 在120 mK左右,与(110)方向的界面超导相近。他们通过BKT相变和上临界场测试确定了超导也是发生在LAO/STO

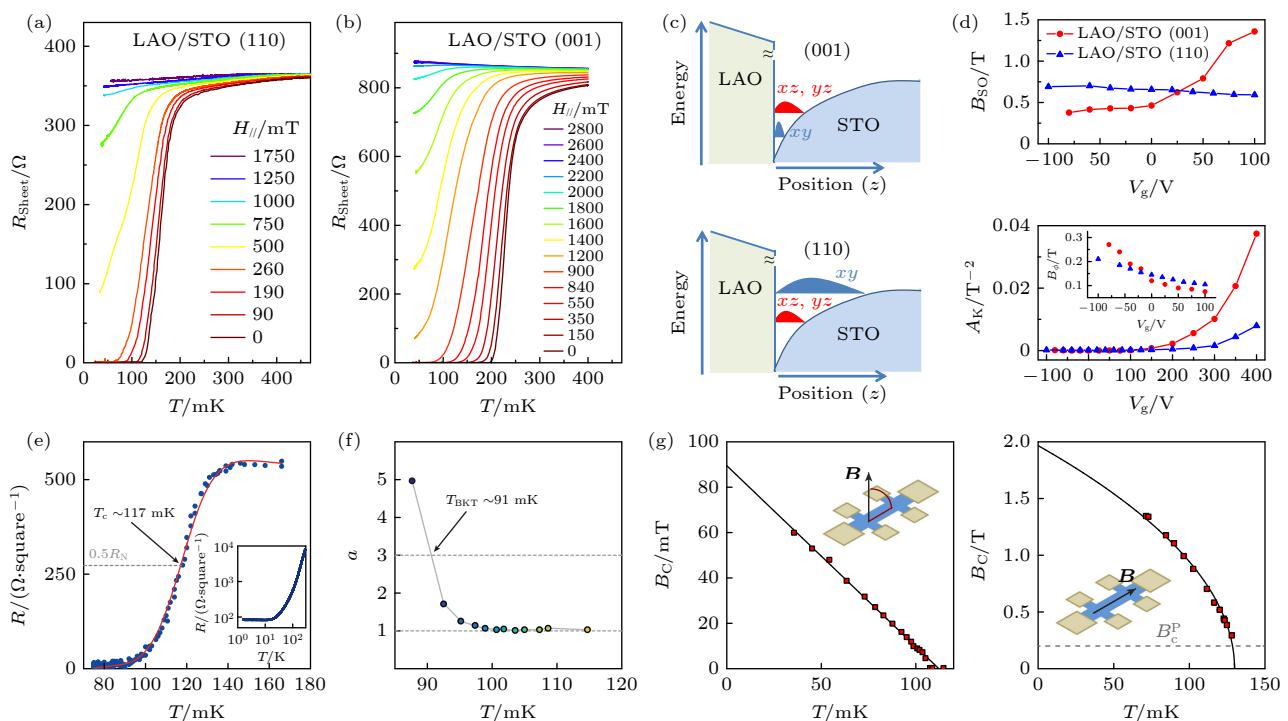


图4 不同取向STO上构筑的LAO/STO异质界面的输运测试 (a) (110)取向STO上界面超导受平行于界面磁场调控的电阻-温度依赖关系,样品厚度为14 MLs (monolayers, MLs),约为3.8 nm<sup>[34]</sup>. (b) (001)取向STO界面超导受平行于界面磁场调控的电阻-温度依赖关系,样品厚度为10 MLs,约为3.8 nm<sup>[34]</sup>. (c) 不同取向STO上LAO/STO异质界面能带示意图. 上: 对于(001)取向的STO,  $d_{xz}/d_{yz}$ 轨道能量高于 $d_{xy}$ 轨道能量; 下: 对于(110)取向的STO,  $d_{xz}/d_{yz}$ 轨道能量低于 $d_{xy}$ 轨道能量<sup>[34]</sup>. (d) 上: SOC项与调控电压的依赖关系; 下: Kohler  $A_K$ 和非弹性的 $B_\phi$ (插图)与调控电压依赖关系<sup>[34]</sup>. (e) LAO/STO(111)异质界面施加30 V栅极电压下的电阻-温度依赖关系,插图为 $R-T$ 曲线<sup>[35]</sup>. (f) LAO/STO(111)异质界面根据 $V \sim I^p$ 拟合 $V-I$ 关系得到的参数 $a$ 随温度的变化曲线<sup>[35]</sup>. (g) LAO/STO(111)异质界面的面外和面上上临界场-温度依赖关系,虚线对应Pauli极限磁场大小<sup>[35]</sup>.

Fig. 4. Transport test of LAO/STO heterointerface constructed on different orientation STO. (a) The interface superconductivity on (110) oriented STO is controlled by a resistance-temperature dependence parallel to the interface magnetic field, and the sample thickness is 14 MLs (monolayers, MLs), corresponding to 3.8 nm<sup>[34]</sup>. (b) (001) oriented STO interface superconductivity is controlled by a resistance-temperature dependence parallel to the interface magnetic field, and the sample thickness is 10 MLs, corresponding to 3.8 nm<sup>[34]</sup>. (c) Schematic diagram of LAO/STO heterointerface energy band on different orientation STO. Above: for STO with (001) orientation,  $d_{xz}/d_{yz}$  orbital energy is higher than  $d_{xy}$  orbital energy; Below: for the (110) oriented STO, the  $d_{xz}/d_{yz}$  orbital energy is lower than the  $d_{xy}$  orbital energy<sup>[34]</sup>. (d) Above: the dependence of SOC term on regulated voltage; Below: Kohler  $A_K$  and inelastic  $B_\phi$  (Illustration) dependence on regulated voltage<sup>[34]</sup>. (e) The resistance-temperature dependence under 30 V grid voltage of LAO/STO (111) heterointerface. Illustrated:  $R-T$  curve<sup>[35]</sup>. (f) Curve of parameter  $a$  with temperature of LAO/STO (111) heterointerface obtained by fitting  $V-I$  relationship with  $V \sim I^p$ <sup>[35]</sup>. (g) The out-of-plane and in-plane upper critical field-temperature dependence of LAO/STO(111) heterointerface, and the dotted line corresponds to the Pauli limit magnetic field size<sup>[35]</sup>.

界面上(图4(f)和图4(g)), 泡利参数约为10, 说明体系中存在很强的SOC, 但其对超导的影响还需进一步研究。轨道和晶格对称性作为界面2DEG超导中新的自由度, 对其进一步的研究或许可以帮助我们理解轨道对称性与超导和磁性的关系。

Rashba型界面普遍被认为是实现自旋流和电荷流高效互相转化的理想界面。2010年, Caviglia等<sup>[36]</sup>报道了在LAO/STO(001)界面存在可以被电场调控的Rashba型SOC。2017年, Rout等<sup>[37]</sup>在研究LAO/STO(111)体系的自旋-轨道相互作用时也发现体系的超导 $T_c$ 可以由门电压调控。如图5(a)和图5(b)所示, 随温度变化的异质界面电阻, 包括电阻为零的温度点, 均显著地受门电压调控。由弱反局域化运输得到的自旋-轨道场参数 $H_{SO}$ 和由超导电性得到的自旋-轨道能参数 $\varepsilon_{SO}$ 也都随门电压变化(图5(c))。并且Rout等<sup>[37]</sup>发现 $T_c$ ,  $H_{SO}$ 和 $\varepsilon_{SO}$ 的最大值都处于同一个门电压下, 这说明在LAO/STO(111)中超导电性和SOC存在关联。2013年, Zhong等<sup>[38]</sup>通过密度泛函理论(DFT)计算能带结构, 发现在界面上 $d_{xy}$ 与 $d_{yz}$ ( $d_{zx}$ )的能带交界处存在最大的SOC, 而界面超导可能与SOC相关的Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov态有关<sup>[39]</sup>。但是, 目前仍然不清楚如何建立相应的理论模型来理解

SOC和界面超导的联系, 还需要进一步的理论研究和实验验证。

对于不同维度的电子系统, Anderson等<sup>[40]</sup>有一个非常经典的理论: 在有杂质的情况下(现实中任何材料都有杂质), 足够大的二维电子系统在接近零温时, 要么处于电阻无穷大的绝缘态, 要么处于电阻为零的超导态, 不存在金属基态。原因在于, 对于二维系统中运动的电子, 当接近零温时, 受到杂质散射影响, 电阻会趋于无穷大, 而当电子配对并相干凝聚进入超导态, 则不再受到杂质散射, 从而电阻为零。但是在实验领域, 研究者在很多二维系统中都观测到了一个超导态附近的金属基态<sup>[41,42]</sup>, 这与Anderson等<sup>[40]</sup>的理论不符, 引起了理论与实验界的争论<sup>[43–45]</sup>。2018年, Chen等<sup>[46]</sup>通过对LAO/STO异质界面超导进行双栅极调控, 给出了界面超导-量子金属相变在两个自由度上的相图, 同时提出了一种可能的物理图像: 超导-量子金属相变出现的关键是超导相位的量子涨落。如图6(a)所示, 通过顶部栅极调控, LAO/STO异质界面可以实现超导-量子金属相变, 且降温过程中电阻率经历了两个起伏, 将电阻率二阶微分后的两个峰值定义为 $T_P$ 和 $T_F$ (图6(b)), 这可能是由于在正常态和超导态之间还存在两个中间态: 局域化超导态和相

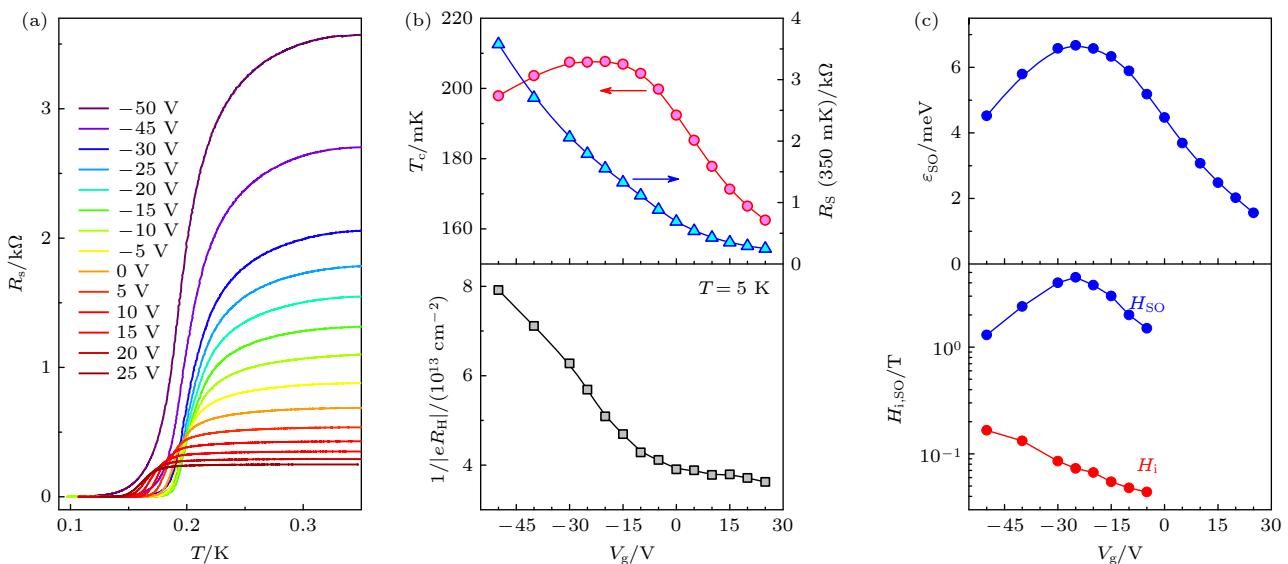


图5 LAO/STO(111)异质界面上不同参数在门电压调控下的变化<sup>[37]</sup> (a) 不同栅极电压下的电阻-温度依赖关系; (b)  $T_c$ ,  $R_S$ (350 mK)与逆霍尔系数 $1/|eR_H|$ 随栅极电压变化曲线; (c) 上图为 $\varepsilon_{SO}$ 随栅极电压变化曲线, 下图为拟合弱反局域化得到的非弹性场参数 $H_i$ 、自旋-轨道场参数 $H_{SO}$ 随栅极电压变化曲线

Fig. 5. Changes of different parameters on LAO/STO(111) heterostructure under gate voltage regulation<sup>[37]</sup>: (a) Resistance-temperature dependence at different grid voltages; (b)  $T_c$ ,  $R_S$ (350 mK), inverse Hall coefficient  $1/|eR_H|$  change curve with grid voltage; (c) the figure above shows  $\varepsilon_{SO}$  versus grid voltage, below shows the curve of inelastic fields  $H_i$  and spin-orbit fields  $H_{SO}$  with grid voltage obtained by fitting weak anti-localization.

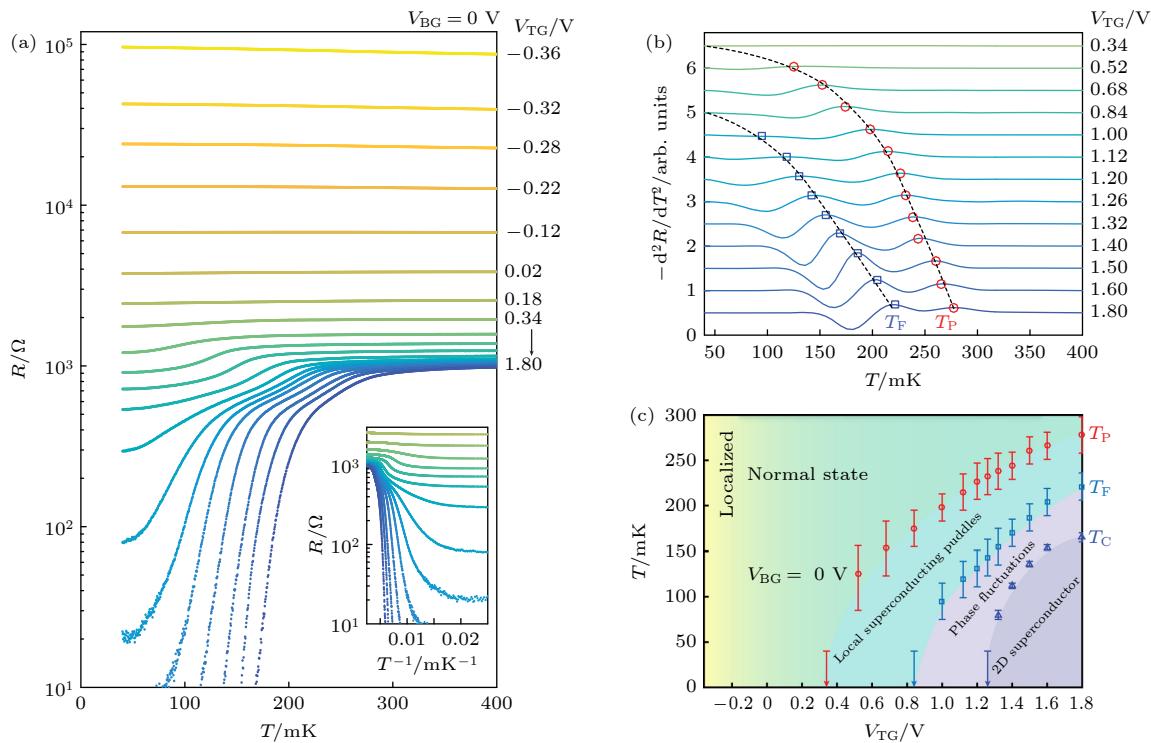


图 6 顶栅调控下 LAO/STO 异质界面输运测试<sup>[46]</sup> (a) 8 uc 厚度的 LAO/STO 异质界面在不同顶栅电压下电阻-温度依赖关系; (b) 对图 (a) 曲线进行二阶微分, 两个峰值分别定义为温度  $T_F$  和  $T_P$ ; (c) 根据图 (a) 和图 (b) 得到的顶栅调控的相图

Fig. 6. Transport test of LAO/STO heterointerface under top gate control<sup>[46]</sup>: (a) Resistance-temperature dependence of LAO/STO heterointerface with 8 uc thickness at different top gate voltages; (b) second order differential is performed on the curve of panel (a), and the two peak positions are defined as temperature  $T_F$  and  $T_P$ , respectively; (c) the phase diagram of top grid control obtained according to panel (a), (b).

位涨落态<sup>[46]</sup>. 系统从正常态开始降温, 当温度降至  $T_P$  时, 部分区域的电子配对凝聚进入超导态, 但是这些区域之间没有耦合, 系统处于局域化超导态. 随着温度进一步降低, 超导区域逐渐增大、耦合, 但是仍然受到量子涨落的影响, 这时系统处于相位涨落态. 当温度低于临界温度  $T_c$ , 全局相位相干形成, 系统进入超导态. 根据图 7(a), 在背栅调控时,  $T_P$  随栅压单调变化, 但  $T_F$  在栅压为负时偏离了单调变化, 整体表现为非单调变化, 同时相图上  $T_c$  和  $T_P$  的表现与隧穿谱实验得到的赝能隙的穹顶关系一致<sup>[47]</sup> (图 7(b)), 所以  $T_P$  可能是赝能隙形成的温度, 即电子配对温度. 根据这个实验的结果可以推论: 顶栅主要通过调控界面载流子浓度来影响超导配对, 从而调控界面超导; 而背栅则是通过调控界面无序度来影响相位相干的形成, 进而影响界面超导的形成. 超导-量子金属相变出现的原因就是宏观的量子涨落导致界面无法形成全局的超导相位相干, 从而系统无法进入超导态, 而是处于量子金属态.

以上的一些研究表明, LAO/STO 界面 2DEG

超导与薄膜晶格方向、SOC 强弱等均有关联, 这有助于非常规超导机理的研究与新型超导材料的探索, 但同时 LAO/STO 体系 2DEG 超导研究本身也还存在很多悬而未决的问题. 首先, 2DEG 超导的起源是什么? 由于体相 STO 在缺氧的情况下就可以导电和超导, 那界面超导与 STO 的表面超导是否存在关联. 其次, 通过实验可以得出 SOC 对 LAO/STO 界面超导有显著的影响, 这意味着 2DEG 超导可能是一种非常规的超导, 那其配对机制是什么? 由于 2DEG 超导  $T_c$  极低, 且谱学很难对界面进行直接测量, 实验上难以直观地确定其配对机制, 所以对更高  $T_c$  的 2DEG 超导的探索是极其必要的.

## 2.2 EuO / KTaO<sub>3</sub> 界面

在 2DEG 的研究过程中, 具有磁性的 2DEG 一直是研究者们探索的方向之一. 2018 年, 孙继荣与韩伟课题组<sup>[48]</sup>合作在 KTaO<sub>3</sub>(KTO)(001) 衬底上生长 EuO 薄膜, 成功得到了居里温度高达 70 K 的高磁化温度、高迁移率 2DEG. 既然 LAO/STO

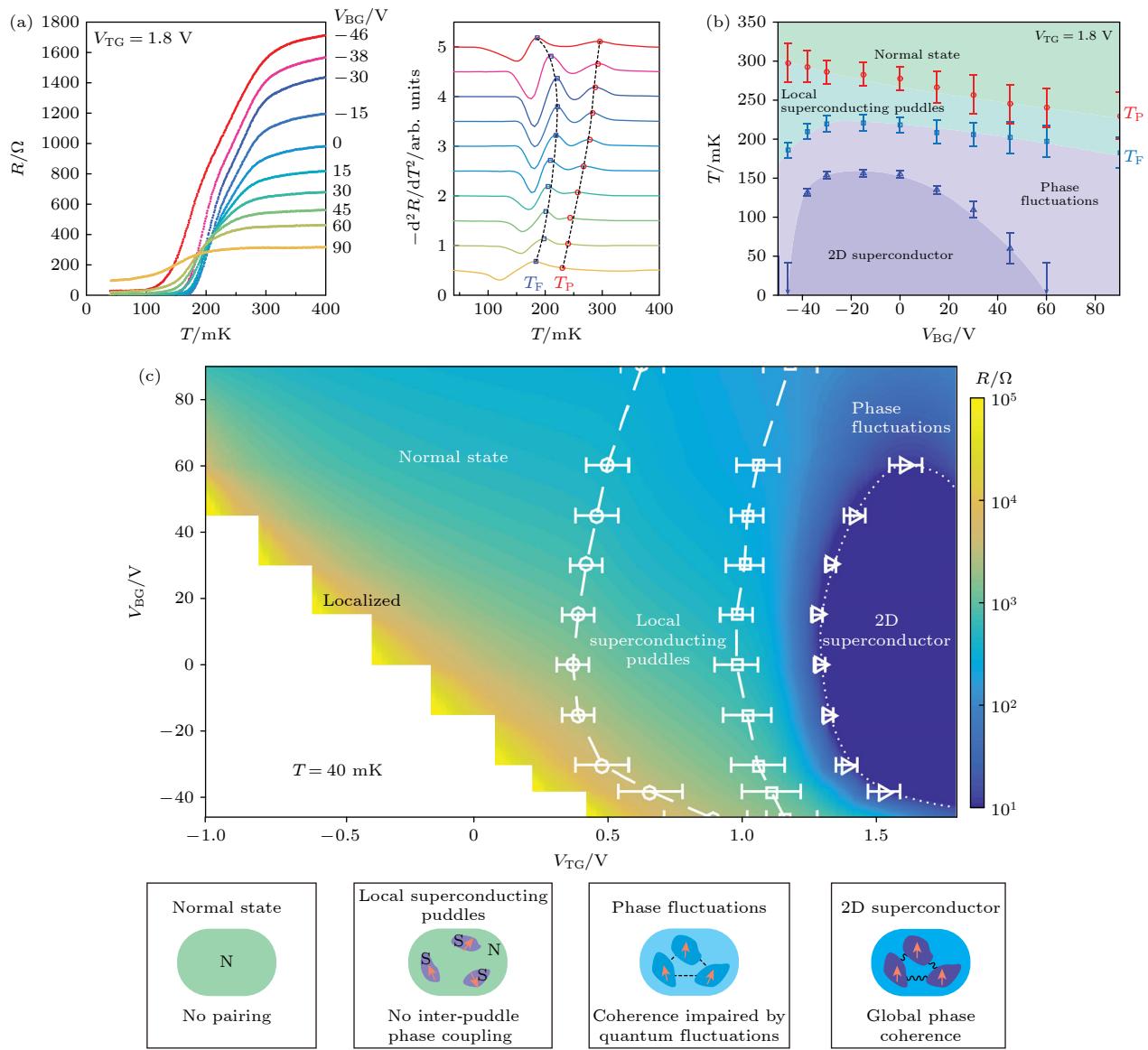


图 7 背栅调控下 LAO/STO 异质界面输运测试与得到的相图<sup>[46]</sup> (a) 左图为不同背栅电压下的电阻-温度依赖关系, 右图为对左图曲线进行二阶微分, 两个峰值分别定义为温度  $T_P$  和  $T_F$ ; (b) 根据图 (a) 得到的背栅调控的相图; (c) 综合顶栅极、背栅极调控得到的相图以及相图中不同基态的示意图

Fig. 7. Transport test and phase diagram of LAO/STO heterointerface under back gate control<sup>[46]</sup>: (a) Left figure shows resistance-temperature dependence under different back-gate voltages; right shows that the second order differential is performed on the curve of left figure, and the two peak positions are defined as temperature  $T_P$  and  $T_F$  respectively; (b) the phase diagram of back gate regulation obtained according to panel (a); (c) the phase diagram of top gate and back gate regulation and the schematic diagram of different ground states in the phase diagram.

异质界面 2DEG 存在超导, 那 EuO/KTO(001) 异质界面是否也可以存在超导? 可惜在 25 mK 的极低温下依然没有发现 EuO/KTO(001) 异质界面存在超导的迹象。有趣的是, 2021 年美国阿贡实验室刘长江等<sup>[49]</sup>在 KTO(111) 衬底表面利用 MBE 生长多晶的 EuO 或使用 PLD 生长非晶的 LAO, 在界面上探测到了  $T_c$  达 2.2 K 左右的界面超导, 如图 8(a) 所示, 这比 LAO/STO 的超导  $T_c$  高了约 10 倍, 这一温度不再需要稀释制冷机或  $\text{He}_3$  制冷

机便可实现, 为准二维超导甚至于超导机理的研究提供了一个新的平台, 也为今后开发和利用界面超导器件提供了更多的可能。

KTO 与 STO 有很多相似之处: 两者都是钙钛矿结构, 都是带隙绝缘体, 同时介电常数随温度降低会迅速增大。不同之处在于, KTO 中 Ta 是 5D 族元素, 自旋极易被极化, 这也是在 KTO 界面能发现高迁移率自旋极化 2DEG 的原因之一。相比于 STO 中 3D 族元素的 Ti, KTO 中 Ta 作为 5D 族

元素, 具有更强的 SOC, KTO 中的 SOC 比 STO 高 1 个量级。有趣的是, KTO 体系中超导  $T_c$  也比 STO 体系高 1 个数量级, 更高的  $T_c$  或许就是由更强的 SOC 作用所导致。而且研究者们之前也通过调控研究发现超导与 SOC 具有关联, 正好与之相呼应。图 8(b) 展示了 LAO/KTO 和 EuO/KTO 的扫描透射电子显微镜 (STEM) 数据图, 研究者发现无论是覆盖 LAO 还是 EuO, 界面上都可以产生界面超导, 而且覆盖层不需要是单晶, 这为今后的实验和应用研究带来了便利。通过对样品进行 BKT 相变、上临界场的各向异性测试, 刘长江等<sup>[49]</sup>

确定了在 EuO/KTO(111) 界面上的超导为准二维超导 (图 8(c) 和图 8(d))。同时对样品进行 STEM 表征发现与 (001) 取向的 KTO 相比, (111) 取向的 KTO 生长薄膜之后界面上的元素并无明显变化, 因此超导的产生与界面元素组成应没有直接关联。而且他们在实验中发现随着温度的降低会出现面内电阻的各向异性 (图 8(e)), 直到降到  $T_c$  以下, 各向电阻均变为零, 进入超导态, 这说明界面上可能存在一个类条纹相, 但是这个各向异性也有可能只是由于样品的不均匀等原因导致的, 后续对此超导的空间依赖研究或许可以解开这个疑问。

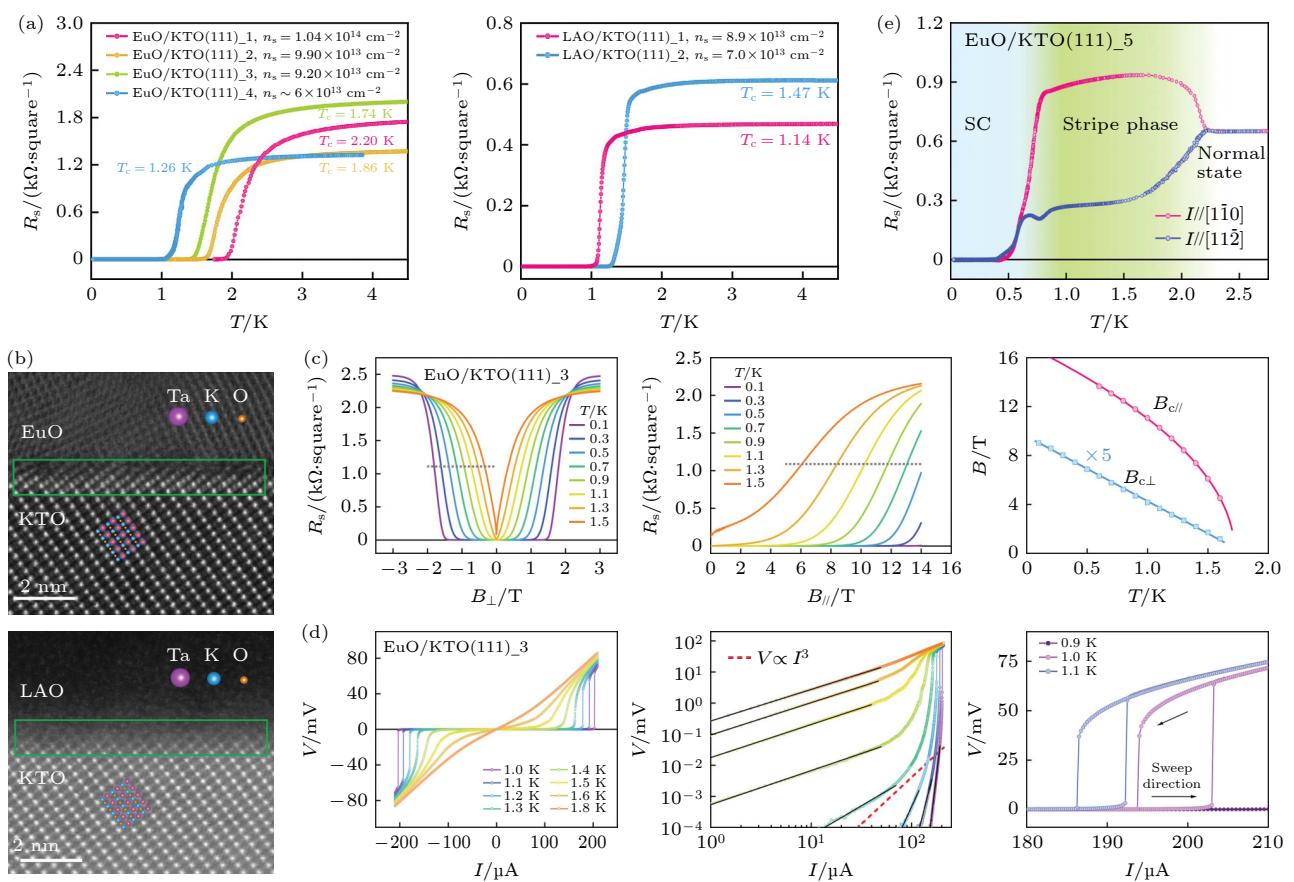


图 8 EuO/KTO(111) 异质界面超导<sup>[49]</sup> (a) KTO(111) 衬底上多个样品的  $R_s$ - $T$  曲线, 不同材料和载流子浓度都表现出超导。(b) KTO(111) 衬底上生长 EuO (上) 和 LAO (下) 的 STEM 图, 绿线框区域为界面附近。(c) 左: EuO/KTO 样品施加垂直于界面的磁场下的  $R_{\text{sheet}}$ - $T$  依赖关系; 中: EuO/KTO 样品施加平行于界面的磁场下的  $R_{\text{sheet}}$ - $T$  依赖关系; 右: 根据前两图得到的面内面外上临界场-温度依赖关系。(d) 左: EuO/KTO 样品  $I$ - $V$  曲线; 中: 对数坐标下 EuO/KTO 样品  $I$ - $V$  曲线; 右: 在零电阻温度  $T_{c0}$  以下,  $I$ - $V$  在临界电流附近出现的回滞。(e) 电流沿不同方向的  $R_s$ - $T$  依赖关系

Fig. 8. EuO/KTO (111) heterostructure superconductivity<sup>[49]</sup>. (a)  $R_s$ - $T$  curves of several samples on the KTO (111) substrate, different materials and carrier concentrations show superconductivity. (b) STEM diagrams of EuO (upper) and LAO (lower) are grown on the KTO (111) substrate. The area shown by the green line is near the interface. (c) Left: the  $R_s$ - $T$  dependence of EuO/KTO samples under a magnetic field perpendicular to the interface; Middle: the  $R_s$ - $T$  dependence of EuO/KTO samples under the magnetic field parallel to the interface; Right: the in-plane and out-of-plane critical field-temperature dependence obtained from the first two figures. (d) Left: EuO/KTO sample  $I$ - $V$  curve; Middle:  $I$ - $V$  curve of EuO/KTO sample in logarithmic coordinates; Right: below zero resistance temperature  $T_{c0}$ ,  $I$ - $V$  hysteresis occurs near the critical current. (e)  $R_s$ - $T$  dependence of current in different directions.

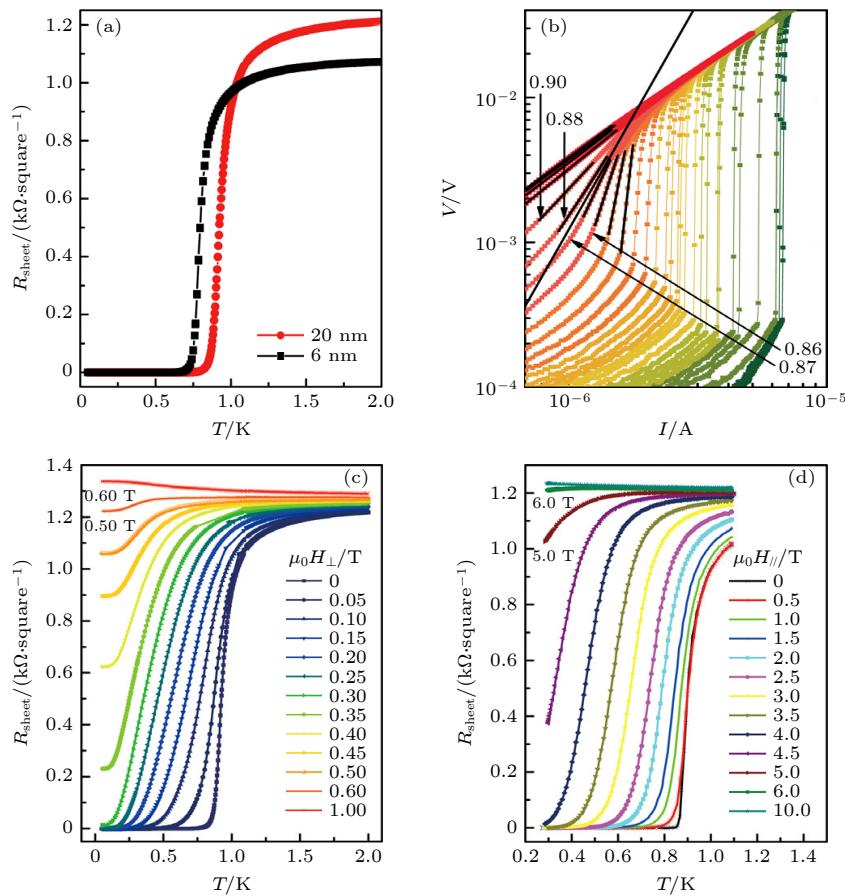


图 9 LAO/KTO(110) 异质界面超导<sup>[50]</sup> (a) 不同厚度样品低温下的  $R_{\text{sheet}}-T$  依赖关系; (b) 指数坐标下的  $V-I$  曲线, 黑色长直线对应  $V \sim I^3$  依赖关系, 得到  $0.87 \text{ K} < T_{\text{BKT}} < 0.88 \text{ K}$ ; (c) 对于 20 nm 厚度的样品施加垂直于界面磁场的  $R_{\text{sheet}}-T$  依赖关系; (d) 对于 20 nm 厚度的样品施加平行于界面磁场的  $R_{\text{sheet}}-T$  依赖关系

Fig. 9. LAO/KTO (110) heterostructure superconductivity<sup>[50]</sup>: (a)  $R_{\text{sheet}}-T$  dependence of samples with different thickness at low temperature; (b) black long line of the  $V-I$  curve in exponential coordinates corresponds to the dependence of  $V \sim I^3$ , and  $0.87 \text{ K} < T_{\text{BKT}} < 0.88 \text{ K}$  can be obtained; (c)  $R_{\text{sheet}}-T$  dependence of the magnetic field perpendicular to the interface is applied to the sample with a thickness of 20 nm; (d)  $R_{\text{sheet}}-T$  dependence of the magnetic field parallel to the interface is applied to the sample with a thickness of 20 nm.

同一时期, 谢燕武等<sup>[50]</sup>在 LAO/KTO(110) 界面上也发现了界面超导,  $T_c$  在 0.9 K 左右(图 9(a)), 同样也不需要 LAO 为单晶相就存在界面超导。如图 9(b)–(d) 所示, 超导上临界场的测试和 BKT 相变实验也证实了此超导的准二维性。

为了研究 KTO 体系中界面超导的起因与影响因素, 研究者们对 KTO(111) 体系进行了详细的研究。2021 年谢燕武课题组<sup>[51]</sup>对 LAO/KTO(111) 的界面超导和 LAO 的厚度的依赖关系进行了研究, 如图 10(a) 所示。他们发现当 LAO 的厚度小于 3 nm 时, LAO/KTO 异质界面将不再表现出金属性和超导性, 而且在富氧条件下生长的样品也都表现出绝缘性, 这说明氧空位的存在对 LAO/KTO(111) 异质界面中 2DEG 和界面超导的产生至关重要。谢燕武等<sup>[51]</sup>认为氧空位的存在会使 LAO

和 KTO 之间形成一个势阱, 导致 LAO 上的电子向 KTO 转移, 从而形成 2DEG 和界面超导, 而 LAO 的临界厚度就是维持足够的氧空位存在的最小厚度。此外, 他们利用真空原位输运测试发现 LAO/KTO(111) 异质界面如果不暴露氧气的话临界厚度将会减小(图 10(b)), 这也说明氧空位在 2DEG 和 2DEG 超导中扮演着重要的角色<sup>[51]</sup>。

和 STO 体系类似, 研究者们也研究了栅压对 KTO 体系的调控。图 11(a)–(c) 展示了谢燕武课题组<sup>[52]</sup>对 LAO/KTO(111) 异质界面进行调控的结果, 在电场的调控下 LAO/KTO(111) 异质界面可以连续地从界面超导态转变为绝缘态, 从而得到了穹顶状的  $T_c-V_G$  关系曲线。这与之前在薄膜中发现的无序驱动的超导-绝缘体量子相变类似<sup>[53]</sup>, 所以他们认为这也是一种由无序驱动的效应, 进而

LAO/KTO(111) 异质界面可能是一个研究无序准二维超导体中丰富物理的理想平台。刘长江等<sup>[54]</sup>于2022年对EuO/KTO(111)界面超导进行了栅压调控，发现对于以KTO(111)为衬底的界面超导的 $T_c$ 与载流子浓度( $n_{2D}$ )在一定范围内呈线性相关，而且即使经过电场调控这一线性关系依然存在(图11(d)和图11(e))。这种线性关系的存在，一种可能是 $T_c$ 由超导相位劲度决定，而相位劲度正

比于超流密度( $n_s$ )，同时 $n_s(0\text{ K}) \propto n_{2D}$ ，故 $T_c \propto n_{2D}$ 。还有一种可能是LAO/KTO(111)上发现的界面超导不是常规BCS超导，其超导能隙( $\Delta$ )大小正比于费米能 $E_F$ 而不是德拜温度对应的能量，由于二维情况下 $E_F$ 与 $n_{2D}$ 呈正相关，从而就可以得到 $T_c \propto \Delta \propto n_{2D}$ 。然而在谢燕武课题组<sup>[52]</sup>关于LAO/KTO(111)异质界面的实验结果中，在电场调控下 $T_c$ 与 $n_{2D}$ 显然不是简单的线性关系(图11(b))和

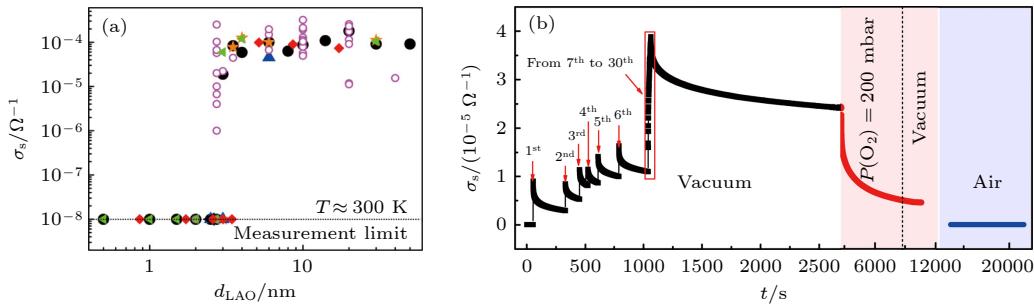


图10 LAO/KTO(111)异质界面电导率与临界厚度<sup>[51]</sup> (a) LAO/KTO(111)异质界面中LAO厚度与界面电导率关系图, 数据是在室温下(约300 K)测量得到; (b) 室温下对1 nm厚度的样品上沉积LAO的原位输运测试结果, 红色箭头指示激光脉冲数

Fig. 10. Conductivity and critical thickness of LAO/KTO (111) heterointerface<sup>[51]</sup>: (a) The relationship between LAO thickness and interface conductivity in LAO/KTO (111) heterointerface is measured at room temperature ( $\sim 300$  K); (b) *in situ* transport test results of LAO deposited on samples with thickness of 1 nm at room temperature. The number of laser pulses is indicated by the red arrow.

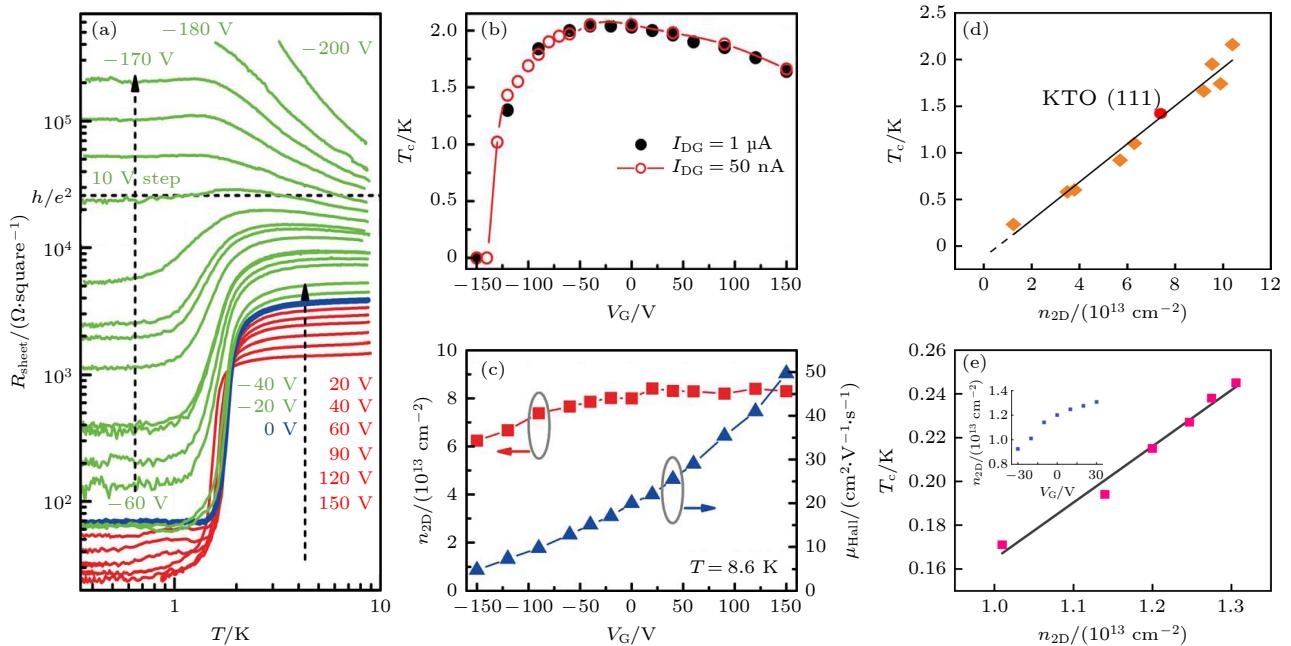


图11 电场调控的LAO/KTO(111)异质界面超导 (a) 不同调控电压下LAO/KTO(111)异质界面的电阻-温度依赖关系<sup>[52]</sup>; (b) 不同直流电流驱动下,  $T_c$ 与调控电压关系图<sup>[52]</sup>; (c) 调控电压与载流子浓度和迁移率关系图<sup>[52]</sup>; (d) EuO/KTO(111)异质界面  $T_c$  与载流子浓度关系图<sup>[54]</sup>; (e) 电场调控下EuO/KTO(111)  $T_c$  与载流子浓度关系图, 插图为载流子浓度与调控电压关系曲线<sup>[54]</sup>

Fig. 11. LAO/KTO (111) heterostructure superconductivity regulated by electric field. (a) Resistance-temperature dependence of LAO/KTO (111) heterostructure at different control voltages<sup>[52]</sup>; (b) the relationship between  $T_c$  and gate voltage under different DC current drives<sup>[52]</sup>; (c) diagram of the relationship between gate voltage and carrier concentration and mobility<sup>[52]</sup>; (d) EuO/KTO (111) heterointerface  $T_c$  versus carrier concentration<sup>[54]</sup>; (e) the relationship between EuO/KTO (111)  $T_c$  and carrier concentration under the control of electric field; the illustration shows relation curve between carrier concentration and regulated voltage<sup>[54]</sup>.

图 11(c)), 这说明 “ $T_c \propto n_{2D}$ ” 这一规律并不适用于所有异质界面, 因此具有一定的局限性, 但在探索 2DEG 超导更高  $T_c$  的过程中, 考虑 “ $T_c \propto n_{2D}$ ” 这一规律, 仍然是一种很有价值的思路.

STO 体系和 KTO 体系的界面 2DEG 超导存在诸多相似之处, 比如氧空位、轨道以及 SOC 在其中都发挥了重要作用. 同时其中又存在诸多差异, 对于现阶段观测到的 STO 体系的界面 2DEG 超导, (001) 界面具有最高的  $T_c$ , 但对于 KTO 体系的界面 2DEG 超导, 其 (001) 界面至今都没有发现超导存在. 要理解这些实验现象唯有从界面 2DEG 超导的起源出发, 尽管目前界面 2DEG 超导的起源仍存在争议, 但是我们可以基于 STO 和 KTO 的体材料、表面与界面 2DEG 的超导关联做一些推论. 对体材料的 STO 进行化学掺杂, 或者对 STO 表面进行电场调控, 均可以得到超导, 并且  $T_c$  与 STO 体系的 2DEG 界面超导相近 [55,56]. 但对于 KTO, 化学掺杂的 KTO 体材料上并未发现超导, 然而研究者们通过电双层 (electric double layer, EDL) 晶体管调控, 在 KTO(001) 表面得到  $T_c$  在 50 mK 左右的超导 [57], 同时利用离子液体 (ionic liquid, IL) 调控技术在 KTO(111) 表面和 KTO(110) 表面分别得到了  $T_c$  为 2 K 和 1 K 左右的超导 [58], 这与 KTO 体系的 2DEG 界面超导的  $T_c$  接近, 那 STO 和 KTO 的表面超导与 STO 和 KTO 体系的 2DEG 界面超导之间是否是同一起源? 界面超导与表面超导有何区别? 这仍需要更多的理论和实验去验证. 如果 KTO 体系的表面超导与界面超导确实存在关联, 那在 KTO(001) 界面上很可能也存在界面超导, 现阶段在 KTO(001) 界面上未能发现超导可能是由于载流子浓度不够或者覆盖层不合适等原因所导致, 如果能够提高界面载流子浓度或更换合适的覆盖层, 或许在 KTO(001) 界面上也能观测到超导. 尽管目前对于界面 2DEG 超导的起源等依然存在很多争议, 但由于其潜在的研究和应用价值还是引发了广泛的研究热潮, 十余年来, 界面 2DEG 超导的  $T_c$  已经从 LAO/STO 的 0.2 K 提升到了 EuO/KTO 的 2.2 K, 实现了数量级的跨越, 这对其进一步研究和应用提供了便利.

### 3 铜氧化物准二维超导

铜氧化物超导体由于其相对较高的  $T_c$ , 自发

现以来便广受超导研究者们的青睐. 铜氧化物超导体通常由导电的铜氧层和提供载流子的电荷库层 (绝缘层) 组成, 其超导发生在铜氧层上. 铜氧化物超导体的母体一般是反铁磁绝缘体 [59], 可以通过掺杂来压制反铁磁序从而获得超导, 但当掺杂量的进一步增加, 超导消失, 材料进入费米液体态, 整个超导区域随着掺杂的变化呈一个穹顶状. 对于铜氧化物超导体而言,  $T_c$  和单个元胞内铜氧面层数呈正相关 [60], 而且很多铜氧化物超导体的  $T_c$  都远超 BCS 理论所得到的麦克米伦极限, 所以一般认为铜氧化物超导体是非常规超导体. 同时铜氧化物超导的电子配对对称性也不是常规超导体的 s 波配对, 现阶段接受最广泛的是  $d_{x^2-y^2}$  配对 [61]. 目前 2DEG 界面超导  $T_c$  最高只有 2.2 K 左右, 远远低于铜氧化物超导体, 研究以铜氧化物为基础的界面准二维超导或许是实现界面高温超导的一个研究方向. 而且构筑和控制铜氧化物界面超导, 有助于研究高温超导产生机理以及探索更高  $T_c$  的新材料, 对于今后超导的实用化极其重要.

研究者们对铜氧化物界面超导的研究其实比 2DEG 界面超导要早. 早在 1994 年, Norton 等 [62] 就在  $\text{SrCuO}_2/\text{BaCuO}_2$  (SCO/BCO) 超晶格中发现了  $T_c$  高达 70 K 的超导, 其中 SCO 和 BCO 本身都是绝缘体, 结构为无限层结构, 由铜氧层和电荷库层组成. 无限层结构中并没有顶点氧来构成氧八面体, 但是热电测试结果表明  $(\text{SCO})_n/(\text{BCO})_m$  超晶格也是空穴型导电, 与一般的具有氧八面体结构的空穴型铜氧化物超导体相似, 所以研究者认为 BCO 在超晶格中并不是无限层结构, 而是  $\text{CuO}-\text{BaO}$  结构, 从而形成了氧八面体结构, 进而产生了超导. 但通过改变超晶格周期的组成,  $T_c$  会发生改变, 由此可见  $(\text{SCO})_n/(\text{BCO})_m$  超晶格超导并非简单发生在单个 SCO/BCO 界面上,  $(\text{SCO})_n/(\text{BCO})_m$  超晶格的超导并不一定属于界面超导. 虽然如此, 铜氧化物的超晶格上可能存在的界面超导还是吸引了很多研究者们的兴趣. 1998 年, Balestrino 等 [63] 发现在  $(\text{BCO})_2/(\text{CaCuO}_2)_m$  (CCO) 结构中存在  $T_c$  高达 80 K 的高温超导. 实验上还观测到随着超晶格中 CCO 层数的增加,  $T_c$  会先上升再降低, 最大值出现在  $m = 2, 3$  处, 如图 12(a) 所示, 当 CCO 层数超过 3 层后,  $T_c$  随 CCO 层数增加而单调降低. 研究者认为  $(\text{BCO})_2/(\text{CCO})_m$  超导发生的原因是 BCO 的无限层结构非常不稳定, 容易被氧化

成  $\text{BaCuO}_{2+\delta}$  结构，并充当一个电荷库层。由于  $\text{BaCuO}_{2+\delta}$  的层数确定，所以掺杂的空穴载流子总量是一定的，且分布在整个超晶格中。随着 CCO 层数增加，整个超晶格掺杂浓度变低，相当于从过掺杂逐渐变为欠掺杂，从而  $T_c$  会先上升后下降。但是对于掺杂处于最佳的  $m = 2, 3$  的情况，单个元胞内包含 3—4 个铜氧面，对于一般铜氧化物超导体， $T_c$  应该在 100 K 以上，但是实际上并没有达到，其中原因还需要进一步研究。

不同于无限层结构铜氧化物的超晶格，在铜氧化物绝缘体中间插入其他绝缘体充当电荷库层来调节载流子浓度也可出现界面超导，且可控性更高。2012 年，Di Castro 等<sup>[64]</sup> 发现在  $(\text{CCO})_n/(\text{STO})_m$  超晶格中存在  $T_c$  最高 40 K 的超导，如图 12(b) 所示，而且可以通过调整样品生长氧压和改变超晶格构成调控  $T_c$ ，如图 12(c) 所示。无限层结构的 CCO 为反铁磁绝缘体，其  $\text{CuO}_2$  平面被 Ca 原子分割开来，在进行掺杂的情况下可以超导，由于无限层结

构的 CCO 和钙钛矿结构的 STO 的界面结构不同，STO 的氧可能会进入到 CCO 中，从而对  $\text{CuO}_2$  平面进行空穴掺杂，进而产生超导。在  $(\text{CCO})_n/(\text{STO})_m$  超晶格中，界面层相当于一个电荷库层，为  $\text{CuO}_2$  平面提供空穴载流子，进而使其超导，而后续的研究也表明高氧压生长的样品可以增加界面上的氧，从而导致 CCO 掺杂，产生超导<sup>[65]</sup>。在这种铜氧化物/非铜氧化物的异质界面或超晶格中，铜氧面、电荷库层、面外组成等都可以独立地改变，或许可通过构建不同组成的类似结构来研究铜氧化物高温超导的性质和超导机理。为证明  $(\text{CCO})_n/(\text{STO})_m$  体系超导的二维性，2015 年 Salvato 等<sup>[66,67]</sup> 基于  $(\text{CCO})_n/(\text{STO})_m$  超晶格，构造了  $(\text{CCO})_n/(\text{STO})_m$  异质界面，利用输运测试研究发现其面内和面外的上临界场具有明显的各向异性（图 13(a) 和图 13(b)）。另外异质界面内 CCO 的层数对 BKT 相变温度没有明显影响，这说明 BKT 相变与异质界面内 CCO 的层数无关（图 13(c)）。在这个前提下拟合超导厚

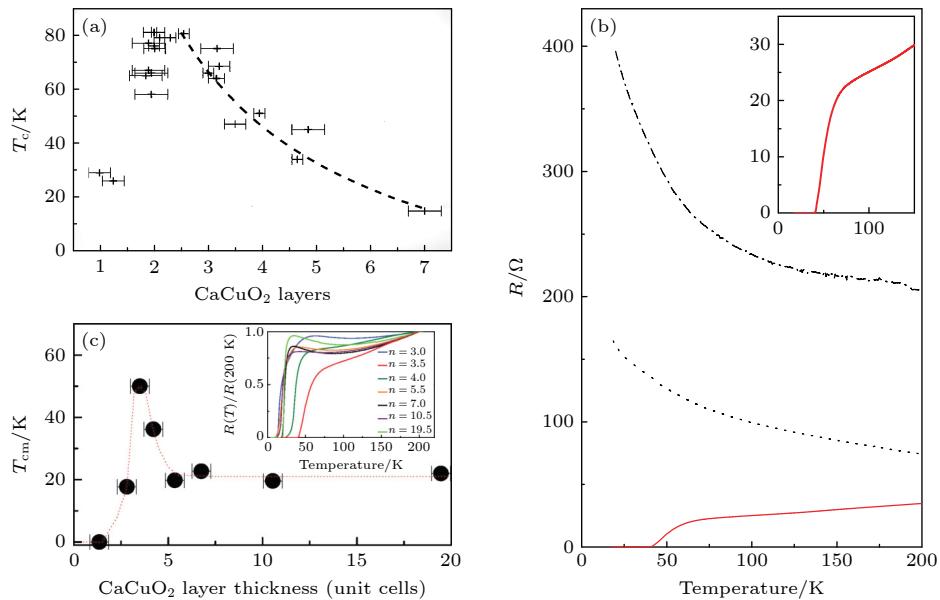


图 12  $(\text{BCO})_2/(\text{CCO})_m$  超晶格超导 (a)  $(\text{BCO})_2/(\text{CCO})_m$  超晶格中 CCO 层数  $m$  与  $T_c$  依赖关系，虚线为  $m > 3$  时单个  $\text{CuO}_2$  上有效载流子掺杂减少导致的  $T_c$  降低<sup>[63]</sup>。(b) CCO-STO 超晶格不同生长条件下的温度-电阻依赖关系。点划线表示低氧压生长；点线表示低氧压生长，高氧压淬火；红线表示高氧压生长，高氧压淬火；插图为超导转变区间放大图<sup>[64]</sup>。(c)  $(\text{CCO})_n/(\text{STO})_2$  超晶格中  $T_{cm}$  与 CCO 厚度依赖关系，其中  $T_{cm}$  为电阻转变的中点。插图为不同 CCO 厚度的  $(\text{CCO})_n/(\text{STO})_2$  超晶格归一化的电阻-温度依赖关系<sup>[64]</sup>

Fig. 12.  $(\text{BCO})_2/(\text{CCO})_m$  superlattice superconductivity. (a) The number of CCO layers  $m$  in the  $(\text{BCO})_2/(\text{CCO})_m$  superlattice is dependent on  $T_c$ . When the dotted line is  $m > 3$ , the effective carrier doping on a single  $\text{CuO}_2$  decreases, resulting in the decrease of  $T_c$ <sup>[63]</sup>. (b) The temperature-resistance dependence of CCO-STO superlattice under different growth conditions. Dash line shows low oxygen pressure growth; dot line shows low oxygen pressure growth, high oxygen pressure quenching; red line shows high oxygen pressure growth, high oxygen pressure quenching. Illustration shows enlarged view of superconducting transition region<sup>[64]</sup>. (c)  $T_{cm}$  in  $(\text{CCO})_n/(\text{STO})_2$  superlattice depends on the thickness of CCO, where  $T_{cm}$  defined as the midpoint of the resistive transitions. Illustration shows normalized resistance-temperature dependence of  $(\text{CCO})_n/(\text{STO})_2$  superlattices with different CCO thicknesses<sup>[64]</sup>.

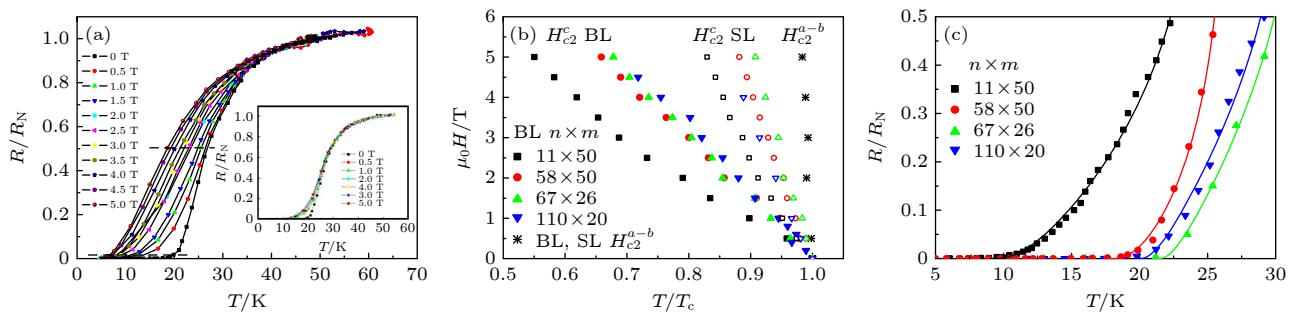


图 13 ( $\text{CCO}_n/(\text{STO})_m$ ) 异质界面输运测试<sup>[66]</sup> (a) 对于  $n = 58, m = 50$  的  $(\text{CCO})_n/(\text{STO})_m$  样品施加垂直于界面方向磁场的归一化电阻-温度依赖关系, 插图为施加平行于界面方向磁场的归一化电阻-温度依赖关系. (b) 所有样品垂直(闭合符号)和平行(星号)界面的上临界场-温度依赖关系. (c) 不同构成的样品的归一化电阻-温度依赖关系, 实线是拟合 BKT 相变表达式:  $R(T) = R_N e^{-A/\sqrt{X(T)-1}}$ , 其中  $R_N$  为 60 K 时异质界面的电阻,  $X(T) = (T_c - T_{\text{BKT}})T / (T_c - T)T_{\text{BKT}}$ ,  $A$  和  $T_{\text{BKT}}$  为拟合参数

Fig. 13. ( $\text{CCO}_n/(\text{STO})_m$ ) heterointerface transport test<sup>[66]</sup>. (a) For  $(\text{CCO})_n/(\text{STO})_m$  samples with  $n = 58$  and  $m = 50$ , the normalized resistance-temperature dependence of the magnetic field perpendicular to the interface direction is applied. Illustration shows the normalized resistance-temperature dependence of magnetic field applied parallel to the interface direction. (b) The upper critical field-temperature dependence of the vertical (closed symbol) and parallel (asterisk) interfaces of all samples. (c) The normalized resistance-temperature dependence of samples with different compositions, the solid line is the fitting BKT phase transformation expression:  $R(T) = R_N e^{-A/\sqrt{X(T)-1}}$ . Where  $R_N$  is the resistance of the heterointerface at 60 K,  $X(T) = (T_c - T_{\text{BKT}})T / (T_c - T)T_{\text{BKT}}$ ,  $A$  and  $T_{\text{BKT}}$  are the fitting parameters.

度  $d$  可以得到  $d = 0.8\text{--}1.0\text{ nm}$  (2—3 个 CCO 单胞厚度), 这与 STEM 和 EELS 测试分析得到的厚度相吻合. 与之前 LAO/STO 异质界面实验数据对比, 在  $(\text{CCO})_n/(\text{STO})_m$  异质界面中超导层厚度非常薄, 具有准二维超导的特性. 因此, 对于  $(\text{CCO})_n/(\text{STO})_m$  异质界面, 界面上确实存在准二维超导, 这也是超导与异质界面内 CCO 层数无关的原因, 而对  $(\text{CCO})_n/(\text{STO})_m$  超晶格而言, 不同 CCO 上的超导之间存在弱关联, 整个超导表现出弱关联的三维特性.

铜氧化物超导体的母体一般为反铁磁绝缘体, 但是过掺杂之后会表现出金属行为, 那么利用绝缘体母体 (insulator, I) 和过掺杂金属 (metal, M) 构建异质界面, 利用界面上的元素扩散、电荷转移等也可以得到界面超导. 2008 年, Gorzar 等<sup>[9,10]</sup> 在  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ (LCO) 与  $\text{La}_{1.56}\text{Sr}_{0.44}\text{CuO}_4$ (LSCO) 异质界面上发现了超导, 且  $T_c$  与两种材料的堆叠顺序有关. 其中 LCO 是一种铜氧化物超导体的母体, 本身是反铁磁绝缘体, 通过掺杂氧或者 Sr 等元素向其掺杂空穴可以产生超导, 超导掺杂浓度区间为 0.06—0.26 左右<sup>[68]</sup>. 如图 14(a) 所示, 对于 M-I 和 I-M 组成的异质界面,  $T_c$  分别为 15 K 和 30 K, 如果将绝缘的 LCO 换成超导的  $\text{LCO}_{4+\delta}$  构成 M-S 异质界面的话,  $T_c$  将高达 50 K, 这远高于单一组分 LSCO 薄膜的最高  $T_c$  约为 40 K. EELS 实验结果表明阳离子扩散深度在 1 uc 以内, 这无法很好

地解释输运得到的结果. 由此可见, 相比于界面附近的阳离子扩散, 界面附近的电子重构或者非化学计量的氧才是导致界面超导出现的主要原因. 尤其是对于 M-I 和 I-M 异质界面表现出不同  $T_c$  的现象, 可能正是因为氧空位和间隙氧的存在. 而对于超导增强现象的出现, Gorzar 等<sup>[9,10]</sup> 认为一种可能是实现此界面超导的掺杂是通过电荷转移实现的, 相对于直接化学掺杂, 电荷转移不会引入无序, 无序的减少带来了超导增强, 还有一种可能是本征 LSCO 的  $T_c$  就是 50 K, 但在一般情况下会受到一些竞争相影响, 而在 M-S 异质界面中那些竞争相被长程的应变或者静电力压制, 从而观测到超导增强. 但目前关于 M-S 异质界面的超导增强现象还没有一个明确的结论, 需要更多的实验证. 同年, Logvenov 等<sup>[69]</sup> 通过一个巧妙的实验证明了在 M-I 异质界面超导只发生在一个单胞内. 由于向 LSCO 中掺杂浓度 3% 的 Zn 就可以将超导明显地压制, 利用这一现象, Logvenov 等<sup>[69]</sup> 精准地逐层向 LCO 中掺杂浓度 3% 的 Zn, 如图 14(b) 所示, 他们发现只有掺杂在第 2 层时会明显抑制超导, 掺杂其他层对超导没有明显的影响, 这也就说明最高超导  $T_c$  只发生在第 2 层 LCO 之中, 证实了准二维超导特性. 另外, 通过 EELS 和软共振 X 射线散射 (soft resonant X-ray scattering, SRXRS)<sup>[70]</sup> 等手段分析各 LCO 层中 Sr 浓度和载流子浓度的变化, 如图 14(c) 所示, 确定了只有第 2 层具有最佳

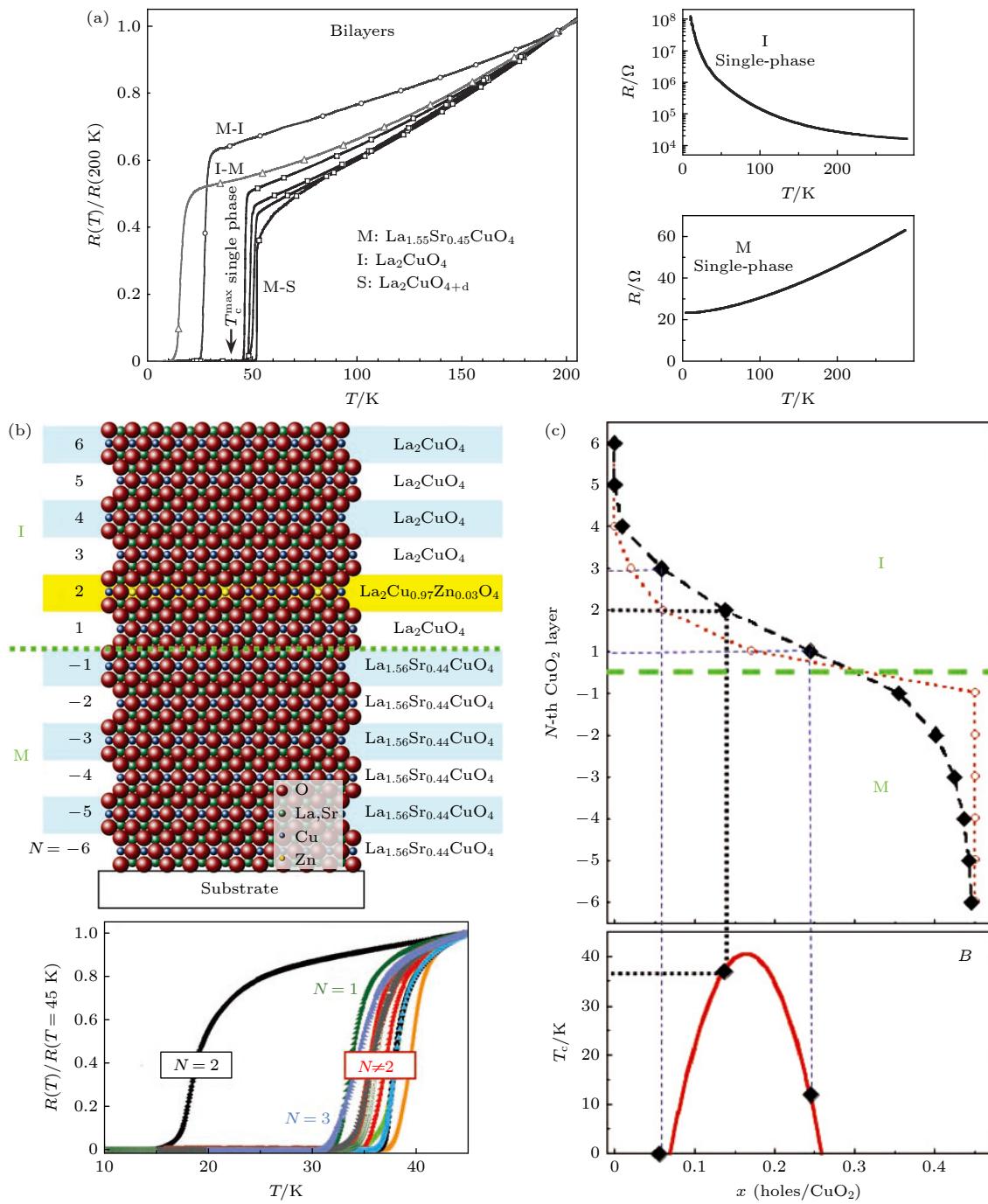


图 14 LCO-LSCO 异质界面超导 (a) LCO 与  $\text{La}_{1.56}\text{Sr}_{0.44}\text{CuO}_4$  的电阻-温度依赖关系以及不同异质界面构成的归一化电阻-温度依赖关系. 对于 I-M 异质界面,  $T_c \sim 15 \text{ K}$ ; M-I 异质界面,  $T_c \sim 30 \text{ K}$ ; M-S 异质界面,  $T_c \sim 50 \text{ K}$ <sup>[9]</sup>. (b) 上: 对于 6 uc 厚的 M-S 异质界面进行  $\delta$ -掺杂 Zn 原子示意图. 下:  $\delta$ -掺杂 Zn 原子不同掺杂位置对超导转变的影响, 超导转变温度只有掺杂 Zn 在第 2 层时会发生急剧减小. (c) 上: 在 6 uc 厚度的 M-I 异质界面中不同位置 Sr 原子浓度 (空心圆) 和载流子浓度 (实心方块). 下: LCO 超导相图, 可以看出第 2 层的载流子浓度在异质界面中对应的  $T_c$  最高<sup>[69]</sup>.

Fig. 14. LCO-LSCO heterostructure superconductivity. (a) The resistance-temperature dependence of LCO and  $\text{La}_{1.56}\text{Sr}_{0.44}\text{CuO}_4$  and the normalized resistance-temperature dependence of different heterointerface. For I-M heterointerface,  $T_c \sim 15 \text{ K}$ , M-I heterointerface,  $T_c \sim 30 \text{ K}$ , M-S heterointerface,  $T_c \sim 50 \text{ K}$ <sup>[9]</sup>. (b) For the M-S heterointerface with a thickness of 6 uc, the schematic diagram of  $\delta$ -doped Zn atoms (above). The effect of different  $\delta$ -doping positions of doped Zn atoms on the superconductivity transition (below). The superconductivity transition temperature will decrease sharply only when doped Zn is in the second layer. (c) Above: Sr atom concentration (hollow circle) and carrier concentration (solid block) at different positions in the M-I heterostructure with a thickness of 6 uc. Below: LCO superconducting phase diagram, it can be seen that the carrier concentration of the second layer corresponds to the highest  $T_c$  in the heterointerface<sup>[69]</sup>.

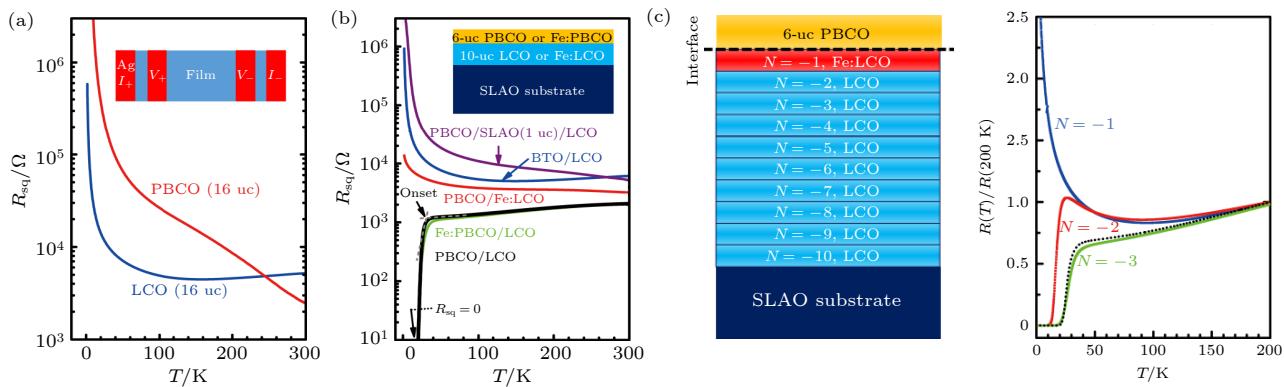


图 15 LCO/PBCO 界面超导<sup>[71]</sup> (a) 单一组分的 LCO 与 PBCO 的电阻-温度依赖关系. (b) 不同构成异质界面的电阻-温度依赖关系, 分别为 PBCO/LCO 异质界面、PBCO 掺杂 Fe 的 Fe:PBCO/LCO 异质界面、LCO 掺杂 Fe 的 PBCO/Fe:LCO 异质界面以及 PBCO/SLAO/LCO 异质界面和 BTO/LCO 异质界面. (c) 左: Fe 掺杂 LCO/PBCO 异质界面中不同位置的 LCO 示意图. 右: Fe 掺杂不同位置 LCO 后异质界面的电阻-温度依赖关系

Fig. 15. LCO/PBCO interface superconductivity<sup>[71]</sup>. (a) The resistance-temperature dependence of single component LCO and PBCO. (b) The resistance-temperature dependence of different components of heterointerface are PBCO/LCO heterointerface, PBCO doped Fe:PBCO/LCO heterointerface LCO doped Fe PBCO/Fe:LCO heterointerface, PBCO/SLAO/LCO heterointerface and BTO/LCO heterointerface. (c) Left: Schematic diagram of LCO at different positions in Fe-doped LCO/PBCO heterointerface. Right: The resistance-temperature dependence of the heterointerface after Fe doping with LCO at different positions.

掺杂浓度, 与输运结果相符合. 该研究表明在异质界面一定范围内可以形成一个准二维的超导, 但由于 LCO 与 LSCO 本质为不同掺杂浓度的同种材料, 因此通过选择合适的衬底, 也许无需构建异质界面便有机会得到单层的超导薄膜.

除了无限层结构的电子型铜氧化物绝缘体, 空穴型铜氧化物绝缘也可以构筑超导异质界面. 2022 年, 谢燕武等<sup>[71]</sup>发现在 LCO/PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (PBCO) 异质界面上存在  $T_c$  约为 30 K 的超导, 如图 15(b) 所示, 其中 LCO 和 PBCO 两者均为空穴型铜氧化物超导母体, 为反铁磁绝缘体, 通过掺杂均可以超导. 与 Logvenov 的研究类似<sup>[69]</sup>, 谢燕武课题组<sup>[71]</sup>对异质界面中 LCO 层逐层掺杂 Fe 原子, 通过测量异质界面  $T_c$  的变化研究超导发生的范围, 其中掺杂 Fe 与掺杂 Zn 的作用一致, 只需掺杂 5% 的 Fe 就可以将超导压制. 如图 15(c) 所示, 谢燕武等<sup>[71]</sup>发现 LCO/PBCO 异质界面中超导发生在 2 个单胞之内, 是一种准二维超导. 谢燕武等<sup>[71]</sup>经过多种实验和分析, 认为该体系中的界面超导并不是电荷转移、元素扩散替代或者氧掺杂所导致, 而是由于界面两侧的氧化物化学计量不同, 导致 PBCO 的氧转移到 LCO 中形成空穴掺杂, 从而界面附近 LCO 超导. 对比 LCO/LSCO 界面超导, 或许 LCO/PBCO 界面上也会存在 Ba 的元素扩散, 从而引起界面超导, 这可能需要更加详细的 STEM 和 EELS

#### 实验表征确认.

氧化物作为自然界中存在最广泛的物质之一, 有非常多奇特的物理性质和广泛的应用前景. 在当前铜氧化物高温超导体研究陷入困境之际, 铜氧化物界面准二维超导的研究为其提供了一些新的研究思路. 通过研究铜氧化物界面超导, 我们可以从更低维度研究铜氧化物高温超导的产生机理. 同时由于界面超导具有更高的可控性, 能通过调整界面的构成等调控界面超导, 这使我们可以更加方便地构建和探索新的高温超导材料. 另外, 不同于 2DEG 界面超导起源和配对对称性的争议, 铜氧化物界面超导起源更加清晰, 对铜氧化物界面超导的研究为寻找更高  $T_c$  材料和高温超导机理提供了新的可能.

## 4 总结与展望

本文介绍了几类以氧化物异质界面为基础结构的准二维超导研究, 包括 2DEG 界面超导和铜氧化物界面超导. 对于 2DEG 界面超导, 首先介绍了 LAO/STO 异质界面的 2DEG 研究, 从发现 LAO/STO(001) 界面存在  $T_c = 0.2$  K 的界面超导开始, 详细地介绍了研究者们通过改变衬底晶向来调控界面的对称性, 研究轨道等对界面超导的影响, 并且通过施加栅极电压调控界面超导, 说明了 2DEG 界面超导可能与 SOC 相关. 再到近些年来在 EuO/KTO(001) 异质界面发现的自旋极化的

2DEG，并未发现界面超导，但是在 EuO/KTO(110) 和 EuO/KTO(111) 异质界面分别发现了  $T_c$  约为 1 K 和 2 K 的界面超导，表现出与 STO 体系不同的界面依赖特征与更高的  $T_c$ 。LAO/STO 和 EuO/KTO 体系的差异或许源于 KTO 比 STO 有更高的 SOC，栅极调控实验也确实证明了 SOC 在 KTO 体系界面超导中起到了重要作用。最后根据 2DEG 界面超导近年来的实验进展总结了现阶段 2DEG 准二维超导所存在的问题：起源和机理。通过对实验的总结可以发现氧空位的存在对 2DEG 超导的形成非常重要，可能是 2DEG 超导起源之一，而且栅极调控、界面选择等实验表明 SOC 在 2DEG 超导形成中起到了重要作用，这说明 2DEG 界面超导可能是一种非常规超导。对于包含铜氧化物材料的界面超导，首先详细介绍了 SCO/BCO, CCO/STO 超晶格体系界面超导的发现与进一步研究，虽然这些超晶格体系超导具有高的  $T_c$ ，但可能并不是准二维超导，而是一种弱关联的三维超导。之后以超晶格界面超导为基础的 CCO/STO 异质界面被证实存在准二维的界面超导，同时近些年来在 LCO/LSCO, LCO/PBCO 异质界面发现了界面超导，并利用 Zn 或 Fe 的  $\delta$  掺杂证明超导只发生在界面附近的一到两个原子层中，LCO/LSCO 异质界面存在超导增强现象引发了研究者对于铜氧化物界面超导的广泛研究。相对于 2DEG 超导，铜氧化物界面超导具有更高的  $T_c$ ，其起源一般被认为是界面附近的电荷转移（包括元素扩散和氧空位移动）对铜氧化物形成掺杂，进而在界面附近产生超导，即准二维的铜氧化物超导。铜氧化物超导体作为一种非常规高温超导体，研究其在准二维情况下的超导有助于对其本身更深一步的理解。

超导是凝聚态物理领域的研究重点和热点，室温超导更被称作是凝聚态物理研究的皇冠。近年来随着 MBE 和 PLD 等薄膜生长技术的发展和完善，氧化物薄膜异质界面、超晶格的原子级平整界面生长成为可能，极大地推动了氧化物界面准二维超导的研究。高质量界面超导材料中包含着丰富的物理，研究者们从中发现了很多新奇的物理现象，包括量子金属态、伊辛超导、量子格里菲斯相变、各向异性的临界磁场等，极大地丰富了超导机理的研究。同时，还在 LAO/STO 异质界面发现了超导和磁性并存的迹象<sup>[72–74]</sup>，由于现阶段发现的超导材料的超导配对均为自旋单态配对，磁场的存在会破

坏库珀对形成，进而压制超导，所以一般情况下超导和磁性被认为是不能共存的。但是如果能构造包含磁性材料的超导异质界面，比如将 EuO/KTO(111) 异质界面的多晶 EuO 变为具有铁磁性的单晶 EuO，或更换为其他具有磁性的单晶层，利用界面超导易调控的优势，对超导与磁性的相互作用进一步研究与设计，这对于超导理论与新型超导材料探索甚至于整个凝聚态领域的发展都会起到积极的推动力作用，甚至可能实现研究者们追求的 p 波超导，用于实现量子计算<sup>[75]</sup>。此外，“界面即是器件”，几乎所有器件的应用都是源自于对界面处势垒形成机制的理解和对界面处电子和磁性结构的控制，所以界面超导丰富的物理性质具有极大的潜在应用价值。现阶段为了提升器件性能，只能不断减小器件的体积、提升器件的集成度，但随之而来的发热等问题难以避免，界面超导的研究或许能为解决这一困境提供新的途径：利用超导电流的无损耗特性，将大大减少器件的发热问题。二极管是现代电子工业最重要的元器件之一，如果可以利用界面超导构造单向导通的超导二极管<sup>[76]</sup>，比如利用电子型掺杂的铜氧化物和空穴型掺杂的铜氧化物构造异质界面，形成“超导 PN 结”，其性能必将进一步提升，而且可以有效降低发热带来的能量损耗，极大地推动科技进步和能源的利用。氧化物界面超导从研究走向应用还有很长的路，不仅要进一步提高  $T_c$ ，而且要进一步提升器件的可重复性和性能的稳定性，这也对超导微观机理的研究提出了更高的要求，只有清楚超导机理才能更高效地提升超导性能，推动超导应用研究。随着实验技术及理论模型的进步，界面准二维超导将会发掘出更多新奇的物理，推动整个超导机理和超导应用甚至整个凝聚态物理的发展。

## 参考文献

- [1] Onnes H K 1911 *Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden* **120b** 122
- [2] Bardeen J, Cooper L N, Schrieffer J R 1957 *Phys. Rev.* **106** 162
- [3] Bednorz J G, Müller K A 1986 *Z. Phys. B: Condens. Matter* **64** 189
- [4] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, Hosono H 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 3296
- [5] McMillan W L 1968 *Phys. Rev.* **167** 331
- [6] Strongin M, Kammerer O F, Crow J E, Parks R D, Douglass D H, Jensen M A 1968 *Phys. Rev. Lett.* **21** 1320
- [7] Kroemer H 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 783
- [8] Reyren N, Thiel S, Caviglia A D, Kourkoutis L F, Hammerl G, Richter C, Schneider C W, Kopp T, Rüetschi A S, Jaccard

- D, Gabay M, Muller D A, Triscone J M, Mannhart J 2007 *Science* **317** 1196
- [9] Gozar A, Logvenov G, Kourkoutis L F, Bollinger A T, Giannuzzi L A, Muller D A, Bozovic I 2008 *Nature* **455** 782
- [10] Bozovic I 2001 *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **11** 2686
- [11] Wang Q Y, Li Z, Zhang W H, Zhang Z C, Zhang J S, Li W, Ding H, Ou Y B, Deng P, Chang K, Wen J, Song C L, He K, Jia J F, Ji S H, Wang Y Y, Wang L L, Chen X, Ma X C, Xue Q K 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 037402
- [12] Saito Y, Nojima T, Iwasa Y 2016 *Nat. Rev. Mater.* **2** 16094
- [13] Uchihashi T 2017 *Supercond. Sci. Technol.* **30** 013002
- [14] Xing Y, Zhang H M, Fu H L, Liu H, Sun Y, Peng J P, Wang F, Lin X, Ma X C, Xue Q K, Wang J, Xie X C 2015 *Science* **350** 542
- [15] Ohtomo A, Muller D A, Grazul J L, Hwang H Y 2002 *Nature* **419** 378
- [16] Ohtomo A, Hwang H Y 2004 *Nature* **427** 423
- [17] Cantoni C, Gazquez J, Miletto Granozio F, Oxley M P, Varela M, Lupini A R, Pennycook S J, Aruta C, di Uccio U S, Perna P, Maccariello D 2012 *Adv. Mater.* **24** 3952
- [18] Cen C, Thiel S, Hammerl G, Schneider C W, Andersen K E, Hellberg C S, Mannhart J, Levy J 2008 *Nat. Mater.* **7** 298
- [19] Nakagawa N, Hwang H Y, Muller D A 2006 *Nat. Mater.* **5** 204
- [20] 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, Rzchowski M S, Eom C B 2018 *Nat. Mater.* **17** 231
- [21] Chen Y Z, Bovet N, Trier F, Christensen D V, Qu F M, Andersen N H, Kasama T, Zhang W, Giraud R, Dufouleur J, Jespersen T S, Sun J R, Smith A, Nygård J, Lu L, Büchner B, Shen B G, Linderoth S, Pryds N 2013 *Nat. Commun.* **4** 1371
- [22] Lee S W, Liu Y, Heo J, Gordon R G 2012 *Nano Lett.* **12** 4775
- [23] Liu Z Q, Li C J, Lü W M, Huang X H, Huang Z, Zeng S W, Qiu X P, Huang L S, Annadi A, Chen J S, Coey J M D, Venkatesan T, Ariando 2013 *Phys. Rev. X* **3** 021010
- [24] Zhang M, Chen Z, Mao B, Li Q, Bo H, Ren T, He P, Liu Z, Xie Y 2018 *Phys. Rev. Mater.* **2** 065002
- [25] Chen Z, Chen X, Mao B, Li Q, Zhang M, Bo H, Liu Z, Tian H, Zhang Z, Xie Y 2018 *Adv. Mater. Interfaces* **5** 1801216
- [26] Chen Z, Zhang M, Ren T, Xie Y 2019 *J. Phys. Condens. Matter* **31** 505002
- [27] Yu L, Zunger A 2014 *Nat. Commun.* **5** 5118
- [28] Caviglia A D, Gariglio S, Reyren N, Jaccard D, Schneider T, Gabay M, Thiel S, Hammerl G, Mannhart J, Triscone J M 2008 *Nature* **456** 624
- [29] Parendo K A, Tan K H S B, Bhattacharya A, Eblen Zayas M, Staley N E, Goldman A M 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 197004
- [30] Aubin H, Marrache Kikuchi C A, Pourret A, Behnia K, Bergé L, Dumoulin L, Lesueur J 2006 *Phys. Rev. B* **73** 094521
- [31] Sachdev S 2011 *Quantum Phase Transitions* (2nd Ed.) (Cambridge: Cambridge University Press) pp293–331
- [32] Biscaras J, Bergeal N, Kushwaha A, Wolf T, Rastogi A, Budhani R C, Lesueur J 2010 *Nat. Commun.* **1** 89
- [33] Biscaras J, Bergeal N, Hurand S, Feuillet-Palma C, Rastogi A, Budhani R C, Grilli M, Caprara S, Lesueur J 2013 *Nat. Mater.* **12** 542
- [34] Herranz G, Singh G, Bergeal N, Jouan A, Lesueur J, Gázquez J, Varela M, Scigaj M, Dix N, Sánchez F, Fontcuberta J 2015 *Nat. Commun.* **6** 6028
- [35] Monteiro A M R V L, Groenendijk D J, Groen I, de Bruijckere J, Gaudenzi R, van der Zant H S J, Caviglia A D 2017 *Phys. Rev. B* **96** 020504
- [36] Caviglia A D, Gabay M, Gariglio S, Reyren N, Cancellieri C, Triscone J M 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 126803
- [37] Rout P K, Maniv E, Dagan Y 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 237002
- [38] Zhong Z, Tóth A, Held K 2013 *Phys. Rev. B* **87** 161102
- [39] Michaeli K, Potter A C, Lee P A 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 117003
- [40] Abrahams E, Anderson P W, Licciardello D C, Ramakrishnan T V 1979 *Phys. Rev. Lett.* **42** 673
- [41] Jaeger H M, Haviland D B, Orr B G, Goldman A M 1989 *Phys. Rev. B* **40** 182
- [42] Bottcher C G L, Nicelle F, Kjaergaard M, Suominen H J, Shabani J, Palmstrøm C J, Marcus C M 2018 *Nat. Phys.* **14** 1138
- [43] Chakravarty S, Yin L, Abrahams E 1998 *Phys. Rev. B* **58** R559
- [44] Phillips P, Dalidovich D 2003 *Science* **302** 243
- [45] Spivak B, Kravchenko S V, Kivelson S A, Gao X P A 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 1743
- [46] Chen Z, Swartz A G, Yoon H, Inoue H, Merz T A, Lu D, Xie Y, Yuan H, Hikita Y, Raghu S, Hwang H Y 2018 *Nat. Commun.* **9** 4008
- [47] Richter C, Boschker H, Dietsche W, Fillis Tsirakis E, Jany R, Loder F, Kourkoutis L F, Muller D A, Kirtley J R, Schneider C W, Mannhart J 2013 *Nature* **502** 528
- [48] Zhang H, Yun Y, Zhang X, Zhang H, Ma Y, Yan X, Wang F, Li G, Li R, Khan T, Chen Y, Liu W, Hu F, Liu B, Shen B, Han W, Sun J 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 116803
- [49] Liu C, Yan X, Jin D, Ma Y, Hsiao H W, Lin Y, Bretz Sullivan T M, Zhou X, Pearson J, Fisher B, Jiang J S, Han W, Zuo J M, Wen J, Fong D D, Sun J, Zhou H, Bhattacharya A 2021 *Science* **371** 716
- [50] Chen Z, Liu Z, Sun Y, Chen X, Liu Y, Zhang H, Li H, Zhang M, Hong S, Ren T, Zhang C, Tian H, Zhou Y, Sun J, Xie Y 2021 *Phys. Rev. Lett.* **126** 026802
- [51] Sun Y, Liu Y, Hong S, Chen Z, Zhang M, Xie Y 2021 *Phys. Rev. Lett.* **127** 086804
- [52] Chen Z, Liu Y, Zhang H, Liu Z, Tian H, Sun Y, Zhang M, Zhou Y, Sun J, Xie Y 2021 *Science* **372** 721
- [53] Christiansen C, Hernandez L M, Goldman A M 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 037004
- [54] Liu C, Zhou X, Hong D, Fisher B, Zheng H, Pearson J, Jiang J S, Jin D, Norman M R, Bhattacharya A 2023 *Nat. Commun.* **14** 951
- [55] Schooley J F, Hosler W R, Cohen M L 1964 *Phys. Rev. Lett.* **12** 474
- [56] Ueno K, Nakamura S, Shimotani H, Ohtomo A, Kimura N, Nojima T, Aoki H, Iwasa Y, Kawasaki M 2008 *Nat. Mater.* **7** 855
- [57] Ueno K, Nakamura S, Shimotani H, Yuan H T, Kimura N, Nojima T, Aoki H, Iwasa Y, Kawasaki M 2011 *Nat. Nanotech.* **6** 408
- [58] Ren T, Li M, Sun X, Ju L, Liu Y, Hong S, Sun Y, Tao Q, Zhou Y, Xu Z A, Xie Y 2022 *Sci. Adv.* **8** eabn4273
- [59] Imada M, Fujimori A, Tokura Y 1998 *Rev. Mod. Phys.* **70** 1039
- [60] Di Stasio M, Müller K A, Pietronero L 1990 *Phys. Rev. Lett.* **64** 2827
- [61] Shen Z X, Dessau D S, Wells B O, King D M, Spicer W E, Arko A J, Marshall D, Lombardo L W, Kapitulnik A, Dickinson P, Doniach S, DiCarlo J, Loeser T, Park C H 1993

- Phys. Rev. Lett.* **70** 1553
- [62] Norton D P, Chakoumakos B C, Budai J D, Lowndes D H, Sales B C, Thompson J R, Christen D K 1994 *Science* **265** 2074
- [63] Balestrino G, Martellucci S, Medaglia P G, Paoletti A, Petrocelli G, Varlamov A A 1998 *Phys. Rev. B* **58** R8925
- [64] Di Castro D, Salvato M, Tebano A, Innocenti D, Aruta C, Prellier W, Lebedev O I, Ottaviani I, Brookes N B, Minola M, Moretti Sala M, Mazzoli C, Medaglia P G, Ghiringhelli G, Braicovich L, Cirillo M, Balestrino G 2012 *Phys. Rev. B* **86** 134524
- [65] Aruta C, Schlueter C, Lee T L, Di Castro D, Innocenti D, Tebano A, Zegenhagen J, Balestrino G 2013 *Phys. Rev. B* **87** 155145
- [66] Salvato M, Tieri G, Balestrino G, Di Castro D 2015 *Supercond. Sci. Technol.* **28** 095012
- [67] Salvato M, Ottaviani I, Lucci M, Cirillo M, Di Castro D, Innocenti D, Tebano A, Balestrino G 2013 *J. Phys. Condens. Matter* **25** 335702
- [68] Kitazawa K, Sakai M, Uchida S i, Takagi H, Kishio K, Kanbe S, Tanaka S, Fueki K 1987 *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** L342
- [69] Logvenov G, Gozar A, Bozovic I 2009 *Science* **326** 699
- [70] Smadici S, Lee J C T, Wang S, Abbamonte P, Logvenov G, Gozar A, Cavellin C D, Bozovic I 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 107004
- [71] Ju L, Ren T, Li Z, Liu Z, Shi C, Liu Y, Hong S, Wu J, Tian H, Zhou Y, Xie Y 2022 *Phys. Rev. B* **105** 024516
- [72] Bert J A, Kalisky B, Bell C, Kim M, Hikita Y, Hwang H Y, Moler K A 2011 *Nat. Phys.* **7** 767
- [73] Li L, Richter C, Mannhart J, Ashoori R C 2011 *Nat. Phys.* **7** 762
- [74] Dikin D A, Mehta M, Bark C W, Folkman C M, Eom C B, Chandrasekhar V 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 056802
- [75] Nayak C, Simon S H, Stern A, Freedman M, Das Sarma S 2008 *Rev. Mod. Phys.* **80** 1083
- [76] Zhang Y, Gu Y, Li P, Hu J, Jiang K 2022 *Phys. Rev. X* **12** 041013

SPECIAL TOPIC—Novel physical properties of functional oxide thin films

## Quasi-two-dimensional superconductivity at oxide heterostructures<sup>\*</sup>

Ran Feng Liang Yan Jiandi Zhang<sup>†</sup>

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

(Received 9 January 2023; revised manuscript received 20 February 2023)

### Abstract

Oxide interfaces manifest many fascinating phenomena with synergetic correlations among multiple degrees of freedom, including the interplay of broken symmetry, lattice mismatch, charge transfer, spatial confinement. In particular, the interface superconductivity in oxide heterostructure has attracted extensive attention due to the rich underlying physical connotations. The interfaces not only provide alternative research platforms with respect to the bulk material counterpart for exploring new superconductors and investigating superconducting mechanisms, but also create new opportunities for applying superconductors to future electronic devices. In recent years, owing to the rapid development of heteroepitaxial techniques and accurate characterization methods, researchers have found quasi-two-dimensional interface superconductivity in various oxide heterostructures and revealed numerous novel quantum phenomena associated with interface superconductivity, which not only promotes the development of condensed matter physics, but also lays important foundation for the practical application of interface superconductivity. In this brief review, we mainly focus on the quasi-two-dimensional superconductivity at oxide interface. Taking the typical quasi-two-dimensional superconductivity at the LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interface and copper oxides such as La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>/La<sub>1.56</sub>Sr<sub>0.44</sub>CuO<sub>4</sub> for example, we summarize and examine some novel physical phenomena with interface superconductivity in complex oxide heterostructures. Then we address the related problems that remain to be solved, and finally we prospect the possible future development of the interface superconductivity.

**Keywords:** oxide, interface superconductivity, cuprate superconductor, two-dimensional electron gas

**PACS:** 74.78.-w, 73.20.-r, 74.72.-h, 74.78.Fk, 68.37.-d

**DOI:** [10.7498/aps.72.20230044](https://doi.org/10.7498/aps.72.20230044)

\* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2022YFA1403000).

† Corresponding author. E-mail: [Jiandi@iphy.ac.cn](mailto:Jiandi@iphy.ac.cn)



## 氧化物异质界面上的准二维超导

冉峰 梁艳 张坚地

### Quasi-two-dimensional superconductivity at oxide heterostructures

Ran Feng Liang Yan Jiandi Zhang

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 72, 097401 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230044

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230044>

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

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### IV-VI族化合物半导体异质结二维电子气研究进展

Recent progress on IV-VI compound semiconductor heterojunction two-dimensional electron gas

物理学报. 2019, 68(16): 166801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191074>

#### 氧化物基忆阻型神经突触器件

Oxide-based memristive neuromorphic synaptic devices

物理学报. 2019, 68(16): 168504 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191262>

#### AlGaN/GaN高电子迁移率晶体管中二维电子气的极化光学声子散射

Polar optical phonon scattering of two-dimensional electron gas in AlGaN/GaN high electron mobility transistor

物理学报. 2020, 69(15): 157303 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200250>

#### InAlN/GaN异质结二维电子气波函数的变分法研究

Variational study of the 2DEG wave function in InAlN/GaN heterostructures

物理学报. 2018, 67(2): 027303 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171827>

#### 氧化物玻璃中的类分子结构单元

Molecule-like structural units in silicate-glass-forming oxides

物理学报. 2020, 69(13): 136101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191892>

#### 单层FeSe薄膜/氧化物界面高温超导

Interface enhanced superconductivity in monolayer FeSe film on oxide substrate

物理学报. 2018, 67(20): 207415 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181681>

专题: 功能氧化物薄膜新奇物理性质

# 钴氧化物中晶格与自旋的关联耦合效应研究\*

陈盛如<sup>1)2)</sup> 林珊<sup>1)3)</sup> 洪海涛<sup>1)2)</sup> 崔婷<sup>1)2)</sup> 金桥<sup>1)</sup>

王灿<sup>1)2)4)</sup> 金奎娟<sup>1)2)4)</sup> 郭尔佳<sup>1)2)†</sup>

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

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

3) (橡树岭国家实验室, 材料科学与技术分部, 橡树岭 37831)

4) (松山湖材料实验室, 东莞 523808)

(2023 年 2 月 15 日收到; 2023 年 2 月 28 日收到修改稿)

强关联电子体系具有多序参量耦合且极易受到外场高效调控的特性。钴氧化物 ( $\text{LaCoO}_3$ ) 是一类典型的多铁性(兼具铁弹性和铁磁性)氧化物材料, 受到了研究者们广泛和深入的研究。过去, 针对钴氧化物的研究都集中于应力作用下的铁弹性相变和结构调控方面。近年来, 研究人员新奇地发现钴氧化物薄膜在张应力作用下发生顺磁到铁磁相转变, 但其根源一直存在较大争议。部分实验证据表明应力将会导致钴离子价态降低产生自旋态转变, 而另一些研究者认为应力诱导的纳米畴结构会呈现高自旋态的长程有序排列, 才是钴氧化物薄膜铁磁性的主要原因。本综述主要介绍近几年来钴氧化物薄膜和异质结中自旋与晶格之间关联耦合效应的系列进展。在保持钴离子价态不变时, 通过薄膜厚度、晶格失配应力、晶体对称性、表面形貌、界面氧离子配位和氧八面体倾转等结构因素诱导钴氧化物薄膜的自旋态可逆转变, 从而形成高度可调的宏观磁性。进而, 研究者们利用原子级精度可控的薄膜生长技术构筑了单原胞层钴氧化物超晶格, 通过高效的结构调控, 实现了超薄二维磁性氧化物材料。这些系列进展不仅澄清了强关联电子体系中晶格与自旋等序参量之间的强耦合关系, 而且为实现氧化物自旋电子器件所需的超薄室温铁磁材料提供了优良的候选者。

**关键词:** 铁磁氧化物, 晶格畸变, 极化中子反射, 自旋态转变, 铁弹相变

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

**DOI:** 10.7498/aps.72.20230206

## 1 钴氧化物是充分体现多自由度耦合效应的研究体系

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

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

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

† 通信作者。E-mail: ejguo@iphy.ac.cn

关科学研究提供了新的发展动力和机遇。

多铁性材料<sup>[1–5]</sup>是指材料中包含铁电性(或反铁电性),铁磁性(或反铁磁性、亚铁磁性)和铁弹性中的两种及以上的基本性能,是一种电、磁、力学性能完美结合的多功能材料。多铁性材料不但具备单一的铁性(如铁电性、铁磁性、铁弹性),而且可以通过电荷序、自旋序、晶格序的耦合协同作用,产生显著的磁电或磁弹耦合效应。过去二十年来,对于多铁性材料的研究多数都集中于以  $\text{BiFeO}_3$ <sup>[6]</sup>,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ <sup>[7]</sup>,  $\text{TbMnO}_3$ <sup>[8]</sup> 等为代表的磁电耦合材料。这类材料中的电荷极化和自旋极化极易受到外加电场和磁场的调控并实现两者的耦合。研究发现既可以利用磁场控制其电极矩,也可以利用电场实现自旋翻转。这样的内禀序参量的耦合方式使其可以至少拥有 4 个以上的逻辑态,增加其数据存储的方式,同时兼顾了快速读取/写入和高密度信息存储的要求,避免了器件发热、存储空间局限、摩尔定律等传统电子器件难以克服的瓶颈问题。除了磁电耦合材料之外,磁弹耦合材料<sup>[9–11]</sup>也是多铁性材料的重要组成部分。近些年,磁弹耦合材料的发展也逐渐引起了关注,尤其是利用外加应力实现材料磁性的高效调控,为了解物质科学中晶体与自旋的耦合机制提供了理想平台,同时也为发展新型多铁性传感、存储等器件提供了科学依据。过去,基于功能异质结的磁电耦合效应研究,其本质也是一种通过界面应力传递的“磁弹耦合”效应。通过在磁场或者电场作用下的磁致伸缩效应和压电效应,调控层沿外场作用方向发生弹性形变。异质界面将晶格畸变传递至功能层,从而实现宏观磁矩、交换偏置、磁性翻转等高效调控<sup>[12–16]</sup>。许多年来,相关研究已经成为了多铁性异质结研究的范式,对于揭示产生这些新奇现象的物理机制,增进对不同序参量之间耦合的认识,开发新型器件具有重要作用。过去几十年来,磁弹耦合材料的研究逐渐成为材料科学和凝聚态物质科学的研究热点方向之一,许多新型的磁弹纳米异质结以及有趣的量子物性被相继发现。但是,迄今为止单相铁磁序和铁弹序直接耦合的薄膜材料依然较少,且面临着铁弹弱、磁性强或者磁性弱、铁弹强,甚至有的居里温度远低于室温等科学瓶颈。如何打破这些掣肘,使该领域走向实际应用,设计并实现具有颠覆性的室温磁弹耦合材料,是当前研究人员面临的难题。

$\text{LaCoO}_3$  是一类典型的铁弹性材料。随着温度

的降低,  $\text{LaCoO}_3$  从高温下的顺弹立方相(空间群  $Pm\bar{3}m$ )向铁弹菱方相(空间群  $R\bar{3}c$ )转变(如图 1(a)),铁弹居里温度约为 648 K<sup>[17]</sup>。图 1(b) 所示为  $\text{LaCoO}_3$  中自发形成的周期性呈屋顶状的纳米铁畴<sup>[18]</sup>。这种菱方结构的铁弹畴会沿着对角线的晶相拉伸或者压缩,在面内方向形成 (100) 或者 (110) 的结构畴。从表面形貌上看,该类型的畴结构与  $\text{LaAlO}_3$  中的畴结构十分类似,但区别是  $\text{LaCoO}_3$  中纳米畴结构会随着外加应力发生铁性变化(即剩余应变),呈现出有趣的力学行为。Vullum 等<sup>[18]</sup> 和 Lugovy 等<sup>[19]</sup> 先后利用透射电子显微镜和中子散射等手段对  $\text{LaCoO}_3$  块材中的应力响应、畴结构畸变、弹性形变等进行了细致分析,定量地测量了沿不同晶相的杨氏模量,从微观和宏观两个不同角度进行了铁弹性研究。

此外,  $\text{LaCoO}_3$  也是一类具有丰富的自旋态物理的磁性材料。早在 1967 年, Raccah 和 Goodenough<sup>[17]</sup> 深入研究了不同温度下  $\text{LaCoO}_3$  中钴离子自旋态转化的规律,利用晶体场和能带理论解释局域电子到集体电子的一阶相变。随后 30 年,针对  $\text{LaCoO}_3$  相关的物性研究一直徘徊不前,将晶体结构和自旋态转变进行关联的研究非常少<sup>[20–22]</sup>。直到 1997 年,日本科学家 Asai 等<sup>[23]</sup> 和 Yamaguchi 等<sup>[24]</sup> 分别利用高压技术和红外光谱技术观测到由 Jahn-Teller 效应引起的局域结构畸变与钴离子自旋态息息相关。随后几年,科学家们围绕着  $\text{LaCoO}_3$  中钴离子的磁矩、激发三重态、轨道有序等相关物理问题展开了系列的研究。随着先进物理研究手段的不断进步,人们不断地认识到热涨落和晶体结构对于钴离子自旋态转变具有重要作用。通过中子散射测量, Radaelli 和 Cheong<sup>[25]</sup> 发现居于中间自旋态的钴离子半径(约 0.56 Å) 小于处于高自旋态和低自旋态钴离子的半径(约 0.58 Å)。同时,通过化学应力和静水压力作用, Zhou 等<sup>[26]</sup> 和 Knížek 等<sup>[27]</sup> 分别从实验和理论的两个不同角度揭示了  $\text{CoO}_6$  八面体几何构型会影响  $e_g$  轨道有序、晶格场劈裂、轨道带宽等微观因素,对钴离子的自旋态转变起到了至关重要的作用。Vanko 等<sup>[28]</sup> 利用变温和变压力下测量的 X 射线吸收谱进一步证实了不同温度下钴离子的自旋态,将晶体结构变化与自旋态转变进行了直接关联。Haverkort 等<sup>[29]</sup> 通过测量钴 L 吸收边的 X 射线吸收谱和磁圆二色谱确认了  $\text{LaCoO}_3$  中存在低自旋基态和电子占据分立能级

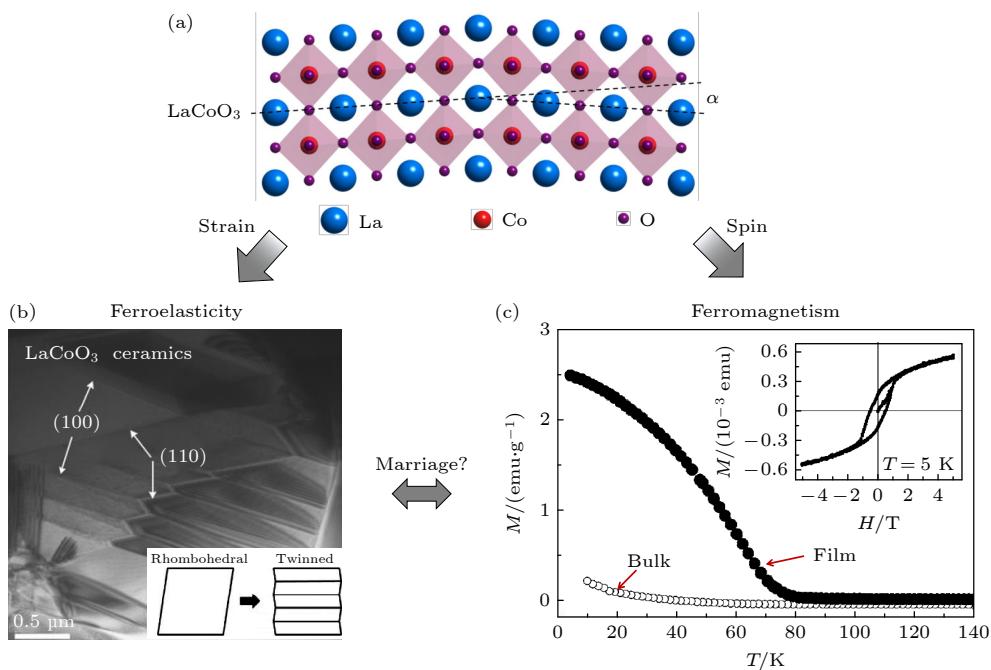


图 1 钴氧化物是典型的铁弹和铁磁共存的多铁性材料 (a)  $\text{LaCoO}_3$  的原子结构示意图; (b)  $\text{LaCoO}_3$  陶瓷材料中存在不同取向的铁弹畴<sup>[18]</sup>; (c)  $\text{LaCoO}_3$  的块材(空心圆圈)和薄膜(实心圆圈)的磁性随温度变化曲线( $1 \text{ emu/g} = 1 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ ), 插图为  $\text{LaCoO}_3$  薄膜在 5 K 时的铁磁回线<sup>[36]</sup>

Fig. 1. Lanthanum cobaltites is a typical multiferroic materials with coexistence of ferromagnetism and ferroelasticity: (a) Schematic of atomic structure of  $\text{LaCoO}_3$ ; (b) crossing (100) and (110) twins present in the same grain in  $\text{LaCoO}_3$ <sup>[18]</sup>; (c) magnetization vs. temperature curves of  $\text{LaCoO}_3$  bulk (open circle) and thin films (solid circle), inset shows the magnetic hysteresis loop at 5 K<sup>[36]</sup>.

的高自旋态, 同时处于顺磁态的  $\text{LaCoO}_3$  中的磁性主要来源于较大的轨道磁矩。但是, 对于  $\text{LaCoO}_3$  中混合自旋态的类型和自旋态转变过程一直存在争议。Podlesnyak 等<sup>[30]</sup>通过测量非弹性中子散射结果认为热激发会导致钴离子更容易发生低自旋态到高自旋态的转变, 但是这个结论却与很多理论计算的结果相左。无论如何, 遗憾的是尽管  $\text{LaCoO}_3$  中钴离子呈现出随温度、压力和磁场变化的丰富自旋态转化, 但是本征  $\text{LaCoO}_3$  块材并没有观测到铁磁性。虽然 Koehler 和 Wollan<sup>[31]</sup>, Menyuk 等<sup>[32]</sup>, Thornton 等<sup>[33]</sup>, Androulakis 等<sup>[34]</sup>先后都观测到  $\text{LaCoO}_3$  块材中出现了铁磁回线, 但都无法给出合理的解释。

2004 年, 美国德克萨斯州立大学的 Yan, Zhou 和 Goodenough<sup>[35]</sup> 在研究低温下  $\text{LaCoO}_3$  块材的磁性变化时, 发现其在温度小于 85 K 时出现铁磁性。他们通过系列详细的对比实验, 不仅证实了样品的铁磁性起源于  $\text{LaCoO}_3$  块体颗粒的表面层, 而且该饱和磁矩会随着体/表面积比发生显著改变。根据当时的实验结果, 他们猜测既有可能是  $\text{LaCoO}_3$  表面层缺氧导致钴离子改变价态, 从而产生高自旋

态的  $\text{Co}^{2+}$  离子, 也有可能是表面层中存在中间自旋态  $\text{Co}^{3+}$  离子, 但是并没有观测到表面铁磁层与  $\text{LaCoO}_3$  块材内层的磁性耦合。三年后, 德国凯泽斯劳滕大学的 Fuchs 等<sup>[36]</sup> 意识到研究体/表面积比对磁性影响的最有效方法是在单晶衬底上生长  $\text{LaCoO}_3$  外延薄膜。他们惊奇地发现  $\text{LaCoO}_3$  单晶薄膜表现出典型的铁磁性, 居里温度与之前在  $\text{LaCoO}_3$  纳米块材上得到的结果一致, 如图 1(c) 所示。同时, 非晶态  $\text{LaCoO}_3$  薄膜则表现出类似于块材的磁响应。他们进一步研究发现铁磁矩随着薄膜厚度几乎线性增大, 这就推翻了  $\text{LaCoO}_3$  表面层是铁磁性起源的结论。他们认为  $\text{LaCoO}_3$  外延薄膜受到了衬底施加的张应力, 使其原本的菱方晶格变为四方晶格, 从而减小了晶格场劈裂的程度。晶格畸变更容易稳定较高的自旋态, 使其更倾向于铁磁超交换作用, 因此  $\text{LaCoO}_3$  在低温下表现出铁磁性。其实, 这个解释也可以用来说明具有表面纳米结构的  $\text{LaCoO}_3$  块材中铁磁性的起源<sup>[37]</sup>。处于表面的晶格更容易发生畸变, 这就相当于单晶衬底施加的应力。但是, 由于  $\text{LaCoO}_3$  中结构缺陷的影响, 该应力是张应力还是压应力很难确定, 因此研究者们在

部分  $\text{LaCoO}_3$  块材中观测到铁磁性, 而其他块材中却没有发现铁磁性。总之, Fuchs 等<sup>[36]</sup>的实验为  $\text{LaCoO}_3$  单晶薄膜中存在铁磁性提供了确凿证据, 从此开启了这类强关联电子薄膜体系中自旋与晶格耦合效应的相关研究。

## 2 钴氧化物薄膜中低温铁磁性起源的争议由来已久

自从 Fuchs 等<sup>[36]</sup>在  $\text{LaCoO}_3$  单晶薄膜发现铁磁性以来, 关于  $\text{LaCoO}_3$  的研究大多数都集中于应力对薄膜磁性的影响。在实验方面, Fuchs 等<sup>[38]</sup>又在一系列不同单晶衬底上外延生长了  $\text{LaCoO}_3$  单晶薄膜, 深入研究了衬底提供的失配应力对磁性的调控。几乎在同一时间, Doerr 研究组先后利用衬底施加的外延应力<sup>[39]</sup>和压电单晶衬底施加连续可调应力<sup>[40]</sup>对  $\text{LaCoO}_3$  单晶薄膜的磁性进行研究。两个课题组几乎得到了一致的结论, 即  $\text{LaCoO}_3$  单晶薄膜的铁磁性随着张应力的增大而增大, 而居里温度大致都维持在 85 K 左右, 顺磁态的有效磁矩几乎随着面内晶格常数线性增大。Suzuki 研究组<sup>[41]</sup>反其道行之, 他们在  $\text{LaAlO}_3$  衬底上生长了不同厚度的  $\text{LaCoO}_3$  单晶薄膜, 研究发现衬底施加的压力会随着厚度的增大而减小,  $\text{LaCoO}_3$  薄膜发生应力弛豫, 随之磁性逐渐增强。Fuchs 等<sup>[42]</sup>通过系统的实验也发现了相似的结果。他们在  $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3)_{0.7}$ (LSAT) 衬底上生长了不同厚度的  $\text{LaCoO}_3$  单晶薄膜, 发现薄膜结构随着厚度增大由四方相逐渐向菱方相转变, 磁性也随之减弱。在理论方面, Gupta 和 Mahadevan<sup>[43]</sup>利用第一性原理计算系统研究了  $\text{LaCoO}_3$  电子态与晶格应力的关系。他们发现在  $\text{LaCoO}_3$  单晶薄膜中中间自旋态具有最低的能量, 是决定薄膜铁磁性的主要原因。此外, Seo 等<sup>[44,45]</sup>根据密度泛函理论计算, 表明  $\text{LaCoO}_3$  薄膜在应力作用下面外方向的 Co—O—Co 键角逐渐增大, 同时伴随着  $\text{CoO}_6$  八面体的对称性从四方相变为正交相。由此可见, 针对  $\text{LaCoO}_3$  单晶薄膜的研究逐渐成为晶体结构和自旋态物理研究的热点之一, 成为凝聚态物理和材料物理学者们关注的焦点。

十几年来, 许多国内外知名研究组投入了大量的实验和理论计算用于理解  $\text{LaCoO}_3$  中钴离子的自旋态对宏观磁性的影响。然而, 至今为止,  $\text{LaCoO}_3$

单晶薄膜中铁磁性的起源依然存在较大争议, 主要有以下两个观点。以 Varela 和 Suzuki 等<sup>[46,47]</sup>为代表的研究者认为氧空位在  $\text{LaCoO}_3$  单晶薄膜铁磁性中起决定性作用。他们利用扫描透射电子显微镜在  $\text{LaCoO}_3$  单晶薄膜中观测到周期性排列的氧空位(如图 2(a)所示), 导致薄膜中的钴离子价态从+3 价态降低到+2 价态, 宏观表现为弱铁磁性。图 2(b)所示为在  $\text{LaCoO}_3$  单晶薄膜中实验测量和理论模拟的电子能量损失谱。不难发现, 黑色条纹处的确出现了氧离子缺失, 钴离子更倾向于保持+2 价态。扫描透射电子显微镜的结果与在  $\text{LaCoO}_3$  单晶薄膜上测量的 X 射线吸收谱的结果吻合, 也表明薄膜中含有一定量的+2 价钴离子。然而, 这个结论与之前他们课题组<sup>[48]</sup>利用低温透射电子显微镜观测钴离子价态和相关自旋态的结果有些出入。在低温下,  $\text{LaCoO}_3$  中既没有出现明显的条纹畴, 也没有发生价态改变。利用第一性原理计算与实验结果对比, 他们证明了热涨落引起的磁性是由于低自旋态到中间自旋态转变的结果。由此可见, 氧空位引起的高自旋态  $\text{Co}^{2+}$  离子是  $\text{LaCoO}_3$  单晶薄膜中铁磁性起源的解释之一, 但是依然存在一些争论。

针对  $\text{LaCoO}_3$  薄膜中出现铁磁性的第 2 个普遍解释是晶格畸变导致钴离子发生自旋态转变。过去几年, 很多实验证据表明  $\text{LaCoO}_3$  薄膜中并不存在明显的氧空位, 同时钴离子价态也不会发生改变。事实上, 许多实验证据表明在高温下生长的  $\text{LaCoO}_3$  薄膜仅在表面几个原子层产生少量的氧空位, 这一方面是由于钴氧化物的氧空位形成能相对较低导致它较容易失去氧离子, 另一方面是表面电荷不连续导致其表面失去部分氧离子来达到电中性。Hamann-Borrero 等<sup>[49]</sup>在  $\text{LaCoO}_3$  表面覆盖一层  $\text{LaAlO}_3$  超薄膜则能够有效地抑制氧空位, X 射线吸收谱中则几乎不存在  $\text{Co}^{2+}$  离子的贡献。该实验结论一定程度上证明  $\text{LaCoO}_3$  薄膜中的磁性不需要高自旋态的  $\text{Co}^{2+}$  钴离子。随后, Freeland 和 Merz 等<sup>[50,51]</sup>利用 X 射线吸收谱进一步证实  $\text{Co}^{2+}$  钴离子中同时存在高自旋态和低自旋态的  $\text{Co}^{3+}$  离子, 提出这两种离子之间的超交换作用可能出现铁磁性。Sterbinsky 等<sup>[52]</sup>利用 X 射线吸收精细结构谱解析了  $\text{LaCoO}_3$  薄膜中钴离子和氧离子之间的近邻关系。他们认为结构畸变会增加钴离子和氧离子之间的原子轨道, 使它们之间的轨道杂化增强,

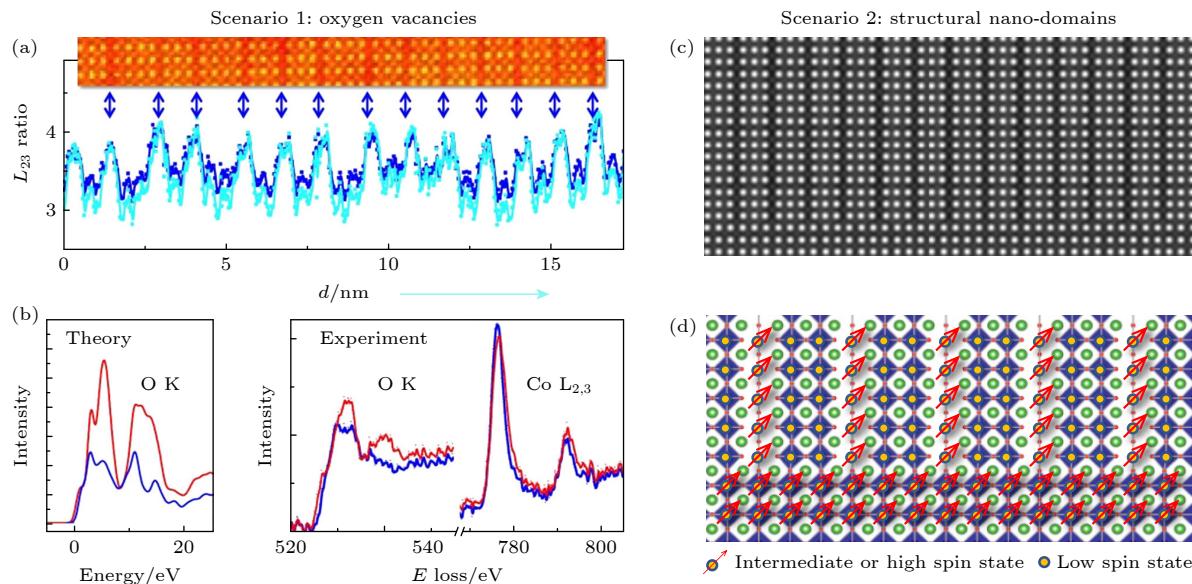


图 2 钴氧化物中铁磁性起源一直争议不断 (a)  $\text{LaCoO}_3$  薄膜中黑色条纹处的 Co 离子价态比其他地方的 Co 离子价态较低<sup>[46,47]</sup>; (b) 理论模拟和实验测量的氧 K 和钴 L 吸收边电子能量损失谱的对比, 证明黑色条纹处存在氧空位; (c) 实验观测的  $\text{LaCoO}_3$  薄膜中的黑色条纹畴; (d)  $\text{LaCoO}_3$  薄膜的原子结构和 Co 自旋分布, 显示纳米畴亦可呈现自旋有序排列<sup>[53]</sup>

Fig. 2. Origin of ferromagnetism in cobalt oxides has been controversial: (a) The valence states of Co ions at the black stripes in the  $\text{LaCoO}_3$  films are lower than those elsewhere<sup>[46,47]</sup>; (b) comparison of the theoretically simulated and experimentally measured electron-energy loss spectra at O K- and Co L-edges, demonstrating the existence of oxygen vacancies at the dark stripes; (c) experimentally observed dark stripe domains in  $\text{LaCoO}_3$  films; (d) the corresponding atomic structure and spin state distributions of Co ions in (c), showing that nanodomains can also exhibit spin ordering<sup>[53]</sup>.

但这与宏观磁性并无关联。相反, 他们认为应力引起的氧八面体畸变会使电子在轨道上的占据发生改变, 从而使钴离子的自旋态发生改变, 这可能是  $\text{LaCoO}_3$  薄膜中铁磁性的起源。持相同观点的还有橡树岭国家实验室的 Lee 研究组, 他们通过在不同衬底上生长了  $\text{LaCoO}_3$  薄膜, 观测到规律分布的三倍周期结构畴<sup>[53]</sup>。在张应力下, 畴结构垂直于薄膜与衬底的界面; 当失配应力为压应力时, 畴结构平行于界面。随后, 他们与 Kwon 等<sup>[54]</sup> 合作提出了纳米尺度的自旋态有序的概念, 即两个高自旋中间有两个连续的低自旋, 这种奇特的自旋态排布形成了  $\text{LaCoO}_3$  薄膜中的铁磁性。上海科技大学的翟晓芳研究组<sup>[55]</sup> 系统测量了在张应力作用下不同厚度的  $\text{LaCoO}_3$  薄膜磁性。他们从实验和理论计算两个方面都证实了铁磁性与氧空位无关, 且薄膜中氧空位的比例大于 10% 则薄膜磁性完全消失。此外, 他们课题组利用变温磁力显微镜观测了磁畴随磁场的变化关系<sup>[56]</sup>。这些实验证据直接指出氧空位有序导致  $\text{LaCoO}_3$  薄膜铁磁性的解释可能值得商榷。

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

软 X 射线散射揭示了应力作用下  $\text{LaCoO}_3$  薄膜中的电子结构, 定量给出了高自旋态和低自旋态之间的比例以及自旋序-轨道序之间形成的超结构等, 甚至提出  $\text{LaCoO}_3$  薄膜中可能不一定是铁磁性, 而是亚铁磁性。与此同时, 晶体结构对自旋态转化的影响也得到了理论计算的支持。Rondinelli 和 Spaldin<sup>[59]</sup> 依据密度泛函理论指出应力引起的晶格常数的变化可能不足以稳定非零自旋态, 而改变氧八面体旋转可能稳定  $\text{LaCoO}_3$  薄膜中较高自旋态。这些仅在薄膜中才存在的晶格畸变往往很难通过在块体材料中施加化学应力和静水压力等技术来实现, 也是  $\text{LaCoO}_3$  薄膜铁磁性有别于块体顺磁性的主要原因。

综上所述,  $\text{LaCoO}_3$  薄膜中低温铁磁性的起源仍然有不少的争议, 如何彻底排除薄膜中氧空位对不同价态钴离子自旋态的影响, 如何利用丰富的表界面表征手段系统地研究不同晶格畸变对钴电子态和自旋态的影响, 如何利用铁弹性材料的晶格参数调控钴氧化物的自旋态甚至宏观磁性, 是目前该材料体系亟待解决的关键科学问题, 也是本文接下来探讨的重点问题。

### 3 钴氧化物中铁磁序受晶格畸变的高效调控

上文详细介绍了  $\text{LaCoO}_3$  的研究历史、研究进展以及薄膜中低温铁磁性存在的争议等。本节主要综述在  $\text{LaCoO}_3$  薄膜的晶格畸变与自旋态转变方面的系列研究进展。通过改变  $\text{LaCoO}_3$  薄膜的厚度、晶格失配应力、晶格剪切应力、晶体对称性、表面形貌、界面构型以及氧八面体构型等不同的影响因素，观测到  $\text{LaCoO}_3$  薄膜中电子态的变化，并与其宏观磁性进行对比，建立了自旋与晶格之间的直接关联，揭示了其中蕴含的丰富物理图像。

#### 3.1 薄膜厚度对钴氧化物结构和铁磁性的影响

在薄膜物理的研究范式中，改变薄膜厚度是研究薄膜物性变化最简单和直接的方式。利用脉冲激光沉淀技术，Li 等<sup>[60]</sup> 制备了不同厚度（5 原胞层至 120 原胞层）的  $\text{LaCoO}_3$  薄膜。为了避免表面氧

空位的影响，他们在  $\text{LaCoO}_3$  表面覆盖了 5 原胞层的  $\text{SrTiO}_3$  超薄膜。如图 3(a) 所示，薄膜衍射峰旁的劳厄振荡十分明显，证明其仍然保持良好的单晶性，没有产生其他杂相。通过测量这些系列薄膜的倒易空间矢量图，他们发现  $\text{LaCoO}_3$  薄膜面内晶格常数保持不变，即被衬底的晶格束缚，其张应力保持为 2.5%。

图 3(b) 所示为不同厚度  $\text{LaCoO}_3$  薄膜的宏观磁性随磁场的变化。他们发现当薄膜厚度超过 10 原胞层时， $\text{LaCoO}_3$  薄膜表现出典型的铁磁性特征，即非零的矫顽场和饱和磁矩等。从磁性测量的结果来看， $\text{LaCoO}_3$  薄膜的磁性存在顺磁和铁磁信号两者叠加。图 3(c) 所示为饱和磁矩随薄膜厚度的变化关系。宏观磁性与薄膜厚度呈现非线性变化。当薄膜厚度为 30 原胞层时， $\text{LaCoO}_3$  薄膜的饱和磁矩达到最大。由于薄膜的晶格失配应力保持一致，Li 等<sup>[60]</sup> 猜测其晶格对称性可能随厚度发生变化。利用反射式光学二次谐波技术<sup>[61]</sup>，他们进一步测量了不同厚度  $\text{LaCoO}_3$  薄膜的非线性光学系数，如图 3(d) 所示。不难看出，宏观磁性的变化趋势与

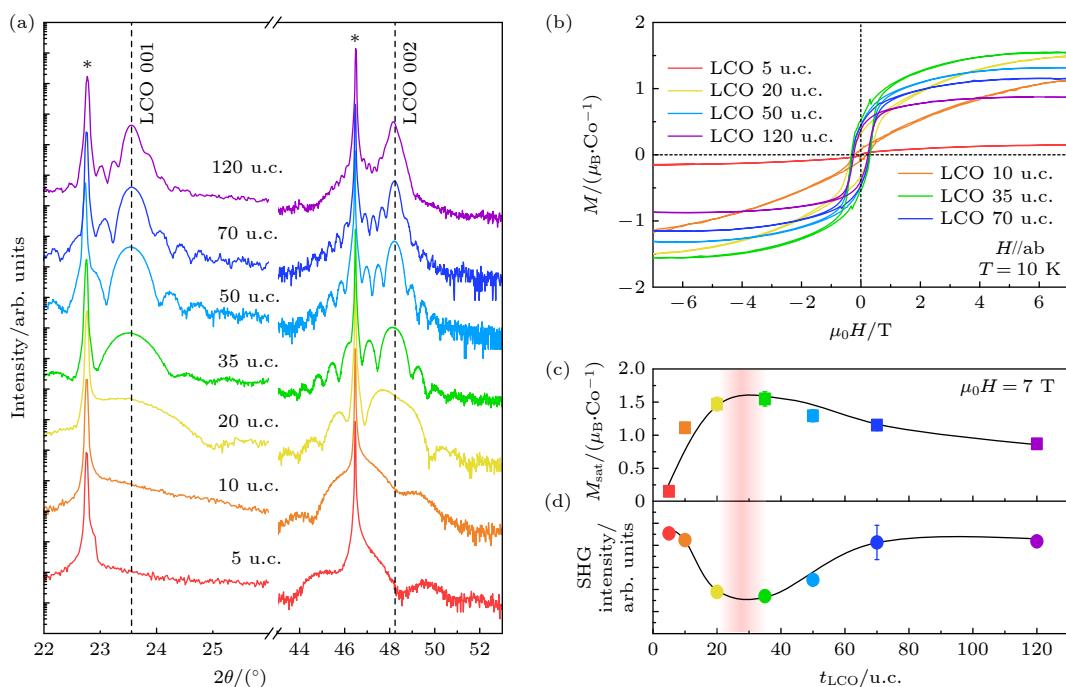


图 3 不同厚度  $\text{LaCoO}_3$  薄膜的结构和磁性表征 (a) 不同厚度  $\text{LaCoO}_3$  薄膜的 X 射线衍射结果；(b) 不同厚度  $\text{LaCoO}_3$  薄膜在 10 K 时的铁磁回线；(c)  $\text{LaCoO}_3$  薄膜的饱和磁矩 ( $M_{\text{sat}}$ ) 随薄膜厚度的变化关系；(d) 非线性光学二次谐波信号随薄膜厚度的变化关系<sup>[60]</sup>

Fig. 3. Structural and magnetic characterization of  $\text{LaCoO}_3$  films with different thicknesses: (a) X-ray diffraction curves of  $\text{LaCoO}_3$  films with different thicknesses; (b) magnetic hysteresis loops of  $\text{LaCoO}_3$  films with different thicknesses at 10 K; (c) the saturation magnetic moment ( $M_{\text{sat}}$ ) of the  $\text{LaCoO}_3$  film as a function of film thickness; (d) second harmonic generation signal of nonlinear optics as a function of film thickness<sup>[60]</sup>.

薄膜非线性光学系数的变化趋势一致。因此, Li 等<sup>[60]</sup>认为当  $\text{LaCoO}_3$  薄膜厚度较小时, 受到衬底张应力的作用, 其晶格对称性为四方相(空间点群为  $P4mm$ ); 当薄膜厚度不断增大, 虽然应力并不发生明显弛豫, 但其晶格对称性逐渐过渡为类似于块体的对称性, 即菱方相(空间点群为  $m$ )。因此, 微弱的晶格对称性变化导致其宏观磁性呈现规律的变化。他们猜测, 当薄膜厚度为无限厚时, 即达到宏观块材尺度,  $\text{LaCoO}_3$  的宏观磁性几乎消失, 呈现顺磁性特征。

### 3.2 晶格失配应力对钴氧化物铁磁性的影响

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

能够获得良好的外延生长。施加更大的失配应力会导致薄膜中出现较多的缺陷, 破坏完整的晶格结构, 出现多晶相甚至杂相。这将使宏观物性与结构之间的耦合关系更加复杂。Guo 等<sup>[63]</sup>在 7 种不同晶格常数的单晶衬底上生长了 25 原胞层厚度的  $\text{LaCoO}_3$  薄膜。如图 4(a) 所示, 薄膜与衬底之间的晶格失配应力调控范围从大约  $-1.5\%$  (压应力) 到  $4.2\%$  (张应力)。除了在  $\text{LaSrAlO}_4$  和  $\text{GdScO}_3$  衬底上生长的  $\text{LaCoO}_3$  薄膜发生了部分晶格弛豫外, 其他单晶衬底与薄膜之间保持良好的共格外延关系(图 4(b))。通过超导量子干涉仪测量  $\text{LaCoO}_3$  薄膜的宏观磁性, 可以得到饱和磁矩与晶格失配应力之间的关系, 如图 4(c) 所示。由于部分单晶衬底呈现较强的顺磁性, 超导量子干涉仪的磁性信号饱和,

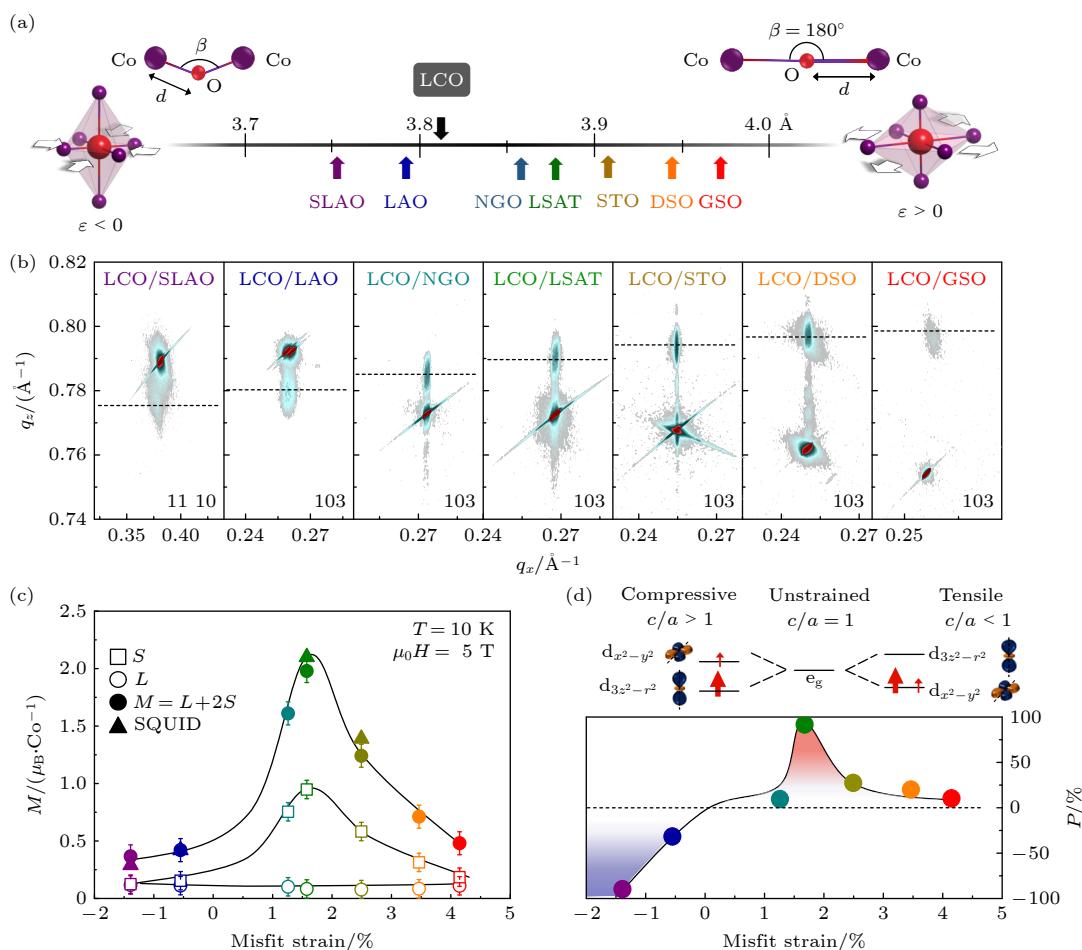


图 4 不同晶格失配应力下  $\text{LaCoO}_3$  薄膜的结构和磁性表征 (a)  $\text{LaCoO}_3$  与不同衬底的晶格常数对比示意图; (b) 不同衬底上外延  $\text{LaCoO}_3$  薄膜的倒易空间矢量图; (c)  $\text{LaCoO}_3$  薄膜的饱和磁矩随应力的变化关系; (d)  $\text{LaCoO}_3$  薄膜的轨道极化率随应力的变化关系<sup>[63]</sup>

Fig. 4. Structural and magnetic characterization of  $\text{LaCoO}_3$  thin films under different misfit strains: (a) Schematic diagram comparing the lattice constants of  $\text{LaCoO}_3$  and different substrates; (b) reciprocal space maps of epitaxial  $\text{LaCoO}_3$  thin films on different substrates; (c) variation of saturation magnetic moment of  $\text{LaCoO}_3$  films with misfit strain; (d) orbital susceptibility of  $\text{LaCoO}_3$  film as a function of stress<sup>[63]</sup>.

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

不难看出，宏观磁性随晶格失配应力呈现明显的非线性变化规律。当薄膜处于压应力状态时，磁矩较小；当薄膜处于张应力时，磁矩逐渐增大。当薄膜的张应力为 1.5% 时，薄膜的饱和磁矩达到约  $2 \mu_B/\text{Co}$ 。随着张应力继续增大，薄膜饱和磁矩随之减小。晶格对磁性的非线性调控在其他关联电子材料中并不常见。为了掌握  $\text{LaCoO}_3$  薄膜中的电子态分布，Guo 等<sup>[63]</sup> 系统测量了不同晶格失配应力下  $\text{LaCoO}_3$  薄膜中钴离子 L 吸收边的 X 射线线偏振吸收谱。如图 4(d) 所示，当薄膜处于压应力时，薄膜沿面外晶格方向拉伸， $d_{3z^2-r^2}$  轨道的能量下降，电子更倾向于占据  $d_{3z^2-r^2}$  轨道。反过来，当薄膜处于张应力时，薄膜在双轴应力作用下沿着面内的方向拉伸， $d_{x^2-y^2}$  面内轨道的能量降低，电子倾向于占据  $d_{x^2-y^2}$  轨道。他们通过 sum rule 进一步计算了不同应力状态下  $\text{LaCoO}_3$  薄膜的轨道极化率。当  $\text{LaCoO}_3$  薄膜生长在  $\text{SrLaAlO}_4$  衬底上时，电子几乎只占据  $d_{3z^2-r^2}$  轨道，而  $d_{x^2-y^2}$  轨道几乎为空态，此时大部分的电子都占据在  $t_{2g}$  轨道上。当薄膜受到压应力时， $\text{Co}-\text{O}-\text{Co}$  键角被压缩小于  $180^\circ$ ，此时钴离子自旋态更倾向于低自旋态，仅少数电子处于中自旋态，因此宏观磁性较小。当薄膜处于张应力时， $\text{Co}-\text{O}-\text{Co}$  键角慢慢增大。由于  $\text{Co}-\text{O}$  键的键长为  $1.93 \text{ \AA}$ ，因此当  $\text{LaCoO}_3$  薄膜生长在 LSAT 衬底（晶格常数为  $3.87 \text{ \AA}$ ）上时， $\text{Co}-\text{O}-\text{Co}$  键角达到  $180^\circ$ 。此时，薄膜处于高自旋态，呈现较大的宏观磁矩。随着薄膜失配应力的进一步增大， $\text{Co}-\text{O}$  键长继续拉伸，则钴离子自旋态降低，随之宏观磁矩减小。

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

### 3.3 晶体对称性/剪切应力对钴氧化物铁磁性的影响

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

长时，薄膜的对称性不会发生改变，仅受到晶格失配应力的作用。然而，若将菱方相材料（例如  $\text{LaCoO}_3$ ）生长在立方相的  $\text{SrTiO}_3$  衬底上时， $\text{LaCoO}_3$  薄膜会受到张应力和剪切应力的共同作用<sup>[66]</sup>。 $\text{LaCoO}_3$  块材是菱方相，其也可以看成是赝立方结构。因此，当  $\text{LaCoO}_3$  薄膜在  $\text{SrTiO}_3$  衬底上生长时，靠近衬底的薄膜界面受到很强的剪切应力，晶格结构表现为四方相（图 5(a)）。当薄膜厚度逐渐增大，薄膜中远离界面的区域表现为趋近于块体的单斜相（而非菱方相），如图 5(b) 所示。当然，如果薄膜足够厚，薄膜中晶格失配应力和剪切应力都完全弛豫时，薄膜则呈现为与块体晶体对称性一致的菱方相。图 5(c) 中显示了夹在  $\text{SrTiO}_3$  衬底和覆盖层之间的大约 35 原胞层  $\text{LaCoO}_3$  薄膜的扫描透射电子显微镜图。从电子显微镜结果来看，靠近  $\text{SrTiO}_3$  的薄膜界面层中没有黑色的条纹，而远离界面的薄膜中央部分存在规则的黑色条纹，且间隔为 3 倍周期。通过 X 射线反射谱和极化中子反射谱，Guo 等<sup>[66]</sup> 同时得到薄膜中原子密度和原子磁矩随厚度的分布，如图 5(c) 中的插图所示。从两者的厚度分布来看，薄膜中界面层的原子密度高于薄膜中央区域的原子密度，但是其磁性却小于中央区域的磁性。这是由于薄膜界面和薄膜中央区域的晶格对称性不同导致的晶格畸变程度不同产生的影响。为了证实晶格结构畸变对磁性的影响，他们通过测量原位高压条件下该样品的极化中子反射谱。实验结果表明，随着压力的逐渐增大，薄膜中间区域的原子密度逐渐增至与界面层的原子密度相当，同时薄膜中间区域的原子磁矩逐渐减小。施加静水压力相当于对薄膜施加各向同性的压应力，钴氧八面体整体收缩，导致  $\text{Co}-\text{O}$  键长减小，因此钴离子自旋态更倾向于占据较低自旋态。这个结果与过去测量的受到压应力作用的  $\text{LaCoO}_3$  薄膜弱磁性是一致的<sup>[53, 63]</sup>。因此，他们在实验中利用原位中子反射技术能够给出磁性分布与晶格畸变之间关系的最直接证据，建立了两者的直接关联。

晶体对称性对薄膜结构的影响还体现在晶体的表面形貌，即表面的几何结构。通常情况下，为了获得薄膜高质量的单原胞层平整的生长， $\text{SrTiO}_3$  单晶衬底往往会通过化学腐蚀的方法去除表面的  $\text{SrO}$  后，形成只有  $\text{TiO}_2$  截正面的台阶状表面。如果衬底的斜切方向沿着特定的晶相，那么台阶的走向将会严格平行于这个晶相。 $\text{LaCoO}_3$  块材具有天

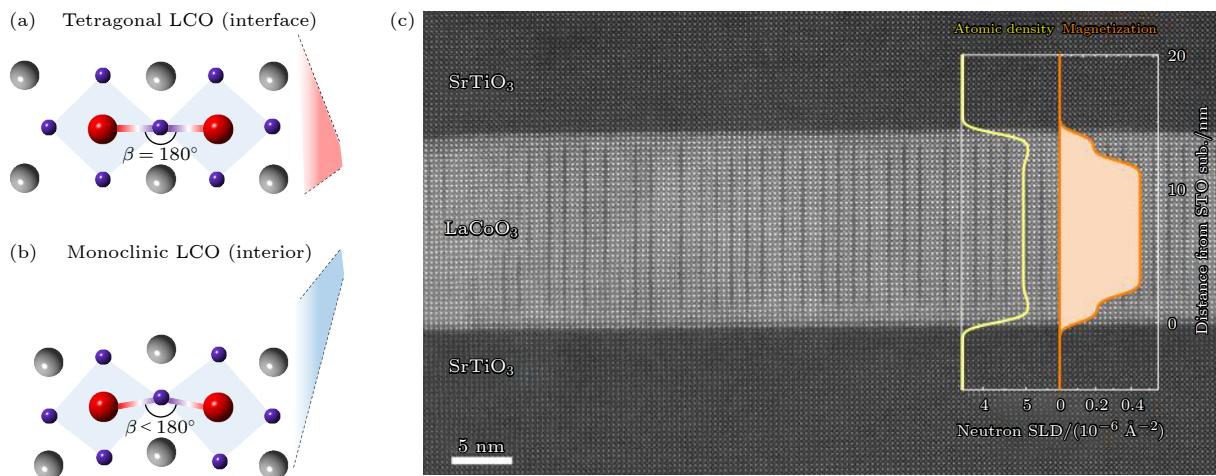


图 5 LaCoO<sub>3</sub> 薄膜的磁性和结构随厚度的变化关系 (a) LaCoO<sub>3</sub> 薄膜的界面呈现四方晶体结构; (b) LaCoO<sub>3</sub> 薄膜的内部呈现单斜晶体结构; (c) SrTiO<sub>3</sub>/LaCoO<sub>3</sub> 双层薄膜的高分辨透射电子显微镜图, 插图显示了薄膜的原子密度和磁矩随厚度的变化关系<sup>[66]</sup>

Fig. 5. Magnetic properties and structure of LaCoO<sub>3</sub> films as a function of film thickness: (a) The interface of the LaCoO<sub>3</sub> thin film presents a tetragonal crystal structure; (b) the interior of the LaCoO<sub>3</sub> film presents a monoclinic crystal structure; (c) high-resolution transmission electron microscope (TEM) image of SrTiO<sub>3</sub>/LaCoO<sub>3</sub> bilayer film, the inset shows the atomic density and magnetic moment of the film as a function of thickness<sup>[66]</sup>.

然的菱方相结构, 其薄膜中剪切应力弛豫后会形成具有屋顶状的铁弹畴结构. Guo 等<sup>[67]</sup>在沿着特定晶相斜切方向的 SrTiO<sub>3</sub> 衬底上生长了 LaCoO<sub>3</sub> 薄膜. 表面形貌和 X 射线衍射的结构测量结果表明, LaCoO<sub>3</sub> 薄膜具有特殊的成对的铁弹畴(图 6(a)). 它的结构畴形成方向沿着表面台阶形成的晶相, 呈现周期性变化. 利用 X 射线 Phi 扫描, 他们发现铁弹畴周期呈现 180° 对称(图 6(b)), 即严格的镜面对称, 具有典型的一维的铁弹畴特性. 相比而言, SrTiO<sub>3</sub> 单晶衬底由于其立方结构, 则不具有一维的铁弹畴, 而是各向同性的铁弹畴. 此外, 他们还观测到铁弹畴的密度, 即铁弹畴宽度, 随着斜切角的增大逐渐减小, 但是一维铁弹畴的特性不会随着斜切角改变. 另一种形成一维铁弹畴的方法是利用天然的 NdGaO<sub>3</sub> 单晶具有的正交结构<sup>[68]</sup>. 在 NdGaO<sub>3</sub> 单晶中, 面内晶格常数沿着 [010] 和 [100] 两个赝立方晶相有很大差异. 这种特殊的表面形貌导致 LaCoO<sub>3</sub> 薄膜生长时易形成一维铁弹畴. 此外, LSAT 衬底由于成分复杂, 无法像 SrTiO<sub>3</sub> 衬底一样腐蚀出规则的台阶. 在 LSAT 衬底上生长的 LaCoO<sub>3</sub> 薄膜畴结构则会分别沿着平行 [100] 和 [010] 的两个晶相, 形成棋盘状的铁弹畴. 总之, 以上实验结果表明, 表面结构会导致 LaCoO<sub>3</sub> 薄膜中出现规则的人工可调的铁弹畴结构.

表面形貌诱导的一维畴结构或者棋盘状畴结构对于 LaCoO<sub>3</sub> 薄膜的宏观磁性产生很大的影响.

研究结果(图 6(d))表明, 当面内磁场沿着铁弹畴的方向时, 其磁响应更大; 当面内磁场垂直于铁弹畴的方向时, 其磁性响应相对更小. 同样地, 从磁性随温度的变化规律来看, 当面内磁场沿着铁弹畴时, LaCoO<sub>3</sub> 薄膜表现为正常的铁磁特征的变化趋势; 当面内磁场垂直于铁弹畴时, 虽然在居里温度点磁性增大, 但是到大约 60 K, 磁性增大的趋势放缓, 变成了线性增大. 通过测量 LaCoO<sub>3</sub> 薄膜转角面内磁性, Guo 等发现磁性的变化规律与一维铁弹畴结构的周期性完全一致<sup>[67]</sup>. 在低温下, 磁性变化比较明显, 随着温度的升高, 磁性变化减小. 同样的结果, 他们在 NdGaO<sub>3</sub> 单晶衬底上生长的 LaCoO<sub>3</sub> 薄膜中也观察到了受到一维铁弹畴结构调制的宏观磁性. 这些系列结果证明了铁弹畴与铁磁畴之间的耦合关系, 佐证了晶体结构对于宏观磁性的调制作用<sup>[67]</sup>.

### 3.4 氧离子配位对钴氧化物铁磁性的影响

氧化物界面的氧离子构型对于氧化物中过渡金属离子的价态, 轨道耦合强弱以及晶格畸变程度等具有显著影响. 改变界面处氧离子构型就需要选择不同于  $\text{ABO}_3$  钙钛矿型的氧化物作为界面调控层. 以  $\text{SrCuO}_2$ <sup>[69]</sup> 为代表的一类氧化物具有非常独特的结构相变.  $\text{SrCuO}_2$  块体具有四方相结构, 面外晶格常数为 3.4 Å, 面内晶格常数为 3.9 Å. 因此,  $\text{SrCuO}_2$  能够外延生长在 SrTiO<sub>3</sub> 衬底上.

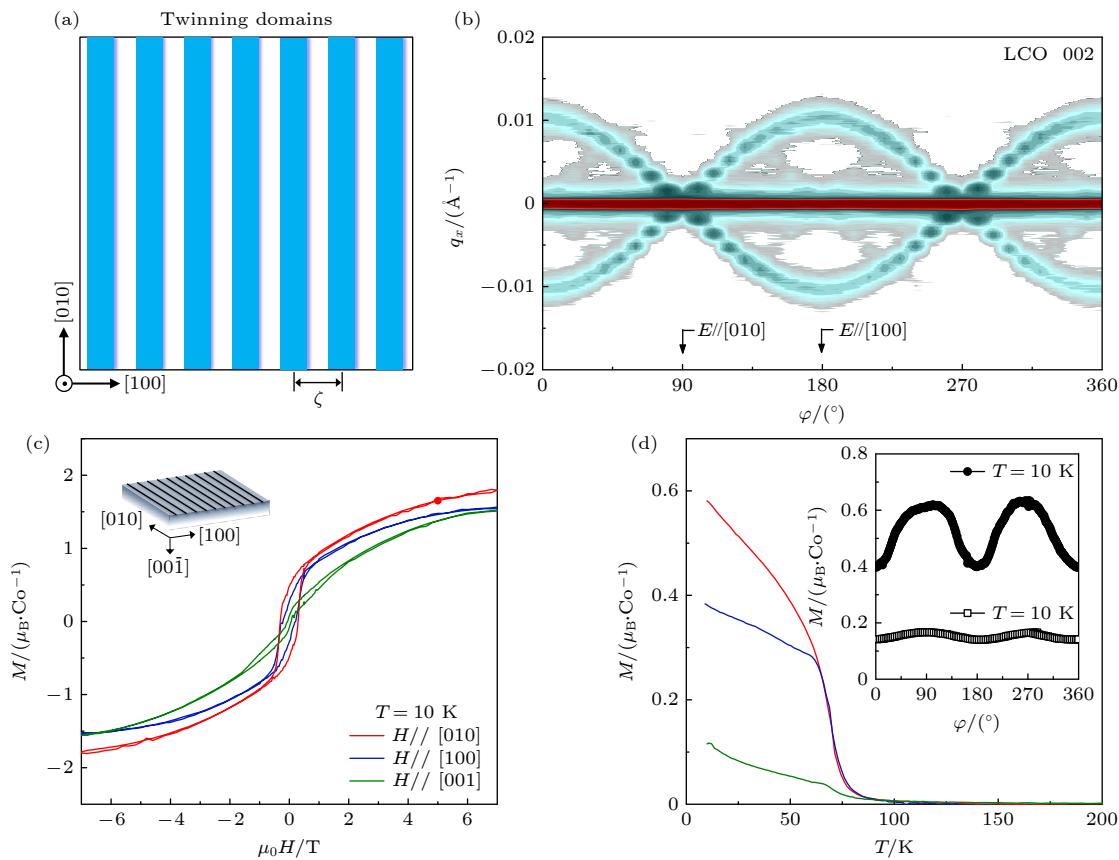


图 6  $\text{LaCoO}_3$  薄膜的表面形貌调控一维结构畴和磁各向异性 (a) 一维铁弹畴的示意图; (b) 具有一维结构畴的  $\text{LaCoO}_3$  薄膜 (002) 衍射峰的 Phi 扫描图; 晶相对具有一维铁弹畴  $\text{LaCoO}_3$  薄膜的 (c) 磁矩-磁场变化关系和 (d) 磁矩-温度变化关系的影响<sup>[67]</sup>  
Fig. 6. Surface topography of  $\text{LaCoO}_3$  thin films regulates one-dimensional (1D) structural domains and magnetic anisotropy: (a) Schematic illustration of a 1D ferroelastic domain; (b) Phi scan of the (002) diffraction peaks of the  $\text{LaCoO}_3$  thin film with one-dimensional structural domains; (c) magnetic hysteresis loops and (d) magnetization as a function of temperature of  $\text{LaCoO}_3$  films with one-dimensional ferroelastic domains<sup>[67]</sup>.

当  $\text{SrCuO}_2$  厚度小于 5 原胞层时, 为了避免界面处的电荷不连续,  $\text{CuO}_2$  面会垂直于界面, 即竖直  $\text{CuO}_2$  面<sup>[70]</sup>. 此时,  $\text{SrCuO}_2$  沿着薄膜生长方向的原子排列方式为“...-SrO-CuO-SrO-...”, 界面电荷呈电中性. 同时,  $\text{SrCuO}_2$  薄膜的面外晶格常数也随之增至  $3.92 \text{ \AA}$ , 晶体结构依然为四方相. 随着  $\text{SrCuO}_2$  薄膜厚度不断增大, 晶体中缺陷密度增大, 界面电荷则有机会与带电缺陷中和, 因此  $\text{SrCuO}_2$  薄膜中的  $\text{CuO}_2$  面恢复为类似于本征块材的水平状态, 即水平  $\text{CuO}_2$  面<sup>[69]</sup>. 此时, 在  $\text{SrCuO}_2$  薄膜中沿着生长方向的原子排列方式为“...-Sr<sup>2+</sup>-CuO<sub>2</sub><sup>2-</sup>-Sr<sup>2+</sup>-CuO<sub>2</sub><sup>2-</sup>-...”, 界面具有较强极性. 因此, 通过改变  $\text{SrCuO}_2$  薄膜的厚度, 就有机会更改近邻界面的氧构型, 从而诱导功能层的晶体结构和物性变化. 2019 年, Liao 等<sup>[71]</sup> 利用  $\text{SrCuO}_2$  薄膜结构相变产生的界面近邻效应, 系统研究了  $\text{LaNiO}_3$  薄膜中的轨道极化以及金属-绝缘体转变等相关物理问题.

利用水平  $\text{CuO}_2$  面, 他们在  $\text{LaNiO}_3$  薄膜中实现了迄今为止最高的轨道极化率(约 30%).

Li 等<sup>[72]</sup> 利用脉冲激光沉积技术制备了一系列不同厚度和周期的  $\text{LaCoO}_3/\text{SrCuO}_2$  超晶格. 图 7(a) 所示为不同厚度的  $\text{LaCoO}_3/\text{SrCuO}_2$  超晶格的局部扫描透射电子显微镜图, 其中比例尺为 1 nm. 通过对不同  $\text{SrCuO}_2$  厚度的超晶格中的原子间距进行分析, 实验发现当  $\text{SrCuO}_2$  厚度小于 5 原胞层时, 面外晶格常数约为  $3.8 \text{ \AA}$  (图 7(b)); 当  $\text{SrCuO}_2$  厚度大于 5 原胞层时, 面外晶格常数减至  $3.4 \text{ \AA}$  左右 (图 7(c)). 最重要的是,  $\text{LaCoO}_3$  薄膜的面外晶格常数也随之发生变化. 随后, 他们进一步测量了这些超晶格的 X 射线线性吸收谱. 在垂直  $\text{CuO}_2$  面的  $\text{SrCuO}_2$  薄膜中, 面内和面外轨道的电子占据几乎相同; 但在水平  $\text{CuO}_2$  面的  $\text{SrCuO}_2$  薄膜中, 电子更倾向于占据面内轨道, 而面外轨道上几乎为空态. 图 7(d) 和图 7(e) 中对比了在这两种不同类

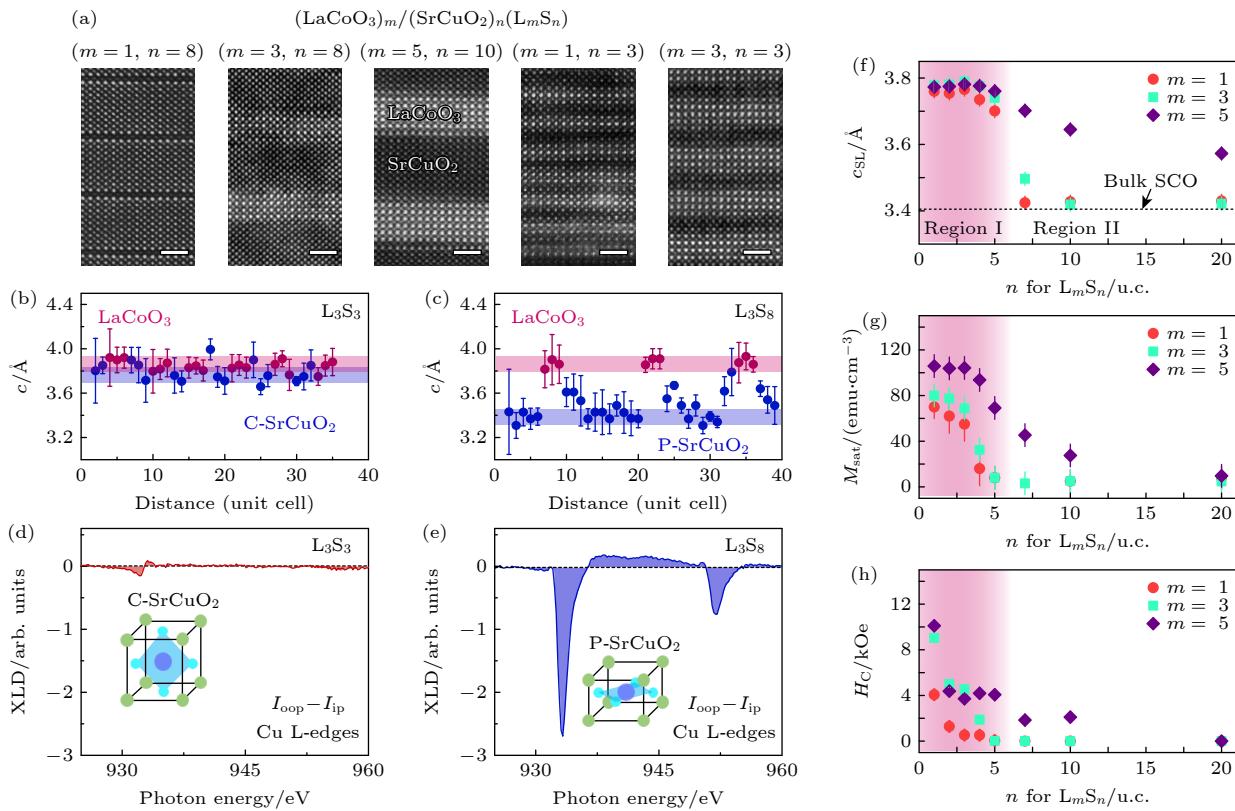


图 7 界面氧构型对  $\text{LaCoO}_3$  薄膜结构和磁性的影响 (a) 不同周期和层厚的  $[(\text{LaCoO}_3)_m/(\text{SrCuO}_2)_n](\text{L}_m\text{S}_n)$  超晶格的高分辨透射电子显微镜图; (b) 和 (c) 在  $\text{L}_3\text{S}_3$  和  $\text{L}_3\text{S}_8$  超晶格中  $\text{LaCoO}_3$  和  $\text{SrCuO}_2$  薄膜的晶格常数随厚度的变化关系; (d) 和 (e) 在  $\text{L}_3\text{S}_3$  和  $\text{L}_3\text{S}_8$  超晶格中 Cu L 吸收边的 X 射线线性吸收谱;  $\text{L}_m\text{S}_n$  超晶格中 (f) 平均晶格常数、(g) 饱和磁矩和 (h) 矫顽场随  $\text{SrCuO}_2$  薄膜厚度的变化关系<sup>[72]</sup>

Fig. 7. Effect of interfacial oxygen configuration on the structure and magnetic properties of  $\text{LaCoO}_3$  thin films: (a) High-resolution TEM images of  $[(\text{LaCoO}_3)_m/(\text{SrCuO}_2)_n](\text{L}_m\text{S}_n)$  superlattices with different repetitions and layer thicknesses; (b) and (c) lattice constants of  $\text{LaCoO}_3$  and  $\text{SrCuO}_2$  films as a function of thickness in  $\text{L}_3\text{S}_3$  and  $\text{L}_3\text{S}_8$  superlattices; (d) and (e) X-ray linear dichroism of the Cu L-edge in  $\text{L}_3\text{S}_3$  and  $\text{L}_3\text{S}_8$  superlattices; (f) average lattice constant, (g) saturation magnetic moment and (h) coercive field as a function of  $\text{SrCuO}_2$  film thickness in  $\text{L}_m\text{S}_n$  superlattice<sup>[72]</sup>.

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

### 3.5 氧八面体倾转对钴氧化物铁磁性的影响

氧化物薄膜的异质界面是通过过渡金属离子和氧离子连接构成的。过渡金属离子与氧离子的轨道耦合强度、氧离子与过渡金属离子的键长、键角等决定着晶体场劈裂的程度, 进而影响磁相互作用等宏观物性。除了本节提及的晶格失配应力、剪切应力等由于薄膜和衬底之间晶格常数和对称性不匹配引起的晶格畸变之外, 氧八面体倾转同样是界面调控的一个重要方式<sup>[73–75]</sup>。通过改变调控层的氧八面体倾转角, 可以调控共顶点连接的功能层的八面体倾转方式, 进而改变过渡金属离子与氧离子的键角, 调控电子在不同轨道间占据的概率, 影响整个异质结构的物理特性。有时这种晶格调控的方式比化学掺杂甚至衬底应力对物性调控更有效果。Liao 等<sup>[76]</sup> 利用  $\text{NdGaO}_3$  衬底引入的八面体倾转有效地调控了锰氧化物薄膜的磁和电输运的各向

异性,使其磁易轴的方向发生出人意料的旋转,表现出很强的各向异性磁阻。更有趣的是,在衬底和薄膜之间插入单原胞层  $\text{SrTiO}_3$  后,这种八面体倾转就会完全消失,说明这种界面效应极易受到外延薄膜对称性的影响。与此同时,Kan 等<sup>[77]</sup> 在  $\text{GdScO}_3$  衬底与  $\text{SrRuO}_3$  薄膜之间插入若干原胞层厚度的  $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  超薄膜,通过控制插层的厚度来精确控制  $\text{Ru}-\text{O}-\text{Ti}$  之间的键角,从而改变  $\text{SrRuO}_3$  功能层中的  $\text{Ru}-\text{O}-\text{Ru}$  键角,调控整个薄膜的磁各向异性。这两项代表性工作凸显了界面氧八面体倾转对功能氧化物薄膜宏观磁电输运特性的影响。

同样的方法,Chen 等<sup>[78]</sup> 选择了  $\text{DyScO}_3$  作为调控层。本征  $\text{DyScO}_3$  块材具有大约  $140^\circ$  的  $\text{Sc}-\text{O}-\text{Sc}$  键角,对应的八面体倾转角约为  $20^\circ$ ,是目前已知的具有最大氧八面体倾转角的氧化物之一。通过精确控制脉冲激光沉积的各项指标和参数,他们实现了单原胞层  $\text{DyScO}_3$  和单原胞层  $\text{LaCoO}_3$  超晶格的高质量精准制备。

图 8(a) 右图所示为  $\text{DyScO}_3/\text{LaCoO}_3$  超晶格

沿着 [110] 晶相的高分辨透射电子显微镜的明场像,插图给出了衬底和各层薄膜的氧八面体倾转的示意图。图 8(a) 左图给出了氧八面体中过渡金属离子-氧离子-过渡金属离子的键角随超晶格厚度的变化规律。从透射电子显微镜图可以看到,  $\text{LaCoO}_3$  中的  $\text{Co}-\text{O}-\text{Co}$  键角几乎与  $\text{DyScO}_3$  中的  $\text{Sc}-\text{O}-\text{Sc}$  键角一致,达到了近  $140^\circ$ ,说明氧八面体倾转通过异质界面完美地传递到了功能薄膜中。为了进一步展示氧八面体倾转,图 8(b) 和图 8(c) 对比了  $\text{SrTiO}_3$  衬底的  $\text{TiO}_6$  八面体和  $\text{LaCoO}_3/\text{DyScO}_3$  超晶格中的  $\text{CoO}_6$  和  $\text{ScO}_6$  八面体的高分辨透射电子显微镜图以及原子结构示意图。可以明显看出  $\text{CoO}_6$  和  $\text{ScO}_6$  八面体交替倾斜,呈现有规律的排列。结构的周期性变化也会带来电子态的改变。利用第一性原理计算,Chen 等<sup>[78]</sup> 精确给出了低自旋态与高自旋态之间的能级差与氧八面体倾转之间的关系。如图 8(d) 所示,当氧八面体不发生旋转时,低自旋态和高自旋态之间的能极差恒定不变;当氧八面体倾转角增大,该能级差减小,换言之,

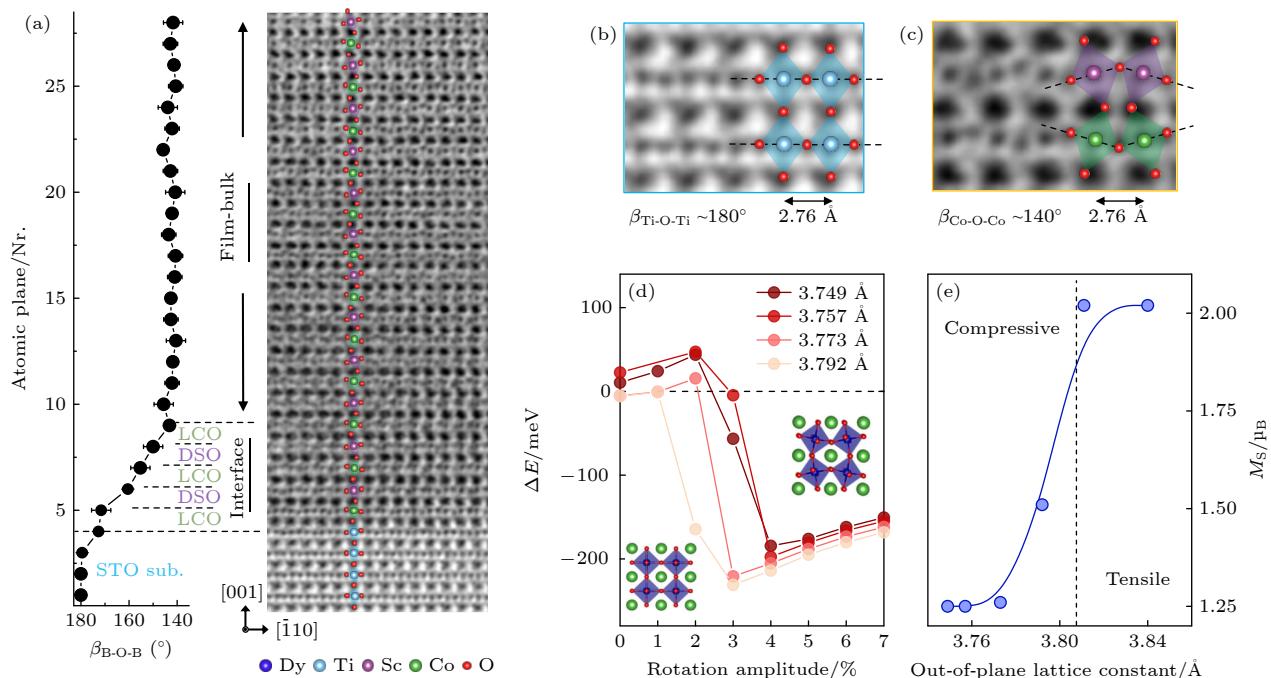


图 8 氧八面体倾转对单原胞层钴氧化物的结构和自旋态影响 (a)  $\text{LaCoO}_3/\text{DyScO}_3$  超晶格的高分辨透射电子显微镜的暗场像以及氧八面体倾角随薄膜厚度的变化关系;(b)  $\text{SrTiO}_3$  衬底和(c)  $\text{LaCoO}_3/\text{DyScO}_3$  超晶格的明场像,图中插图显示了八面体倾转的结构示意图;(d) 利用第一性原理计算钴自旋态转变能级差与八面体转变之间的关系;(e)  $\text{LaCoO}_3$  薄膜的饱和磁矩与晶格拉伸的关系<sup>[78]</sup>

Fig. 8. Effect of oxygen octahedral tilting on the structure and spin state of single unit cell cobaltites: (a) High-resolution TEM dark-field image of  $\text{LaCoO}_3/\text{DyScO}_3$  superlattice and the oxygen octahedral tilt angle as a function of film thickness; bright-field images of (b)  $\text{SrTiO}_3$  substrate and (c)  $\text{LaCoO}_3/\text{DyScO}_3$  superlattice, the inset shows a schematic diagram of the octahedral tilted structure; (d) first-principles calculation of cobalt spin-state transition energy level difference as a function of the octahedral tilt angle; (e) the saturation moment of  $\text{LaCoO}_3$  films as a function of lattice stretching<sup>[78]</sup>.

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

实验上，Chen 等<sup>[78]</sup>测量了 3 种不同超晶格，即  $\text{DyScO}_3/\text{LaCoO}_3(\text{D}_1\text{L}_1)$ 、 $\text{LaFeO}_3/\text{LaCoO}_3(\text{F}_1\text{L}_1)$  和  $\text{SrTiO}_3/\text{LaCoO}_3(\text{S}_1\text{L}_1)$ ，在低温下的宏观磁性随面内磁场的变化关系（图 9）。很明显， $\text{D}_1\text{L}_1$  超晶格具有非零的矫顽场，且受到  $\text{DyScO}_3$  超强顺磁性的影响，磁矩未饱和。将  $\text{DyScO}_3$  替换成非顺磁性的氧化物  $\text{LaFeO}_3$ ，同时保持相近的氧八面体倾转角，他们发现  $\text{F}_1\text{L}_1$  超晶格也表现出典型的铁磁性特征，且矫顽场与  $\text{D}_1\text{L}_1$  超晶格的矫顽场几乎相同。此外，为了验证该实验现象，他们也生长了一组对比样品—— $\text{S}_1\text{L}_1$  超晶格。由于  $\text{SrTiO}_3$  不具有氧八面体倾转角，因此与之生长的  $\text{LaCoO}_3$  的氧八面体倾转角几乎完全被抑制。此时， $\text{S}_1\text{L}_1$  超晶格几乎没有表现出宏观铁磁性，仅有的微弱的顺磁磁矩随磁场增大缓慢增大。这些系列样品和对比实验也进一步证实了氧八面体倾转能够有效地调控钴离子的自旋态，从而有利于形成长程有序的铁磁性。更值得一提的是，该铁磁性也是目前在单原胞层氧化物中观测到的最强的饱和磁矩，打破了磁性氧化物面临的磁性死层<sup>[79–81]</sup>的局限。这种超薄的单原胞层

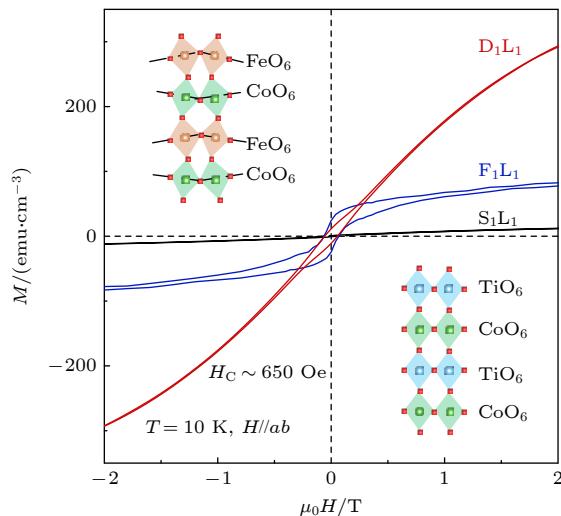


图 9  $\text{DyScO}_3/\text{LaCoO}_3(\text{D}_1\text{L}_1)$ 、 $\text{LaFeO}_3/\text{LaCoO}_3(\text{F}_1\text{L}_1)$  和  $\text{SrTiO}_3/\text{LaCoO}_3(\text{S}_1\text{L}_1)$  超晶格的磁性随磁场的变化关系，插图显示了  $\text{F}_1\text{L}_1$  和  $\text{S}_1\text{L}_1$  超晶格中氧八面体倾转的示意图<sup>[78]</sup>

Fig. 9. Magnetic field dependent magnetization of  $\text{DyScO}_3/\text{LaCoO}_3(\text{D}_1\text{L}_1)$ ,  $\text{LaFeO}_3/\text{LaCoO}_3(\text{F}_1\text{L}_1)$  and  $\text{SrTiO}_3/\text{LaCoO}_3(\text{S}_1\text{L}_1)$  superlattices. The inset shows schematic diagrams of the oxygen octahedral tilt in the  $\text{F}_1\text{L}_1$  and  $\text{S}_1\text{L}_1$  superlattices<sup>[78]</sup>.

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

#### 4 钴氧化物中自旋与晶格参数的构效关系

以上系统的实验表明铁弹性钴氧化物中自旋与晶格的耦合关系。通过对不同应力、晶格对称性、界面截止层、氧八面体倾转等晶格参数的调控，阐述了它们与钴离子电子态和自旋态之间的构效关系，描述出一个更加清晰的物理图像。X 射线吸收谱和 X 射线光电子谱的实验测量结果直接证明了  $\text{LaCoO}_3$  薄膜中不存在  $\text{Co}^{2+}$  离子。通过对吸收谱的线型拟合，本征  $\text{LaCoO}_3$  薄膜中  $\text{Co}^{2+}$  离子含量的上限不超过 2%。因此，氧空位引起的高自旋态  $\text{Co}^{2+}$  离子并不是导致  $\text{LaCoO}_3$  薄膜铁磁性的根本原因。以下分析都是基于  $\text{Co}^{3+}$  离子电子态和自旋态在不同晶格参数下的转化关系。

在分析  $\text{LaCoO}_3$  薄膜中低温铁磁性的物理机制之前，以下几个实验现象值得大家注意：1) 当  $\text{LaCoO}_3$  薄膜受到压应力时，饱和磁矩较小，甚至没有典型的铁磁性特征<sup>[36]</sup>；当  $\text{LaCoO}_3$  薄膜受到张应力时，薄膜呈现典型的铁磁性。当薄膜生长在 LSAT 衬底上时，饱和磁矩达到约  $2 \mu_B/\text{Co}$ ，而薄膜生长在  $\text{SrTiO}_3$  衬底上时，饱和磁矩大约为  $1.5 \mu_B/\text{Co}$ 。2)  $\text{LaCoO}_3$  薄膜受到张应力作用时，薄膜中央出现 3 倍周期畴结构，畴的方向垂直于界面； $\text{LaCoO}_3$  薄膜受到压应力，薄膜中没有明显的或者仅出现少量畴结构，畴的方向平行于界面<sup>[53]</sup>。3)  $\text{LaCoO}_3$  薄膜的磁性极易受到晶格对称性、氧八面体倾转、晶格畸变等影响，产生巨大的磁性变化<sup>[60,63,66,67,72,78]</sup>。4) 无论  $\text{LaCoO}_3$  薄膜的磁性如何变化，其始终保持绝缘态，居里温度大约为 80 K<sup>[36,53,60,63,66]</sup>。通过 X 射线吸收谱证实了  $\text{LaCoO}_3$  薄膜中同时含有低自旋态（图 10(a)）和较高自旋态的  $\text{Co}^{3+}$  离子（图 10(b) 和 图 10(c)），但是目前很难通过谱线拟合区分中自旋态和高自旋态  $\text{Co}^{3+}$  离子以及各自所占比例。

从晶体场理论知道，在  $\text{LaCoO}_3$  贲立方晶格的八面体配体的 Co-O 分子轨道分裂成三重退简并的  $t_{2g}$  轨道和两重退简并反键  $e_g$  轨道<sup>[27]</sup>。两个轨道之间劈裂程度由晶格场  $\Delta_{\text{CF}} \propto d_{\text{Co}-\text{O}}^{-5}$  决定，而  $e_g$  轨道的带宽为  $W \propto d_{\text{Co}-\text{O}}^{-3.5} \sin(\beta/2)$ ，其中  $d_{\text{Co}-\text{O}}$  为 Co-O

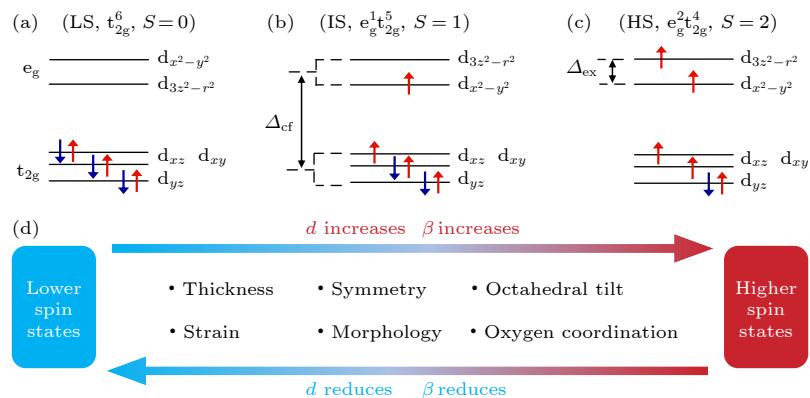


图 10 钴离子自旋态与晶格参数的构效关系 (a)–(c) 钴离子的(a)低自旋态、(b)中自旋态和(c)高自旋态的电子轨道占据示意图; (d) 不同晶格畸变方式诱导钴离子不同自旋态之间的转化过程

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

键长,  $\beta$  为  $\text{Co}-\text{O}-\text{Co}$  键角 [82]. 由此可见, 这两个关键的晶格参数在钴离子的电子态和自旋态中扮演着重要角色. 在  $\text{LaCoO}_3$  块材中, 由于未发生晶格畸变, 低温下的  $\text{Co}^{3+}$  离子处于低自旋态 ( $S = 0$ ), 表现为抗磁绝缘性. 当  $\text{LaCoO}_3$  薄膜处于压应力时,  $d_{\text{Co}-\text{O}}$  通常保持不变,  $\beta$  会进一步减小, 因此低温下的  $\text{Co}^{3+}$  离子仍然处于低自旋态 ( $S = 0$ ), 并不会表现出铁磁性的特征. 当  $\text{LaCoO}_3$  薄膜受到较小的张应力 (即张应力范围小于 LSAT 施加的失配应力) 作用时,  $\text{Co}-\text{O}$  键并未发生拉伸, 主要变化的是  $\text{Co}-\text{O}-\text{Co}$  键角  $\beta$  逐渐增大,  $W$  逐渐增大,  $e_g$  轨道底的  $d_{x^2-y^2}$  面内轨道能量不断减小, 导致处于  $t_{2g}$  轨道的电子具有一定的概率跃迁到  $d_{x^2-y^2}$  面内轨道, 这时  $\text{LaCoO}_3$  薄膜中可能同时存在低自旋态和中自旋态  $\text{Co}^{3+}$  离子. 当  $\text{LaCoO}_3$  薄膜中的张应力达到约 1.5% 时, 即薄膜外延生长在 LSAT 衬底上, 薄膜面内晶格常数为  $3.87 \text{ \AA}$ , 刚好约等于  $d_{\text{Co}-\text{O}}$  (约  $1.93 \text{ \AA}$ ) 的两倍. 这时,  $\text{Co}-\text{O}-\text{Co}$  键角  $\beta$  达到极值  $180^\circ$ ,  $\text{Co}-\text{O}$  键完全张开, 薄膜中可能同时混合存在高自旋态、中自旋态和低自旋态  $\text{Co}^{3+}$  离子, 饱和磁矩达到了最大值. 随着  $\text{LaCoO}_3$  薄膜中的张应力进一步增加,  $\text{Co}-\text{O}$  键拉伸,  $d_{\text{Co}-\text{O}}$  增大, 导致  $\Delta_{\text{CF}}$  和  $W$  都减小, 薄膜中的钴离子又将从较高自旋态变回低自旋态, 从而导致宏观磁性的减小 [60,63,66,67,72,78]. 晶格对称性和键角的变化也可以根据以上自旋态转化来解释. 例如, 生长在  $\text{SrTiO}_3$  衬底上的  $\text{DyScO}_3/\text{LaCoO}_3$  超晶格, 除了承受来自衬底的晶格失配张应力之外, 还受到了界面传递的

氧八面体倾转, 减小的  $\text{Co}-\text{O}-\text{Co}$  键角将使  $e_g$  轨道的带宽减小, 使更多的  $\text{Co}^{3+}$  离子发生低自旋态至高自旋态的转变, 形成不同自旋态  $\text{Co}^{3+}$  离子之间的交换耦合, 从而产生宏观铁磁性 [78].

从唯象的角度也可以合理解释  $\text{LaCoO}_3$  薄膜中低温铁磁性. 在扫描透射电子显微镜中观测到  $\text{LaCoO}_3$  薄膜中的黑色条纹畴, 即 3 倍周期畴, 的确与氧空位有直接关系 [83,84]. 本征  $\text{LaCoO}_3$  薄膜中并不存在明显的氧空位, 但是在高剂量电子束辐照下  $\text{LaCoO}_3$  薄膜中很容易出现氧空位, 形成有序的原子排列. Jang 等 [85] 利用扫描透射电子显微镜中可移动的电子束逐层扫描  $\text{LaCoO}_3$  薄膜, 通过改变电子束辐照的时间和剂量, 他们观察到有序氧空位形成的动力学过程, 并且可以将其结构进行精确的解析. 此外, Lan 等 [86] 利用透射电子显微镜的电子束辐照研究了钴氧化物中黑色条纹的起源. 他们也观测到受到电子束辐照的区域更易引入氧空位, 发生晶格膨胀, 同时钴离子的价态和自旋态都会随之发生改变. 这些实验结果都表明  $\text{LaCoO}_3$  薄膜对电子束非常敏感. 因此, 进行合理猜测, 在容易形成氧空位的氧八面体中心的钴离子可能处于高自旋态, 而不容易产生氧空位的氧八面体中心钴离子更可能处于中自旋态或者低自旋态. 这一猜测得到了近期 Chen 研究组 [87] 系统分析  $\text{LaCoO}_3$  薄膜中不同自旋态钴离子的比例佐证. 他们利用 X 射线吸收谱和理论计算得到不同自旋态  $\text{Co}^{3+}$  离子的谱线进行拟合, 发现在  $\text{SrTiO}_3$  衬底上生长的  $\text{LaCoO}_3$  薄膜中处于高自旋态  $\text{Co}^{3+}$  离子与低自旋态  $\text{Co}^{3+}$  离子

子的比例大致为 1:3. 这个比例与扫描透射电子显微镜中黑色条纹畴和白色条纹畴的比例大致相近. 相反, 在  $\text{LaAlO}_3$  衬底上生长的  $\text{LaCoO}_3$  薄膜中的黑色条纹畴相对较少, 因此处于高自旋态  $\text{Co}^{3+}$  离子也非常少, 很难形成铁磁交换作用.

过去的研究结果表明, 应力对于大多数氧化物的氧空位形成能具有明显的调制作用. 在张应力下的氧空位形成能要远高于其在压应力状态下的氧空位形成能. 因此, 在  $\text{SrTiO}_3$  和 LSAT 衬底上生长的  $\text{LaCoO}_3$  薄膜更容易在电子束辐照下产生黑色条纹畴. 该条纹畴与界面的方向主要由氧八面体中不同位置的氧空位形成能决定<sup>[86]</sup>. 很显然, 在张应力作用下, 面内晶格拉伸, 八面体顶角氧更容易缺失, 导致面内 La 原子间距增大, 黑色的条纹畴沿着水平方向分布, 垂直于界面; 在压应力作用下, 面内晶格压缩, 八面体更容易缺失水平方向的氧离子, 导致面外方向的 La 原子间距拉大, 因此黑色条纹畴平行于界面<sup>[88,89]</sup>. 在更大剂量的电子束辐照或者真空升温过程中, Zhang 等<sup>[88,89]</sup> 通过实验发现受到压应力作用的  $\text{LaCoO}_3$  薄膜还可能缺失对角的氧离子, 形成与界面呈 45° 的斜黑色条纹. 该结构相是首次在钴氧化物薄膜中观测到, 它不同于褐铁矿型的反铁磁性  $\text{LaCoO}_{2.5}$ , 表现为接近室温的铁磁绝缘性. 这一系列的研究也厘清了不同应力条件下  $\text{LaCoO}_3$  薄膜中氧空位形成的动力学过程, 细致描述了不同结构相之间形成的路径, 为后续人工设计磁弹性功能材料提供了方法.

## 5 结语与展望

本文详细介绍了具有铁弹性和铁磁性  $\text{LaCoO}_3$  的研究历史、研究进展以及研究争议等具体问题, 论述了其铁磁性产生的物理起源. 结合本课题组近几年来在  $\text{LaCoO}_3$  薄膜研究方面取得的系列进展, 围绕  $\text{LaCoO}_3$  薄膜中晶格畸变对活跃的自旋态转化的调控和耦合机理, 阐述了钴离子-氧离子的键长、键角、氧八面体倾转角、界面氧离子构型等结构参数对晶体场劈裂和能带带宽等微观因素的显著影响, 从而高效调控其宏观磁性. 通过大量的系统的研究, 本课题组利用这一类典型的多铁性氧化物材料, 不仅阐明了关联电子体系中自旋与晶格的耦合关系, 而且通过界面设计构建了具有超大磁矩的单原胞层钴氧化物薄膜, 突破了过去关联氧化物

的“磁性死层”厚度, 为后续的自旋电子器件和磁性突触晶体管等应用提供了优异的候选材料. 值得指出的是, 尽管钴氧化物薄膜的研究是当前氧化物薄膜研究的热点之一, 针对磁性起源和磁性调控方面已经开展了大量的深入的理论和实验研究工作, 但是依然有很多关键问题亟待科研工作者们深入挖掘. 首先, 从实验技术层面还没有实验直接观测钴氧化物薄膜中的自旋态. 到目前为止, 在不同应力状态下的  $\text{LaCoO}_3$  薄膜中的自旋态以及各自旋态之间的比例依然是靠 X 射线吸收谱拟合. 如果能利用原位薄膜生长和原位角分辨光电子能谱直接观测其能带结构, 可以更直观地掌握钴离子的自旋态. 其次, 利用  $\text{LaCoO}_3$  薄膜的铁弹性调控铁磁性. 现有工作已经证实了晶格与自旋态之间高效耦合, 但是如何利用应力施加可逆的铁性应变进行磁性调控依然研究得不够深入. 例如, 利用扫描探针施加局部应变, 并且利用磁力显微镜或者扫描氮空位中心磁力计对应变区域进行磁畴成像, 并得到微观磁性与应变的定量关系, 甚至实现可控的微区磁性调控. 再次, 实现超薄层或者自支撑  $\text{LaCoO}_3$  薄膜的应力调控<sup>[90–93]</sup>. 单晶衬底为薄膜生长提供了固定的晶相, 同时也约束了其失配应力调控的范围. 如果去除薄膜依附的衬底, 获得自支撑薄层, 那么就有机会进行更大范围的应力调控, 施加的应变甚至可以达到该材料发生断裂的极限. 这种方法可以帮助研究人员理解在极限条件下晶格与自旋耦合是否满足常规条件下的物理规律. 同时, 自支撑多铁薄层可以应用于未来可穿戴的多功能柔性器件. 最后, 对多铁性  $\text{LaCoO}_3$  薄膜的阴离子掺杂也是值得关注的研究方向之一. 过去的研究结果表明, 氧空位对  $\text{LaCoO}_3$  薄膜的晶格和自旋态都具有十分明显的调控作用. 但是, 对  $\text{LaCoO}_3$  薄膜中进行阴离子替换的研究却非常少见. 通过在离子液体两端加不同极性的电压, 研究人员在镍氧化物<sup>[94]</sup> 和  $\text{SrCoO}_x$  体系<sup>[95]</sup> 中实现了氧离子和氢离子的可控掺杂, 进而实现多种物态的高效调控. 最近, Li 等<sup>[96]</sup> 甚至能够利用扫描探针在微纳尺度下进行可控离子掺杂并实现金属-绝缘体相变. 此外, 原位进行  $\text{F}^-$ <sup>[97]</sup> 或者  $\text{N}^3$ <sup>[98]</sup> 离子掺杂的技术也已经日趋成熟. 通过阴离子工程, 不仅可以改变钴氧化物薄膜中钴离子的价态以及随之变化的自旋态, 而且可以调控该材料的晶格畸变甚至产生新的物相. 以上的研究方向亟待进一步深入探索, 对于发现钴氧化物薄膜的新奇物性以及物态调控都具有十分重要的意义.

## 参考文献

- [1] Spaldin N A, Fiebig M 2005 *Science* **309** 391  
[2] Ramesh R, Spaldin N A 2007 *Nat. Mater.* **6** 21  
[3] Dong S, Liu J M, Cheong S W, Ren Z F 2015 *Adv. Phys.* **64** 519  
[4] Fiebig M, Lottermoser T, Meier D, Trassin M 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16046  
[5] Spaldin N A, Ramesh R 2019 *Nat. Mater.* **18** 203  
[6] Wang J, Neaton J B, Zheng H, Nagarajan V, Ogale S B, Liu B, Viehland D, Vaithyanathan V, Schlom D G, Waghmare U V, Spaldin N A, Rabe K M, Wuttig M, Ramesh R 2003 *Science* **299** 1719  
[7] He X, Wang Y, Wu N, Caruso N C, Vescovo E, Belashchenko K D, Dowben P A, Binek C 2010 *Nat. Mater.* **9** 579  
[8] Schoenher P, Manz S, Kuerten L, Shapovalov K, Lyama A, Kimura T, Fiebig M, Meier D 2020 *npj Quantum Mater.* **5** 86  
[9] Scott J F, Blinc R 2011 *J. Phys. Condens. Matter* **23** 113202  
[10] Lapine M, Shadrivov I V, Powell D A, Kivshar Y S 2012 *Nat. Mater.* **11** 30  
[11] Zhou Y, Han S T 2020 *Science* **367** 627  
[12] Zheng H, Wang J, Lofland S E, Ma Z, Mohaddes-Ardabili L, Zhao T, Salamanca-Riba L, Shinde S R, Ogale S B, Bai F, Viehland D, Jia Y, Schlom D G, Wuttig M, Roytburd A, Ramesh R 2004 *Science* **303** 661  
[13] Zhang S, Zhao Y G, Li P S, Yang J J, Rizwan S, Zhang J X, Seidel J, Qu T L, Yang Y J, Luo Z L, He Q, Zou T, Chen Q P, Wang J W, Yang L F, Sun Y, Wu Y Z, Xiao X, Jin X F, Huang J, Gao C, Han X F, Ramesh R 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 137203  
[14] Liu M, Zhou Z Y, Nan T X, Howe B M, Brown G J, Sun N X 2013 *Adv. Mater.* **25** 1435  
[15] Manipatruni S, Nikonorov D E, Lin C C, Prasad B, Huang Y L, Damodaran A R, Chen Z, Ramesh R, Young I A 2018 *Sci. Adv.* **4** eaat4229  
[16] Lindemann S, Irwin J, Kim G Y, Wang B, Eom K, Wang J J, Hu J M, Chen L Q, Choi S Y, Eom C B, Rzchowski M S 2021 *Sci. Adv.* **7** eabh2294  
[17] Raccah P M, Goodenough J B 1967 *Phys. Rev.* **155** 932  
[18] Vullum P E, Lein H L, Einarsrud M A, Grande T, Holmestad R 2008 *Philos. Mag.* **88** 1187  
[19] Lugovy M, Slyunyayev V, Orlovskaya N, Verbyio D, Reece M J 2008 *Phys. Rev. B* **78** 024107  
[20] Asai K, Gehring P, Chou H, Shirane G 1989 *Phys. Rev. B* **40** 10982  
[21] Abbate M, Fuggle J C, Fujimori A, Tjeng L H, Chen C T, Potze R, Sawatzky G A, Eisaki H, Uchida S 1993 *Phys. Rev. B* **47** 16124  
[22] Barman S R, Sarma D D 1994 *Phys. Rev. B* **49** 13979  
[23] Asai K, Yokokura O, Suzuki M, Naka T, Matsumoto T, Takahashi H, Mori N, Kohn K 1997 *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** 967  
[24] Yamaguchi S, Okimoto Y, Tokura Y 1997 *Phys. Rev. B* **55** R8666  
[25] Radaelli P G, Cheong S W 2002 *Phys. Rev. B* **66** 094408  
[26] Zhou J S, Yan J Q, Goodenough J B 2005 *Phys. Rev. B* **71** 220103  
[27] Knižek K, Novák P, Jirák Z 2005 *Phys. Rev. B* **71** 054420  
[28] Vankó G, Rueff J P, Mattila A, Németh Z, Shukla A 2006 *Phys. Rev. B* **73** 024424  
[29] Haverkort M W, Hu Z, Cezar J C, Burnus T, Hartmann H, Reuther M, Zobel C, Lorenz T, Tanaka A, Brookes N B, Hsieh H H, Lin H J, Chen C T, Tjeng L H 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 176405  
[30] Podlesnyak A, Streule S, Mesot J, Medarde M, Pomjakushina E, Conder K, Tanaka A, Haverkort M W, Khomskii D I 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 247208  
[31] Koehler W C, Wollan E O 1957 *J. Phys. Chem. Solids* **2** 100  
[32] Menyuk N, Dwight K, Raccah P M 1967 *J. Phys. Chem. Solids* **28** 549  
[33] Thornton G, Tofield B C, Hewat A W 1986 *J. Solid State Chem.* **61** 301  
[34] Androulakis J, Katsarakis N, Giapintzakis J 2001 *Phys. Rev. B* **64** 174401  
[35] Yan J Q, Zhou J S, Goodenough J B 2004 *Phys. Rev. B* **70** 014402  
[36] Fuchs D, Pinta C, Schwarz T, Schweiss P, Nagel P, Schuppler S, Schneider R, Merz M, Roth G, Löhneysen H V 2007 *Phys. Rev. B* **75** 144402  
[37] Zhou S, Shi L, Zhao J, He L F, Yang H P, Zhang S M 2007 *Phys. Rev. B* **76** 172407  
[38] Fuchs D, Arac E, Pinta C, Schuppler S, Schneider R, Löhneysen H V 2008 *Phys. Rev. B* **77** 014434  
[39] Herklotz A, Rata A D, Schultz L, Dörr K 2009 *Phys. Rev. B* **79** 092409  
[40] Rata A D, Herklotz A, Schultz L, Dörr K 2010 *Eur. Phys. J. B* **76** 215  
[41] Mehta V V, Liberati M, Wong F J, Chopdekar R V, Arenholz E, Suzuki Y 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 07E503  
[42] Fuchs D, Dieterle L, Arac E, Eder R, Adelmann P, Eyert V, Kopp T, Schneider R, Gerthsen D, Löhneysen H V 2009 *Phys. Rev. B* **79** 024424  
[43] Gupta K, Mahadevan P 2009 *Phys. Rev. B* **79** 020406  
[44] Seo H, Posadas A, Demkov A A 2012 *Phys. Rev. B* **86** 014430  
[45] Posadas A, Berg M, Seo H, Smith D J, Kirk A P, Zhernokletov D, Wallace R M, de Lozanne A, Demkov A A 2011 *Microelectron. Eng.* **88** 1444  
[46] Biškup N, Salafranca J, Mehta V, Oxley M P, Suzuki Y, Pennycook S J, Pantelodes S T, Varela M 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 087202  
[47] Mehta V V, Biskup N, Jenkins C, Arenholz E, Varela M, Suzuki Y 2015 *Phys. Rev. B* **91** 144418  
[48] Klie R F, Zheng J C, Zhu Y, Varela M, Wu J, Leighton C 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 047203  
[49] Hamann-Borrero J E, Macke S, Choi W S, Sutarto R, He F Z, Radi A, Elfimov I, Green R J, Haverkort M W, Zabolomy V B, Lee H N, Sawatzky G A, Hinkov V 2016 *npj Quantum Mater.* **1** 16013  
[50] Freeland J W, Ma J X, Shi J 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 212501  
[51] Merz M, Nagel P, Pinta C, Samartsev A, Löhneysen H V, Wissinger M, Uebel S, Assmann A, Fuchs D, Schuppler S 2010 *Phys. Rev. B* **82** 174416  
[52] Sterbinsky G E, Ryan P J, Kim J W, Karapetrova E, Ma J X, Shi J, Woicik J C 2012 *Phys. Rev. B* **85** 020403  
[53] Choi W S, Kwon J H, Jeon H, Hamann-Borrero J E, Radi A, Macke S, Sutarto R, He F Z, Sawatzky G A, Hinkov V, Kim M, Lee H N 2012 *Nano Lett.* **12** 4966  
[54] Kwon J H, Choi W S, Kwon Y K, Jung R J, Zuo J M, Lee H N, Kim M 2014 *Chem. Mater.* **26** 2496  
[55] Meng D C, Guo H L, Cui Z Z, Ma C, Zhao J, Lu J B, Xu H, Wang Z C, Hu X, Fu Z P, Reng R R, Guo J H, Zhai X F, Brown G J, Knize R, Lu Y L 2018 *PNAS* **115** 2873  
[56] Feng Q Y, Meng D C, Zhou H B, Liang G H, Cui Z Z, Huang H L, Wang J L, Guo J H, Ma C, Zhai X F, Lu Q Y, Lu Y L 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 074406  
[57] Sterbinsky G E, Nanguneri R, Ma J X, Shi J, Karapetrova E,

- Woicik J C, Park H, Kim J W, Ryan P J 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 197201
- [58] Yokoyama Y, Yamasaki Y, Taguchi M, Hirata Y, Takubo K, Miyawaki J, Harada Y, Asakura D, Fujioka J, Nakamura M, Daimon H, Kawasaki M, Tokura Y, Wadati H 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 206402
- [59] Rondinelli J M, Spaldin N A 2009 *Phys. Rev. B* **79** 054409
- [60] Li S S, Wang J S, Zhang Q H, Roldan M A, Lin S, Jin Q, Chen S, Wu Z P, Wang C, Ge C, He M, Guo H Z, Gu L, Jin K J, Guo E J 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 114409
- [61] Yao H B, Guo E J, Ge C, Wang C, Yang G Z, Jin K J 2022 *Chin. Phys. B* **31** 088106
- [62] Schlom D G, Chen L Q, Eom C B, Rabe K M, Streiffer S K, Triscone J M 2007 *Annu. Rev. Mater. Res.* **37** 589
- [63] Guo E J, Desautels R D, Keavney D, Herklotz A, Ward T Z, Fitzsimmons M R, Lee H N 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 014407
- [64] Chen C T, Idzerda Y U, Lin H J, Smith N V, Meigs G, Chaban E, Ho G H, Pellegrin E, Sette F 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 152
- [65] Rondinelli J M, Spaldin N A 2011 *Adv. Mater.* **23** 3363
- [66] Guo E J, Desautels R, Lee D, Roldan M A, Liao Z L, Charlton T, Ambaye H, Molaison J, Boehler R, Keavney D, Herklotz A, Ward T Z, Lee H N, Fitzsimmons M R 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 187202
- [67] Guo E J, Desautels R, Keavney D, Roldan M A, Kirby B J, Lee D, Liao Z L, Charlton T, Herklotz A, Ward T Z, Fitzsimmons M R, Lee H N 2019 *Sci. Adv.* **5** eaav5050
- [68] Jin F, Gu M Q, Ma C, Guo E J, Zhu J, Qu L L, Zhang Z X, Zhang K X, Xu L Q, Chen B B, Chen F, Gao G Y, Rondinelli J M, Wu W B 2020 *Nano Lett.* **20** 1131
- [69] Zhong Z C, Koster G, Kelly P J 2012 *Phys. Rev. B* **85** 121411
- [70] Samal D, Tan H, Molegraaf H, Kuiper B, Siemons W, Bals S, Verbeeck J, Tendeloo G V, Takamura Y, Arenholz E, Jenkins C A, Rijnders G, Koster G 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 096102
- [71] Liao Z L, Skoropata E, Freeland J W, Guo E J, Desautels R, Gao X, Sohn C, Rastogi A, Ward T Z, Zou T, Charlton T, Fitzsimmons M R, Lee H N 2019 *Nat. Commun.* **10** 589
- [72] Li S S, Zhang Q H, Lin S, Sang X H, Need R F, Roldan M A, Cui W J, Hu Z Y, Jin Q, Chen S, Zhao J L, Wang J O, Wang J S, He M, Ge C, Wang C, Lu H B, Wu Z P, Guo H Z, Tong X, Zhu T, Kirby B, Gu L, Jin K J, Guo E J 2021 *Adv. Mater.* **33** 2001324
- [73] Thomas S, Kuiper B, Hu J, Smit J, Liao Z, Zhong Z, Rijnders G, Vailionis A, Wu R, Koster G, Xia J 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 177203
- [74] Huijben M, Koster G, Liao Z L, Rijnders G 2017 *Appl. Phys. Rev.* **4** 041103
- [75] Lin S, Zhang Q H, Sang X H, Zhao J L, Cheng S, Huon A, Jin Q, Chen S, Chen S R, Cui W J, Guo H Z, He M, Ge C, Wang C, Wang J O, Fitzsimmons M R, Gu L, Zhu T, Jin K J, Guo E J 2021 *Nano Lett.* **21** 3146
- [76] Liao Z, Huijben M, Zhong Z, Gauquelin N, Macke S, Green R J, Aert S V, Verbeeck J, Tendeloo G V, Held K, Sawatzky G A, Koster G, Rijnders G, 2016 *Nat. Mater.* **15** 425
- [77] Kan D, Aso R, Sato R, Haruta M, Kurata H, Shimakawa Y 2016 *Nat. Mater.* **15** 432
- [78] Chen S R, Zhang Q H, Li X J, Zhao J L, Lin S, Jin Q, Hong H T, Huon A, Charlton T, Li Q, Yan W S, Wang J O, Ge C, Wang C, Wang B T, Fitzsimmons M R, Guo H Z, Gu L, Yin W, Jin K J, Guo E J 2022 *Sci. Adv.* **8** eabq3981
- [79] Huijben M, Martin L W, Chu Y H, Holcomb M B, Yu P, Rijnders G, Blank D H A, Ramesh R 2008 *Phys. Rev. B* **78** 094413
- [80] Boschker H, Verbeeck J, Egoavil R, Bals S, Tendeloo G V, Huijben M, Houwman E P, Koster G, Blank D H A, Rijnders G 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 2235
- [81] Guo E J, Roldan M A, Charlton T, Liao Z L, Zheng Q, Ambaye H, Herklotz A, Gai Z, Ward T Z, Lee H Y, Fitzsimmons M R 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1800922
- [82] Qiao L, Jang J H, Singh D J, Gai Z, Xiao H Y, Mehta A, Vasudevan R K, Tselev A, Feng Z X, Zhou H, Li S, Prellier W, Zu X T, Liu Z J, Borisevich A, Baddorf A P, Biegalski M D 2015 *Nano Lett.* **15** 4677
- [83] Liu G J, Li X T, Wang Y Q, Liang W S, Liu B, Feng H L, Yang H W, Zhang J, Sun J R 2017 *Appl. Surf. Sci.* **425** 121
- [84] Lan Q Q, Shen X, Yang H W, Zhang H R, Zhang J, Guan X X, Yao Y, Wang Y G, Yu R C, Peng Y, Sun J R 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 242404
- [85] Jang J H, Kim Y M, He Q, Mishra R, Qiao L, Biegalski M D, Lupini A R, Pantelides S T, Pennycook S J, Kalinin S V, Borisevich A Y 2017 *ACS Nano* **11** 6942
- [86] Lan Q Q, Zhang X J, Shen X, Yang H W, Zhang H R, Guan X X, Wang W, Yao Y, Wang Y G, Peng Y, Liu B G, Sun J R, Yu R C 2017 *Phys. Rev. Mater.* **1** 024403
- [87] Chen S, Chang J, Zhang Q, Li Q, Lin T, Meng F, Huang H, Zeng S, Yin X, Duong M, Lu Y, Chen L, Guo E J, Chen H H, Chang C F, Kuo C Y, Chen Z 2023 arXiv: 2302.06063
- [88] Zhang Q H, Meng F Q, Gao A, Li X Y, Jin Q, Lin S, Chen S R, Shang T T, Zhang X, Guo H Z, Wang C, Jin K J, Wang X F, Su D, Gu L, Guo E J 2021 *Nano Lett.* **21** 10507
- [89] Zhang Q H, Gao A, Meng F Q, Jin Q, Lin S, Wang X F, Xiao D D, Wnag C, Jin K J, Su D, Guo E J, Gu L 2021 *Nat. Commun.* **12** 1853
- [90] Lu D, Baek D J, Hong S S, Kourkoutis L F, Hikita Y, Hwang H Y 2016 *Nat. Mater.* **15** 1255
- [91] Dong G H, Li S Z, Yao M T, Zhou Z Y, Zhang Y Q, Han X, Luo Z L, Yao J X, Peng B, Hu Z Q, Huang H B, Jia T T, Li J Y, Ren W, Ye Z G, Ding X D, Sun J, Nan C W, Chen L Q, Li J, Liu M 2019 *Science* **366** 475
- [92] Ji D X, Cai S H, Paudel T R, Sun H Y, Zhang C C, Han L, Wei Y F, Zang Y P, Gu M, Zhang Y, Gao W P, Huyan H X, Guo W, Wu D, Gu Z, Tsymbal E Y, Wang P, Nie Y F, Pan X Q 2019 *Nature* **570** 87
- [93] Chen S R, Zhang Q H, Rong D K, Xu Y, Zhang J F, Pei F F, Bai H, Shang Y X, Li S, Jin Q, Hong H T, Wang C, Yan W S, Guo H Z, Zhu T, Gu L, Gong Y, Li Q, Wang L F, Liu G Q, Jin K J, Guo E J 2022 *Adv. Mater.* **35** 2206961
- [94] Chen H W, Dong M M, Hu Y, Lin T, Zhang Q H, Guo E J, Gu L, Wu J, Lu Q Y 2022 *Nano Lett.* **22** 8983
- [95] Lu N P, Zhang P F, Zhang Q H, Qiao R M, He Q, Li H B, Wang Y J, Guo J W, Zhang D, Duan Z, Li Z L, Wang M, Yang S Z, Yan M Z, Arenholz E, Zhou S Y, Yang W L, Gu L, Nan C W, Wu J, Tokura Y, Yu P 2017 *Nature* **546** 124
- [96] Li L L, Wang M, Zhou Y D, Zhang Y, Zhang F, Wu Y S, Wang Y J, Lyu Y J, Lu N P, Wang G P, Peng H N, Shen S C, Du Y G, Zhu Z H, Nan C W, Yu P 2022 *Nat. Mater.* **21** 1246
- [97] Yajima T, Takeiri F, Aidzu K, Akamatsu H, Fujita K, Yoshimune W, Ohkura M, Lei S M, Gopalan V, Tanaka K, Brown C M, Green M A, Yamamoto T, Kobayashi Y, Kageyama H 2015 *Nat. Chem.* **7** 1017
- [98] Moon E J, Xie Y F, Laird E D, Keavney D J, Li C Y, May S J 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 2224

## SPECIAL TOPIC—Novel physical properties of functional oxide thin films

**Strong spin-lattice entanglement in cobaltites<sup>\*</sup>**

Chen Sheng-Ru<sup>1)2)</sup> Lin Shan<sup>1)3)</sup> Hong Hai-Tao<sup>1)2)</sup> Cui Ting<sup>1)2)</sup> Jin Qiao<sup>1)</sup>  
Wang Can<sup>1)2)4)</sup> Jin Kui-Juan<sup>1)2)4)</sup> Guo Er-Jia<sup>1)2)<sup>†</sup></sup>

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

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

3) (*Materials Science and Technology Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN 37831, USA*)  
4) (*Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China*)

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

**Abstract**

Strongly correlated electronic system contains strong coupling among multi-order parameters and is easy to efficiently tune by external field. Cobaltite ( $\text{LaCoO}_3$ ) is a typical multiferroic (ferroelastic and ferromagnetic) material, which has been extensively investigated over decades. Conventional research on cobaltites has focused on the ferroelastic phase transition and structure modulation under stress. Recently, researchers have discovered that cobaltite thin films undergo a paramagnetic-to-ferromagnetic phase transition under tensile strain, however, its origin has been controversial over decades. Some experimental evidence shows that stress leads the valence state of cobalt ions to decrease, and thus producing spin state transition. Other researchers believe that the stress-induced nano-domain structure will present a long-range ordered arrangement of high spin states, which is the main reason for producing the ferromagnetism of cobalt oxide films. In this paper, we review a series of recent researches of the strong correlation between spin and lattice degrees of freedom in cobalt oxide thin films and heterojunctions. The reversible spin state transition in cobalt oxide film is induced by structural factors such as thin-film thickness, lattice mismatch stress, crystal symmetry, surface morphology, interfacial oxygen ion coordination, and oxygen octahedral tilting while the valence state of cobalt ions is kept unchanged, and thus forming highly adjustable macroscopic magnetism. Furthermore, the atomic-level precision controllable film growth technology is utilized to construct single cell layer cobaltite superlattices, thereby achieving ultra-thin two-dimensional magnetic oxide materials through efficient structure regulation. These advances not only clarified the strong coupling between lattice and spin order parameters in the strongly correlated electronic system, but also provided excellent candidate for the realization of ultra-thin room temperature ferromagnets that are required by oxide spintronic devices.

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

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

**DOI:** [10.7498/aps.72.20230206](https://doi.org/10.7498/aps.72.20230206)

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

† Corresponding author. E-mail: [ejguo@iphy.ac.cn](mailto:ejguo@iphy.ac.cn)



## 钴氧化物中晶格与自旋的关联耦合效应研究

陈盛如 林珊 洪海涛 崔婷 金桥 王灿 金奎娟 郭尔佳

### Strong spin-lattice entanglement in cobaltites

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

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

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

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

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 复杂氧化物中电子相分离的量子调控

Quantum manipulation of electronic phase separation in complex oxides

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

#### 锶原子光晶格钟自旋极化谱线的探测

Interrogation of spin polarized clock transition in strontium optical lattice clock

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

#### 自旋为1/2的双层平方晶格阻挫模型的基态相变

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

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

#### 自旋为1的双层平方晶格阻挫模型的相变

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

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

#### Rashba自旋轨道耦合下square-octagon晶格的拓扑相变

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

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

#### 钙钛矿锰氧化物的磁相变临界行为及磁热效应研究进展

Research progress of critical behaviors and magnetocaloric effects of perovskite manganites

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

## 专题: 功能氧化物薄膜新奇物理性质

过渡金属氧化物中新奇量子态与  
电荷-自旋互转换研究进展<sup>\*</sup>劳斌 郑轩 李晨 汪志明<sup>†</sup>

(中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 中国科学院磁性材料与器件重点实验室, 宁波 315201)

(2022年11月21日收到; 2022年12月20日收到修改稿)

为了满足信息技术时代下海量数据的高效存储及处理, 具有低功耗、非易失性的自旋电子器件受到极大关注。能够高效产生自旋流的自旋源材料是新型自旋-轨道力矩器件的重要组成部分。近二十年来, 在探索具有高效产生自旋流的材料体系, 以及理解材料相关物理机制两方面都取得了较大的进展。最近, 在过渡金属氧化物中涌现出许多与产生自旋流密切相关的新型量子态, 成为自旋源的新兴材料体系被广泛研究。研究结果表明, 过渡金属氧化物具有对电子结构高度敏感、显著且灵活可调的电荷-自旋转换效率, 具有巨大的应用潜力。本文主要综述了过渡金属氧化物中新奇的电子能带结构及其与电荷-自旋互转换的关联机制, 并对未来的发展趋势进行了展望。

**关键词:** 过渡金属氧化物, 电子结构, 电荷-自旋互转换, 自旋-轨道力矩

**PACS:** 77.84.Bw, 73.22.-f, 75.76.+j, 72.25.-b

**DOI:** 10.7498/aps.72.20222219

## 1 引言

随着人工智能、物联网、大数据等信息技术的兴起和发展, 数据呈现出爆发性的增长, 迫切需要发展高效、可靠的信息存储和处理技术。基于晶体管的互补金属-氧化物-半导体 (complementary metal-oxide-semiconductor, CMOS) 技术, 通过操控电子的电荷属性实现功能性是当前信息存储器 (SRAM, DRAM 等) 和处理器 (CPU, GPU 等) 的主流。然而, 信息技术时代下的需求给以 CMOS 为代表的传统电子器件在进一步提高器件性能方面提出了挑战。在过去蓬勃发展的数十年间, CMOS 器件通过减小晶体管尺寸来获得单位面积下数量的增长, 实现了性能每 18 个月翻一番的壮举, 即著名的摩尔定律。目前晶体管特征尺寸已接近纳米量级, 进一步减小将面临一些前所未有的与器件性

能息息相关的问题。首先, 纳米尺寸下出现的量子隧穿效应会导致沟道对电荷控制能力的减弱, 以及漏电流的增加; 其次, 虽然能够通过增加电流密度的方式提高对电荷的控制能力, 但焦耳热密度也会变得越发显著, 影响器件的耐久性。针对上述问题, 研究人员从科学到技术层面提出了数种解决方案, 以实现器件性能在今后的可持续增长<sup>[1]</sup>。其中, 基于自旋电子学的方案, 通过利用和操控电子中自旋属性实现信息的高效存储和处理, 成为广泛关注的焦点<sup>[2,3]</sup>。

自旋作为电子的内禀性质之一, 是电子磁矩的重要来源。自旋电子学领域的核心概念是利用宏观材料中磁矩取向的非易失性实现低功耗的信息存储, 并通过操控自旋与磁矩间的相互作用实现高效的信息处理。目前该领域的前沿之一是利用材料体系中的自旋-轨道耦合 (spin-orbit coupling, SOC), 实现电荷流到自旋流的高效转换; 并进一步通过自

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2019YFA0307800, 2017YFA0303600) 和国家自然科学基金 (批准号: 12174406, 11874367) 资助的课题。

† 通信作者。E-mail: zhiming.wang@nimte.ac.cn

旋流对磁矩产生的自旋轨道力矩 (spin-orbit torque, SOT), 实现磁化状态的高效操控<sup>[4]</sup>. 由于 SOC 所包含的物理机制和强度大小与材料体系密切相关, 具体体现在电子结构对其输运性质的影响. 因此通过研究影响电子结构的物理参量, 理解其中与 SOC 有关的物理机制, 表征并调控其自旋输运性质, 获得具有高效电荷-自旋互转换的自旋源材料, 高速、低功耗地操控磁化状态, 是从基础物性到应用层面实现高性能自旋电子器件的重要途径.

过渡金属氧化物由于其电荷、自旋、轨道、晶格等自由度间的耦合作用, 展现出丰富的物理性质, 如与电子关联效应相关的磁性、铁电性、超导电性、庞磁阻等; 另一方面, 最近的研究表明过渡金属氧化物的电子结构中存在多种与 SOC 紧密相关的、对自由度高度敏感的新奇量子态, 包括各类拓扑半金属、拓扑绝缘体等. 这些奇异的电子结构势必会影响相关材料的自旋输运机制, 为电荷-自旋互转换的调控和增强带来巨大的机遇. 因此, 过渡金属氧化物作为新兴的自旋电子材料体系, 能够为高性能自旋电子器件的实现提供优异的材料平台, 近年来引起了自旋电子学领域的极大兴趣<sup>[5,6]</sup>.

基于上述简介, 本文将综述过渡金属氧化物中新奇量子态及电荷-自旋互转换等方面的研究进展. 第二部分将介绍新奇电子结构的来源和电荷-自旋互转换的产生机制; 第三部分主要介绍 3d, 4d 及 5d 氧化物代表材料的电子结构、自旋输运性质及 SOT 相关研究成果; 第四部分会对过渡金属氧化物体系具有的优势、存在的挑战进行小结, 展望今

后的发展趋势.

## 2 电子结构与自旋电荷转换的关联机制

### 2.1 新奇电子结构的产生

在过渡金属氧化物中, 由于自旋、轨道、电荷、晶格等自由度间错综复杂的耦合, 涌现出许多在其他材料体系中未曾预料的量子态, 如 Mott 绝缘体、拓扑绝缘体、拓扑半金属、轴子绝缘体等<sup>[7]</sup>. 此外, 在氧化物异质结构的界面/表面, 由于空间反演对称性破缺带来的额外影响, 会进一步诱导出有别于体相电子结构的表面态 (surface states). 其中, 拓扑非平庸的能带结构以及 Rashba、拓扑表面态等会强烈地影响电子的自旋取向、动量等属性, 使相关氧化物材料具有电荷-自旋之间相互转换的性质.

#### 2.1.1 非平庸能带结构

非平庸能带结构的产生通常基于能带反转的出现, 即原本分开的导带和价带在 SOC、结构变化等因素作用下发生能量或宽度的改变, 进而出现互相交叉的情况 (图 1). 当体系存在 SOC 时, 会使交叉的能带进一步打开能隙. 若能隙被全部打开, 就可能产生拓扑绝缘体; 若能隙没有被全部打开, 留下一些接触点, 就会产生线形色散的狄拉克点 (Dirac point) 或外尔点 (Weyl point); 若留下一些接触线, 就会产生狄拉克结线 (Dirac nodal line).

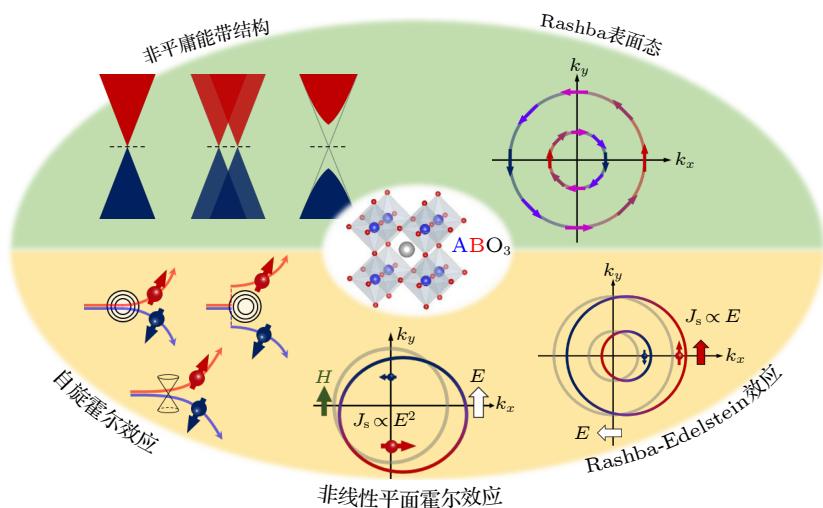


图 1 新奇电子结构及相关的电荷-自旋互转换机制

Fig. 1. Novel electronic structures and associated charge-spin interconversion mechanisms.

其中狄拉克型和外尔型结构的产生对材料中的对称性有不同的要求。狄拉克点要求材料同时满足空间反演对称性和时间反演对称性，而外尔点则需要出现空间反演对称性或时间反演对称性破缺，即一个狄拉克点可以通过打破对称性变为两个外尔点<sup>[8,9]</sup>。可见，通过改变 SOC 强度、对称性等方式调控电子结构，能够实现新奇量子态的产生及转变。这些拓扑能带结构可以产生较大的贝里曲率 (Berry curvature)，而本征自旋霍尔效应由占据态的贝里曲率决定<sup>[10,11]</sup>。所以，当费米面位于这些拓扑能带结构附近时，会显著影响其电荷-自旋互转换的性质。尽管其他材料体系也存在非平庸能带结构，但过渡金属氧化物中多自由度共同作用的电子结构使其具有高度敏感性，能够通过灵活的调控手段实现拓扑性质的产生、变化和增强。

### 2.1.2 表面态

由于拓扑非平庸的电子结构无法在真空或异质结构界面处发生连续转变，这种在界面/表面天然存在的空间反演对称性破缺会导致有别于体相电子结构的表面态。在具有时间反演对称性的拓扑材料中满足能量  $E(k, s) = E(-k, -s)$ ，其中  $k$  表示动量， $s$  表示自旋。界面处的对称性破缺会导致  $E(k, s) \neq E(-k, s)$ ，所以  $E(k, s) \neq E(k, -s)$ ，即某个动量处原本自旋简并的能带会发生自旋劈裂。不同于磁性材料的自旋劈裂，由于时间反演对称性没有打破，各个动量处的自旋必须朝着特定取向，以满足费米面上自旋占比的相同。这种现象就是自旋-动量锁定 (spin-momentum locking)。类似的情况也出现在打破时间反演对称性的外尔半金属中，其表面态是连接两个外尔点的费米弧，由于外尔点之间不同的手性，费米弧中的电子态具有渐变的自旋，因而也表现出自旋-动量锁定的性质。此外在拓扑平庸的材料中，基于上述关于对称性的推论，在界面处也存在自旋-动量锁定的表面态，即 Rashba 表面态 (图 1)。这种表面态的产生可以用一个半经典的模型描述：在对称性破缺的界面由于化学势的不连续会产生一个垂直方向的电场，当电子在界面横向移动时，以电子作为局域参考系，该电场在洛伦兹协变下会产生一个磁场，低速下近似表达为  $\mathbf{B} = -\frac{1}{c^2} \mathbf{v} \times \mathbf{E}$ ，磁场方向在面内且与电子速度垂直<sup>[12]</sup>。该磁场与电子自旋相互作用会产生塞曼劈裂，且自旋劈裂方向依赖于电子的动量方向，具有

自旋-动量锁定的性质。

## 2.2 电荷-自旋互转换的机制

### 2.2.1 自旋霍尔效应

当电荷流经过具有强 SOC 的材料时，不同自旋取向的电子会朝着相反方向偏转，从而产生自旋流，这种现象被称为自旋霍尔效应 (图 1)。自旋霍尔效应中的电荷流方向、自旋流方向、自旋方向满足互相垂直的关系。产生的自旋流进入近邻的磁性层，与磁矩发生角动量交换，产生自旋-轨道力矩。自旋霍尔效应的物理起源包括三种机制，分别是斜散射 (skew scattering)、侧跳 (side jump) 以及能带中的贝里曲率<sup>[11]</sup>。其中斜散射和侧跳是由杂质散射引起的外在贡献，贝里曲率是由能带结构决定的本征性质 (图 1)。

在被杂质散射的过程中，若不考虑 SOC，电子从动量  $k$  散射到  $k'$  的概率  $W_{kk'}$  与从动量  $k'$  散射到  $k$  的概率  $W_{k'k}$  相同。而考虑 SOC 的话， $W_{kk'} \neq W_{k'k}$ ，即电子朝一个方向偏转的概率较大，且不同自旋的电子偏转方向不同，这个过程被称为斜散射。在被杂质散射的过程中，电子除了动量发生偏转，其波包还会发生位置上的偏移。在外加电场下，位置上的偏移导致电子的动能改变，从而也会影响横向电流，这一过程称为侧跳。除了与杂质散射有关的这两种机制外，材料能带结构的自旋贝里曲率在倒空间可以产生类似于磁场的规范场，使电子发生偏转<sup>[10]</sup>。自旋取向相反的电子在 SOC 的作用下感受到不同的“磁场”，从而朝不同方向偏转，产生来自于电子结构本征性质贡献的自旋流。因此，一个体系中总的自旋霍尔电导  $\sigma_{\text{SH}}$  可以写为三种机制贡献的和： $\sigma_{\text{SH}} = \sigma_{\text{SH}}^{\text{int}} + \sigma_{\text{SH}}^{\text{sk}} + \sigma_{\text{SH}}^{\text{sj}}$ 。其中，斜散射的贡献  $\sigma_{\text{SH}}^{\text{sk}}$  正比于电子的弛豫时间  $\tau$ ，所以与材料的电导率呈正相关；而侧跳和本征机制产生的自旋霍尔电导  $\sigma_{\text{SH}}^{\text{sj}}$  和  $\sigma_{\text{SH}}^{\text{int}}$  都与弛豫时间无关，不依赖于材料的电导率。因此，可以通过测量  $\sigma_{\text{SH}}$  与材料电导率的关系推断斜散射对自旋霍尔效应的贡献，但只有在弛豫时间很大、即材料导电性很好时占主导。能带结构的本征贡献由于不依赖于杂质散射，可以通过第一性原理计算获得，从而与实验结果相比较。此外，自旋霍尔效应还存在对应的逆效应，即将自旋流转换为电荷流的过程，被称为逆自旋霍尔效应。它的机制可以通过上述机制的逆过程理解，一般利

用其作为探测自旋流的手段。

研究表明, 过渡金属氧化物, 特别是 4d 和 5d 材料中展现出与实验结果相吻合的、显著的本征自旋霍尔效应<sup>[13,14]</sup>。这与 4d, 5d 材料中重金属元素提供的强 SOC 有关, 也与其中新奇的电子结构关系密切。如上文所述, 当不同轨道的能带发生交叠时, 如拓扑半金属中的外尔点、狄拉克点/结线结构, 会贡献较大的自旋贝里曲率。因此, 可以通过改变晶体场劈裂、晶体结构、电子关联强度等进行针对性调控, 以达到增强本征自旋霍尔效应的目的<sup>[14]</sup>。过渡金属氧化物中多自由度的耦合为调控和增强自旋霍尔效应提供了一个良好的平台。

### 2.2.2 Rashba-Edelstein 效应

在拓扑表面态以及 Rashba 表面态中, 由于费米面处电子的动量与特定方向的自旋取向锁定, 因而相反动量的电子态具有相反的自旋属性。当电荷流经过表面态时, 带有与电荷流同向动量的电子增加, 导致原本动态平衡的自旋电子数不再相等, 进而产生自旋积累(图 1)。该现象称为 Rashba-Edelstein 效应<sup>[12]</sup>, 其中的自旋积累能够扩散至近邻的磁性层, 与磁矩发生相互作用产生自旋-轨道力矩。与 Rashba-Edelstein 效应相反, 若在表面态中通入垂直方向的自旋流, 会在表面处产生自旋积累; 又由于自旋-动量锁定, 自旋积累会使具有相反动量和自旋间的散射不对称, 导致与自旋积累方向锁定动量的电子数更多, 从而发生自旋到电荷间的转换。这个过程被称为逆 Rashba-Edelstein 效应或 spin galvanic 效应, 可以用来探测界面/表面的自旋流。

### 2.2.3 非线性效应

以上描述的机制所反映的是由材料电子结构中产生、与电荷流(或电场  $E$ )呈现线性响应关系的电荷-自旋互转换<sup>[15]</sup>。而在一些新奇量子态材料中, 如非中心对称过渡金属硫化物、拓扑狄拉克半金属、二维 Rashba-Dresselhaus 体系等, 还存在电荷流( $J_c$ )、自旋流( $J_s$ )与电场的二阶响应, 即  $J_c, J_s \propto E^2$ <sup>[16–19]</sup>。具体表现在电场的作用下, 非平庸能带结构中的电子会出现新的非平衡分布: 对于贝里曲率来说, 这种非平衡态下关于一阶电场的积分是有限的, 等价于二阶电场下贝里曲率耦合导致的等效磁场, 因此能够在不施加外磁场的情况下

观测到横向电荷流, 即量子非线性霍尔效应(quantum nonlinear Hall effect)<sup>[16,17]</sup>; 对于非平庸表面态来说, 二阶电场导致的非平衡态也会产生自旋流<sup>[18]</sup>; 此时施加外磁场会引起表面态轮廓的非对称畸变, 进而能够在平面内垂直磁场的方向观测到自旋流部分转换成电荷流(图 1), 即非线性平面霍尔效应 (nonlinear planar Hall effect)<sup>[19]</sup>。这些新奇的、与自旋输运相关的非线性响应一方面可以作为强力的探测手段表征非平庸电子结构, 另一方面也具有拓展自旋电子器件功能性的潜力, 近年来逐渐受到自旋电子学领域的重视。

## 3 过渡金属氧化物材料体系

当电荷流进入自旋源材料时, 在电荷-自旋互转换机制作用下, 部分电荷流转换为自旋流。自旋流通过界面进入邻近的磁性材料, 与磁矩发生角动量交换产生 SOT, 包括类阻尼力矩  $\sim \mathbf{m} \times [\mathbf{m} \times (\mathbf{n} \times \mathbf{j}_c)]$  和类场力矩  $\sim \mathbf{m} \times (\mathbf{n} \times \mathbf{j}_c)$  成分<sup>[20–22]</sup>, 其中  $\mathbf{m}$  为磁矩方向,  $\mathbf{n}$  为界面法向,  $\mathbf{j}_c$  为电荷流方向。在两个力矩成分的协同作用下, 原本稳定的磁矩发生进动、并朝着自旋极化方向偏离平衡位置。其中类阻尼矩主要负责克服磁阻尼从而实现磁矩的翻转, 类场力矩则与磁化翻转过程中的动力学密切相关<sup>[23–26]</sup>, 其单位电荷流下的强度是决定 SOT 器件性能的关键指标之一。因此, 定量分析电荷流与自旋流之间互转换的程度, 即电荷-自旋转换效率  $\eta$ (包括类阻尼效率  $\eta_{DL}$  和类场效率  $\eta_{FL}$ ), 是衡量自旋源材料性能的重要依据; 进一步通过成分、应力、结构、界面等手段对电荷-自旋转换效率进行调控是获得高性能自旋源材料的重要手段。近年来, 由于在过渡金属氧化物中发现与电荷-自旋互转换密切相关且高度可调的新奇量子态, 具有成为高性能自旋源材料的巨大潜力, 相关的 SOT 研究也陆续地开展起来。接下来将对 3d—5d 钙钛矿家族中一些具有巨大潜力的自旋源材料进行介绍, 包括基本性质、电子结构、自旋输运和电荷-自旋互转换的相关内容。

### 3.1 3d 过渡金属氧化物: 钛酸锶

3d 过渡金属氧化物具有强电子关联, 呈现出丰富的磁电性质, 包括金属/绝缘性、磁性、铁电性、超导等<sup>[27]</sup>。钛酸锶 ( $\text{SrTiO}_3$ ) 作为 3d 过渡金属氧化物

物中的明星材料,具有一系列令人惊奇的物性<sup>[28]</sup>.体相 SrTiO<sub>3</sub> 中的钛离子为 3d<sup>0</sup> 轨道排列,位于导带底的 3d 轨道没有电子占据,距离价带顶的 O-2p 轨道相差约 3 eV,因此是宽禁带绝缘体<sup>[29]</sup>.在晶体场作用下 3d 轨道发生退简并劈裂为二重简并 e<sub>g</sub> 和三重简并 t<sub>2g</sub> 轨道,其中 t<sub>2g</sub> 轨道位于导带底.在 SrTiO<sub>3</sub> 表面及其异质界面上,由于电荷转移或氧空位等导致能带弯曲及电子掺杂,电子会被限制在垂直于表面/界面几个纳米区域,形成具有高导电性的二维电子气 (two-dimensional electron gas, 2DEG)<sup>[30,31]</sup>,展现出优异可控的磁电输运性质、超导、量子霍尔效应等奇特性质<sup>[32,33]</sup>.近年来在 SrTiO<sub>3</sub> 中 2DEG 发现,表面/界面的空间反演对称性破缺形成特殊的二维电子能带结构,并呈现出显著的电荷-自旋互转换能力,在自旋电子学领域受到广泛关注.

由于能量的不连续或价态变化的影响,体相绝缘的 SrTiO<sub>3</sub> 在表面/界面处的电子结构发生改变,原本 t<sub>2g</sub> 轨道中的 d<sub>xy</sub>, d<sub>xz</sub>, d<sub>yz</sub> 能带来到费米能级的下方,一些电子占据了这些能带从而形成 2DEG.并且由于受到垂直于界面的量子限域效应的影响,这些能带会再次发生劈裂产生一些次能带,呈现出复杂的表面电子结构.如图 2(a) 所示,Vaz 等<sup>[34]</sup>通过角分辨光电子能谱 (angle-resolved photoemission spectroscope, ARPES) 观测 SrTiO<sub>3</sub> 表面电子结构确认了这些复杂能带的存在,并发现界面 Rashba 效应会进一步使能带中的电子处于自旋-动量锁定状态(图 2(b)).此外,他们还指出,在某些能带交叉处会出现能带反转和非平庸的拓扑态,产生更强的自旋劈裂. King 等<sup>[35]</sup>也得出了类似的结论,当 d<sub>xy</sub>, d<sub>xz</sub>, d<sub>yz</sub> 轨道被单独占据时,轨道角动量几乎为零;而当这些能带交叉时,混合的轨道(图 2(c))会使轨道角动量有较大值,进而贡献更强的自旋劈裂.这种由局域非平庸电子结构导致的显著自旋劈裂会通过 Rashba-Edelstein 效应或者逆 Rashba-Edelstein 效应等机制直接影响自旋输运行为,使 SrTiO<sub>3</sub> 表面 2DEG 具有非常高效的电荷-自旋互转换.并且 Shalom 等<sup>[36]</sup> 和 Caviglia 等<sup>[37]</sup>还发现,通过外加电压能够对电荷-自旋互转换进行有效调控,这意味着基于 SrTiO<sub>3</sub> 表面 2DEG 的自旋电子器件具有性能高效且灵活可调的潜力.

鉴于 SrTiO<sub>3</sub> 表面/界面 2DEG 展现出的新奇自旋构型,其电荷-自旋互转换的相关性质引起了

研究者的极大兴趣. Lesne 等<sup>[38]</sup> 在 SrTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 界面 2DEG 利用自旋泵浦源通入自旋流,通过表征逆 Rashba-Edelstein 效应产生的电荷流,给出该界面的二维电荷-自旋转换效率  $\lambda_{IEE} = j_c^{2D}/j_s^{3D} = 6.7 \text{ nm}$ .在此基础上,Vaz 等<sup>[34]</sup> 通过电压调控 SrTiO<sub>3</sub>/Al 界面费米面的位置,观测到  $\lambda_{IEE}$  相应的变化(图 2(d)),其最大值可达 28 nm.这种电压的高度可调性是上文提及的非平庸能带结构带来的结果,当费米面在一定电压下移动到能带交叉处时,电子会更多地通过自旋-动量锁定发生电荷-自旋互转换,从而增强转换效率.最近,Kaneta-Takada 等<sup>[39]</sup> 在 SrTiO<sub>3</sub>/LaTiO<sub>3+δ</sub> 界面观测到了更高的转换效率,  $\lambda_{IEE} \sim 190 \text{ nm}$ ,被归因为来自 LaTiO<sub>3+δ</sub> 中的库仑排斥和界面巨大 Rashba 效应的共同作用.此外,利用 SrTiO<sub>3</sub> 低温下的铁电性,Noel 等<sup>[40]</sup>展示了自旋电荷转换的符号可以通过电场进行非易失性的调控.

除了基于逆 Rashba-Edelstein 效果的结果,以电荷到自旋的 Rashba-Edelstein 效应作为表征手段的研究也同样证实了 SrTiO<sub>3</sub> 的显著性能. Wang 等<sup>[41]</sup> 在 SrTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 界面以及 CoFeB 的异质结构中获得了室温下高达 6.3 的转换效率(图 2(e)).他们还通过变温测量观测到转换效率会随着温度的降低而迅速减小,并归因于电子在 LaAlO<sub>3</sub> 中局域态的隧穿效应.除 Rashba-Edelstein 效应,Sinova 等<sup>[42]</sup> 的理论研究指出,Rashba 界面还存在二维自旋霍尔效应,这也是界面电荷-自旋互转换的一种机制.该效应产生的自旋流方向在平面内与电流垂直,自旋取向与界面垂直.实验上,Jin 等<sup>[43]</sup> 和 Trier 等<sup>[44]</sup> 在 SrTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 界面通过非局域测量观测到二维自旋霍尔效应和逆自旋霍尔效应产生的电信号.其中,Trier 等<sup>[44]</sup> 通过施加不同方向磁场的 Hanle 效应证实了二维自旋霍尔效应产生的自旋垂直极化的自旋流(图 2(f)).此外,他们还发现除了转换效率,该系统中的自旋扩散长度也能够通过电压进行调控,最高可达将近 1 μm.这种长距离保持自旋属性的性质对于非局域自旋传输相关的自旋电子器件尤为重要.

以上研究结果证实了 SrTiO<sub>3</sub> 界面 2DEG 具有显著、高度可调的电荷-自旋互转换,并且能够与其新奇的电子结构关系密切.特别是最近在 SrTiO<sub>3</sub>/LaTiO<sub>3+δ</sub> 界面观测到的巨大转换效率,表明 2DEG 体系的 SOT 性质仍有很大的提高空间.鉴于其中

错综复杂的物理机制, 如何深刻理解非平庸电子结构对电荷-自旋互转换影响规律, 以及如何有针对性地诱导、表征和利用新奇拓扑态并以此提高转换效率是重要的研究方向。可以看到目前较

多的工作集中在电荷-自旋转换效率的表征上, 作为应用潜力巨大的体系, 今后还应更多地开展基于  $\text{SrTiO}_3$  界面 SOT 操控磁矩翻转的相关研究。

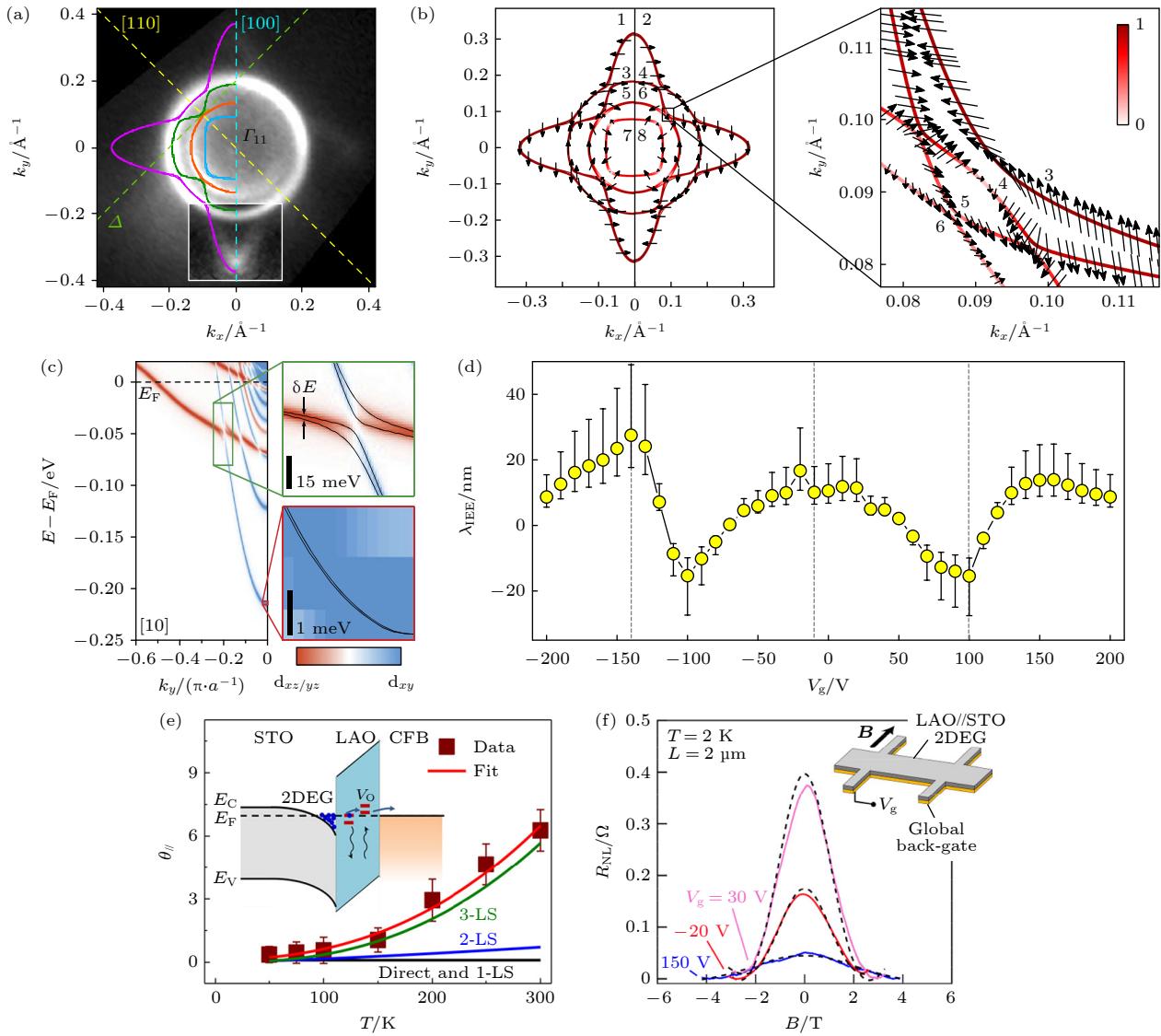


图 2  $\text{SrTiO}_3$  表面 2DEG 的电子结构及自旋-电荷互转换相关表征结果 (a)  $\text{SrTiO}_3$  表面 2DEG 费米面的 ARPES 结果, 与计算结果相吻合(出自文献 [34], 已获得授权); (b) 基于 8 能带紧束缚模型计算得到费米面处的自旋分布(左图)及能带交叉处的放大图(右图)(出自文献 [34], 已获得授权); (c) 计算得到的能带结构展示了能带混合以及 Rashba 劈裂, 且在能带交叉处有更大的 Rashba 劈裂(出自文献 [35], 已获得授权); (d)  $\text{SrTiO}_3/\text{Al}$  2DEG 的电荷-自旋转换效率  $\lambda_{\text{IEE}}$  随调控电压  $V_g$  的变化(出自文献 [34], 已获得授权); (e)  $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3/\text{CoFeB}$  中温度依赖的电荷-自旋转换效率(出自文献 [41], 已获得授权); (f) 通过非局域效应测量 2DEG 中的自旋霍尔效应和逆自旋霍尔效应, 电压调控的 Hanle 效应可以通过施加外磁场观测(出自文献 [44], 已获得授权)

Fig. 2. Electronic structure and charge-spin interconversion in the 2DEG at the surface of  $\text{SrTiO}_3$ : (a) The Fermi surface of the 2DEG at the surface of  $\text{SrTiO}_3$  from APRES measurement, which coincides with the calculated band structure (Reproduced with permission from Ref. [34]); (b) the spin textures of the Fermi surface calculated by the eight-band tight-binding model (left). The figure on the right is the zoom-in near the band crossing area (Reproduced with permission from Ref. [34]); (c) the calculated band structure exhibits band mixing and Rashba splitting, where the Rashba splitting is enhanced at the band crossing (Reproduced with permission from Ref. [35]); (d) charge-spin conversion efficiency  $\lambda_{\text{IEE}}$  of  $\text{SrTiO}_3/\text{Al}$  2DEG as a function of gate voltage  $V_g$  (Reproduced with permission from Ref. [34]); (e) the temperature dependent charge-spin conversion efficiency of  $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3/\text{CoFeB}$  (Reproduced with permission from Ref. [41]); (f) the nonlocal measurement of the spin Hall effect and inverse spin Hall effect. The Hanle effect tuned by gating voltage is observed when applying magnetic field (Reproduced with permission from Ref. [44]).

### 3.2 4d 过渡金属氧化物: 钉酸锶

4d 过渡金属氧化物因其较强关联效应、中等强度 SOC 和晶体场环境之间的相互作用, 呈现出丰富的物理性质。以钉酸锶家族  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$  为例,  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  具有新奇的变磁性<sup>[45]</sup>,  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  展现出非常规的 p 波超导电性<sup>[46]</sup>,  $\text{SrRuO}_3$  更以其巡游铁磁性、强磁各向异性、良好的热稳定性、化学稳定性及导电性等诸多特点备受关注。基于上述特点, 大量基础研究通过应力、掺杂、维度等手段对  $\text{SrRuO}_3$  磁电性质的演化规律进行了深入探索; 同时  $\text{SrRuO}_3$  还作为电极材料应用在场效应管、铁电电容、磁隧道结等磁电器件中<sup>[47]</sup>。近年来, 研究发现  $\text{SrRuO}_3$  中具有与新奇电子结构相关的自旋输运性质, 在自旋电子学领域引起广泛关注。

理论计算预测  $\text{SrRuO}_3$  的能带结构在费米面附近存在多个线性色散能带交叉点, 如图 3(a) 所示, 这些由  $t_{2g}$  轨道组成、且与拓扑非平庸密切相关的构型能够提供显著的贝里曲率<sup>[48,49]</sup>, 是  $\text{SrRuO}_3$  中新奇量子态产生的关键因素。Chen 等<sup>[50]</sup> 在考虑了磁性与 SOC 的影响后, 预测  $\text{SrRuO}_3$  电子结构中存在大量的磁性拓扑外尔点, 其中的贝里曲率使其具有显著的本征反常霍尔效应。实验上, Takiguchi 等<sup>[51]</sup> 通过低温磁电输运测量在  $\text{SrRuO}_3$  中观测到由贝里曲率引起的线性正磁阻、手性反常等量子输运现象; Lin 等<sup>[52]</sup> 通过 ARPES 表征  $\text{SrRuO}_3$  的电子能带结构, 结合第一性原理计算确定费米面附近存在外尔点(图 3(b)), 并发现其反常霍尔电导在外电场的作用下具有非单调的演化规律; Tian 等<sup>[53]</sup> 通过应力工程调控  $\text{SrRuO}_3$  反常霍尔效应的符号和幅值, 并确认其中的演化规律来源于体系中贝里曲率的变化。以上结果从多个方面证实了  $\text{SrRuO}_3$  具有新奇且高度可调的能带结构及拓扑量子态, 能够提供显著的贝里曲率并展现出相关的自旋输运特性(图 3(c))。

$\text{SrRuO}_3$  电子能带中的贝里曲率不仅贡献了本征的反常霍尔效应, 还能产生自旋霍尔效应, 进而带来显著的电荷-自旋互转换。Haidar 等<sup>[54]</sup> 通过自旋泵浦-铁磁共振 (spin pumping-ferromagnetic resonance, SP-FMR) 方法在室温下测量  $\text{SrTiO}_3(001)/\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$  产生的电压信号, 发现体系中存在与磁场呈  $\cos\varphi$  关系、随输入功率显著增加的成分, 并指出其来源是以  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  为

自旋泵浦源的逆自旋霍尔效应; 类似的 SP-FMR 结果<sup>[55]</sup> 也在  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}(111)$  上生长的  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}/\text{SrRuO}_3$  中得到了确认。以上结果可以理解为磁性氧化物产生的自旋流通过  $\text{SrRuO}_3$  转换为电荷流, 证实后者具有自旋-电荷互转换的性质。Wahler 等<sup>[56]</sup> 也在  $\text{NdGaO}_3(110)/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$  中观测到相似的 SP-FMR 结果, 并定量地给出了  $\text{SrRuO}_3$  的自旋输运相关参数, 如自旋扩散常数  $\lambda \sim 1.5$  nm 及转换效率  $\eta \sim 0.03$ 。通过进一步改变测量温度, 他们发现逆自旋霍尔电压在  $\text{SrRuO}_3$  居里温度 ( $\sim 160$  K) 以下呈现出单调递减的趋势, 揭示了  $\text{SrRuO}_3$  的磁性会影响其电荷-自旋转换效率。

上述研究很好地展现了  $\text{SrRuO}_3$  新奇电子结构是其自旋输运性质的来源这一图像, 然而相较于反常霍尔效应体现出的巨大贝里曲率, 逆自旋霍尔效应所反映的贝里曲率并不显著。这一矛盾很可能源于在 SP-FMR 实验中不可避免的寄生整流效应导致对逆自旋霍尔电压的低估<sup>[57]</sup>, 因此近年来的相关工作通过表征  $\text{SrRuO}_3$  自旋霍尔效应产生的 SOT, 以求更准确、深入地探究其电荷-自旋互转换的能力。Ou 等<sup>[58]</sup> 通过自旋矩-铁磁共振 (spin torque-ferromagnetic resonance, ST-FMR) 的方法系统地表征  $\text{Si}/\text{SrTiO}_3/\text{SrRuO}_3/\text{Co}$  中的自旋霍尔电导, 如图 3(d) 所示, 自旋霍尔电导在 300—60 K 温度区间呈现出单调递增的趋势, 最高可达  $3 \times 10^5 (\hbar/2e) \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ , 相当于  $\eta \sim 0.3$  的转换效率。值得注意的是, 自旋霍尔电导和电导随温度的变化规律十分一致, 且在  $\text{SrRuO}_3$  的居里温度两侧仍然保持原有的趋势。Ou 等认为这种几乎不受磁性影响的电荷-自旋互转换性质可能来源于本征的自旋霍尔效应; 相对地, 他们还观测到在居里温度以下存在一个垂直方向的自旋极化分量, 并指出可能与  $\text{SrRuO}_3$  的强各向异性磁电阻有关。此外, 结合晶体结构的表征结果, 他们发现  $\text{SrRuO}_3$  的自旋霍尔效应强度与  $\text{RuO}_6$  氧八面体的旋转程度密切相关, 因而有望通过结构调控实现转换效率的增强。最近, Zhou 等<sup>[59]</sup> 和 Wei 等<sup>[60]</sup> 通过外延应力调控  $\text{SrRuO}_3$  的晶体结构, 系统地研究了不同应力及晶体结构下 SOT 相关性质的演化规律。他们发现, 通过一系列衬底对  $\text{SrRuO}_3$  施加  $-1.9\%$  到  $+1.5\%$  的外延应力, 其晶体结构会在四方相与正交相结构之间发生变化, 并能够大幅度影响电荷-自旋转换效率。在 Zhou 等<sup>[59]</sup> 的工作中, 如图 3(e) 所

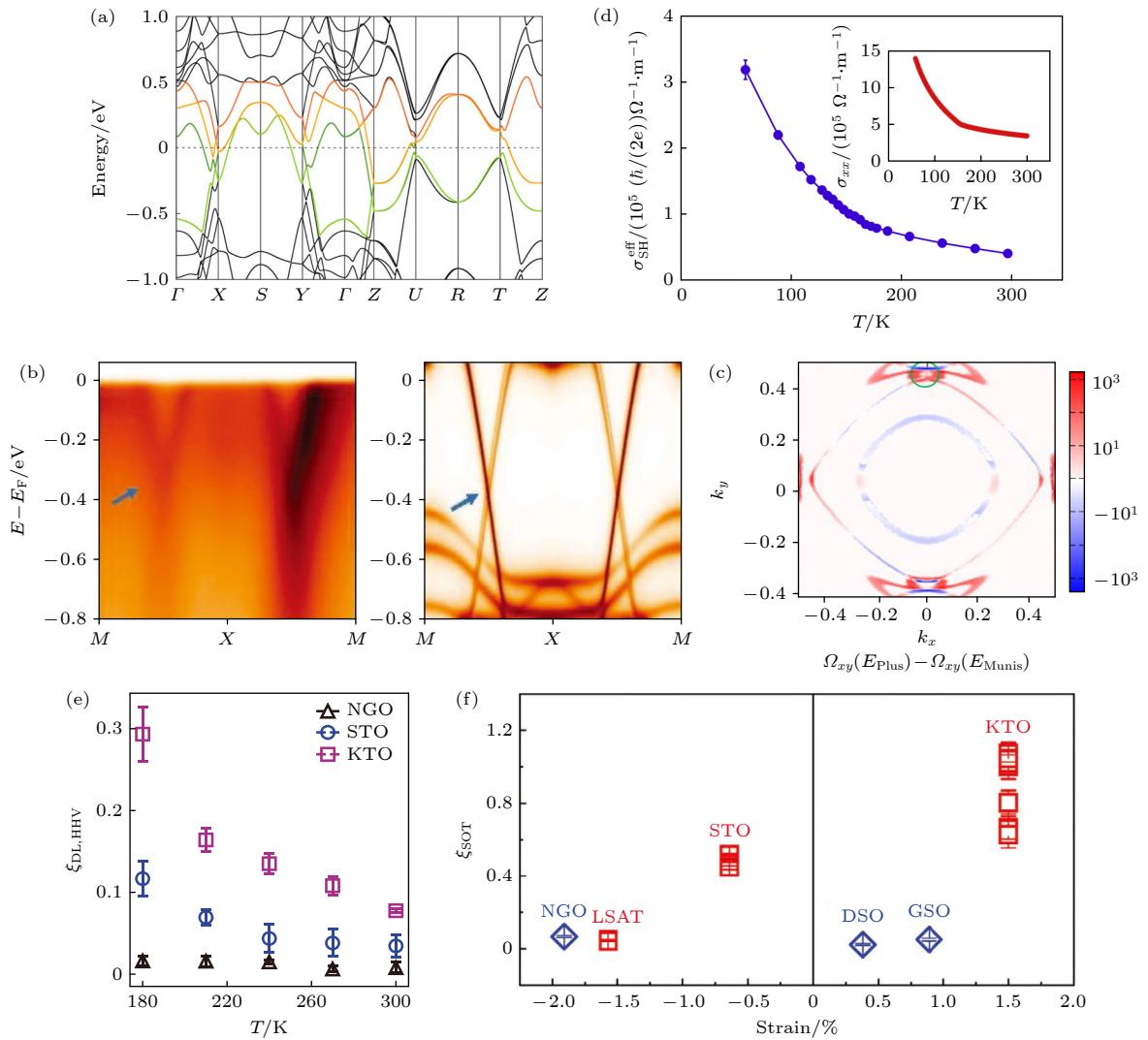


图 3  $\text{SrRuO}_3$  的电子结构、自旋输运及 SOT 相关表征结果 (a) 基于 GGA 计算的  $\text{SrRuO}_3$  能带结构, 考虑了磁性、SOC 及库仑相互作用的影响<sup>[51]</sup>; (b)  $\text{SrRuO}_3(001)$  电子结构在费米面附近的能力-动量映射图, 左图为 ARPES 测量结果, 右图为 DFT 计算结果 (出自文献 [52], 已获得授权); (c) 正交相  $\text{SrRuO}_3$  费米面附近贝里曲率分布的计算结果 (出自文献 [52], 已获得授权); (d) 300—60 K 范围内  $\text{SrRuO}_3$  自旋霍尔电导率随温度的变化 (插图: 相同温度区间内对应的电导率变化) (出自文献 [58], 已获得授权); (e) 不同衬底上  $\text{SrRuO}_3$  电荷-自旋转换效率随温度的变化 (出自文献 [59], 已获得授权); (f) 不同衬底上的正交相 (红色方块) 和四方相 (蓝色菱形)  $\text{SrRuO}_3$  的电荷-自旋转换效率 (出自文献 [60], 已获得授权)

Fig. 3. Electronic structures, spin transport properties and SOT associated characterization results of  $\text{SrRuO}_3$ : (a) Band structure of  $\text{SrRuO}_3$  from GGA calculations taking into account the effects of magnetization, SOC and Coulomb interaction<sup>[51]</sup>; (b) comparison of energy momentum mappings near the Fermi surface measured by ARPES (left) and calculated by DFT (right) for  $\text{SrRuO}_3(001)$  (Reproduced with permission from Ref. [52]); (c) calculated Berry curvature distributions near the Fermi surface in orthorhombic  $\text{SrRuO}_3$  (Reproduced with permission from Ref. [52]); (d) spin Hall conductivity of  $\text{SrRuO}_3$  as a function of temperature ranging from 300 to 60 K (inset: the corresponding electrical conductivity in the same temperature range) (Reproduced with permission from Ref. [58]); (e) charge-spin conversion efficiency of  $\text{SrRuO}_3$  grown on various substrates as a function of temeparture (Reproduced with permission from Ref. [59]); (f) comparison of charge-spin conversion efficiency between orthorhombic (red square) and tetragonal (blue diamond)  $\text{SrRuO}_3$  grown on various substrates (Reproduced with permission from Ref. [60]).

示, 不同应力状态下  $\text{SrRuO}_3$  的转换效率均随着温度的降低单调增大, 结合对电导率变化的测量表明本征自旋霍尔效应为主要贡献来源。当  $\text{SrRuO}_3$  薄膜进一步生长在  $\text{NdGaO}_3$  衬底上时,  $\text{RuO}_6$  八面体仅在面外发生旋转,  $\text{SrRuO}_3$  晶体结构变成四方相,

其转换效率  $\eta \sim 0.01$ ; 而生长在  $\text{SrTiO}_3$  和  $\text{KTaO}_3$  衬底时,  $\text{RuO}_6$  八面体在面内和面外均发生旋转, 正交相结构的  $\text{SrRuO}_3$  展现出更大的转换效率  $\eta \sim 0.1—0.3$ 。在 Wei 等<sup>[60]</sup> 的工作中也看到了相同的趋势, 如图 3(f) 所示, 相较于四方相结构 (蓝色菱

形)  $\text{SrRuO}_3$  约  $\eta \sim 0.05$  的转化效率, 正交相结构(红色方框)  $\text{SrRuO}_3$  的转换效率呈现出十分显著的增加。根据应力的不同其转换效率最高可达  $\eta \sim 1$ 。这一结果表明通过结构调控晶体场畸变, 能够直接影响  $e_g$  和  $t_{2g}$  电子轨道的排布, 实现对电子能带结构及贝里曲率的调控。

上述 SOT 结果证实了  $\text{SrRuO}_3$  具有显著的贝里曲率及强自旋霍尔效应, 能够实现高效的电荷-自旋互转换。进一步通过应变工程调控  $\text{SrRuO}_3$  的非平庸电子结构, 其电荷-自旋转换效率获得巨大的增强, 超越了 Pt 和 Ta 等传统重金属(图 6)。另外, 考虑到  $\text{SrRuO}_3$  还具有优异的热稳定性、化学稳定性和高导电性, 以及与磁性金属、氧化物良好的兼容性, 因此是十分具有应用潜力的自旋源材料。然而, 关于  $\text{SrRuO}_3$  电荷-自旋互转换的效率及其随温度的演化等方面, 目前仍存在一些分歧。首先, 通过比较 Wahler 等<sup>[56]</sup> 和 Ou 等<sup>[58]</sup> 的结果可以发现, 在非磁性温度区间,  $\text{SrRuO}_3$  的自旋霍尔效应相关参数随着温度的降低而增加, 呈现出一致的趋势; 但在居里温度( $\sim 160$  K)以下, Wahler 等观测到逆自旋霍尔电压的陡然降低, Ou 等则发现自旋霍尔电导的持续增加。这一相悖的结果关乎  $\text{SrRuO}_3$  磁性对电荷-自旋互转换能力的影响, 有待进一步确认及阐明其背后的物理机制。其次, 虽然目前一致认同  $\text{SrRuO}_3$  高效电荷-自旋互转换的来源是其非平庸电子能带结构带来的显著贝里曲率, 但具体的电荷-自旋转换效率数值仍存在较大的分歧。如图 6 所示, 在相同的  $\text{SrTiO}_3(001)/\text{SrRuO}_3/\text{Py}$  结构中, 尽管各层薄膜厚度有些许差异, 但在不同工作中观测到的转换效率  $\eta = 0.05\text{--}0.5$ , 存在一个数量级的差别<sup>[59,60]</sup>, 因而有必要对  $\text{SrRuO}_3$  的电荷-自旋互转换效率进行准确测量。最后, 尽管  $\text{SrRuO}_3$  展现出显著且高度可调的电荷-自旋转换效率, 但利用其所产生 SOT 驱动磁化翻转的相关报道还十分有限<sup>[61]</sup>, 翻转阈值电流等关键参数亟待进一步的探索。

### 3.3 5d 过渡金属氧化物

#### 3.3.1 铑酸锶

5d 过渡金属铱氧化物, 具有强自旋-轨道相互作用和中等强度的电子关联, 是实现和研究关联拓扑量子态的重要材料体系。在各种铱氧化物中, 层状钙钛矿铱氧化物, 如 Ruddlesden-Popper 结构相

的铱酸锶  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ir}_n\text{O}_{3n+1}$ , 引起了人们的大量关注。 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  ( $n = 1$ ) 作为典型的自旋-轨道耦合的莫特绝缘体, 由强自旋-轨道相互作用和电子关联协同诱导形成<sup>[62]</sup>。在自旋-轨道耦合和晶体场的共同作用下使得 d 轨道劈裂, 在费米面处产生半占据的  $J_{\text{eff}} = 1/2$  (有效角动量量子数为  $1/2$  的原子轨道, 可以分布  $J_{\text{eff},z} = \pm 1/2$  的两个电子) 的能带作为导带, 与铜系高温超导体系类似。随着  $n$  数值的增加,  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ir}_n\text{O}_{3n+1}$  结构逐渐从二维的层状结构转变到三维的结构, 其物理性质也发生相应的转变<sup>[63]</sup>, 如  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  ( $n = 2$ ) 转变为半导体, 而  $\text{SrIrO}_3$  ( $n = \infty$ ) 为半金属。目前大量理论和实验研究集中在探究钙钛矿结构  $\text{SrIrO}_3$  中的新奇关联拓扑量子态及 SOT 相关自旋输运特性等方面。

理论预测钙钛矿结构  $\text{SrIrO}_3$  薄膜及异质结构中存在一系列的关联拓扑量子态。Carter 等<sup>[64]</sup> 基于紧束缚哈密顿量模型计算, 最早预测在钙钛矿结构  $\text{SrIrO}_3$  体相中存在三维的拓扑节点线半金属态, 其受到自旋-轨道耦合和晶格对称性的保护。Kim 等<sup>[65]</sup> 预测在  $\text{SrIrO}_3(001)$  表面存在狄拉克费米子态, 且具有非平庸的拓扑 Z2 指数, 受时间反演对称性保护。在实验上, Nie 等<sup>[66]</sup> 利用 ARPES 原位表征 LSAT(001)/ $\text{SrIrO}_3$  单晶薄膜的电子结构, 发现了同时存在的电子和空穴型能带以及显著的能带重整化。有意思的是, 其中的电子型能带揭示  $\text{SrIrO}_3$  可能存在狄拉克锥的电子结构(图 4(a)), 符合理论预测的拓扑节点线半金属态。Liu 等<sup>[67]</sup> 利用 Oxide-MBE 和 ARPES 联合系统原位研究生长在  $\text{SrTiO}_3(001)$  衬底上的高质量  $\text{SrIrO}_3$  薄膜。结合 ARPES 结果和第一性原理计算, 他们指出其中电子型能带交错的位置存在能隙打开的迹象(图 4(b)), 因而不支持理论预测的拓扑半金属态。进一步地分析表明, 在保持镜面对称的前提下, 通过改变晶体结构的滑移对称性能够控制带隙的宽度, 进而影响  $\text{SrIrO}_3$  的拓扑性质<sup>[68]</sup>。此外, Fujioka 等<sup>[69]</sup> 还指出, 调整 SOC 与电荷关联的耦合强度能够有效改变狄拉克节点与费米面的距离, 进而影响  $\text{SrIrO}_3$  的拓扑性质。由于非平庸拓扑电子结构是存在电荷-自旋之间高效互转换的关键要素, 上述工作通过理论结合实验揭示了  $\text{SrIrO}_3$  电子结构具有非平庸及高度可调的拓扑能带性质, 因而是极具潜力的电荷-自旋互转换材料。

在自旋输运的相关方面, Patri 等<sup>[70]</sup> 通过理论

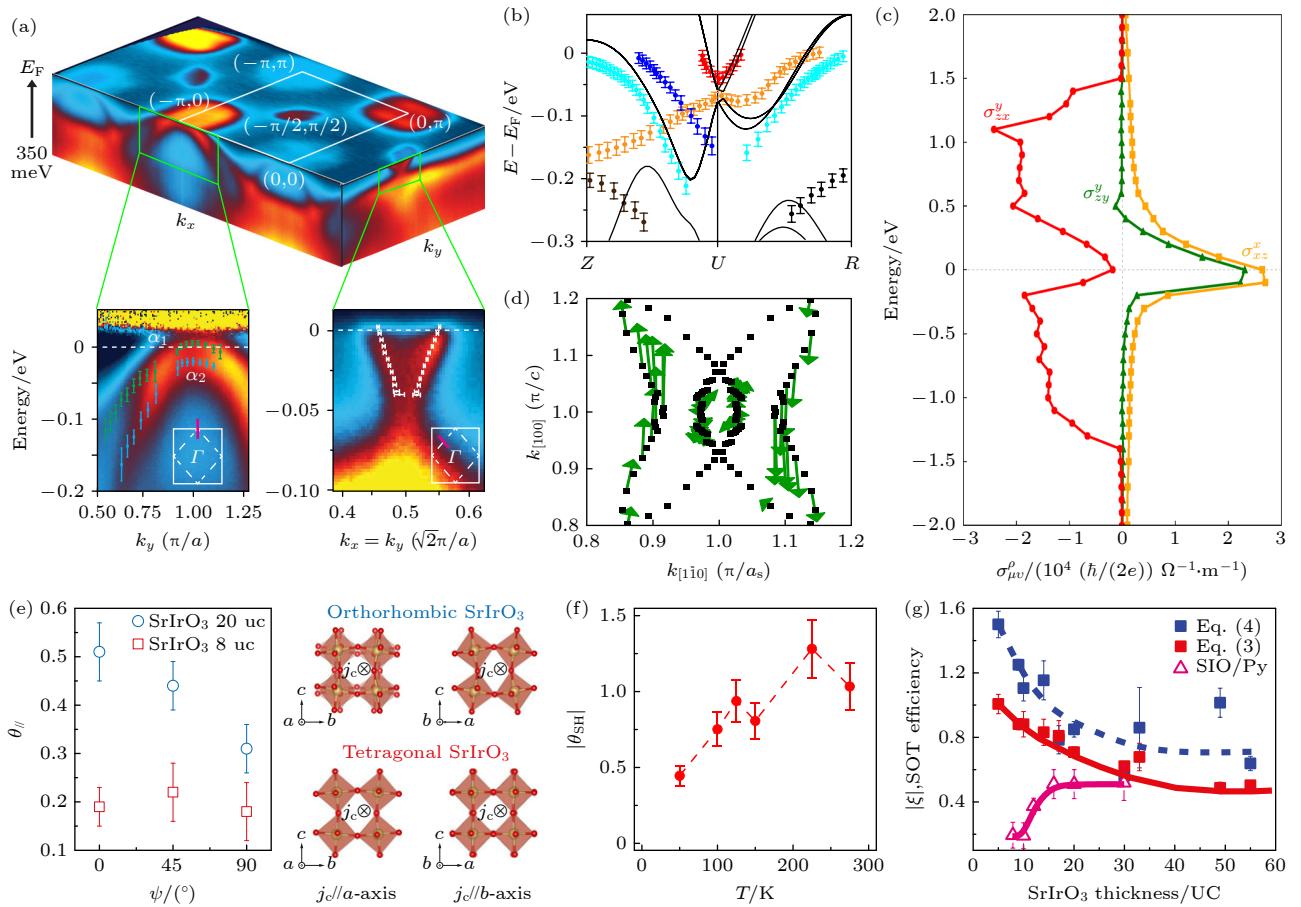


图 4 SrIrO<sub>3</sub> 的电子结构、自旋输运及 SOT 相关表征结果 (a) 上: SrIrO<sub>3</sub>(001) 费米面附近电子结构的 ARPES 测量结果; 左下: 费米面附近的空穴型能带; 右下: 费米面附近的线性色散电子型能带 (出自文献 [66], 已获得授权); (b) SrIrO<sub>3</sub>(001) 能带结构的 ARPES 测量和 DFT 计算的比较 [67]; (c) SrIrO<sub>3</sub> 体相的自旋霍尔电导  $\sigma$ , 图中  $x$ ,  $y$ ,  $z$  代表 SrIrO<sub>3</sub> 的伪立方结构的高对称轴 [70]; (d) SrIrO<sub>3</sub> 费米面上的自旋构型, 这种非平庸的自旋构型来源于 SOC, 并能提供自旋-动量锁定 (出自文献 [72], 已获得授权); (e) 正交相和四方相 SrIrO<sub>3</sub>(001) 的电荷-自旋转换效率, 上、下方插图分别为正交、四方相晶体结构的侧视图 (出自文献 [73], 已获得授权); (f) 50—300 K 范围内 SrIrO<sub>3</sub>(001)/CoTb 电荷-自旋转换效率随温度的变化 (出自文献 [76], 已获得授权); (g) SrIrO<sub>3</sub>/La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> 和 SrIrO<sub>3</sub>/Py 电荷-自旋转换效率与 SrIrO<sub>3</sub> 厚度的关联性 (出自文献 [77], 已获得授权)

Fig. 4. Electronic structures, spin transport properties and SOT associated characterization results of SrIrO<sub>3</sub>. (a) Upper: The electronic structure map near the Fermi surface measured by ARPES; bottom-left: the holelike bands near the Fermi surface; bottom-right: the linearly dispersive electron band near the Fermi surface (Reproduced with permission from Ref. [66]); (b) comparison of the ARPES measurements and DFT calculations in band structure of SrIrO<sub>3</sub> (001)<sup>[67]</sup>; (c) spin Hall conductivity  $\sigma$  in the SrIrO<sub>3</sub> bulk, here  $x$ ,  $y$ , and  $z$  represent the high-symmetry axes of the pseudo-cubic structure of SrIrO<sub>3</sub><sup>[70]</sup>; (d) spin textures at SrIrO<sub>3</sub> Fermi surface, this nontrivial spin textures are originated from the SOC and offers the spin-momentum locking (Reproduced with permission from Ref. [72]); (e) charge-spin conversion efficiency of SrIrO<sub>3</sub>(001)/Py with orthorhombic and tetragonal structures, the top and bottom schematics illustrate side view of the orthorhombic and tetragonal crystalline structures, respectively (Reproduced with permission from Ref. [73]); (f) temperature dependence of charge-spin conversion efficiency of SrIrO<sub>3</sub>(001)/CoTb ranging from 50 to 300 K (Reproduced with permission from Ref. [76]); (g) charge-spin conversion efficiency as a function of SrIrO<sub>3</sub> thickness for SrIrO<sub>3</sub>/La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> (solid squares) and SrIrO<sub>3</sub>/Py (opened triangles) (Reproduced with permission from Ref. [77]).

计算 SrIrO<sub>3</sub> 体相的自旋霍尔效应发现, 在强 SOC 的基础上, 狄拉克结线能带结构能够提供巨大的贝里曲率, 使其具有显著的本征自旋霍尔电导, 可达  $10^4 (\hbar/2e) \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$  量级 (图 4(c)). Jadaun 等<sup>[14]</sup> 进一步计算了各类本征要素对 SrIrO<sub>3</sub> 自旋霍尔电导

的影响, 发现晶体场强度、晶体结构畸变、费米能级位置、电子关联度等在其中起着决定性的作用。除了体相的贡献, Chen 等<sup>[65, 71]</sup> 通过理论计算揭示 SrIrO<sub>3</sub> 存在受晶格对称性保护的非平庸表面态, 能够实现电荷-自旋互转换。最近, Kozuka 等<sup>[72]</sup> 通过

表征非线性平面霍尔效应的方法确认了 SrIrO<sub>3</sub> 中的自旋-动量锁定机制, 其来源于对称性破缺界面处非平庸自旋构型的贡献(图 4(d)). 以上结果表明, SrIrO<sub>3</sub> 同时具有电荷-自旋互转换的体相和界面机制, 且与电子结构中的拓扑非平庸特性密切相关. SrIrO<sub>3</sub> 的拓扑性质在多自由度耦合下展现出的高度可调性, 意味着通过外延应力、元素掺杂、外场激励等手段能够有效地影响其拓扑性质, 进而调控并增强体系的电荷-自旋互转换, 这为高性能 SOT 器件的实现提供了可行路径.

在电荷-自旋转换效率方面, Nan 等<sup>[73]</sup> 在 SrTiO<sub>3</sub>(001)/SrIrO<sub>3</sub>/Py 中观测到  $\eta_{DL}=0.5$  的类阻尼效率, 且随着晶向及氧八面体旋转引起的结构相变发生显著变化(图 4(e)). Everhardt 等<sup>[74]</sup> 在 LSAT 衬底上生长的 SrIrO<sub>3</sub>/Py 中观测到与 SrIrO<sub>3</sub> 电阻率成逆相关的类阻尼效率( $\eta_{DL} \propto 1/\rho$ ), 并指出该相关性与传统重金属体系不同( $\eta_{DL} \propto \rho$ ), 其来源于自旋-动量锁定机制对转换效率的贡献. Liu 等<sup>[75]</sup> 在全氧化物异质结 SrTiO<sub>3</sub>(110)/SrRuO<sub>3</sub>/SrIrO<sub>3</sub> 中观测到晶向依赖的转换效率, 类阻尼效率最高可达  $\eta_{DL}=0.86$  且同时具有非常显著的类场效率. Wang 等<sup>[76]</sup> 通过表征亚铁磁 CoTb 对自旋流的响应发现, SrTiO<sub>3</sub>(001)/SrIrO<sub>3</sub> 中的类阻尼效率与温度成正相关, 在室温附近达到  $\eta_{DL}=1.2$  (图 4(f)); 此外, 还观测到类阻尼效率与 SrIrO<sub>3</sub> 的厚度无明显相关性, 且类场效率的大小可以忽略. Huang 等<sup>[77]</sup> 表征生长在 SrTiO<sub>3</sub>(001) 衬底上的 La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>/SrIrO<sub>3</sub> 发现与 SrIrO<sub>3</sub>/Py 不同、与厚度呈逆相关的类阻尼效率(图 4(g)). 该相关性被认为是氧化物外延界面自由度耦合对电荷-自旋互转换的额外贡献, 当 SrIrO<sub>3</sub> 厚度为数纳米时  $\eta_{DL}>1$ , 但没有观测到明显的类场效率. 最近, Liu 等<sup>[78]</sup> 在 NdGaO<sub>3</sub>(001)/La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>/SrIrO<sub>3</sub> 中观测到室温下  $\eta_{DL}=0.15$  的类阻尼效率, 且随着温度的降低, 效率略有提高, 呈现出逆相关性.

根据上述研究结果发现, SrIrO<sub>3</sub> 具有非常显著的电荷-自旋互转换能力, 其类阻尼效率能够达到 1 以上, 优于传统的重金属材料( $\eta_{DL}<0.5$ ), 可与拓扑绝缘体材料媲美. 更重要的是, 与电子结构和自旋输运性质相似, SrIrO<sub>3</sub> 的电荷-自旋转换效率受晶向、应力、界面等因素的影响, 显示出高度的可调性. 如在 Nan 等<sup>[73]</sup> 和 Liu 等<sup>[75]</sup> 的工作中均观测到受晶向影响的转换效率, SrIrO<sub>3</sub>(001) 的 [1̄10]\_O

和 [001]<sub>O</sub> 晶向分别为  $\eta_{DL}=0.5$  和 0.3, SrIrO<sub>3</sub>(110) 的 [1̄10]<sub>pc</sub> 和 [001]<sub>pc</sub> 晶向分别为  $\eta_{DL}=0.9$  和 0.6. 同时, 当 SrIrO<sub>3</sub> 受到不同程度外延应力时转换效率也不尽相同. 如生长在 SrTiO<sub>3</sub><sup>[73]</sup> 和 LSAT<sup>[74]</sup> 衬底上的 SrIrO<sub>3</sub>/Py 效率分别测得  $\eta_{DL}=0.5$  和 0.4 的效率; 单晶 LSMO/SrIrO<sub>3</sub> 生长在 SrTiO<sub>3</sub><sup>[75]</sup> 和 NdGaO<sub>3</sub><sup>[78]</sup> 衬底上的效率相差了数倍, 约为  $\eta_{DL}=1.2$  和 0.2. 此外, SrIrO<sub>3</sub> 与不同磁性材料之间的异质界面也会影响自旋流的产生和传输. 如在 SrTiO<sub>3</sub> 衬底上生长的自旋源/磁性异质结, 当界面为 SrIrO<sub>3</sub> 与铁磁性 Py 时,  $\eta_{DL}=0.5$ <sup>[73]</sup>; 当界面为 SrIrO<sub>3</sub> 与亚铁磁性 CoTb 时,  $\eta_{DL}=1.1$ <sup>[76]</sup>; 当界面为 SrIrO<sub>3</sub> 与相同晶体结构 LSMO 时,  $\eta_{DL}=1.2$ <sup>[77]</sup>. 上述调控手段通过改变 IrO<sub>6</sub> 八面体旋转影响多自由度之间的耦合强度, 进而影响电子结构中自旋流产生的相关机制, 如贝里曲率引起的本征自旋霍尔电导、表面态带来的自旋-动量锁定以及界面可能存在的电荷转移和轨道重构导致的各向异性等. 然而, 目前在理解各机制对电荷-自旋转换效率的贡献方面仍存在一些不足. 首先, 目前普遍认为 SrIrO<sub>3</sub> 的类阻尼效率来源于自旋霍尔电导, 但基于 SrIrO<sub>3</sub>/LSMO<sup>[77]</sup> 及其他拓扑材料的测量结果<sup>[79,80]</sup> 以及理论计算<sup>[81]</sup> 表明自旋-动量锁定也会贡献类阻尼效率, 因而有必要澄清其中的具体物理机制. 其次, 尽管自旋-动量锁定能够贡献类场效率, 但实际在 SrIrO<sub>3</sub> 中观测到的  $\eta_{FL}$  数值存在很大差异, 如在 SrIrO<sub>3</sub>/(Py, LSMO, CoTb) 中  $\eta_{FL}<0.1$ , 而在 SrIrO<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub> 中  $\eta_{FL}>1$ , 可见除了自旋-动量锁定, 实际界面处还可能有近邻效应、自旋透过率、铁磁/亚铁磁性等因素带来的影响, 有待后续的梳理与探究.

尽管在物理机制方面, 目前对 SrIrO<sub>3</sub> 显著电荷-自旋互转换的机制理解仍存在不足, 需要持续探索并总结归纳多自由度之间的耦合关联, 以实现对其电荷-自旋转换效率有针对性的调控及进一步的增强. 但在自旋电子学应用方面, SrIrO<sub>3</sub> 已被证明能够高效地操控磁性材料, 实现不同磁化状态之间的确定性翻转. Liu 等<sup>[75]</sup> 利用 SrIrO<sub>3</sub> 产生的 SOT, 在 70 K 下操控具有垂直磁各向异性的 SrRuO<sub>3</sub> 的磁化状态, 并通过晶体结构工程微调 SrRuO<sub>3</sub> 的易磁化轴角度实现了无外场下的确定性翻转; 此外, Liu 等<sup>[78]</sup> 还通过 SrIrO<sub>3</sub> 在室温下成功翻转了具有极低阻尼系数的室温磁性氧化物 La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>

的磁矩。以上基于  $\text{SrIrO}_3$  驱动的 SOT 器件仅需  $3 \times 10^{10}$ — $5 \times 10^{10} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  的阈值电流，相较传统的重金属自旋源材料<sup>[82–84]</sup> 具有更低的能量消耗(图 6)。另外，Ren 等<sup>[85]</sup> 构建了  $\text{SrIrO}_3$  与具有垂直磁各向异性的亚铁磁绝缘氧化物形成的异质结构，观测到了自旋霍尔磁电阻及自旋霍尔反常磁电阻，为实现全氧化物绝缘体自旋电子学提供了可能。同时，由于氧化物家族庞大的种类与丰富的磁性，将  $\text{SrIrO}_3$  与磁性氧化物相结合的全氧化物体系能够满足自旋存储、传输、逻辑及磁振子等器件的材料需求，是实现多功能自旋电子器件的理想平台。此外，Everhardt 等<sup>[74]</sup> 在层状钙钛矿结构的  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  中也进行了 SOT 表征，效率在 0.1 左右；进一步的效率调控、磁矩翻转以及其他 RP 结构  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ir}_n\text{O}_{3n+1}$  中的 SOT 性质都有待系统性的研究。

### 3.3.2 钽酸钾

钽酸钾( $\text{KTaO}_3$ )是一种钙钛矿结构的绝缘材料，其氧八面体中的钽离子为  $5\text{d}^0$  轨道排列，因此，其许多基本性质与  $\text{SrTiO}_3$  相似，如宽禁带<sup>[86]</sup>、表面/界面处存在 2DEG<sup>[87–89]</sup> 以及伴随出现的超导电性<sup>[90,91]</sup>等。与  $\text{SrTiO}_3$  不同的是， $\text{KTaO}_3$  具有更强的 SOC，导致其三重简并  $t_{2g}$  轨道发生进一步劈裂，产生更为复杂的电子结构(图 5(a))。King<sup>[87]</sup> 和 Santander-Syro 等<sup>[88]</sup> 通过 ARPES 表征  $\text{KTaO}_3$ (001) 表面的电子结构，确认了其费米能级附近存在多个子带交叉的复杂能带(图 5(b))。有别于体相的绝缘性，这些观测到的电子型能带意味着  $\text{KTaO}_3$  表面具有良好的导电性，呈现出 2DEG 态，且其中的载流子呈现出不同的有效质量，这是来自强度相当的 SOC 和关联效应、以及量子限域共同作用的结果。由于表面/界面的空间反演不对称，2DEG 在 Rashba 效应下发生自旋劈裂，形成自旋-动量锁定表面态，加上体系中的强 SOC，使得  $\text{KTaO}_3$ (001) 成为自旋电子材料的优质候选。除了(001) 晶向，Bruno 等<sup>[89]</sup> 也在  $\text{KTaO}_3$ (111) 中也观测到了相似电子结构特征的 2DEG。不同的是，由于所有  $t_{2g}$  轨道参与贡献以及(111) 的晶体对称性，费米面附近呈现出奇特的星形-六角形结构(图 5(c))。这种特殊的对称性导致新奇的自旋-动量锁定：有别于经典的 Rashba 图像，星形-六角形费米面上的

动量劈裂不恒定，自旋-动量锁定只出现在高对称方向，且存在面外方向的自旋分量。这些特性是电荷-自旋互转换中产生特殊自旋取向的重要因素。此外， $\text{KTaO}_3$  与  $\text{LaTiO}_3$ <sup>[92]</sup>， $\text{LaAlO}_3$ <sup>[93,94]</sup>， $\text{EuO}$ <sup>[95]</sup>， $\text{LaVO}_3$ <sup>[96]</sup> 等材料的异质界面也具有 2DEG 态，并展现出一些新奇的特性，如界面载流子的高迁移率、自旋极化、自旋相关参数的高度可调性等。

由于  $\text{KTaO}_3$  界面 2DEG 的强自旋-轨道耦合特性和独特的电子能带结构，激起了人们对其电荷-自旋互转换性质的研究兴趣。Zhang 等<sup>[97]</sup> 在  $\text{KTaO}_3/\text{EuO}$  界面的 2DEG 系统中，利用热自旋注入的方式，通过逆 Rashba-Edelstein 效应产生了 1 nA 的电荷流(图 5(d))。此外，他们通过表征体系的自旋塞贝克系数，定性地确认了  $\text{KTaO}_3/\text{EuO}$  中存在远高于经典 Pt/YIG 体系的电荷-自旋转换效率。最近，Vicent-Arche 等<sup>[98]</sup> 通过自旋泵浦-铁磁共振(SP-FMR)和单向磁电阻(UMR)两种方法分别定量地表征了  $\text{KTaO}_3/\text{Al}$  界面的电荷-自旋转换效率。在 SP-FMR 实验中，他们利用相邻的 NiFe 层将自旋流注入 2DEG，通过测量逆 Rashba-Edelstein 效应产生的横向电荷流，获得了二维体系的转换效率  $\lambda_{\text{IEE}} \sim -3.5 \text{ nm}$ (图 5(e))。同时，他们通过表征 2DEG 中由 Rashba-Edelstein 效应引起的 UMR，观测到电荷-自旋互转换相关的双线性磁电阻效应(图 5(f))，并进一步通过计算给出了  $\lambda_{\text{IEE}} \sim -6\text{--}25 \text{ nm}$ 。尽管复杂多能带贡献的 2DEG 为结果的估算带来一些偏差，但上述两种表征方法还是证明了  $\text{KTaO}_3$  中存在巨大的、与  $\text{SrTiO}_3$  体系媲美的转换效率(图 6)。此外，相较于  $\text{KTaO}_3/\text{EuO}$  界面， $\text{KTaO}_3/\text{Al}$  界面的转换效率更为显著，表明  $\text{KTaO}_3$  2DEG 的电荷-自旋互转换能够通过不同的异质界面进行调控和增强。

目前对  $\text{KTaO}_3$  电荷-自旋互转换的相关研究虽然处于起步阶段，但其展现出与  $\text{SrTiO}_3$  媲美的优异性能表明其具有作为自旋源材料的巨大潜力，加上  $\text{KTaO}_3$  具有显著的 SOC、界面复杂的载流子输运特性以及极性界面( $\text{KO}^+$ 或  $\text{TaO}^{2-}$ )等特点，使其电子结构和电荷-自旋互转换性质更为敏感且丰富可调，是探究新奇量子态与相关新型自旋电子器件的优异材料。

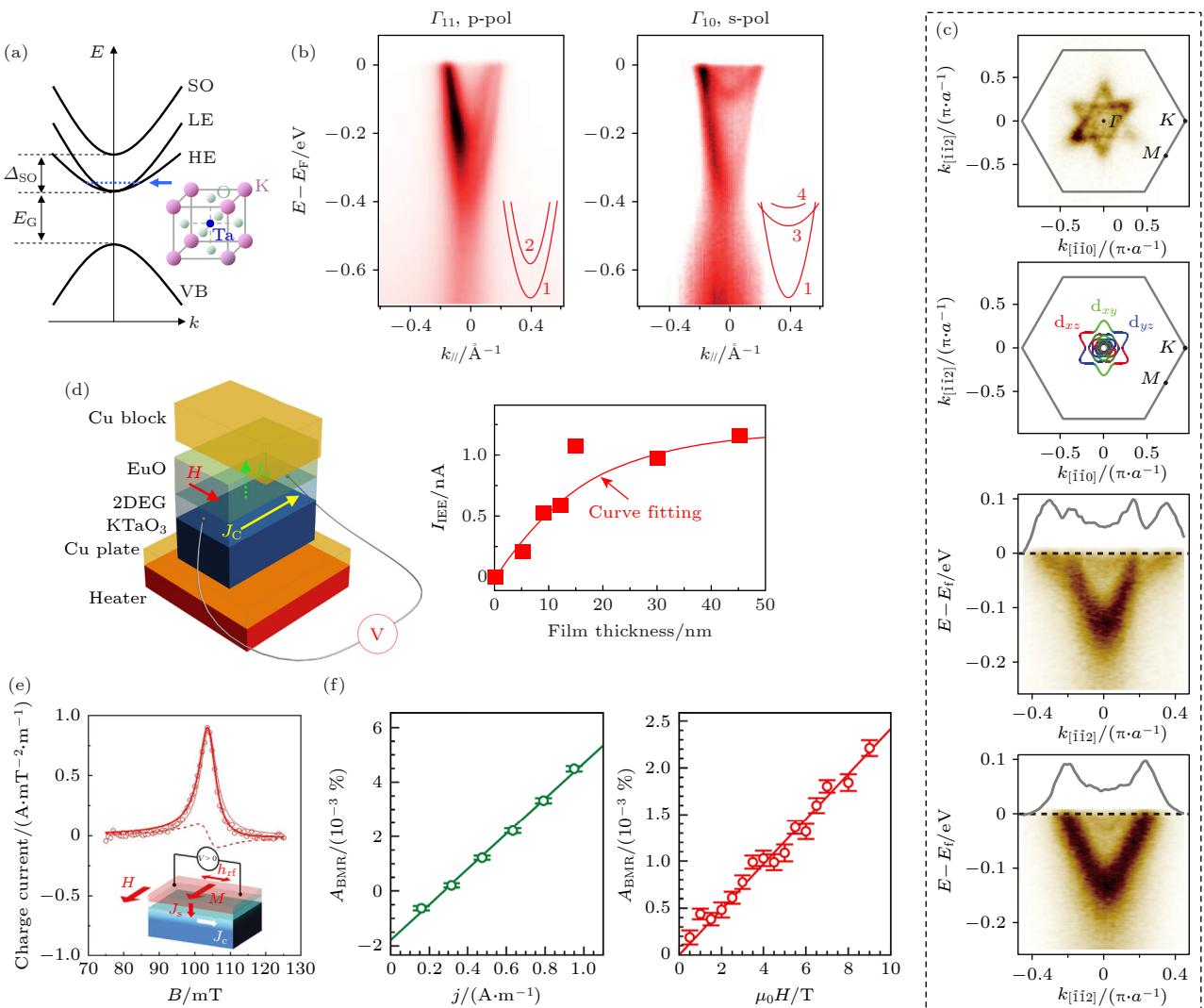


图 5 KTaO<sub>3</sub> 的电子结构、自旋输运及 SOT 相关表征结果 (a) KTaO<sub>3</sub> 晶体结构和能带结构示意图, 由 t<sub>2g</sub> 轨道构成的导带在 SOC 作用下劈裂成 HE, LE 和 SO 三个子带 (出自文献 [86], 已获得授权); (b) KTaO<sub>3</sub>(001) 表面 2DEG 的 ARPES 结果, 测量的能带结构示意图由红线表示 (出自文献 [87], 已获得授权); (c) KTaO<sub>3</sub>(111) 表面 2DEG 的 ARPES 结果, 左侧为费米面的测量 (上) 和计算 (下) 结果, 星型-六角形费米面由 d<sub>xy</sub>, d<sub>xz</sub>, d<sub>yz</sub> 轨道构成; 右侧为两个高对称方向的费米面测量结果侧视图 (出自文献 [89], 已获得授权); (d) KTaO<sub>3</sub>/EuO 界面的热自旋注入与 inverse Edelstein 效应示意图 (上), 及测量的逆 Edelstein 电流与 EuO 厚度的关联性 (下) (出自文献 [97], 已获得授权); (e) 通过逆 Rashba-Edelstein 效应产生的电荷流与所施加 dc 磁场的关联性, 插图为 SP-FMR 测量的配置图 (出自文献 [98], 已获得授权); (f) 双线性磁电阻与电流 (左) 和磁场 (右) 的关系 (出自文献 [98], 已获得授权)

Fig. 5. Electronic structures, spin transport properties and SOT associated characterization results of KTaO<sub>3</sub>: (a) Schematic crystalline structure and band structure of KTaO<sub>3</sub>, the conducting t<sub>2g</sub> band consists of complicated HE, LE and SO subbands due to SOC (Reproduced with permission from Ref. [86]); (b) ARPES results of surface 2DEG in KTaO<sub>3</sub>(001), the red curves presents schematics of the measured band structure (Reproduced with permission from Ref. [87]); (c) ARPES results of surface 2DEG in KTaO<sub>3</sub>(111); leftside: measured (upper) and calculated (bottom) starlike-hexagonal Fermi surface of the 2DEG, which consists of d<sub>xy</sub>, d<sub>xz</sub> and d<sub>yz</sub> orbits; rightside: sideviews of the measured Fermi surface along high symmetry directions (Reproduced with permission from Ref. [89]); (d) schematic for thermal spin injection and inverse Edelstein effect (upper) and EuO thickness dependent inverse Edelstein current (bottom) of the KTaO<sub>3</sub>/EuO interface (Reproduced with permission from Ref. [97]); (e) the transverse charge current generated through the inverse Rashba-Edelstein effect as a function of applied dc magnetic field, the inset schematic presents the SP-FMR measurement configuration (Reproduced with permission from Ref. [98]); (f) bilinear magnetoresistance as functions of applied charge current (left) and magnetic field (right) (Reproduced with permission from Ref. [98]).

## 4 展望

相较于作为早期 SOT 器件自旋源材料被广泛研究的重金属体系, 过渡金属氧化物在该领域短时

间内崭露头角便获得了巨大的关注。上文介绍的 3d-5d 钙钛矿家族的 SrTiO<sub>3</sub>, SrRuO<sub>3</sub>, SrIrO<sub>3</sub> 和 KTaO<sub>3</sub> 均为该材料体系的典型代表, 展现出包括电荷-自旋转换效率和翻转阈值电流两方面的优异

性能(图6). 综合以上优势, 再加上过渡金属氧化物丰富的物性、多自由度的灵活可调性以及优异的晶体结构兼容性, 是构建与实现新型自旋电子器件的理想材料体系.

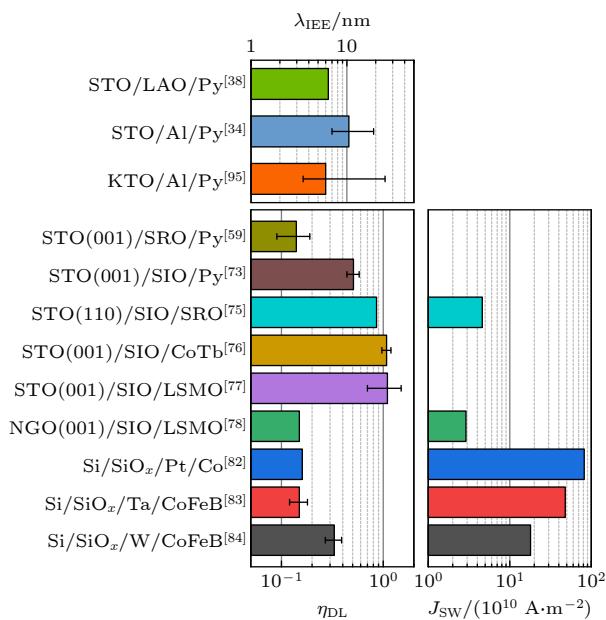


图 6 过渡金属氧化物和重金属体系中电荷-自旋转换效率及翻转阈值电流密度的比较

Fig. 6. Comparison of charge-spin conversion efficiency and switching threshold current density between transition metal oxides and heavy metals.

近几年的研究还集中于少数几种材料, 在庞大的过渡金属氧化物中仍有许多潜力巨大的体系有待进一步挖掘. 首先, 通过构建氧化物异质结构, 利用界面对晶体结构、磁电性质、电子结构等物性的调控作用有望显著影响和增强电荷-自旋互转换<sup>[99,100]</sup>. 如通过多元超晶格诱导出单一体相无法获得的自旋输运性质, 以及通过界面设计在2DEG系统中将显著的转换效率保持至室温等. 其次, 通过对称性设计构建复杂结构体系, 对自旋流的自旋取向进行有效操控并加以利用, 以实现磁化状态的全电翻转是迈向应用的重要一步. 在重金属和二维材料中, 利用对称性破缺的结构, 如构造垂直方向或横向的材料分布梯度、引入反铁磁、利用铁电层等方式<sup>[101–103]</sup>可产生自旋方向垂直于界面的自旋流, 从而实现无外场辅助下垂直磁矩的确定性翻转, 这对于低功耗高集成度SOT器件的实现至关重要. 在过渡金属氧化物中, SrTiO<sub>3</sub>(111)表面2DEG的自旋动量锁定存在垂直于界面的自旋极化<sup>[104]</sup>, 是有望实现垂直磁矩无场下确定性翻转的系统. 其

他氧化物中虽尚无相关报道, 但在生长过程中通过对材料组分、晶体结构的精细调控影响对称性是切实可行的, 后续的研究也应该有计划地开展起来. 另一方面, 在ABO<sub>3</sub>型钙钛矿氧化物中进一步替换B位原子种类, 如SrRhO<sub>3</sub>和SrMoO<sub>3</sub>等可能可以带来更丰富的电子结构和SOT性质; 在层状钙钛矿结构中, 如Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub>, 的SOT的研究也较为初步, 可以进一步探索不同层状钙钛矿材料的SOT性质和调控. 此外, 其他结构的氧化物中也展现出优异电荷-自旋互转换性质的潜力. 如在铜铁矿结构PdCoO<sub>2</sub>中观测到了较大的Rashba劈裂<sup>[105]</sup>, 在金红石结构RuO<sub>2</sub>中观测到了由各向异性自旋劈裂产生的新型自旋力矩<sup>[106–108]</sup>. 其他如尖晶石结构、焦绿石结构、双钙钛矿结构等氧化物薄膜和异质结构的自旋-电荷互转换都有待研究.

在拓展材料体系之外, 利用氧化物多自由度耦合的特点, 有望在过渡金属氧化物薄膜和异质结构中实现对SOT强度的精确调控. 前文提及自旋霍尔效应和表面态对自旋-轨道力矩的类阻尼力矩和类场力矩有不同程度的贡献, 而这两个成分的比例能够显著影响磁化翻转的能耗及响应时间、畴壁移动速度等动力学过程<sup>[23–26,109–111]</sup>. 因此, 通过多个自由度影响电子结构, 分别对类阻尼力矩和类场力矩进行强度和方向的精确调控, 是实现高性能SOT器件的重要研究方向.

最后, 建立氧化物电子结构与电荷-自旋互转换之间的关联规律对理解和控制器件性能是至关重要的. 目前在3d氧化物SrTiO<sub>3</sub>的2DEG中能够较好地将其相对简单的能带结构与电荷-自旋互转换建立联系, 其中发现的新奇电子结构对转换效率的贡献可以通过理论较好地诠释. 但具有强SOC的4d和5d氧化物, 有待结合第一性原理计算与ARPES等实验确定其复杂的电子能带结构, 进而建立电子能带结构与自旋输运性质之间的关联规律, 深刻理解体系中显著电荷-自旋互转换的起源及增强电荷-自旋转换效率. 一方面, 通过单一变量的连续调控, 如同族元素的化学掺杂, 能够较好地将电子结构、晶体结构及电荷-自旋转换效率进行系统性关联. 另一方面, 上文提到电子结构对电荷-自旋互转换的贡献不仅体现在线性响应下的SOT上, 还体现在非线性响应下出现的新奇自旋输运现象<sup>[18,19,72,105,112–117]</sup>上. 如在氧化物PdCoO<sub>2</sub><sup>[105]</sup>和SrIrO<sub>3</sub><sup>[72,117]</sup>观测到的非线性平面霍尔效应很好地

证实了其电子结构中存在非平庸能带结构导致的表面态。此外, Lao 等<sup>[17]</sup>进一步将线性与非线性响应表征相结合, 从 SOT 与非线性平面霍尔效应的关联性入手, 探讨了自旋霍尔效应和表面态对电荷-自旋转换效率的贡献。线性与非线性响应相结合的表征手段能将不同机制带来的贡献进行解耦, 将成为阐明电子结构对电荷-自旋互转换贡献机制的强力工具。

## 参考文献

- [1] Agarwal S, Aimone B, Akinaga H, Akinola O, Badaroglu M, Bersuker G, Binek C 2021 *International Roadmap For Devices And Systems* (2021 Edition) <https://irds.ieee.org/editions/2021>
- [2] Manipatruni S, Nikonov D E, Young I A 2018 *Nat. Phys.* **14** 338
- [3] Diény B, Prejbeanu I L, Garello K, Gambardella P, Freitas P, Lehndorff R, Raberg W, Ebels U, Demokritov S O, Akerman J, Deac A, Pirro P, Adelmann C, Anane A, Chumak A V, Hirohata A, Mangin S, Valenzuela S O, Onbaşı M C, d'Aquino M, Prenat G, Finocchio G, Lopez-Díaz L, Chantrell R, Chubykalo-Fesenko O, Bortolotti P 2020 *Nat. Electron.* **3** 446
- [4] Shao Q, Li P, Liu L, Yang H, Fukami S, Razavi A, Wu H, Wang K, Freimuth F, Mokrousov Y, Stiles M D, Emori S, Hoffmann A, Akerman J, Roy K, Wang J P, Yang S H, Garello K, Zhang W 2021 *IEEE Trans. Magn.* **57** 800439
- [5] Chen H, Yi D 2021 *APL Mater.* **9** 060908
- [6] Trier F, Noël P, Kim J V, Attané J P, Vila L, Bibes M 2021 *Nat. Rev. Mater.* **7** 258
- [7] Witczak-Krempa W, Chen G, Kim Y B, Balents L 2014 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **5** 57
- [8] Armitage N P, Mele E J, Vishwanath A 2018 *Rev. Mod. Phys.* **90** 015001
- [9] Yan B, Felser C 2017 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **8** 337
- [10] Xiao D, Chang M C, Niu Q 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 1959
- [11] Sinova J, Valenzuela S O, Wunderlich J, Back C H, Jungwirth T 2015 *Rev. Mod. Phys.* **87** 1213
- [12] Manchon A, Koo H C, Nitta J, Frolov S M, Duine R A 2015 *Nat. Mater.* **14** 871
- [13] Itoh S, Endoh Y, Yokoo T, Ibuka S, Park J G, Kaneko Y, Takahashi K S, Tokura Y, Nagaosa N 2016 *Nat. Commun.* **7** 11788
- [14] Jadaun P, Register L F, Banerjee S K 2020 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **117** 11878
- [15] Manchon A, Železný J, Miron I M, Jungwirth T, Sinova J, Thiaville A, Garello K, Gambardella P 2019 *Rev. Mod. Phys.* **91** 035004
- [16] Sodemann I, Fu L 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 216806
- [17] Ma Q, Xu S Y, Shen H, MacNeill D, Fatemi V, Chang T R, Mier Valdivia A M, Wu S, Du Z, Hsu C H, Fang S, Gibson Q D, Watanabe K, Taniguchi T, Cava R J, Kaxiras E, Lu H Z, Lin H, Fu L, Gedik N, Jarillo-Herrero P 2019 *Nature* **565** 337
- [18] He P, Zhang S S, Zhu D, Liu Y, Wang Y, Yu J, Vignale G, Yang H 2018 *Nat. Phys.* **14** 495
- [19] He P, Zhang S S, Zhu D, Shi S, Heinonen O G, Vignale G, Yang H 2019 *Phys. Rev. Lett.* **123** 016801
- [20] Slonczewski J C 1996 *J. Magn. Magn. Mater.* **159** L1
- [21] Berger L 1996 *Phys. Rev. B* **54** 9353
- [22] Zhang S, Levy P M, Fert A 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 236601
- [23] Katine J A, Albert F J, Buhrman R A, Myers E B, Ralph D C 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 3149
- [24] Legrand W, Ramaswamy R, Mishra R, Yang H 2015 *Phys. Rev. Appl.* **3** 064012
- [25] Yoon J, Lee S W, Kwon J H, Lee J M, Son J, Qiu X, Lee K J, Yang H 2017 *Sci. Adv.* **3** e1603099
- [26] Liu Y T, Huang C C, Chen K H, Huang Y H, Tsai C C, Chang T Y, Pai C F 2021 *Phys. Rev. Appl.* **16** 024021
- [27] Imada M, Fujimori A, Tokura Y 1998 *Rev. Mod. Phys.* **70** 1039
- [28] Pai Y Y, Tylian-Tyler A, Irvin P, Levy J 2018 *Rep. Prog. Phys.* **81** 036503
- [29] Benthem K V, Elsässer C, French R H 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 6156
- [30] Ohtomo A, Hwang H Y 2004 *Nature* **427** 423
- [31] Stemmer S, James Allen S 2014 *Annu. Rev. Mater. Sci.* **44** 151
- [32] Reyren N, Thiel S, Caviglia A D, Kourkoutis L F, Hammerl G, Richter C, Schneider C W, Kopp T, Rüetschi A S, Jaccard D, Gabay M, Müller D A, Triscone J M, Mannhart J 2007 *Science* **317** 1196
- [33] Trier F, Prawiroatmodjo G E, Zhong Z, Christensen D V, von Soosten M, Bhowmik A, Lastra J M, Chen Y, Jespersen T S, Pryds N 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 096804
- [34] Vaz D C, Noel P, Johansson A, Gobel B, Bruno F Y, Singh G, McKeown-Walker S, Trier F, Vicente-Arche L M, Sander A, Valencia S, Bruneel P, Vivek M, Gabay M, Bergeal N, Baumberger F, Okuno H, Barthelemy A, Fert A, Vila L, Mertig I, Attane J P, Bibes M 2019 *Nat. Mater.* **18** 1187
- [35] King P D, McKeown Walker S, Tamai A, de la Torre A, Eknakapul T, Buaphet P, Mo S K, Meevasana W, Bahramy M S, Baumberger F 2014 *Nat. Commun.* **5** 3414
- [36] Ben Shalom M, Sachs M, Rakhamilevitch D, Palevski A, Dagan Y 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 126802
- [37] Caviglia A D, Gabay M, Gariglio S, Reyren N, Cancellieri C, Triscone J M 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 126803
- [38] Lesne E, Fu Y, Oyarzun S, Rojas-Sánchez J C, Vaz D C, Naganuma H, Sicoli G, Attane J P, Jamet M, Jacquet E, George J M, Barthelemy A, Jaffres H, Fert A, Bibes M, Vila L 2016 *Nat. Mater.* **15** 1261
- [39] Kaneta-Takada S, Kitamura M, Arai S, Arai T, Okano R, Anh L D, Endo T, Horiba K, Kumigashira H, Kobayashi M, Seki M, Tabata H, Tanaka M, Ohya S 2022 *Nat. Commun.* **13** 5631
- [40] Noel P, Trier F, Vicente Arche L M, Brehin J, Vaz D C, Garcia V, Fusil S, Barthelemy A, Vila L, Bibes M, Attane J P 2020 *Nature* **580** 483
- [41] Wang Y, Ramaswamy R, Motapothula M, Narayananpillai K, Zhu D, Yu J, Venkatesan T, Yang H 2017 *Nano Lett.* **17** 7659
- [42] Sinova J, Culcer D, Niu Q, Sinitsyn N A, Jungwirth T, MacDonald A H 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 126603
- [43] Jin M J, Moon S Y, Park J, Modepalli V, Jo J, Kim S I, Koo H C, Min B C, Lee H W, Baek S H, Yoo J W 2017 *Nano Lett.* **17** 36
- [44] Trier F, Vaz D C, Bruneel P, Noel P, Fert A, Vila L, Attane J P, Barthelemy A, Gabay M, Jaffres H, Bibes M 2020 *Nano Lett.* **20** 395

- [45] Grigera S A, Gegenwart P, Borzi R A, Weickert F, Schofield A J, Perry R S, Tayama T, Sakakibara T, Maeno Y, Green A G, Mackenzie A P 2004 *Science* **306** 1154
- [46] Luke G M, Fundamoto Y, Kojima K M, Larkin M I, Merrin J, Nachumi B, Uemura Y J, Maeno Y, Mao Z Q, Mori Y, Nakamura H, Sigrist M 1998 *Nature* **394** 558
- [47] Koster G, Klein L, Siemons W, Rijnders G, Dodge J S, Eom C B, Blank D H A, Beasley M R 2012 *Rev. Mod. Phys.* **84** 253
- [48] Fang Z, Nagaosa N, Takahashi K S, Asamitsu A, Mathieu R, Ogasawara T, Yamada H, Kawasaki M, Tokura Y, Terakura K 2003 *Science* **302** 92
- [49] Mathieu R, Asamitsu A, Yamada H, Takahashi K S, Kawasaki M, Fang Z, Nagaosa N, Tokura Y 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 016602
- [50] Chen Y, Bergman D L, Burkov A A 2013 *Phys. Rev. B* **88** 125110
- [51] Takiguchi K, Wakabayashi Y K, Irie H, Krockenberger Y, Otsuka T, Sawada H, Nikolaev S A, Das H, Tanaka M, Taniyasu Y, Yamamoto H 2020 *Nat. Commun.* **11** 4969
- [52] Lin W, Liu L, Liu Q, Li L, Shu X, Li C, Xie Q, Jiang P, Zheng X, Guo R, Lim Z, Zeng S, Zhou G, Wang H, Zhou J, Yang P, Ariando, Pennycook S J, Xu X, Zhong Z, Wang Z, Chen J 2021 *Adv. Mater.* **33** 2101316
- [53] Tian D, Liu Z, Shen S, Li Z, Zhou Y, Liu H, Chen H, Yu P 2021 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **118** 2101946118
- [54] Haidar S M, Shiomi Y, Lustikova J, Saitoh E 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 152408
- [55] Richter T, Paleschke M, Wahler M, Heyroth F, Deniz H, Hesse D, Schmidt G 2017 *Phys. Rev. B* **96** 184407
- [56] Wahler M, Homonay N, Richter T, Muller A, Eisenschmidt C, Fuhrmann B, Schmidt G 2016 *Sci. Rep.* **6** 28727
- [57] Mosendz O, Pearson J E, Fradin F Y, Bauer G E, Bader S D, Hoffmann A 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 046601
- [58] Ou Y, Wang Z, Chang C S, Nair H P, Paik H, Reynolds N, Ralph D C, Muller D A, Schlom D G, Buhrman R A 2019 *Nano Lett.* **19** 3663
- [59] Zhou J, Shu X, Lin W, Shao D F, Chen S, Liu L, Yang P, Tsymbal E Y, Chen J 2021 *Adv. Mater.* **33** 2007114
- [60] Wei J, Zhong H, Liu J, Wang X, Meng F, Xu H, Liu Y, Luo X, Zhang Q, Guang Y, Feng J, Zhang J, Yang L, Ge C, Gu L, Jin K, Yu G, Han X 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2100380
- [61] Li S, Lao B, Lu Z, Zheng X, Zhao K, Gong L, Tang T, Wu K, Li R W, Wang Z 2023 *Phys. Rev. Mater.* **7** 024418
- [62] Kim B J, Jin H, Moon S J, Kim J Y, Park B G, Leem C S, Yu J, Noh T W, Kim C, Oh S J, Park J H, Durairaj V, Cao G, Rotenberg E 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 076402
- [63] Moon S J, Jin H, Kim K W, Choi W S, Lee Y S, Yu J, Cao G, Sumi A, Funakubo H, Bernhard C, Noh T W 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 226402
- [64] Carter J M, Shankar V V, Zeb M A, Kee H Y 2012 *Phys. Rev. B* **85** 115105
- [65] Kim H S, Chen Y, Kee H Y 2015 *Phys. Rev. B* **91** 235103
- [66] Nie Y F, King P D, Kim C H, Uchida M, Wei H I, Faeth B D, Ruf J P, Ruff J P, Xie L, Pan X, Fennie C J, Schlom D G, Shen K M 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 016401
- [67] Liu Z T, Li M Y, Li Q F, Liu J S, Li W, Yang H F, Yao Q, Fan C C, Wan X G, Wang Z, Shen D W 2016 *Sci. Rep.* **6** 30309
- [68] Liu J, Kriegner D, Horak L, Puggioni D, Rayan Serrao C, Chen R, Yi D, Frontera C, Holy V, Vishwanath A, Rondonelli J M, Marti X, Ramesh R 2016 *Phys. Rev. B* **93** 085118
- [69] Fujioka J, Yamada R, Kawamura M, Sakai S, Hirayama M, Arita R, Okawa T, Hashizume D, Hoshino M, Tokura Y 2019 *Nat. Commun.* **10** 362
- [70] Patri A S, Hwang K, Lee H W, Kim Y B 2018 *Sci. Rep.* **8** 8052
- [71] Chen Y, Lu Y M, Kee H Y 2015 *Nat. Commun.* **6** 6593
- [72] Kozuka Y, Isogami S, Masuda K, Miura Y, Das S, Fujioka J, Ohkubo T, Kasai S 2021 *Phys. Rev. Lett.* **126** 236801
- [73] Nan T, Anderson T J, Gibbons J, Hwang K, Campbell N, Zhou H, Dong Y Q, Kim G Y, Shao D F, Paudel T R, Reynolds N, Wang X J, Sun N X, Tsymbal E Y, Choi S Y, Rzchowski M S, Kim Y B, Ralph D C, Eom C B 2019 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **116** 16186
- [74] Everhardt A S, Dc M, Huang X, Sayed S, Gosavi T A, Tang Y, Lin C C, Manipatruni S, Young I A, Datta S, Wang J P, Ramesh R 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 051201
- [75] Liu L, Qin Q, Lin W, Li C, Xie Q, He S, Shu X, Zhou C, Lim Z, Yu J, Lu W, Li M, Yan X, Pennycook S J, Chen J 2019 *Nat. Nanotechnol.* **14** 939
- [76] Wang H, Meng K Y, Zhang P, Hou J T, Finley J, Han J, Yang F, Liu L 2019 *Appl. Phys. Lett.* **114** 232406
- [77] Huang X, Sayed S, Mittelstaedt J, Susarla S, Karimeddiny S, Caretta L, Zhang H, Stoica V A, Gosavi T, Mahfouzi F, Sun Q, Ercius P, Kioussis N, Salahuddin S, Ralph D C, Ramesh R 2021 *Adv. Mater.* **33** e2008269
- [78] Liu L, Zhou G, Shu X, Li C, Lin W, Ren L, Zhou C, Zhao T, Guo R, Xie Q, Wang H, Zhou J, Yang P, Pennycook S J, Xu X, Chen J 2022 *Phys. Rev. B* **105** 144419
- [79] Melnik A R, Lee J S, Richardella A, Grab J L, Mintun P J, Fischer M H, Vaezi A, Manchon A, Kim E A, Samarth N, Ralph D C 2014 *Nature* **511** 449
- [80] Li P, Wu W, Wen Y, Zhang C, Zhang J, Zhang S, Yu Z, Yang S A, Manchon A, Zhang X X 2018 *Nat. Commun.* **9** 3990
- [81] Amin V P, Stiles M D 2016 *Phys. Rev. B* **94** 104420
- [82] Garello K, Miron I M, Avci C O, Freimuth F, Mokrousov Y, Blugel S, Auffret S, Boulle O, Gaudin G, Gambardella P 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 587
- [83] Liu L, Pai C F, Li Y, Tseng H W, Ralph D C, Buhrman R A 2012 *Science* **336** 555
- [84] Pai C F, Liu L, Li Y, Tseng H W, Ralph D C, Buhrman R A 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 122404
- [85] Ren Z, Lao B, Zheng X, Liao L, Lu Z, Li S, Yang Y, Cao B, Wen L, Zhao K, Wang L, Bai X, Hao X, Liao Z, Wang Z, Li R W 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 15407
- [86] Nakamura H, Kimura T 2009 *Phys. Rev. B* **80** 121308
- [87] King P D, He R H, Eknapakul T, Buaphet P, Mo S K, Kaneko Y, Harashima S, Hikita Y, Bahramy M S, Bell C, Hussain Z, Tokura Y, Shen Z X, Hwang H Y, Baumberger F, Meevasana W 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 117602
- [88] Santander-Syro A F, Bareille C, Fortuna F, Copie O, Gabay M, Bertran F, Taleb-Ibrahimi A, Le Fèvre P, Herranz G, Reyren N, Bibes M, Barthélémy A, Lecoeur P, Guevara J, Rozenberg M J 2012 *Phys. Rev. B* **86** 121107
- [89] Bruno F Y, McKeown Walker S, Riccò S, la Torre A, Wang Z, Tamai A, Kim T K, Hoesch M, Bahramy M S, Baumberger F 2019 *Adv. Electron. Mater.* **5** 1800860
- [90] Liu C, Yan X, Jin D, Ma Y, Hsiao H W, Lin Y, Bretz-Sullivan T M, Zhou X, Pearson J, Fisher B, Jiang J S, Han W, Zuo J M, Wen J, Fong D D, Sun J, Zhou H, Bhattacharya A 2021 *Science* **371** 716
- [91] Chen Z, Liu Y, Zhang H, Liu Z, Tian H, Sun Y, Zhang M, Zhou Y, Sun J, Xie Y 2021 *Science* **372** 721

- [92] Zou K, Ismail-Beigi S, Kisslinger K, Shen X, Su D, Walker F J, Ahn C H 2015 *APL Mater.* **3** 036104
- [93] Zhang H, Zhang H, Yan X, Zhang X, Zhang Q, Zhang J, Han F, Gu L, Liu B, Chen Y, Shen B, Sun J 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 36456
- [94] Zhang H, Yan X, Zhang X, Wang S, Xiong C, Zhang H, Qi S, Zhang J, Han F, Wu N, Liu B, Chen Y, Shen B, Sun J 2019 *ACS Nano* **13** 609
- [95] Zhang H, Yun Y, Zhang X, Zhang H, Ma Y, Yan X, Wang F, Li G, Li R, Khan T, Chen Y, Liu W, Hu F, Liu B, Shen B, Han W, Sun J 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 116803
- [96] Wadehra N, Tomar R, Varma R M, Gopal R K, Singh Y, Dattagupta S, Chakraverty S 2020 *Nat. Commun.* **11** 874
- [97] Zhang H, Ma Y, Zhang H, Chen X, Wang S, Li G, Yun Y, Yan X, Chen Y, Hu F, Cai J, Shen B, Han W, Sun J 2019 *Nano Lett.* **19** 1605
- [98] Vicente-Arche L M, Brechin J, Varotto S, Cosset-Cheneau M, Mallik S, Salazar R, Noel P, Vaz D C, Trier F, Bhattacharya S, Sander A, Le Fevre P, Bertran F, Saiz G, Menard G, Bergeal N, Barthelemy A, Li H, Lin C C, Nikonorov D E, Young I A, Rault J E, Vila L, Attane J P, Bibes M 2021 *Adv. Mater.* **33** e2102102
- [99] Hwang H Y, Iwasa Y, Kawasaki M, Keimer B, Nagaosa N, Tokura Y 2012 *Nat. Mater.* **11** 103
- [100] Ramesh R, Schlom D G 2019 *Nat. Rev. Mater.* **4** 257
- [101] Zheng Z, Zhang Y, Lopez-Dominguez V, Sanchez-Tejerina L, Shi J, Feng X, Chen L, Wang Z, Zhang Z, Zhang K, Hong B, Xu Y, Zhang Y, Carpentieri M, Fert A, Finocchio G, Zhao W, Khalili Amiri P 2021 *Nat. Commun.* **12** 4555
- [102] Oh Y W, Chris Baek S H, Kim Y M, Lee H Y, Lee K D, Yang C G, Park E S, Lee K S, Kim K W, Go G, Jeong J R, Min B C, Lee H W, Lee K J, Park B G 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 878
- [103] Yu G, Upadhyaya P, Fan Y, Alzate J G, Jiang W, Wong K L, Takei S, Bender S A, Chang L T, Jiang Y, Lang M, Tang J, Wang Y, Tserkovnyak Y, Amiri P K, Wang K L 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 548
- [104] He P, Walker S M, Zhang S S, Bruno F Y, Bahramy M S, Lee J M, Ramaswamy R, Cai K, Heinonen O, Vignale G, Baumberger F, Yang H 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 266802
- [105] Lee J H, Harada T, Trier F, Marcano L, Godel F, Valencia S, Tsukazaki A, Bibes M 2021 *Nano Lett.* **21** 8687
- [106] Gonzalez-Hernandez R, Smejkal L, Vyborny K, Yahagi Y, Sinova J, Jungwirth T, Zelezny J 2021 *Phys. Rev. Lett.* **126** 127701
- [107] Bose A, Schreiber N J, Jain R, Shao D F, Nair H P, Sun J, Zhang X S, Muller D A, Tsymbal E Y, Schlom D G, Ralph D C 2022 *Nat. Electron.* **5** 267
- [108] Bai H, Han L, Feng X Y, Zhou Y J, Su R X, Wang Q, Liao L Y, Zhu W X, Chen X Z, Pan F, Fan X L, Song C 2022 *Phys. Rev. Lett.* **128** 197202
- [109] Taniguchi T, Mitani S, Hayashi M 2015 *Phys. Rev. B* **92** 024428
- [110] Gomonay O, Jungwirth T, Sinova J 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 017202
- [111] Zhu D, Zhao W 2020 *Phys. Rev. Appl.* **13** 044078
- [112] Yasuda K, Tsukazaki A, Yoshimi R, Kondou K, Takahashi K S, Otani Y, Kawasaki M, Tokura Y 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 137204
- [113] Dyrdal A, Barnas J, Fert A 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 046802
- [114] Yu X Q, Zhu Z G, Su G 2021 *Phys. Rev. B* **103** 035410
- [115] Kumar D, Hsu C H, Sharma R, Chang T R, Yu P, Wang J, Eda G, Liang G, Yang H 2021 *Nat. Nanotechnol.* **16** 421
- [116] Rao W, Zhou Y L, Wu Y J, Duan H J, Deng M X, Wang R Q 2021 *Phys. Rev. B* **103** 155415
- [117] Lao B, Liu P, Zheng X, Lu Z, Li S, Zhao K, Gong L, Tang T, Wu K, Shi YG, Sun Y, Chen X Q, Li R W, Wang Z 2022 *Phys. Rev. B* **106** L220409

SPECIAL TOPIC—Novel physical properties of functional oxide thin films

## Research progress of novel quantum states and charge-spin interconversion in transition metal oxides<sup>\*</sup>

Lao Bin    Zheng Xuan    Li Sheng    Wang Zhi-Ming<sup>†</sup>

(Key Laboratory of Magnetic Materials and Devices, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

(Received 21 November 2022; revised manuscript received 20 December 2022)

### Abstract

For efficient storage and processing of massive data in the information technology era, spintronic device attracts tremendous attention due to its low power consumption and non-volatile feature. Spin source material, which can efficiently generates spin current, is an important constituent of novel spin-orbit torque device. The efficiency of spin current generation in spin source material directly determines the performances of various spintronic devices. In the past two decades, great progress has been made in exploring high-efficient spin source material systems and understanding the relevant physical mechanisms. A wide variety of materials are explored, ranging from traditional heavy metals and semiconductors to topological insulators and two-dimensional (2D) materials. Recently, the material family of transition metal oxides attracts tremendous attention due to its efficient and highly tunable charge-spin conversion intimately related to its emerging novel quantum states and electronic structure. The mechanism of charge-spin conversion generally has two contributions: the bulk spin Hall effect and the spin-momentum locked interface with inversion symmetry breaking. Novel electronic structures such as topological band structures and spin-momentum locked surface states can realize efficient charge-spin conversion. For example, the Weyl points in SrRuO<sub>3</sub> and the topological Dirac nodal line in SrIrO<sub>3</sub> are predicted to give rise to a large Berry curvature and corresponding spin Hall conductance; the topological surface states can generate spin accumulation due to spin-momentum locking; the Rashba states at the oxide interface such as the 2D electron gas in SrTiO<sub>3</sub> and KTaO<sub>3</sub> can generate spin current by Rashba-Edelstein effect. Furthermore, the entanglement of various degrees of freedom, including spin, charge, lattice and orbit in transition metal oxides lead to the electronic structure being highly tunable by various methods including gate voltage, substrate constraint, thickness, interface engineering, etc. Therefore, charge-spin conversion in transition metal oxides is of great significance for both modulating of novel electronic structure in fundamental research and exploring its promising potential in future spintronic devices. In this review, we focus on introducing aspects of exotic electronic structures, spin transport mechanism, charge-spin interconversion characterization, efficiency and manipulation in transition metal oxides, and giving a prospect on the future development trend.

**Keywords:** transition metal oxide, electronic structure, charge-spin interconversion, spin-orbit torque

**PACS:** 77.84.Bw, 73.22.-f, 75.76.+j, 72.25.-b

**DOI:** 10.7498/aps.72.20222219

\* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant Nos. 2019YFA0307800, 2017YFA0303600) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12174406, 11874367).

† Corresponding author. E-mail: zhiming.wang@nimte.ac.cn



## 过渡金属氧化物中新奇量子态与电荷-自旋互转换研究进展

劳斌 郑轩 李晟 汪志明

**Research progress of novel quantum states and charge–spin interconversion in transition metal oxides**

Lao Bin Zheng Xuan Li Sheng Wang Zhi-Ming

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 72, 097702 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20222219

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222219>

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

---

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

##### 自旋轨道矩调控的垂直磁各向异性四态存储器结构

Demonstration of four-state memory structure with perpendicular magnetic anisotropy by spin-orbit torque

物理学报. 2018, 67(11): 117501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180216>

##### 免掺杂、非对称异质接触晶体硅太阳电池的研究进展

Research progress of crystalline silicon solar cells with dopant-free asymmetric heterocontacts

物理学报. 2019, 68(4): 048801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181991>

##### 基于二维材料的自旋-轨道矩研究进展

Research progress of spin-orbit torques based on two-dimensional materials

物理学报. 2021, 70(12): 127501 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210004>

##### 非共振圆偏振光作用下单层二硫化钼电子结构及其自旋/谷输运性质

Electronic structure and spin/valley transport properties of monolayer MoS<sub>2</sub> under the irradiation of the off-resonant circularly polarized light

物理学报. 2018, 67(10): 107101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180213>

##### 过渡金属原子X(X = Mn, Tc, Re)掺杂二维WS<sub>2</sub>第一性原理研究

First-principles study of transition metal atoms X (X = Mn, Tc, Re) doped two-dimensional WS<sub>2</sub> materials

物理学报. 2022, 71(12): 127301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212439>

##### 过渡金属(Cr, Mn, Fe, Co)掺杂对TiO<sub>2</sub>磁性影响的第一性原理研究

First principle study of influence of transition metal (Cr, Mn, Fe, Co) doping on magnetism of TiO<sub>2</sub>

物理学报. 2020, 69(19): 197101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200644>

专题: 功能氧化物薄膜新奇物理性质

# HfO<sub>2</sub> 基铁电薄膜的结构、性能调控及典型器件应用\*

袁国亮<sup>1)</sup>† 王琛皓<sup>1)</sup> 唐文彬<sup>1)</sup> 张睿<sup>1)</sup> 陆旭兵<sup>2)</sup>‡

1) (南京理工大学材料科学与工程学院, 南京 210094)

2) (华南师范大学华南先进光电子研究院, 广州 510006)

(2022年11月20日收到; 2022年12月17日收到修改稿)

大数据、物联网和人工智能的快速发展对存储芯片、逻辑芯片和其他电子元器件的性能提出了越来越高的要求。本文介绍了HfO<sub>2</sub>基铁电薄膜的铁电性起源, 通过掺杂元素改变晶体结构的对称性或引入适量的氧空位来降低相转变的能量垒可以增强HfO<sub>2</sub>基薄膜的铁电性, 在衬底和电极之间引入应力、减小薄膜厚度、构建纳米层结构和降低退火温度等方法也可以稳定铁电相。与钙钛矿氧化物铁电薄膜相比, HfO<sub>2</sub>基铁电薄膜具有与现有半导体工艺兼容性更强和在纳米级厚度下铁电性强等优点。铁电存储器理论上可以达到闪存的存储密度, 读写次数超过10<sup>10</sup>次, 同时具有读写速度快、低操作电压和低功耗等优点。此外, 还总结了HfO<sub>2</sub>基薄膜在负电容晶体管、铁电隧道结、神经形态计算和反铁电储能等方面的主要研究成果。最后, 讨论了HfO<sub>2</sub>基铁电薄膜器件当前面临的挑战和未来的机遇。

**关键词:** HfO<sub>2</sub>基薄膜, 铁电极化, 铁电存储器

**PACS:** 77.84.-s, 85.30.Tv, 77.80.Dj, 81.15.-z

**DOI:** 10.7498/aps.72.20222221

## 1 引言

随着世界不断向信息数字化方向快速发展, 数据的存储容量、可靠性和安全性变得至关重要。存储材料是数据的载体, 合适的存储材料对未来的信息传播至关重要。作为存储材料之一, 铁电材料可以以两种或两种以上的极化状态存在, 在去除外加电压后, 铁电材料可以保持非零的剩余极化( $P_r$ )状态。随着微机电系统的发展以及铁电薄膜与硅制造技术的成功结合, 研究人员设计了很多新型的铁电器件, 如铁电存储器、射频识别器和压电换能器等<sup>[1]</sup>。

20世纪80年代后期, 锆钛酸铅(piezoelectric ceramic transducer, PZT)等钙钛矿铁电薄膜<sup>[2]</sup>的制备取得了重要进展, 并成功地被集成到商业化的1T1C型铁电存储器中<sup>[3]</sup>, 其中1T1C代表一个

普通的场效应晶体管(T)和一个含铁电薄膜介质的电容器(C)。然而, 钙钛矿铁电体材料仍然存在一些的局限性, 主要有以下四点。第一, 常规钙钛矿铁电材料与硅基片之间存在过渡层, 当材料厚度减小到10 nm以下时, 钙钛矿薄膜的铁电性会减弱, 严重影响到铁电存储器的可靠性。第二, 钙钛矿铁电体的多组分特性使得在大规模制造薄膜时需要精确地控制元素比例。然而, 常见的钙钛矿铁电体所包含的Pb和Bi元素在高温条件下会挥发, 工艺技术的复杂性严重阻碍大规模薄膜器件的生产和制造。第三, 尺寸不断缩小的高密度存储器技术, 如动态随机存取存储器, 需要三维集成, 但PZT薄膜在工业水平上难以实现优异的三维集成。此外, 钙钛矿铁电体的带隙较窄( $E_g \sim 3\text{--}4\text{ eV}$ ), 因此纳米厚度的铁电薄膜容易产生较大的漏电流, 这增加薄膜器件在使用过程中失效的风险。第四, 钙

\* 国家自然科学基金(批准号: 92263105, 62174059)和中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: 30921013108)资助的课题。

† 通信作者。E-mail: [yuanguoliang@njjust.edu.cn](mailto:yuanguoliang@njjust.edu.cn)

‡ 通信作者。E-mail: [luxubing@m.scnu.edu.cn](mailto:luxubing@m.scnu.edu.cn)

钛矿薄膜与硅基互补金属氧化物半导体 (complementary metal oxide semiconductor, CMOS) 工艺兼容性差, 且采用 Pt, Au, Ir 等贵金属制备的电极工艺复杂且成本高<sup>[4,5]</sup>. 因此, 相对于采用 7—28 nm 工艺的动态随机存取内存 (dynamic random access memory, DRAMs) 和闪存, 钙钛矿基铁电存储器的发展缓慢, 目前仍然采用大于 100 nm 的半导体工艺.

氧化铪 ( $\text{HfO}_2$ ) 基铁电薄膜最为突出的特点是能够打破传统钙钛矿铁电材料与 CMOS 不兼容性和纳米厚度下铁电性受限等问题, 因此  $\text{HfO}_2$  基铁电材料成为当前的研究热点<sup>[6–8]</sup>.  $\text{HfO}_2$  具有高介电常数 ( $\epsilon_r \sim 25$ ) 和宽带隙 ( $E_g \sim 5–6 \text{ eV}$ ) 等优点, 最初作为高介电常数栅介质绝缘材料, 用来取代金属-氧化物-半导体场效应晶体管 (metal oxide semiconductor field effect transistor, MOSFETs) 中的  $\text{SiO}_2$  绝缘层<sup>[9–11]</sup>. 自 2011 年 Böscke 等<sup>[8]</sup> 在 10 nm 厚的  $\text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.026–0.04$ ) 薄膜中发现铁电性以来, 学者们提出了许多方法调控  $\text{HfO}_2$  基薄膜的铁电性, 包括元素掺杂、应变、界面、缺陷调控和改变薄膜生长方法等<sup>[12–18]</sup>.

如图 1 所示, 基于其优异的介电、铁电、反铁电和压电性能,  $\text{HfO}_2$  基铁电材料可以广泛应用于

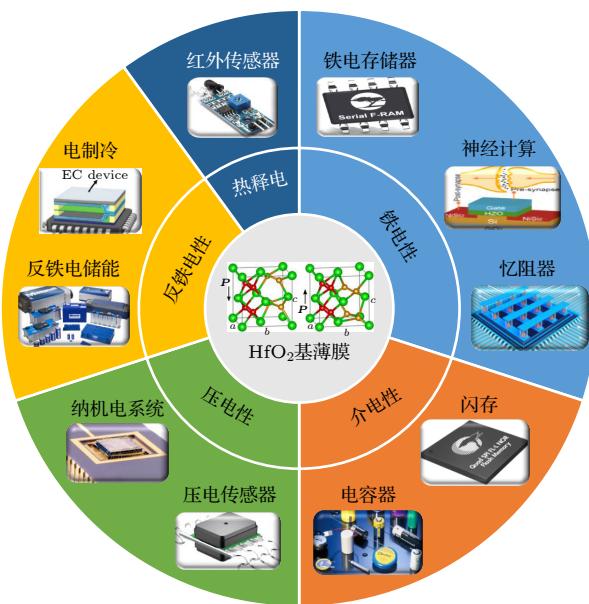


图 1  $\text{HfO}_2$  基薄膜可以具有优异的铁电、压电、介电、反铁电和热释电性, 在很多领域具有广泛的应用前景

Fig. 1.  $\text{HfO}_2$  based films exhibit excellent ferroelectric, piezoelectric, dielectric, antiferroelectric and pyroelectric properties, so they have wide application prospects in many fields.

多种功能器件中. 纳米级厚度的  $\text{HfO}_2$  基铁电薄膜仍具有较强铁电性和非易失性特征, 可以应用于铁电存储器件、射频器件、仿生神经电子器件和铁电场效应管等领域<sup>[6,18]</sup>.  $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  薄膜在富 Zr 条件下具有反铁电性<sup>[19]</sup>,  $\text{Hf}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{2-\delta}$ <sup>[20]</sup> 和  $\text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ <sup>[8]</sup> 也具有类似的反铁电性, 这些材料的剩余极化几乎为 0, 可以提高储能效率. 因此, 基于反铁电性,  $\text{HfO}_2$  基铁电材料可以应用于能量存储和固态冷却等方面<sup>[21,22]</sup>. 此外,  $\text{HfO}_2$  基铁电材料在压电领域也具有应用前景. 例如 20 nm 厚的  $\text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$  薄膜在外电场作用下显示较大应变, 从而驱动微纳米级器件, 可以应用于高度集成的纳米机电系统和传感能器<sup>[23]</sup>.

## 2 $\text{HfO}_2$ 基薄膜的制备与晶相结构

如图 2 所示,  $\text{HfO}_2$  的相结构主要有单斜相 (m 相)、四方相 (t 相)、立方相 (c 相)、正交相 (o 相) 和菱方相 (r 相), 其中 oIII 相和 r 是铁电相<sup>[8,24–26]</sup>.  $\text{HfO}_2$  的基态为 m 相 (图 2(a)), 其空间群为  $P2_1/c$ , 自由能较低因而相对稳定. m 相在 1770 °C 时转变为空间群为  $P4_2/nmc$  的 t 相 (图 2(b)), t 相容许  $\text{HfO}_2$  基薄膜中存在反铁电性<sup>[19]</sup>. t 相在 2550 °C 以上转变为 c 相 (图 2(c)), 其空间群为  $Fmm$ <sup>[24,25]</sup>. 正交 oI 相 (图 2(d),  $Pbca$ ) 和正交 oII 相 ( $Pnma$ ) 是中心对称的非极性相, 它们分别在压力为 4 GPa 和 14.5 GPa 的条件下稳定存在<sup>[25]</sup>.

在  $\text{HfO}_2$  基薄膜所有可能的晶体结构中, oIII 相 (图 2(e) 和 图 2(f)) 是最常见的非中心对称极性相. oIII 相由四方形顶角的  $\text{Hf}^{4+}$  阳离子和四面体间隙位的  $\text{O}^{2-}$  阴离子组成,  $\text{O}^{2-}$  阴离子沿  $c$  轴上下运动, 导致  $\text{O}^{2-}$  和  $\text{Hf}^{4+}$  离子沿  $c$  轴方向的正负电荷中心不重合, 从而  $\text{HfO}_2$  在  $c$  轴方向具有极性. 与 t 相相比, oIII 相的  $a$  和  $b$  方向受到约束,  $c$  方向由于其热膨胀系数的变化而被拉长<sup>[27]</sup>. oIII 相是亚稳相, 必须施加外部应力或利用其他策略来获得亚稳态 oIII 相. 铁电相可以通过多种方法来诱导, 如元素掺杂、应力调控和表面能效应<sup>[28,29]</sup>. 此外, Wei 等<sup>[26]</sup> 还报道了在  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$  基底上用脉冲激光沉积 (pulsed laser deposition, PLD) 制备的外延应变的  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  铁电薄膜中,  $2\theta = 27.13^\circ$  的 X 射线衍射峰来源于菱方相 (r 相,  $R3m$ ) 的铁电相. Nukala 等<sup>[30]</sup> 发现  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  薄膜中共同存在 r 相与 oIII 相两种铁电相.

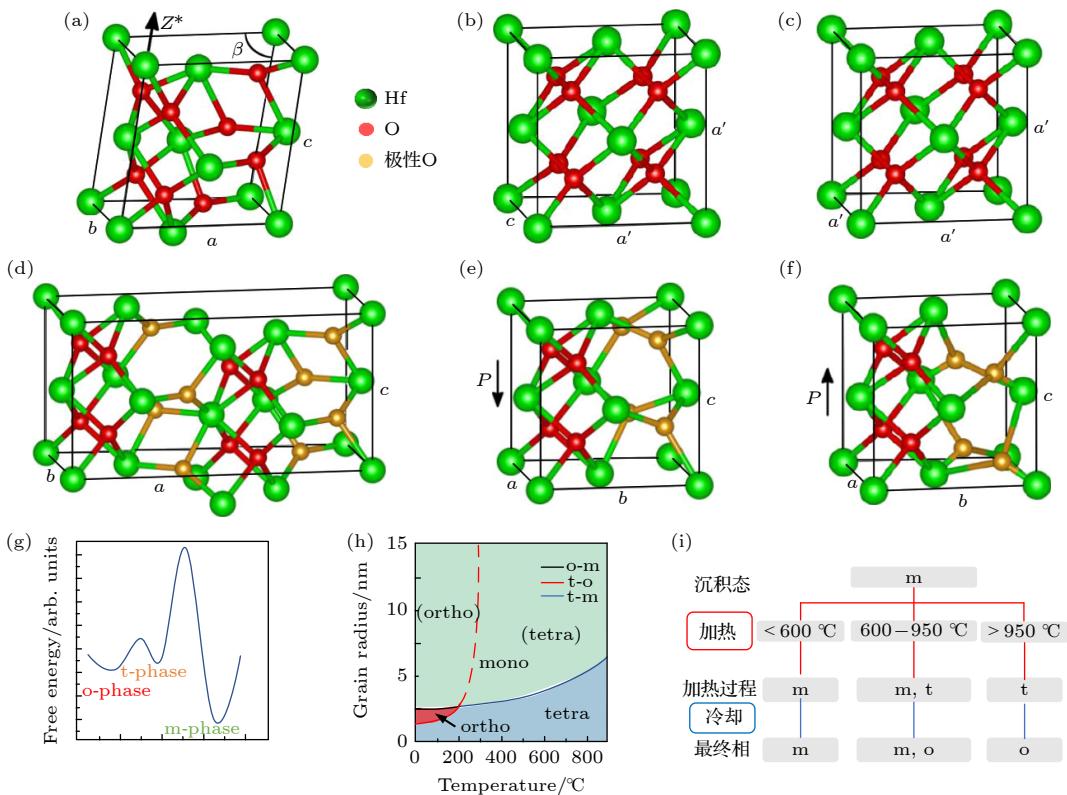


图 2 (a)—(f)  $\text{HfO}_2$  晶体结构示意图, 其中 (a) m 相, (b) t 相, (c) c 相, (d) oI 相<sup>[24]</sup> 以及 (e) 极化向下和 (f) 极化向上的 oIII 相; (g)  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  薄膜的自由能曲线; (h) 不同晶粒尺寸的  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  薄膜在不同温度下的相图<sup>[33]</sup>; (i)  $\text{Hf}_{0.93}\text{Y}_{0.07}\text{O}_2$  热处理过程中的相变流程图<sup>[36]</sup>

Fig. 2. Crystal structures of  $\text{HfO}_2$  with (a) m phase, (b) t phase, (c) c phase, (d) oI phase<sup>[24]</sup>, oIII phase with (e) downward polarization and (f) upward polarization; (g) free energy curve of  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  films; (h) phase diagrams of  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  films with different grain sizes at different temperatures<sup>[33]</sup>; (i) phase evolution during  $\text{Hf}_{0.93}\text{Y}_{0.07}\text{O}_2$  heat treatment<sup>[36]</sup>.

如图 2(g) 的自由能曲线所示, oIII 相在常温常压下自由能不是最低, 它属于亚稳相, 如何诱导和调控该亚稳相是当前研究的热点. Materlik 等<sup>[24]</sup>根据密度泛函计算, 发现通过调控  $\text{HfO}_2$  薄膜的表面能可以让 oIII 铁电相的热力学稳定. 在没有应变的情况下, 10 nm 的  $\text{HfO}_2$  薄膜具有良好的铁电性, 当薄膜厚度增加到 14 nm 以上时, 铁电性减弱. Park 等<sup>[31]</sup>的实验也具有类似的结果. 他们采用原子层沉积 (atomic layer deposition, ALD) 法在 TiN/Si 基底上制备  $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  薄膜, 薄膜厚度为 9.2—29.2 nm, 实验结果表明,  $\text{Hf}_{0.57}\text{Zr}_{0.43}\text{O}_2$  组分的  $2P_r$  值较大, 当薄膜厚度大于 24.2 nm 时, 剩余极化强度  $P_r$  迅速减小. Batra 等<sup>[32]</sup>通过计算发现应变可以稳定 oIII 相.

随后, 研究人员提出了描述相变和晶相间势垒的动力学模型, 这可以解释  $\text{HfO}_2$  薄膜的相变规律. Park 等<sup>[33]</sup>通过研究 9.2 nm 厚的  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  薄膜, 发现在薄膜的结晶和冷却的相变过程中, 不同

的相具有不同的势垒. 图 2(h) 是不同晶粒尺寸的  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  薄膜在不同温度下的相图, 其中  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  薄膜沉积膜为非晶态. 当温度升高到 600 °C 时, t 相的自由能减小, 这是因为 t 相的熵比 m 相和 oIII 相低. 在 600 °C 退火 1 min 后,  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  薄膜晶粒呈柱状生长, 此时 m 相成为热力学稳定相. Park 等<sup>[34]</sup>通过相变理论计算发现, t 相和 m 相的势垒为 223—262 meV/晶胞, 它们之间难以发生相变; t 相和 oIII 相的势垒为 22—31 meV/晶胞, 因此 t 相有可能转变为 oIII 相. 由于 t 相向 m 相转变的势垒较大, 抑制了相变, 只有退火温度和保温时间足够高和足够长时, 有足够的热能来补偿相变的大驱动力, t 相才能顺利形成 m 相. 因此较短的热处理时间, 能够抑制 t 相到 m 相的转变, 促进 oIII 相的形成<sup>[35]</sup>.

Mimura 等<sup>[36]</sup>用 PLD 技术在 (111)ITO/(111)YSZ (掺钇氧化锆) 单晶上高温生长了厚度为 15 nm 的  $\text{Hf}_{0.93}\text{Y}_{0.07}\text{O}_2$  薄膜. 如图 2(i) 所示, 当薄

膜热处理温度低于 600 °C 时, 沉积的薄膜一直为 m 相. 而当热处理温度在 600—950 °C 时, 部分的 m 相转变为 t 相, 而在冷却至室温时形成 m 相和 oIII 相的混合物, 当热处理温度大于 950 °C 时, 初始存在的 m 相完全转变为 t 相, 然后转变为 oIII 相. 因此, 控制热处理过程的动力学路径可以促进 t 相转变为 oIII 相, 能够帮助获得更加理想的 HfO<sub>2</sub> 基薄膜. 这些结果表明, 高温和快速的热处理过程, 都能够促进 Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 薄膜中 oIII 相产生.

### 3 HfO<sub>2</sub> 基薄膜的铁电性调控

#### 3.1 元素掺杂和缺陷调控

金属掺杂和非金属杂质掺杂都可以在 HfO<sub>2</sub> 基薄膜中诱导产生 oIII 铁电相, 表 1 汇总了不同金属和非金属掺杂的 HfO<sub>2</sub> 基薄膜及其铁电性能(表 1 中 physical vapor deposition, PVD 即物理气相沉积; plasma enhanced atomic layer deposition system, PEALD 即等离子增强原子层沉积; chemical solution deposition, CSD 即化学溶液沉积). 金属掺杂元素包括原子半径小于或大于 Hf 原子半径的元素. 原子半径较小的掺杂剂可以减小 HfO<sub>2</sub> 基薄膜中金属-氧键长, 增加结构的不对称性, 诱导铁电性和反铁电性. 当 HfO<sub>2</sub> 基薄膜中掺杂原子半径越大, 金属-氧键长越长, 导致结构的非对称性增强, 使得 HfO<sub>2</sub> 基薄膜中产生铁电相. Mueller 等<sup>[20]</sup>

通过 ALD 技术制备了 M/Hf<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> (16 nm)/TiN(12 nm)/Si 结构的铁电电容器, 其中 M 代表上电极 Pt 或 Pt/TiN, 并研究了掺杂浓度对薄膜结构和电学性能的影响. X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD) 和相对介电常数( $ε_r$ ) 测量的结果表明, 随着 Al 含量的增加, Hf<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> 薄膜发生了从 m 相到 oIII 相, 最后到 t 相的相变. 当 Hf<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> 中 Al 掺杂浓度在 3.1 mol%—11.4 mol% 范围内时, 获得了较高的  $P_r$  值.

与 Hf<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> 薄膜类似, Hf<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 薄膜也有相似的结构和性能演变规律<sup>[19,47]</sup>. 因为 Zr 具有与 Hf 的无限固溶性并且 Hf<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 有较低的晶化温度, 所以 Zr 是一种很有吸引力的掺杂元素. Müller 等<sup>[19]</sup> 利用 ALD 方法制备了 W/TiN(10 nm)/Hf<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>(9 nm)/TiN(10 nm)/Si 结构的电容器, 并通过测量电滞回线( $P-E$ ) 详细研究了不同 Zr 元素掺杂量对 Hf<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 薄膜中铁电性和反铁电性的影响. 如图 3(a) 所示, 随着 Zr 含量的增加, Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 薄膜呈现出良好的铁电性, 其  $P_r$  值达到 17 μC/cm<sup>2</sup>; 当 Zr 含量进一步增加, 在 Hf<sub>0.3</sub>Zr<sub>0.7</sub>O<sub>2</sub> 薄膜中表现出反铁电性. Hf<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 薄膜在 10 kHz 下的相对介电常数  $ε_r$  随 Zr 含量的增加而增加, m 相的  $ε_r \sim 25$ , oIII 铁电相的  $ε_r \sim 30$ , t 相的  $ε_r \sim 35$ <sup>[19,20]</sup>. Park 等<sup>[47]</sup> 详细研究了 Hf<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 固溶体的相图, 通过控制 Hf<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 薄膜中 Hf/Zr 的比以及薄膜厚度, 最终得到了稳定的 oIII 铁电相. 另外,

表 1 常见 HfO<sub>2</sub> 基铁电薄膜的制备条件和铁电性能汇总

Table 1. Summary of preparation conditions and ferroelectric properties of common HfO<sub>2</sub>-based ferroelectric films.

掺杂元素	掺杂浓度	结构	沉积方法	薄膜厚度/nm	沉积温度/°C	退火	电场/(MV·cm <sup>-1</sup> )	2P <sub>r</sub> /(μC·m <sup>-2</sup> )	2E <sub>c</sub> /(MV·cm <sup>-1</sup> )	极化翻转次数/cycle
Si <sup>[37]</sup>	4.4 mol%	TiN/Si:HfO <sub>2</sub> /TiN	ALD	9	N/A	800 °C, N <sup>2</sup>	4.5	48	1.74	N/A
Zr <sup>[38]</sup>	50 at%	W/Zr:HfO <sub>2</sub> /W	ALD	10	250	700 °C, N <sup>2</sup> , 5 s	3.5	65	2.4	10 <sup>4</sup> at 3.0 MV cm <sup>-1</sup>
Y <sup>[28]</sup>	5.2 mol%	TiN/Y:HfO <sub>2</sub> /TiN	ALD	10	N/A	600 °C, N <sup>2</sup> , 20 s	4.5	48	2.4	N/A
Gd <sup>[39]</sup>	3.4 cat%	TaN/Gd:HfO <sub>2</sub> /TaN	ALD	10	300	800 °C, N <sup>2</sup> , 20 s	—	70	N/A	10 <sup>5</sup> at 4.0 MV cm <sup>-1</sup>
Al <sup>[40]</sup>	6.4 mol%	W/TiN/Al:HfO <sub>2</sub> /Si	ALD	10	280	700 °C, N <sup>2</sup> , 10 s	8	100	9.5	10 <sup>6</sup> at 8.0 MV cm <sup>-1</sup>
La <sup>[41]</sup>	10.0 cat%	TiN/La:HfO <sub>2</sub> /TiN	ALD	12	280	800 °C, N <sup>2</sup> , 20 s	4.5	55	2.8	5×10 <sup>5</sup> at 4 MV cm <sup>-1</sup>
Sr <sup>[42]</sup>	9.9 mol%	TiN/Sr:HfO <sub>2</sub> /TiN	ALD	10	300	800 °C, N <sup>2</sup> , 20 s	3.5	46	~3.2	10 <sup>6</sup> at 3.0 MV cm <sup>-1</sup>
Ta <sup>[43]</sup>	16 at%	Pt/Ta:HfO <sub>2</sub> /Pt/Ti	PEALD	60	500	No anneal	1.25	106	1.6	10 <sup>7</sup> at 0.8 MV cm <sup>-1</sup>
非掺杂 <sup>[44]</sup>	N/A	TiN/HfO <sub>2</sub> /TiN	PEALD	8	N/A	600 °C, Ar, 30 s	3.125	26	2.4	>10 <sup>8</sup> at 2.5 MV cm <sup>-1</sup>
对照 <sup>[45]</sup>		Pb(Zr <sub>0.53</sub> Ti <sub>0.47</sub> )O <sub>3</sub>	PLD	500	650	650 °C, O <sub>2</sub> , 15 min	N/A	151	0.14	1×10 <sup>10</sup>
对照 <sup>[46]</sup>		BiFeO <sub>3</sub>	CSD	525	N/A	650 °C, N <sup>2</sup>	N/A	142	1.0	10 <sup>6</sup> at 0.4 MV cm <sup>-1</sup>

$\text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ <sup>[48–51]</sup> 和  $\text{Hf}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_2$  薄膜体系中<sup>[52–54]</sup> 也存在与  $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  薄膜相似的相变过程。 $\text{HfO}_2$  基反铁电薄膜具有接近零的  $P_r$  和较大的饱和极化  $P_s$ , 其中 2.0 mol% La掺杂的  $\text{W}/\text{TiN}(20 \text{ nm})/\text{Hf}_{0.49}\text{La}_{0.02}\text{Zr}_{0.49}\text{O}_2(10 \text{ nm})/\text{TiN}(20 \text{ nm})/\text{SiO}_2(100 \text{ nm})/\text{Si}$  薄膜具有  $49 \text{ J/cm}^3$  的高储能密度和 70% 的储能效率, 可望应用于超级电容器<sup>[54,55]</sup>。

Müller 等<sup>[28]</sup> 通过 ALD 制备  $\text{M}/\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}(10 \text{ nm})/\text{TiN}(18 \text{ nm})/\text{Si}$  薄膜并研究了 Y掺杂浓度对  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$  薄膜性能的影响, 其中 Y掺杂量范围为 2.3 mol%—12.3 mol%, M 分别为 Pt 和 Pt/ $\text{TiN}(4 \text{ nm})$ 。如图 3(b) 所示,  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$  薄膜经过沉积后退火 (post-deposition anneal, PDA) 热处理之后, 其铁电性能的变化趋势与  $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  类似, 随着掺杂浓度的增加  $P_r$  先增大后减小, 但 Y掺杂的  $P_r$  值更低, 这与热处理过程中 TiN 上电极的应力有关<sup>[56]</sup>。当 Y的掺杂量为 5.2 mol% 时,  $\text{Hf}_{0.948}\text{Y}_{0.052}\text{O}_2$  薄膜的  $P_r$  值提高到  $24 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ; 当 Y 的

掺杂量为 12.3 mol% 时,  $\text{Hf}_{0.877}\text{Y}_{0.123}\text{O}_2$  薄膜的  $P_r$  下降到接近零。尽管如此, 在这个体系中没有出现铁电-反铁电相变。

$\text{HfO}_2$  基薄膜铁电性与掺杂剂的原子半径和掺杂剂含量之间有着密切的关系。由于掺杂剂与 Hf 的离子半径不同, 以及掺杂薄膜中金属原子与氧原子之间的键长不同, 导致掺杂后的  $\text{HfO}_2$  基薄膜的晶体结构对称性发生改变<sup>[57,58]</sup>。如图 3(c) 所示, 在大多数情况下,  $\text{Hf}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_2$  ( $\text{A} = \text{Si}, \text{Al}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{La}$  或  $\text{Sr}$ ) 铁电薄膜适合的元素掺杂量为 3 mol%—6 mol%, 其  $P_r$  值范围一般在  $15$ — $25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。对于半径小于 Hf 的掺杂物通常具有较宽的掺杂范围 (如: Al, 0—10 mol%; Si, 2 mol%—5 mol%)。在高掺杂情况下,  $\text{HfO}_2$  基薄膜中可出现稳定的 t 相甚至出现反铁电性<sup>[18]</sup>。而对于半径大于 Hf 的掺杂物 (如 Y, La, Sr, Gd), 掺杂量范围通常较窄, 且随着掺杂浓度的增加, 可以观察到从 m 相到 oIII 相, 再到 c 相的相变过程。例如,  $\text{Hf}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_2$  在低 La 掺

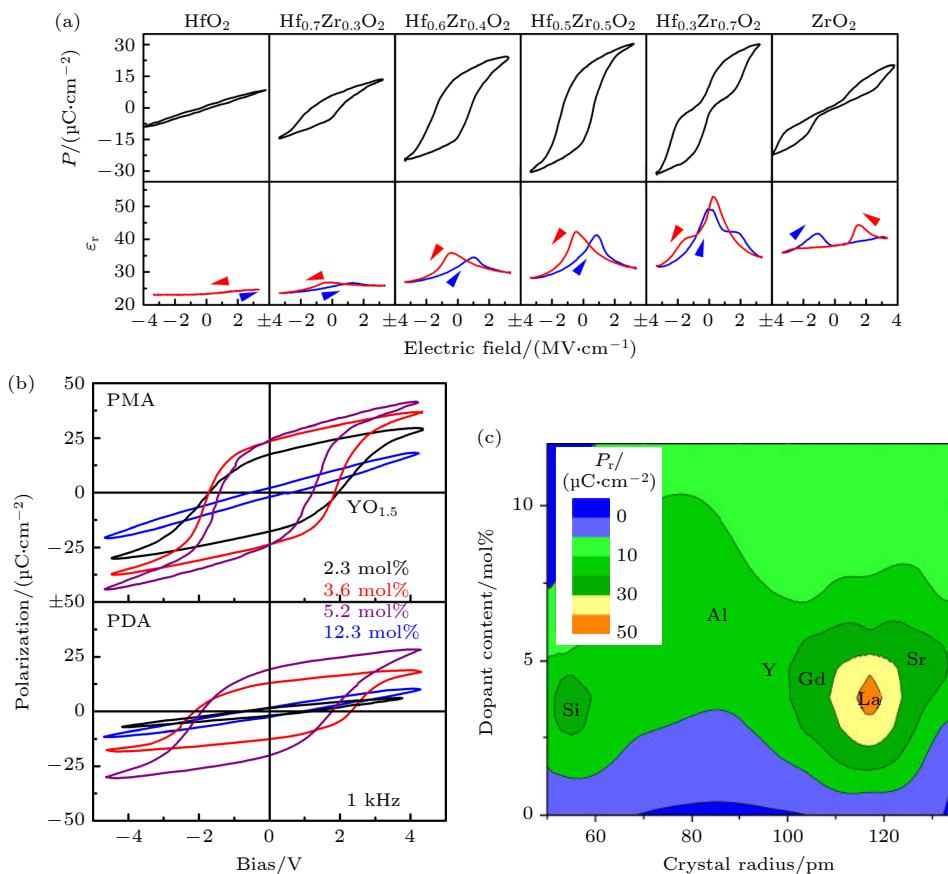


图 3 (a)  $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  薄膜的  $P$ - $E$  和  $\epsilon_r$ - $E$  曲线<sup>[19]</sup>; (b)  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$  薄膜的  $P$ - $V$  曲线<sup>[28]</sup>; (c)  $\text{Hf}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_2$  ( $\text{A} = \text{Si}, \text{Al}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{La}$  或  $\text{Sr}$ ) 薄膜的  $P_r$  值随晶体半径和 A 掺杂量变化的等值线图<sup>[18]</sup>

Fig. 3. (a)  $P$ - $E$  and  $\epsilon_r$ - $E$  curve of  $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  films<sup>[19]</sup>; (b)  $P$ - $V$  curves of  $\text{Hf}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$  films<sup>[28]</sup>; (c) contour plot of the  $P_r$  of  $\text{Hf}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_2$  ( $\text{A} = \text{Si}, \text{Al}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{La}$  and  $\text{Sr}$ ) as a function of crystal radius and dopant content<sup>[18]</sup>.

杂浓度下主要为 m 相, 但随着 La 掺杂浓度的增加, m 相会向 oIII 相和 c 相转变。Schenk 等<sup>[42]</sup>首先用 ALD 法制备了 Pt(50 nm)/TiN(12 nm)/Hf<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>(10 nm)/TiN(10 nm)/Si 薄膜, SrO 掺杂浓度范围为 0—22 mol%, 在 SrO 掺杂浓度为 9.9 mol% 时得到较大的  $P_r$  值 (23 μC/cm<sup>2</sup>)。由于 Sr 的半径较大 (200 pm), 导致 Hf<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 薄膜的矫顽场要比其他 HfO<sub>2</sub> 基体系大得多。另外, Ba<sup>[59]</sup>、Ca<sup>[60]</sup>、Gd<sup>[61,62]</sup> 以及 Lu<sup>[63]</sup> 等元素也能在 HfO<sub>2</sub> 基薄膜中诱导出铁电性。

除上述金属掺杂外, 非金属掺杂元素如 N, C, H 等也能使得 HfO<sub>2</sub> 基薄膜中产生铁电性<sup>[64–66]</sup>。Kim 等<sup>[65]</sup>通过 ALD 制备 Pt(30 nm)/TiN(5 nm)/HfO<sub>2</sub>(9 nm)/TiN(50 nm)/Ti(5 nm)/SiO<sub>2</sub>(100 nm)/Si 薄膜, 研究了沉积温度对纯 HfO<sub>2</sub> 薄膜铁电性的影响, 在 220 °C 的沉积温度下, HfO<sub>2</sub> 薄膜具有较强的铁电性。铁电性的产生是因为 HfO<sub>2</sub> 薄膜制备过程中, 由于前驱体的不完全分解, 导致薄膜中有残余碳掺杂。残余碳能够抑制 HfO<sub>2</sub> 薄膜晶粒的横向生长, 从而促进铁电 oIII 相的形成。当沉积温度升高到 240 °C 或更高时, 薄膜中残留的碳掺杂不足时, HfO<sub>2</sub> 薄膜不再具有铁电性。

含氢气氛的退火是半导体工艺的重要环节, 需要研究氢气退火对 Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 薄膜的铁电性的影响。Park 等<sup>[66]</sup>通过 ALD 制备 M/Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>(10 nm)/TiN/Si 薄膜, 其中 M 为上电极 Pt(80 nm) 或 Pt(60 nm)/TiN(20 nm), 采用不同电极的 Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 薄膜在 H<sub>2</sub> 气氛下退火之后, Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 薄膜的  $P_r$  值略有下降。此外, Oh 等<sup>[67]</sup>发现经过高压 H<sub>2</sub> 退火后, H<sup>+</sup> 离子等正电荷可以引起 Hf<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> 薄膜的界面层钝化, 极化反转循环次数由 10<sup>5</sup> 个周期增长到高于 10<sup>9</sup> 个周期, 由此可见高压 H<sub>2</sub> 退火可以提高 W/Hf<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> (15 nm)/Si 薄膜的抗疲劳特性。

氧空位也是诱导 HfO<sub>2</sub> 基薄膜中铁电性的主要原因之一。在溅射制造的 Hf<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 薄膜中, 缺氧气氛可以抑制晶粒的长大和 m 相的形成, 从而提高薄膜的铁电性。当掺杂物的价态与 Hf 不同时, 氧空位的引入会导致晶体结构的不对称, 并导致 HfO<sub>2-x</sub> 基薄膜铁电性的出现。Zhou 等<sup>[68]</sup>在 2×2×2 超晶胞中引入氧空位, 计算发现适当地引入氧空位可以增加 m 相向 oIII 相转变的概率<sup>[64]</sup>。氧空位通过破坏 HfO<sub>2-x</sub> 基薄膜晶体结构的对称性, 使

得 t 相和 oIII 相之间的势垒降低, t 相更容易转变为 oIII 相。另外, 在氧空位和其他杂质的共同作用下, HfO<sub>2</sub> 基薄膜更容易从 m 相转变到 oIII 相。Xu 等<sup>[69]</sup>报道了少量 N 掺杂 (0.34 mol%) 时, 氧空位通过构建 Hf—N 和 N—O 共价键来稳定铁电 oIII 相, 显著提高 HfO<sub>2</sub> 基薄膜的铁电性能, 但过掺 (>1 mol%) 会减弱极化。

### 3.2 应力调控 HfO<sub>2</sub> 基薄膜的铁电性

除了元素掺杂和缺陷调控, 应力调控也可以提高 HfO<sub>2</sub> 基薄膜的铁电性能。在 t 相到 m 相的相变过程中, 同时伴随着体积膨胀<sup>[70]</sup>。因此, 基底和电极对 HfO<sub>2</sub> 基薄膜施加的机械应力能够抑制比 oIII 相体积更大的 m 相的形成, 从而影响到 HfO<sub>2</sub> 基薄膜的相变过程。Böscke 等<sup>[8]</sup>和 Müller 等<sup>[28]</sup>的研究结果表明, 在无 TiN 电极的情况下, HfO<sub>2</sub> 基薄膜的  $P_r$  要比采用 TiN 上电极的薄膜较低。因此通过利用来自上、下电极或下衬底的机械应力的加持作用, 可达到稳定 HfO<sub>2</sub> 基薄膜中铁电 oIII 相的目的。

TiN 电极广泛应用于金属-绝缘体-金属 (metal-insulator-metal, MIM) 结构 HfO<sub>2</sub> 基电容器的制备。Lomenzo 等<sup>[56]</sup>用 ALD 制备了 TiN(10 nm)/Hf<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>2</sub>(10 nm)/SiO<sub>2</sub>(2 nm)/Si 电容器, 其  $P_r$  值高达 22 μC/cm<sup>2</sup>。Kim 等<sup>[71]</sup>对 TiN(45/90/180 nm)/Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>(10 nm)/TiN(90 nm)/SiO<sub>2</sub>(100 nm)/Si 样品的铁电性能进行了研究。在 TiN/Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 退火后再生长 TiN 上电极, 薄膜无铁电性。如图 4(a) 所示, 在生长 TiN 上电极后再对 TiN/Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>/TiN 进行 400 °C 退火, 薄膜具有明显的铁电性,  $P_r$  值为 24 μC/cm<sup>2</sup>。TiN 电极在热处理过程中电极对 Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 薄膜有张应力, 导致 Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 薄膜的晶体结构 a 轴压缩和 c 轴伸长, 形成了非对称的 oIII 相。如图 4(b) 所示, TiN/Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>/TiN 电容器的  $P_r$  值随 TiN 上电极厚度 (45—180 nm) 的增加而增大。伴随 TiN 电极厚度的增加, Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 薄膜的拉伸应变也随之增加, 使得其铁电性得到改善。Schroeder 等<sup>[41]</sup>采用 ALD 和 PVD 制备 TiN(12 nm)/Hf<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>2</sub>(12 nm)/TiN(12 nm), La 掺杂浓度 4.4 cat%—34 cat%, 计算得到薄膜的面内方向的张应力为 2 GPa。除 TiN 电极外, TaN 也可以为 HfO<sub>2</sub> 基薄膜提供较大的面内张应力, Ta—O 键可以在界面区域聚集, 使得 HfO<sub>2</sub> 基薄膜出现非对称铁电性<sup>[72]</sup>。

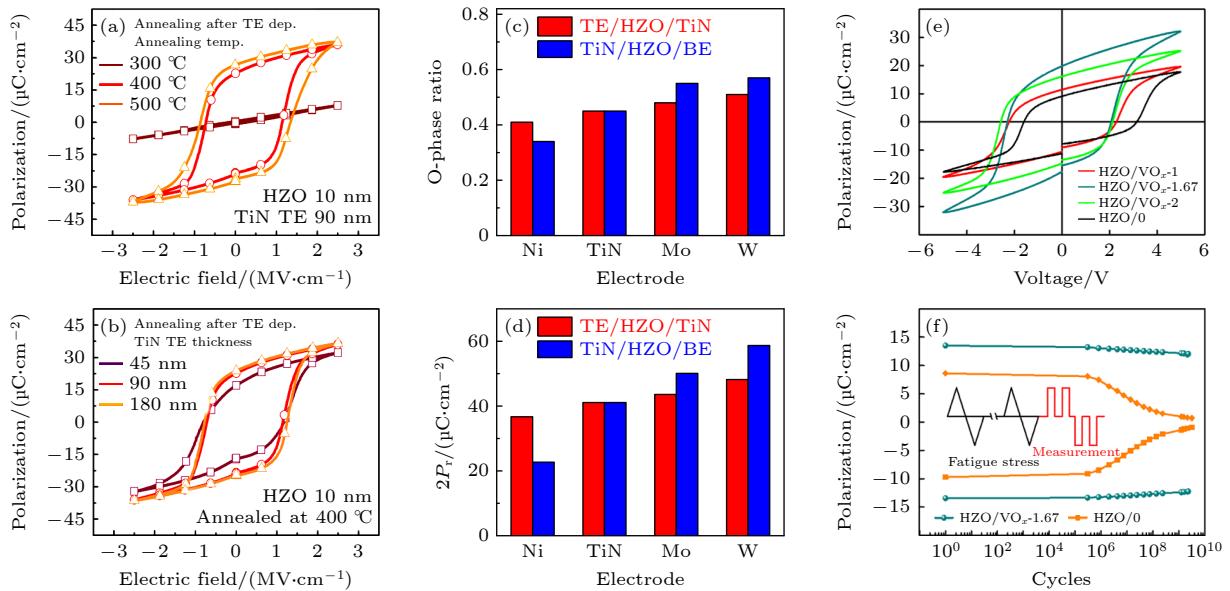


图 4 (a) 退火温度为 300—500 °C 时  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  薄膜的  $P$ - $E$  曲线; (b) TiN 电极的厚度为 45—180 nm 时  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  薄膜的  $P$ - $E$  曲线<sup>[71]</sup>; (c) 不同电极的  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  的 o 相比例; (d) 不同电极的  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  的  $2P_r$  值<sup>[74]</sup>; (e), (f) 有无  $\text{VO}_x$  上电极的  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  薄膜的  $P$ - $V$  曲线和不同次数铁电极化翻转后的  $P_r$ <sup>[76]</sup>

Fig. 4.  $P$ - $E$  curves of  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  film at (a) 300—500 °C annealing temperatures or with (b) 45—180 nm thick TiN electrode<sup>[71]</sup>. (c) o-phase ratio and (d)  $2P_r$  of  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  with different electrodes<sup>[74]</sup>. (e)  $P$ - $V$  curves of  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  film with or without  $\text{VO}_x$  top electrode<sup>[76]</sup>. (f)  $P_r$  values of  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  film with or without  $\text{VO}_x$  top electrode after different polarization switching cycles<sup>[76]</sup>.

在  $\text{HfO}_2$  基薄膜中, W, Ni, Mo 等金属上电极可以改善  $\text{HfO}_2$  基薄膜的铁电性能. Karbasian 等<sup>[73]</sup>采用 ALD 和溅射制备了  $\text{M}(10 \text{ nm})/\text{Hf}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2(10 \text{ nm})/\text{SiO}_2(2 \text{ nm})/\text{Si}$ , M 为上电极 W 或 TiN, 研究了不同上电极对  $\text{Hf}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$  薄膜的铁电性的影响, 发现 W 上电极的  $\text{Hf}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$  薄膜的  $P_r$  达到  $23 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 要高于 TiN 为上电极的薄膜的  $P_r$  值  $12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . N 是氧空位形成的催化剂, 但 W 在薄膜中的扩散很小. W 电极诱导的较大机械应力有助于  $\text{Hf}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$  中铁电性的提高. Lee 等<sup>[74]</sup>研究了 Ni, TiN, Mo 和 W 电极用作 TE/ $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2(10 \text{ nm})/\text{TiN}$  的上电极和 TiN/ $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2(10 \text{ nm})/\text{BE}$  的下电极时对这两种结构的 o 相比例和  $P_r$  的影响, 其中 TE 代表顶电极, BE 代表底电极, 如图 4(c) 和图 4(d) 所示. 研究发现, 采用不同电极的  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  薄膜获得的 o 相比例和  $P_r$  不同. 此外, 采用 W 电极时在 TE/ $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2(10 \text{ nm})/\text{TiN}$  结构和 TiN/ $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2(10 \text{ nm})/\text{BE}$  结构均获得了最高的 oIII 相比例和  $P_r$  值. 所有薄膜样品均经过退火处理. 例如, W/ $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2(10 \text{ nm})/\text{TiN}$  电容器的  $P_r$  值达到  $24.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , TiN/ $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2(10 \text{ nm})/\text{TiN}$  电容器的  $P_r$  值为  $20.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . 通过残余应力测试仪测定不同电极  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  薄膜

中的应力, W 电极在退火过程中对薄膜产生更高的张应力, 这种性能差异是因为 W 电极的热膨胀系数 ( $4.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) 比 TiN 电极的系数 ( $9.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) 低, 使得 W 电极诱导的较大张应力, 有助于诱导  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  中 oIII 相的产生, 从而提高  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  薄膜的铁电性<sup>[74]</sup>. 此外, 同种电极材料用于顶电极和底电极时  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  获得的 oIII 相比例和  $P_r$  也不相等. 界面死层通常在  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  沉积过程中形成, 底电极的界面死层和机械应力对铁电薄膜都有影响, 而顶电极对  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  铁电性的影响来源于机械应力. 与顶电极相比, 底电极对  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  的铁电性的影响更大. 虽然 Pt, Ir, Al 和 Ru 等金属电极也受到关注<sup>[75]</sup>, 由于它们的热膨胀系数较大, 它们对  $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  薄膜几乎没有夹持作用.

另外,  $\text{VO}_x$  和  $\text{RuO}_2$  电极也可以帮助稳定  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  薄膜的 oIII 铁电相. 如图 4(e) 和图 4(f) 所示, Zhang 等<sup>[76]</sup>采用 ALD 制备了  $\text{Cu}/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{TiN}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  电容器和  $\text{Cu}/\text{VO}_x/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{TiN}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  电容器, 具有  $\text{VO}_x$  电极的  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  薄膜的铁电性能大幅度提高, 矫顽场  $E_c$  仅为  $1.09 \text{ MV}/\text{cm}$ ,  $P_r$  值高达  $18.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 铁电极化经过  $10^9$  次翻转之后其数值仅仅衰减了约 10.9%. 此外,  $\text{RuO}_2$  也可以作为  $\text{HfO}_2$  基薄膜的氧化物上电极. Goh 等<sup>[77]</sup>

采用 ALD 制备了  $\text{RuO}_2/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2(10\text{ nm})/\text{RuO}_2$  电容器, 其铁电极化翻转疲劳次数可超过  $10^8$  次。Zhang 等 [78] 通过 ALD 制备  $\text{SrRuO}_3(30\text{ nm})/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Pb}_2\text{Ir}_2\text{O}_7(20\text{ nm})/\text{YSZ}$  薄膜, 在  $\text{Pb}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  底电极上外延的  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  薄膜厚度为 5—50 nm。当  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  薄膜厚度为 7.5 nm,  $P_r$  值高达  $30\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ; 当  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  薄膜厚 30 nm 时,  $P_r$  值仍达到  $10\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。

衬底是决定薄膜生长方向的关键。因为衬底和薄膜的晶体取向、晶格参数、热膨胀系数等参数存在差异, 所以衬底对薄膜的性能有很大的影响。Shiraishi 等 [79] 研究了 Si,  $\text{SiO}_2$  和  $\text{CaF}_2$  衬底上产生的应力对  $\text{Pt}/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2(17\text{ nm})/\text{Pt}$  薄膜铁电性的影响。随着衬底热膨胀系数的增加,  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  薄膜的 XRD 谱图中  $30^\circ$  附近的衍射峰向更高的角度移动。在  $\text{CaF}_2$  衬底上的  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  薄膜是顺电相, 当使用热膨胀系数较低的  $\text{SiO}_2$  衬底时,  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  薄膜在面内张应力作用下具有铁电性。将 TiN 电极与  $\text{SiO}_2$  衬底结合, 由于拉应力的贡献,  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  薄膜具有较强的铁电性。

掺钇氧化锆 (YSZ) 因其具有类似立方萤石的结构和接近  $\text{HfO}_2$  的晶格常数 (YSZ,  $a = 5.12\text{ \AA}$ ; o-HfO<sub>2</sub>,  $a = 5.24\text{ \AA}$ ) [80] 而常作为  $\text{HfO}_2$  基薄膜的外延衬底。Li 等 [80] 采用 TiN 为底电极, 在不同取向的 YSZ 衬底上制备了外延  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  薄膜。由于  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/(111)\text{TiN}/(100)\text{YSZ}$  薄膜受到面外方向的压力, 在 (111)TiN/(100)YSZ 衬底上外延生长  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  薄膜更容易形成 oIII 相 (111)。Katayama 等 [81] 采用 PLD 技术在 (111)Pt/ $\text{TiO}_x/\text{SiO}_2/(100)\text{Si}$  和 ITO(30 nm)/(111)YSZ 基底上生长了  $\text{Hf}_{0.93}\text{Y}_{0.07}\text{O}_2$  外延薄膜。由于  $\text{Hf}_{0.93}\text{Y}_{0.07}\text{O}_2$  ( $3.653\text{ \AA}$ ) 和 ITO ( $3.594\text{ \AA}$ ) 之间的晶格失配比 Pt ( $2.774\text{ \AA}$ ) 和  $\text{Hf}_{0.93}\text{Y}_{0.07}\text{O}_2$  之间的晶格失配小得多, 在 ITO/YSZ 衬底上生长的  $\text{Hf}_{0.93}\text{Y}_{0.07}\text{O}_2$  具有更强的铁电性。

为了进一步提高  $\text{HfO}_2$  基薄膜的铁电性、稳定性和可靠性, 学者们还采用了低缺陷浓度的单晶衬底, 包括  $\text{SrTiO}_3$ 、单晶 Si 和  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LSMO) 衬底 [82,83]。Li 等 [84] 通过微调不同取向的 0.7 mol% Nb 掺杂的  $\text{SrTiO}_3$ (NSTO) 衬底, 研究  $\text{Cr}(10\text{ }\mu\text{m})/\text{Au}(30\text{ }\mu\text{m})/\text{Hf}_{0.956}\text{Si}_{0.044}\text{O}_2(1.5\text{--}15\text{ nm})/\text{NSTO}$  薄膜的电学性质。XRD 结果表明,  $\text{Hf}_{0.956}\text{Si}_{0.044}\text{O}_2$  薄膜可以在 (001)NSTO 衬底上外延生长, 衬底与

$\text{HfO}_2$  基薄膜间较大的晶格失配可以在动力学上控制相变时的结构, 并使得 Hf 的吸附作用和 O 的扩散作用增强 [85]。不同厚度的  $\text{Hf}_{0.956}\text{Si}_{0.044}\text{O}_2$  薄膜的  $P_r$  值为  $8\text{--}32\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $P_r$  值随薄膜厚度的增加先增加后减小。因为随着  $\text{Hf}_{0.956}\text{Si}_{0.044}\text{O}_2$  薄膜厚度的增加, 出现衍射峰的分裂, 使得薄膜的界面应变减小。另外, Lyu 等 [86] 报道了外延生长的  $\text{Pt}(20\text{ nm})/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2(9\text{ nm})/\text{LSMO}(25\text{ nm})/\text{SrTiO}_3$  薄膜的  $P_r$  值为  $20\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 没有出现唤醒过程, 且保持时间达到 10 年以上。另外, Lyu 等 [87] 利用 PLD 外延生长的  $\text{Pt}(20\text{ nm})/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2(7.7\text{ nm})/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(26\text{ nm})/(001)\text{Si}$  薄膜的  $P_r$  值达到了  $34\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。Cheema 等 [88] 利用 ALD 技术成功地制备了超薄的  $\text{TiN}/\text{Hf}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2(1\text{ nm})/\text{SiO}_2(2\text{ nm})/\text{Si}$  薄膜,  $\text{SiO}_2$  层可以为铁电 oIII 的形成提供压应力,  $\text{Hf}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$  薄膜具有较好的铁电性 [79]。此外, Xu 等 [89] 利用激光二极管加热浮动区技术制备了  $\text{Hf}_{0.88}\text{Y}_{0.12}\text{O}_{2-\delta}$ , 其超快的加热和冷却过程稳定了其铁电性能。

Estandia 等 [90] 在一系列单晶衬底 ( $\text{MgO}$ ,  $\text{NdScO}_3$ ,  $\text{TbScO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  和  $\text{GdScO}_3$  等) 基底上生长了  $\text{Pt}(20\text{ nm})/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2(9.5\text{ nm})/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3(25\text{ nm})$  薄膜, 研究了外延应力与  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  薄膜铁电性的关系。由于衬底的晶格参数不同,  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  薄膜受到衬底的约束也不同, 通常在晶格参数较大的衬底上生长的  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  的 oIII 相强度较强。在  $\text{TbScO}_3$  和  $\text{GdScO}_3$  衬底上制备的  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  薄膜的  $P_r$  值可达到  $25\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。另外, 沉积过程中的沉积温度、氧压、膜厚对机械应变也有一定的影响, 从而对铁电性起到一定的调节作用 [91]。

虽然  $\text{HfO}_2$  基薄膜的研究取得了一定的进展, 但所有的薄膜都呈现出多晶结构。通过选择合适的电极来提高薄膜的张应力, 采用具有取向的衬底或单晶衬底来制备织构薄膜, 可以使  $\text{HfO}_2$  基薄膜具有较高的铁电性。因此, 在制备  $\text{HfO}_2$  基薄膜时, 选择外延衬底和限制膜厚度 (1—10 nm) 的方法, 可以使得薄膜具有高度取向和更好的铁电性。

### 3.3 表面和界面能调控 $\text{HfO}_2$ 基薄膜的铁电性

表面能效应对  $\text{HfO}_2$  基薄膜中 oIII 相的铁电性能起着重要作用。 $\text{HfO}_2$  基薄膜中 oIII 相的表面

能小于 m 相。小晶粒具有更高比表面积, oIII 亚稳相与基态 m 相之间的能量差较小, oIII 相更容易在常温常压下稳定存在。为了得到更多的 oIII 相, 通常选择减小薄膜厚度、构建纳米层状结构、降低退火温度等措施, 来限制晶粒长大以得到 oIII 相<sup>[51,92–94]</sup>。随着薄膜厚度的增加和晶粒尺寸的增大, oIII 相及其铁电性会减弱甚至消失。

Polakowski 等<sup>[14]</sup>提出当 HfO<sub>2</sub> 基薄膜中晶粒尺寸较小时, 晶粒表面能的增大有助于提高薄膜的铁电性, 发现 6 nm 厚度的 HfO<sub>2</sub> 薄膜的  $P_r$  为 10  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。如图 5(a) 所示, Mittmann 等<sup>[95]</sup>研究了 PVD 法和 ALD 法制备的不同厚度未掺杂 HfO<sub>2</sub> 基薄膜的铁电性, 发现 ALD 制备的 HfO<sub>2</sub> 的  $2P_r$  随厚度的增加而减小的速度比 PVD 沉积的 HfO<sub>2</sub> 快。这可能是因为 PVD 沉积 HfO<sub>2</sub> 所产生的氧空位和碳等缺陷会降低 oIII 相的自由能, 使 oIII 相能够稳定。另外, 对于厚度较小的未掺杂 HfO<sub>2</sub> 薄膜, 由于薄膜厚度与铁电相的关系, 额外产生的 oIII 相使薄膜表现出较强的铁电稳定性。Liao 等<sup>[96]</sup>利用 ALD 制备 W(40 nm)/TiN(20 nm)/Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>(12 nm)/TiN(40 nm)/Si 电容器, 通过控制 ALD 循环比减小 Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 的晶粒半径, 对于平均晶粒尺寸为 13 nm 的 Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 薄膜, 其  $P_r$  为 20.5  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,

由此可见小的晶粒尺寸可以得到优良的铁电性。另外, 通过优化薄膜的单层厚度, 能够实现 HfO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 纳米叠层的加速扩散和相变, 从而增强薄膜的铁电性<sup>[97,98]</sup>。Shin 和 Son<sup>[99]</sup>发现在直径仅为 7 nm 的 HfO<sub>2</sub> 纳米点中依旧具有良好的铁电性。Chen 等<sup>[100]</sup>通过压电力显微镜 (piezoresponse scanning force microscopy, PFM) 表征晶粒尺寸对铁电开关行为的影响, 发现二者存在依赖关系。 $d_{33}$  随晶粒尺寸的增大呈减小趋势, 说明晶粒尺寸越小, 铁电性越强。因此, HfO<sub>2</sub> 基薄膜的铁电性能可以通过调控薄膜厚度和晶粒尺寸来提高。

除减小薄膜厚度外, 也可以通过插入非晶介电层或采用 CSD 方法来防止 HfO<sub>2</sub> 基薄膜的晶粒长大。Kim 等<sup>[101]</sup>通过 ALD 制备了 Pt(30 nm)/TiN(5 nm)/Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>/TiN(50 nm)/SiO<sub>2</sub>/Si 电容器。如图 5(b) 所示, 当 Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 薄膜厚度从 10 nm 增加到 40 nm 时, 未加入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中间层的 Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 的  $P_r$  值从 30.7  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  降低到 2.1  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。如图 5(c) 所示, 对于加入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中间插层的 Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 薄膜, 铁电性能保持稳定在较高水平, 中间插层有效地阻止了 Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 薄膜中晶粒的生长, 从而促进了小晶粒尺寸的极性 oIII 相的形成。此外, 用 CSD 方法制备的未掺杂 HfO<sub>2</sub>

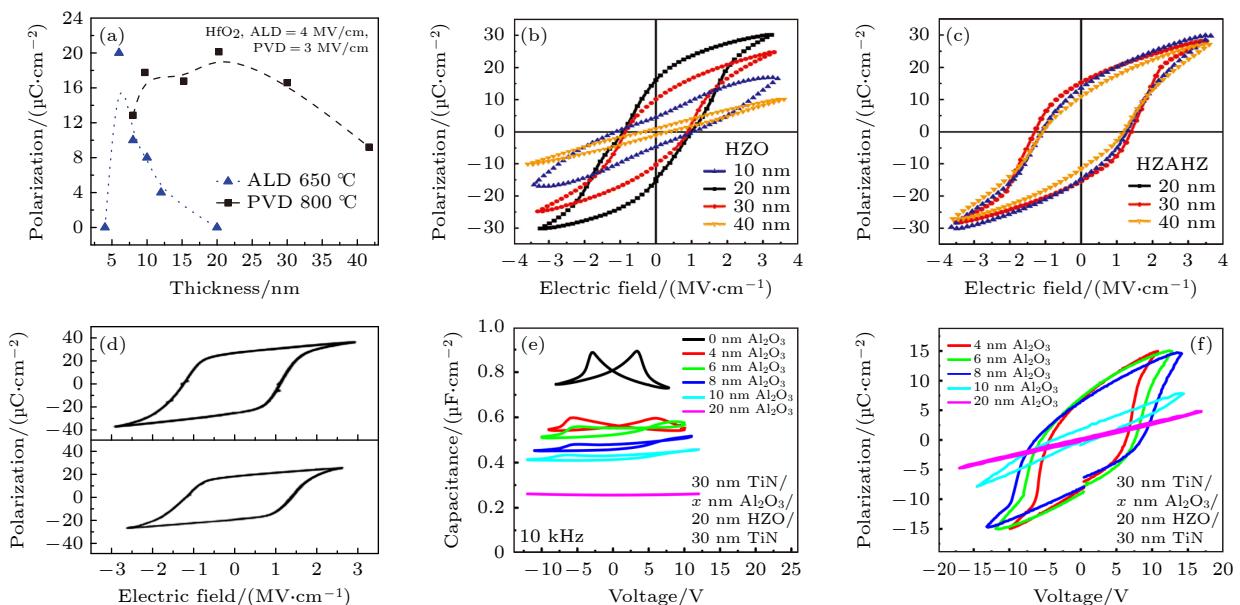


图 5 (a) ALD 和 PVD 制备的 HfO<sub>2</sub> 薄膜的  $2P_r$  与厚度的关系<sup>[95]</sup>; (b), (c) 不同膜厚的 (b) Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 薄膜和 (c) Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 薄膜的  $P-E$  曲线<sup>[101]</sup>; (d) 4×(HfO<sub>2</sub>(1 nm)/ZrO<sub>2</sub>(1 nm)) 薄膜和 8 nm Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 固溶体薄膜的  $P-E$  曲线<sup>[107]</sup>; (e), (f) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> (20 nm) 双层薄膜随 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 厚度变化的 (e)  $C-V$  和 (f)  $P-V$  曲线<sup>[109]</sup>

Fig. 5. (a) Thickness dependence of the  $2P_r$  of HfO<sub>2</sub> films prepared by ALD and PVD<sup>[95]</sup>.  $P-E$  curves of the (b) Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> films and (c) Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> films with various thicknesses<sup>[101]</sup>. (d)  $P-E$  curves of HfO<sub>2</sub>(1 nm)/ZrO<sub>2</sub>(1 nm) × 4 nanolaminates and the Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> solid solution<sup>[107]</sup>. (e)  $C-V$  and (f)  $P-V$  curves of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> with different Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thicknesses<sup>[109]</sup>.

薄膜厚度在 34—136 nm 范围内都表现出明显的铁电性, 其中 Au/TiN/HfO<sub>2</sub>(136 nm)/TiN/Si 的薄膜  $P_r$  值高达 22.56 μC/cm<sup>2</sup>. 即使薄膜厚度较大, 也能获得较小晶粒尺寸的优良铁电性, 这是因为逐层热处理, 薄膜中的有机物的不完全分解和晶粒生长中断时产生的残余碳, 阻碍了晶粒生长, 使得晶粒的尺寸减小, 表面能增大了, 促进了 oIII 相的生成 [102,103]. CSD 方法也被用于制备其他厚度较大的 HfO<sub>2</sub> 基铁电薄膜, 比如 Hf<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>O<sub>2</sub><sup>[60]</sup>, Hf<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>O<sub>2</sub><sup>[104]</sup>, Hf<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>O<sub>2</sub><sup>[105]</sup> 和 Hf<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub><sup>[106]</sup>.

HfO<sub>2</sub> 基铁电薄膜通常都是多晶多相, 大量的界面和晶界对其铁电性能也有着重要的影响. HfO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 纳米叠层具有结构设计和制备方便等优点, Weeks 等 [107] 利用 ALD 在 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上分别制备了 4×(HfO<sub>2</sub>(1 nm)/ZrO<sub>2</sub>(1 nm)) 和 Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>(8 nm) 固溶体薄膜, 上下电极分别为 100 nm 和 5 nm 的 TiN 电极, 研究 HfO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 薄膜的铁电性对薄膜厚度和结构变化的关系. 如图 5(d) 所示, 在 285 °C 沉积的 4×(HfO<sub>2</sub>(1 nm)/ZrO<sub>2</sub>(1 nm)) 薄膜, 薄膜内部原子扩散并生成 Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 薄膜, 其最大 2 $P_r$  值为 50 μC/cm<sup>2</sup>, 高于采用 Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 固溶体制备的 8 nm 厚度的 Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 薄膜 (39 μC/cm<sup>2</sup>). 这是由于相邻 HfO<sub>2</sub> 和 ZrO<sub>2</sub> 的界面产生晶格畸变, 单层厚度越小, 晶格畸变越大, 使得薄膜的剩余极化增强 [108]. 此外, 在薄膜结构中采用铁电/介电双层结构也是提高铁电性的常用方法. Si 等 [109] 通过 ALD 制备 TiN(30 nm)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>(20 nm)/TiN(30 nm)/Si 电容器, 研究了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的厚度对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 双层膜的极化开关的作用. 如图 5(e) 和图 5(f) 所示, 在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 双层膜中, 电容器的电容随着 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 厚度 (4—20 nm) 的增加而减小, 当 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 厚度达到 20 nm, P-V 曲线的特征电容峰消失, 说明较厚的介电层和铁电层导致薄膜铁电性降低. Wang 等 [110] 通过 ALD 制备了 Au(45 nm)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1—4 nm)/Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>/TiN(170 nm)/SiO<sub>2</sub>/Si 电容器, 研究了界面失配引起的应力, 增强了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 双层膜的铁电性能, 当 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 厚度为 2 nm 时, 薄膜的  $P_r$  值达到 16.2 μC/cm<sup>2</sup>. Chen 等 [111] 也通过增加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 介电层的方法实现了界面极化调控, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 双层膜的漏电流减小, 其  $P_r$  值达到 24 μC/cm<sup>2</sup>. 由于介电层和铁电层的介电常数失配和界面能的不同, 在外电场作用下介电层和铁电层的界面上可以

积累电荷. ZrO<sub>2</sub> 晶界层对 Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 薄膜的铁电性也有积极的影响 [112]. 因此, 由于界面效应和表面效应对 HfO<sub>2</sub> 基薄膜的铁电性有重要贡献.

## 4 HfO<sub>2</sub> 基薄膜的典型器件应用

### 4.1 1T1C 和 1T 铁电存储器

理想存储器应该具有商业化的 DRAM 那样的高密度, 静态随机存取存储器 (static random access memory, SRAM) 的高运行速度, 并且像闪存 (NAND) 那样在没有电源的情况下依然能保存信息 (即非易失性) [113]. HfO<sub>2</sub> 基铁电薄膜拥有与 CMOS 工艺兼容及可扩展性强、较低的开关电流、非易失性等诸多优异特性, 该薄膜在超薄厚度下具有较好的铁电性, 有望克服传统铁电材料的尺寸限制带来的挑战. HfO<sub>2</sub> 薄膜具有较大  $P_r$ 、超薄厚度和 CMOS 工艺兼容性好等优点, 在铁电存储器中具有很好的应用前景 [114]. 现阶段基于铁电 HfO<sub>2</sub> 基薄膜的许多应用已经被广泛研究, 其面向存储器应用的 3 种典型结构为 1T1C 型铁电存储器 [115]、1T 型铁电场效应晶体管 (ferroelectric field effect transistor, FeFET) [116]、具有电极/铁电隧穿层/电极三明治结构的铁电隧道结 (ferroelectric tunneling junction, FTJ) [117].

如图 6(a) 所示, 1T1C 中的存储单元由 1 个传统的场效应晶体管和 1 个铁电电容器组成, 基于 PZT 等钙钛矿铁电薄膜的 1T1C 存储器已经广泛商业应用. 1T1C 型铁电随机存储器的是通过利用铁电电容器的上/下极化状态的转换而实现数据 1/0 的信息存储功能. 在一个方向上施加超过铁电薄膜的矫顽电压的电压脉冲, 如果铁电薄膜的铁电极化与脉冲电场方向一致, 脉冲电流很小, 说明存储信息为“1”; 如果铁电极化与脉冲电场方向相反, 铁电极化翻转并贡献较大的瞬态脉冲电流, 说明存储信息为“0”. 1T1C 存储器在读取“0”信息之后, 其铁电极化翻转并且存储单元的信息改变为“1”, 这是破坏性读取数据, 因而需要一个反向的电压脉冲将信息重新恢复到“0”, 即需要 2 次电压脉冲才能正确读取信息, 这是 1T1C 存储器的缺点. 虽然如此, 1T1C 存储器由于其简单的工艺设计, 无需考虑铁电薄膜与场效应管中半导体导电沟道的界面和兼容性问题, 其综合性能是目前商用的铁电存储器中最优异的. 先前铁电存储器发展受到钙钛矿

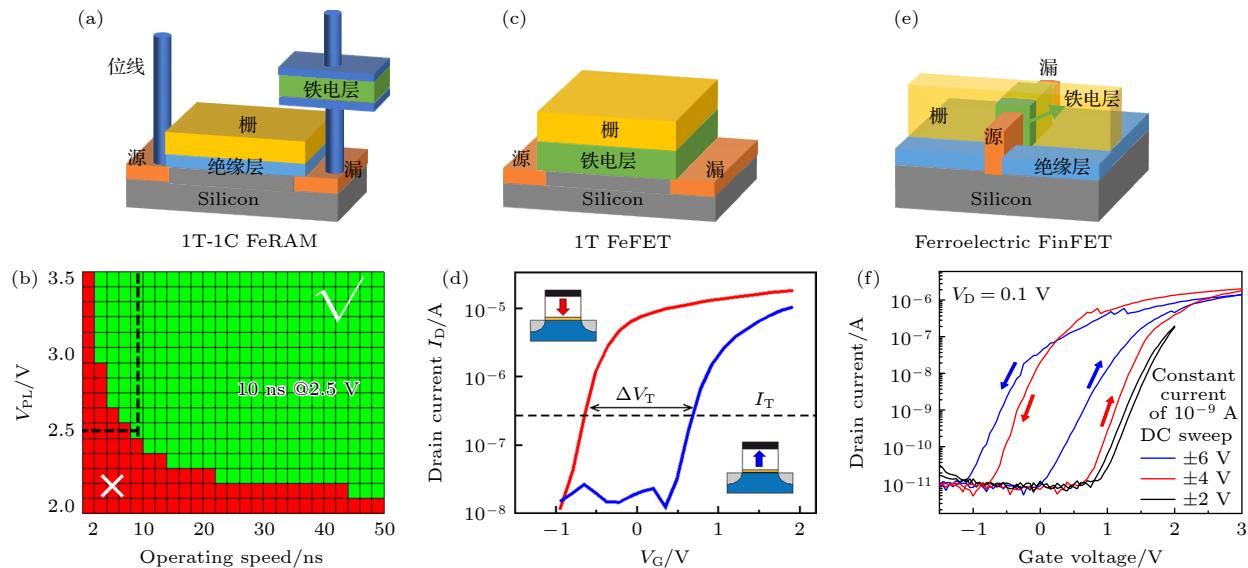


图 6 (a) 1T1C 铁电随机存储器结构示意图; (b) 1T1C 存储器的 SHMOO 图<sup>[121]</sup>; (c) 平面型铁电场效应管结构示意图和 (d) 相应器件在上、下铁电极化方向时的转移特性曲线<sup>[122]</sup>; (e) 铁电鳍片式场效应管结构示意图; (f)  $\text{HfO}_2$  铁电鳍片式场效应管的转移特性曲线<sup>[123]</sup>

Fig. 6. (a) Structure diagram and (b) SHMOO plot of a 1T1C ferroelectric random-access memory<sup>[121]</sup>; (c) schematic diagram of planar ferroelectric field effect transistor and (d) the transfer characteristic curve of FeFET device with upward and downward polarization<sup>[122]</sup>; (e) structure diagram of fin field-effect transistor; (f) the transfer characteristic curve of  $\text{HfO}_2$  ferroelectric fin field-effect transistor<sup>[123]</sup>.

铁电薄膜等材料特性的限制, 生产工艺技术停滞在 130 nm, 集成度较低<sup>[118–120]</sup>.  $\text{HfO}_2$  基铁电材料展现出优越的性能和潜力, 有望在未来取代钙钛矿铁电材料, 为铁电存储器未来的发展带来新的希望. 图 6(b) 展示了基于 10 nm 厚度  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  薄膜的 IT1C 铁电存储器的读写电压-时间图(即 SHMOO 图), 其中  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  铁电电容器(1C)尺寸为  $0.4 \mu\text{m}^2$ , 测试时间为 1—50 ns, 测试电压为 2.0—3.5 V, 图中绿色和红色分别代表成功和失败. 该存储器件可以在 2.5 V 读写电压下工作, 读写时间小于等于 10 ns<sup>[121]</sup>.

如图 6(c) 所示, 利用铁电薄膜作为金属-氧化物-半导体(metal-oxide-semiconductor, MOS)场效应管栅介质, 可以制备 1T 结构铁电存储器, 其结构与闪存类似, 只是用铁电薄膜作为栅介质材料代替闪存的介电/浮栅/介电三明治结构. 对于 p 型半导体衬底, 当在铁电薄膜栅介质上施加一个正的写入电压时, 沟道表面形成反型层, 在源漏之间形成电流的通道, 对应着器件的写入过程; 当在栅上施加一个负的擦除电压时, 沟道表面形成积累层, 在源漏之间的电流通道被截断, 对应着器件的擦除过程. 在读取过程中, 源漏之间施加一个电压脉冲, 源漏导通即“1”, 源漏之间高电阻为“0”. 与 1T1C 型

铁电随机存储器相比, FeFET 铁电存储器具有两大优势. 首先, 读取过程不涉及铁电极化翻转, 不需要重新写入. 其次, 因为存储单元为单个晶体管, 其在高密度存储方面较 1T1C 型铁电存储器更具有优势. Mulaosmanovic 等<sup>[122]</sup> 制备了  $\text{TiN}(8 \text{ nm})/\text{HfO}_2(10 \text{ nm})/\text{SiON}(1.2 \text{ nm})/\text{Si}$  的 FeFET 铁电存储器. 如图 6(d) 所示, 图中虚线电流值所对应的电压为  $V_T$ , 当施加正的栅极电压时, 极化方向向下, 产生低  $V_T$  态(图中红线), 施加反向的栅极电压时, 极化方向向上并表现高的  $V_T$  态(图中蓝线), 这 2 个不同且稳定的  $V_T$  值用于存储二进制信息.

随着芯片集成度越来越高, 需要进一步减小 FeFET 的栅极长度, 这会导致短沟道效应和窄沟道效应等问题, 因此目前 14 nm 沟道长度以下逻辑芯片普遍采用鳍式场效应晶体管(fin field-effect transistor, FinFET)结构. 如图 6(e) 是采用铁电薄膜作为栅介质的 FinFET 存储器示意图. 与传统的平面型 MOSFET 结构相比, FinFET 在原本的绝缘衬底上额外增加了一块突起, 称作鳍, 这种鳍形结构增大了栅围绕沟道的面, 可以大幅缩短晶体管的栅长且无须高掺杂沟道, 因此能够有效降低杂质离子散射效应, 提高沟道载流子迁移率. 此外, FinFET 在给定面积条件下具有更高的驱动电流、

更快的速度和更低的漏电, 从而可获得更低的功耗. FinFET 器件技术最早由英特尔在 22 nm 工艺节点中采用, 随后在 16, 14, 10 和 7 nm 等工艺节点中广泛应用. Ya 等<sup>[123]</sup>以 10 nm 的  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  薄膜为铁电层制备了的 FinFET, 栅极长度为 100 nm. 图 6(f) 是该晶体管的转移特征曲线, 其存储窗口为 1.5 V, 在  $\pm 5$  V 下实现 100 ns 的高速擦写, 超过  $10^5$  次读写循环, 电荷保持时间可达  $10^4$  s. 上述研究说明  $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ (HZO) 铁电薄膜与 FinFET 的制作工艺与先进技术节点完全兼容.

## 4.2 负电容晶体管

当前, 半导体器件的特征尺寸不断缩小, 芯片的工作温度越来越高, 可靠性和性能降低, 减小晶体管亚阈值摆幅 (subthreshold swing, SS) 是降低集成电路电源电压和功耗的有效方法. SS 是描述器件开关性能的重要参数, 定义为源漏电流每改变一个数量级时栅极电压的改变量. SS 数值越小, 表示栅对沟道的控制能力越强, 即器件的开关性能越好, 同时可以在较小的栅压下得到相同的电流变化, 从而降低器件的功耗. SS 的表达式为

$$SS = \frac{\partial V_G}{\partial \log_{10} I_D} = \frac{\partial V_G}{\partial \psi_S} \frac{\partial \psi_S}{\partial \log_{10} I_D}, \quad (1)$$

其中  $V_G$  为栅压,  $I_D$  为源漏电流,  $\psi_S$  为沟道表面电

势. 传统 MOSFETs 室温 ( $T = 300$  K) 下的 SS 的理论最小值为 60 mV/dec.

负电容晶体管 (negative capacitance field effect transistor, NC-FET) 可以将 SS 降低到 60 mV/dec 以下, 是一种新型低功耗晶体管, 具有非常大的潜力<sup>[124]</sup>. 负电容的出现是因为在某一临界电压下铁电体的极化方向会发生反转, 这会导致材料表面束缚电荷的巨大积累瞬间超过电源的电极供给. 此时, 如在电极和外电源间放一电阻, 就可看出电压在下降, 但电荷仍然在增加, 结果导致出现电容为负值的现象. 铁电 NC-FET 的概念最早由 Salahuddin 和 Datta 于 2008 年提出<sup>[125]</sup>, 他们将传统 MOSFETs 的氧化物栅介质替换成铁电介质层, 放大栅压对沟道的作用效果, 降低栅电容与沟道电容的比值, 原理上可以把晶体管的 SS 降低到 60 mV/dec 以下, 这种现象称之为负电容效应.

图 7(a) 描绘了铁电电容器从正电容到负电容的能量随电荷变化趋势, 其中  $C_{fe}$  和  $Q_{fe}$  分别为铁电材料的电容和电荷. 当外电压大于矫顽电压时, 铁电材料从一个极化状态转变到另一个相反的极化状态时, 此时电容为负. 图 7(b) 描述了负电容对 NC-FET 亚阈值斜率的影响. NC-FET 比 MOSFETs 具有更高的亚阈值斜率和更低的开启电压  $V_{th}$ , 因此 NC-FET 具有更低的驱动电压. 总之, 在

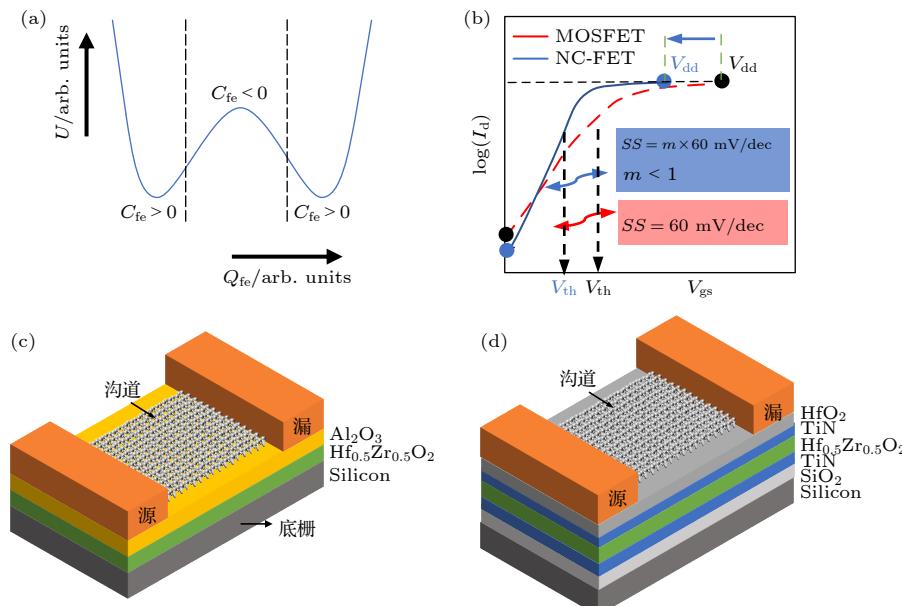


图 7 (a) 铁电电容器从正电容到负电容的能量-电荷变化曲线<sup>[127]</sup>; (b) 负电容对 NC-FET 亚阈值斜率的影响<sup>[127]</sup>; (c)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2\text{TiN}/\text{Si}$ <sup>[128]</sup> 负电容晶体管; (d)  $\text{HfO}_2/\text{TiN}/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2\text{TiN}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ <sup>[129]</sup> 负电容晶体管

Fig. 7. (a) Energy landscape of a ferroelectric capacitor<sup>[127]</sup>; (b) effect of negative capacitance on the subthreshold (SS) slope of the NC-FET<sup>[127]</sup>; (c) device architecture of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2\text{TiN}/\text{Si}$  NC-FET<sup>[128]</sup>; (d) device architecture of  $\text{HfO}_2/\text{TiN}/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2\text{TiN}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  NC-FET<sup>[129]</sup>.

MOSFETs 的栅介质中引入铁电负电容薄膜不仅可以将 SS 减小到 60 mV/dec 以下, 而且在工作电压  $V_{dd}$  大幅减小的情况下, 驱动电流能维持不变, 这显著降低了集成电路的功耗, 使得器件尺寸进一步减小<sup>[126,127]</sup>. 如图 7(c) 所示, Si 等<sup>[128]</sup> 利用负电容的优势制备了 NC-FET, 其包括薄层 MoS<sub>2</sub> 沟道、2 nm 非晶 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 20 nm 多晶 Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 构成的栅介质. 图 7(d) 是 McGuire 等<sup>[129]</sup> 报道的铁电负电容器件架构, 该器件的栅介质由 HfO<sub>2</sub>, TiN, Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> 和 Si 堆叠而成. 研究人员利用当前在半导体制造工业中较为常见的 ALD 工艺制作负电容, 增加了新型晶体管的实际使用价值和可行性. 在 NC-FET 有助于提升晶体管的开关性能, 但是需要避免铁电薄膜的电滞回线在场效应管中引起迟滞现象, 上述晶体管都具有准非滞后行为.

### 4.3 铁电隧道结 (FTJ)

1971 年 Esaki 等<sup>[130]</sup> 提出了“电极/铁电薄膜/电极”结构的 FTJ, 其中纳米级厚度的铁电薄膜为势垒层. 当 FTJ 中铁电薄膜的隧穿势垒增加, 隧穿电流按指数降低, 因此通过铁电极化方向翻转调制

隧穿势垒、隧穿电流和隧穿电阻, 即隧穿电致电阻 (tunneling electroresistance, TER) 效应<sup>[131]</sup>. 电子从 M1 穿过隧道结势垒并达到 M2 的难易程度, 可以通过外加电场调控铁电势垒层的铁电极化方向来决定. 如图 8(a) 所示, 当铁电极化指向 M2, 势垒高度  $\Phi$  较小, 电子穿过势垒层容易, FTJ 处于低阻态 (low resistances state, LRS), 即导通状态; 如图 8(b) 所示, 当铁电极化指向 M1, 势垒高度  $\Phi^+$  较大, 电子穿过势垒层较难, FTJ 处于高阻态 (high resistances state, HRS), 即截止状态<sup>[132]</sup>.

近年来, 薄膜沉积技术的快速发展和新型 HfO<sub>2</sub> 基铁电材料的研究加速了 FTJ 器件的发展, 为 FTJ 器件的发展提供了新的活力. Du 等<sup>[133]</sup> 在 0.7 wt% Nb 掺杂的 SrTiO<sub>3</sub> 半导体衬底 (NSTO) 上采用 PLD 技术制备了 Au/Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> (4.3 nm)/La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>/NSTO 结构的 FTJ, 其中 La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> 中间层可以提高 Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 薄膜的结晶性. 图 8(c) 显示了 FTJ 电阻  $R$  随脉冲极化电压  $V_p$  的变化曲线, 20 ns 的  $V_p$  可以翻转铁电极化即写入存储信息, +0.3 V 电压可以读取 FTJ 的电阻值  $R$ . 在开和关的状态下的电阻分别约为  $2.91 \times 10^5 \Omega$  和  $2.43 \times$

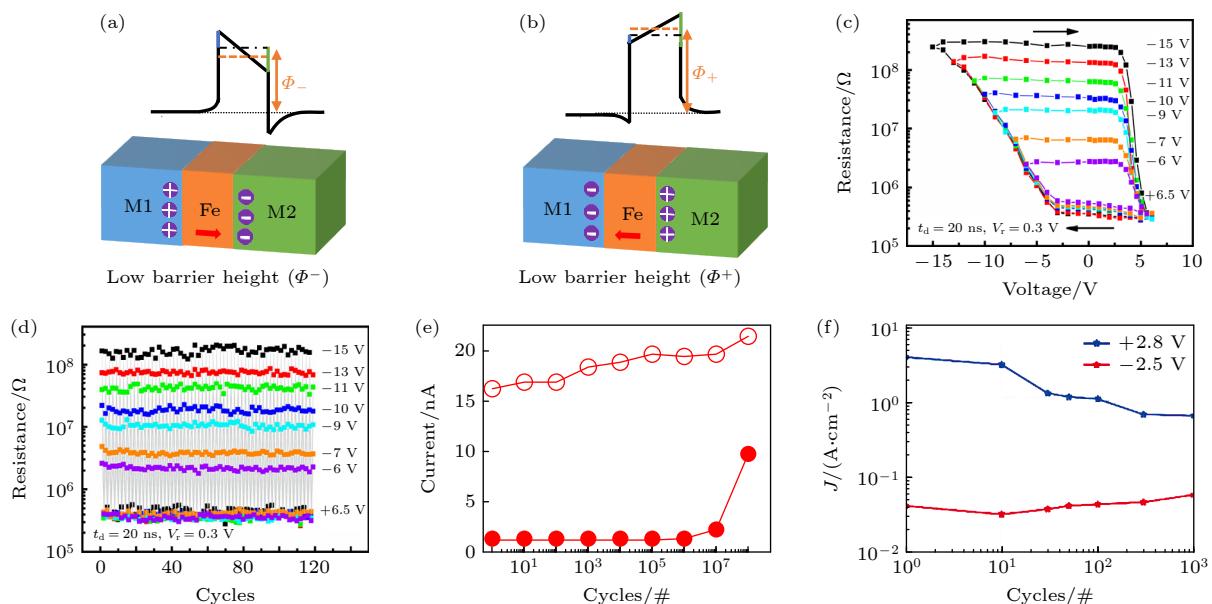


图 8 铁电薄膜 (Fe) 在 (a) “低势垒  $\Phi$ ” 和 (b) “高势垒  $\Phi^+$ ” 状态下的 FTJ 结构<sup>[132]</sup>; Au/Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>/La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>/NSTO FTJ 在 (c) 不同脉冲电压  $V_p$  下和 (d) 多次铁电极化翻转循环后的电阻值<sup>[133]</sup>; (e) TiN/Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>/W 结构 FTJ 在 1—10<sup>8</sup> 次铁电极化翻转后的隧穿电流值<sup>[134]</sup>; (f) W/Hf<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>(1 nm)/SiO<sub>2</sub>(1 nm)/Si 结构 FTJ 在 1—10<sup>3</sup> 次铁电极化翻转后的隧穿电流密度<sup>[135]</sup>.

Fig. 8. (a), (b) FTJ structures with low or high barrier potential states (i.e.  $\Phi$  or  $\Phi^+$ )<sup>[132]</sup>. Resistance of Au/Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>/La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>/NSTO FTJ as a function of (c) pulse voltage  $V_p$  and (d) polarization switching cycles<sup>[133]</sup>. (e) Tunneling current value of TiN/Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>/W FTJ after different polarization switching cycles<sup>[134]</sup>. (f) Tunneling current density of W/Hf<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>(1 nm)/SiO<sub>2</sub>(1 nm)/Si FTJ after polarization switching cycles<sup>[135]</sup>.

$10^8 \Omega$ , 该器件 HRS 与 LRS 的比值高达 834. 图 8(d) 显示了该 FTJ 在 8 种电阻状态下经过多次铁电极化翻转后的电阻数值. 在经过 120 次读写循环后, 这种 FTJ 的 8 个电阻状态没有显著变化, 良好的抗疲劳性能说明了其在非易失性存储器方面的潜力.

Goh 等<sup>[134]</sup>通过 PEALD 在 W 电极上沉积了 6 nm 厚度的  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  薄膜, 制备了  $\text{TiN}/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{W}$  结构的 FTJ. 如图 8(e) 所示, 可以采用 200 ns 和  $\pm 3.5 \text{ MV/cm}$  电场脉冲翻转  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  薄膜的铁电极化 10<sup>8</sup> 次. 该 FTJ 在经过高达 10<sup>7</sup> 次铁电极化翻转循环之后 HRS 和 LRS 对应的电流值没有显著变化, 显示出很好的抗疲劳性能. Cheema 等<sup>[135]</sup>通过 ALD 方法生长了 1 nm  $\text{Hf}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$  薄膜并制备了  $\text{W}(50 \text{ nm})/\text{Hf}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2(1 \text{ nm})/\text{SiO}_2(1 \text{ nm})/\text{Si}$  结构的 FTJ. 图 8(f) 显示了经过 1—10<sup>3</sup> 次铁电极化翻转后的读取电流密度. 如图 8(f) 所示, 通过  $+2.8 \text{ V}$  和  $-2.5 \text{ V}$  电压极化  $\text{Hf}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$  铁电薄膜, FTJ 具有 LRS(蓝色曲线)和高阻态 HRS(红色曲线). 最初该器件的 LRS 和 HRS 电流比值 ( $I_{\text{LRS}}/I_{\text{HRS}}$ ) 高达 100, 随着读写次数的增加, 由于电荷俘获或界面陷阱增加,  $I_{\text{LRS}}/I_{\text{HRS}}$  比值逐渐下降, 在 1000 次铁电极化翻转之后器件的  $I_{\text{LRS}}/I_{\text{HRS}}$  比值为 10.

#### 4.4 神经形态计算

人脑的学习和记忆等智力能力来自近千亿个神经元与突触互连的复杂网络<sup>[136]</sup>. 如图 9(a) 所示, 突触(红色方框区域)把 2 个神经元分为突触前细胞(绿色区域)和突触后细胞(橙色区域). 当突触前细胞的动作电位传到它的轴突末梢的时候, 动作电位会刺激含有神经递质的突触小泡移动到突触前细胞内膜上, 随后将递质信号传递给突触后细胞并产生增强或抑制信号. 突触受到动作电位刺激后的整个过程, 其电压会突然增高接着随着时间缓慢衰减, 如图 9(a) 中曲线所示. 突触权重是指 2 个节点之间连接的强度或振幅, 在生物学中与一个神经元对另一个节点的放电所产生的影响量相对应. 突触可塑性是指突触权重的可调特性, 包括长期增加/减弱可塑性(long-term potentiation/long-term depression, LTP/LTD) 和短期增强/减弱可塑性(short-term potentiation/short-term depression, STP/STD), 也包括形态结构的变化. 突触前和突触后动作电位与时间的函数称为脉冲时间依赖可塑性(spike timing dependent plasticity, STDP), 它根据特定神经元输出和输入动作电位(或尖峰)的相对时间来调整突触权重<sup>[137]</sup>. 神经形态计算始于 1980 年, 源于人脑的结构和动力学的启发,

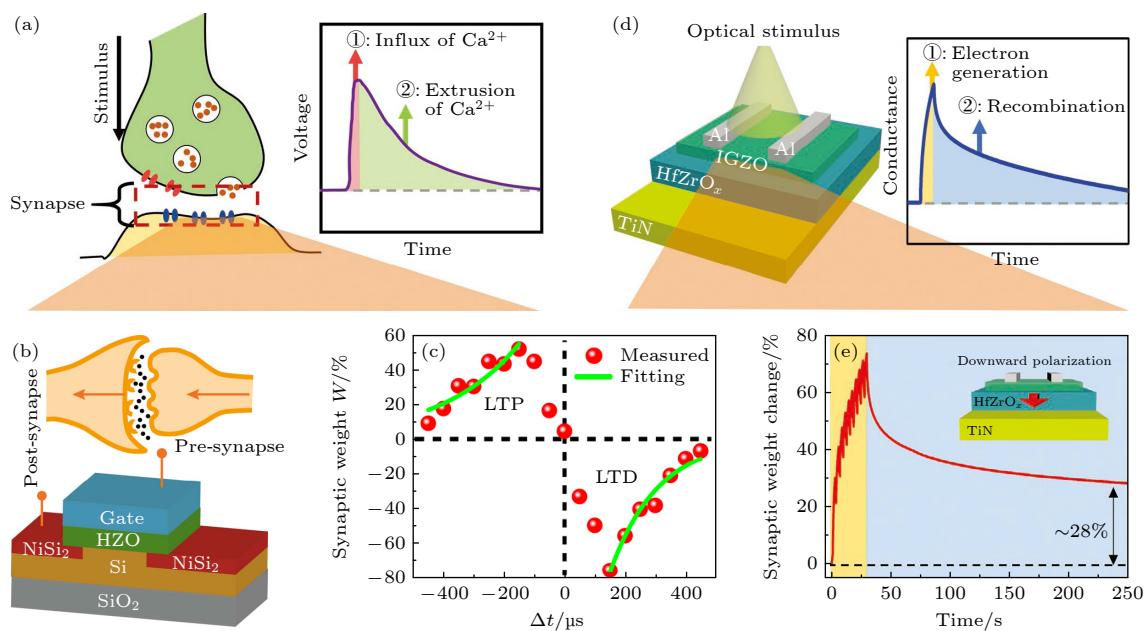


图 9 (a) 生物突触和动作电位示意图<sup>[137]</sup>; (b) FeFET 模拟生物突触示意图; (c) LTP 和 LTD 的突触权重-时间曲线<sup>[141]</sup>; (d) FeFET 的光子突触结构示意图及其光电导-衰减时间曲线; (e) HZO 薄膜铁电极化向下时器件的突触权重-时间曲线<sup>[137]</sup>

Fig. 9. (a) Schematic illustrations of biological synapses and action potential<sup>[137]</sup>. (b) Sketches on how a FeFET based synapse device; (c) synaptic weight as a function of time ( $\Delta t$ ), showing a biological STDP behavior<sup>[141]</sup>. (d) Schematic device structure of the photonic synapse and optical responses; (e) the synaptic weight as a function of relaxing time<sup>[137]</sup>.

旨在通过模仿构成人脑的神经元和突触的机制来实现人工智能<sup>[138]</sup>. 突触可以对神经元直接记忆访问, 以极低的功耗就获得迅速处理复杂的任务的能力. 因此, 神经形态计算为构建智能神经形态芯片提供了一条低功耗且快速计算的途径.

铁电晶体管被认为是一种天然的仿生突触器件<sup>[139]</sup>. 铁电栅介质层利用本身的极化状态调节铁电晶体管中沟道材料的载流子浓度, 进而在沟道中产生诸多电导态用来模拟生物突触的权值. HfO<sub>2</sub>基铁电薄膜具有CMOS兼容性好、工艺温度低、工艺可扩展性好等多种优点, 是制造突触器件的理想材料<sup>[140]</sup>. 如图9(b)所示, Xi等<sup>[141]</sup>在Si基片上生长了Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>(10 nm)铁电薄膜并制备了相应的FeFET, 同时进行了人工突触模拟. 该突触通过改变Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>的铁电极化调控源漏之间的沟道电势. 在突触权重-时间曲线中(图9(c)), 当相对时间差 $\Delta t < 0$ 时, LTP的突触权重增强, 当 $\Delta t > 0$ 时, LTD的突触权重减弱, 该突触器件具有类似于生物学上真实的STDP行为. 如图9(d)所示, Kim和Lee<sup>[137]</sup>使用ALD方法在Si/SiO<sub>2</sub>基片表面生长了TiN电极和Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>(24 nm)铁电薄膜, 随后制备了相应的FeFET突触器件. 该器件利用光作为刺激源, 在光照射下, 源漏之间的沟道电导突然增加, 移除光照时, 钨镓锌氧化物(indium gallium zinc oxide, IGZO)的电导随时间缓慢衰减, 这种光电导衰减规律类似于生物突触受到刺激后的电压衰减规律. 可以通过Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>的铁电极化翻转调节突触权重. 图9(e)展示了铁电极化向下状态时该光子突触器件LTP行为, 受到光刺激后, 突触权重快速增加到~70%, 接着经过250 s后缓慢衰减到28%. 该光子突触的LTP行为类似于生物上的LTP行为.

此外, Goh等<sup>[142]</sup>制备了TiN(50 nm)/Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>(5.5 nm)/TaN(2.5 nm)/W(100 nm) FTJ阵列结构. 该器件能够实现了并行加权和操作, 可以用作突触装置. 该突触经过脉冲电压做刺激后, 表现出超过30个稳定的中间态和连续脉冲的线性长期增强和长期抑制特性. 此外, 该突触带有多层感知器的神经网络模拟, 获得了90%的高模式识别精度.

#### 4.5 反铁电能量存储

目前, 一些介电材料, 包括陶瓷、聚合物和玻璃, 已经被广泛研究用于储能领域. 常见的介电材

料, 如线性介电、铁电和反铁电材料已被用在静电电容器<sup>[143]</sup>. 介电材料的储能特性可以用P-E电滞回线来研究, 如图10所示, 蓝色区域面积正比于储能密度(energy storage density, ESD), 电滞回线的内部区域面积正比于电滞损耗. 线性电介质材料虽然没有电滞损耗(图10(a)), 但是其ESD很低. 铁电材料具有较高的极化强度(图10(b)), 然而其电滞损耗非常大并且ESD较低. 为了实现优异的ESD性能, 需要降低 $E_c$ 、 $P_r$ 、漏电流和提高最大极化强度和击穿场强. 反铁电材料具有典型的双电滞回线, 在零电场下表现出几乎为零的 $P_r$ 值、较高的饱和极化和较低的电滞损耗, 因此其具有较高的ESD(图10(c)). 介电材料的总能量密度( $E_{\text{total}}$ )和ESD可以表示为<sup>[144]</sup>

$$E_{\text{total}} = \int_0^{P_{\max}} Edp, \quad (2)$$

$$\text{ESD} = \int_{P_r}^{P_{\max}} Edp, \quad (3)$$

其中 $P_{\max}$ 为最大极化强度,  $E$ 为外加电场. 此外, 储能效率 $\eta$ 也是实际储能器件的一个非常重要的参数, 可以计算为

$$\eta = \frac{\text{ESD}}{E_{\text{total}}} = \frac{\int_{P_r}^{P_{\max}} Edp}{\int_0^{P_{\max}} Edp}. \quad (4)$$

当HfO<sub>2</sub>基薄膜属于空间群为P4<sub>2</sub>/nmc的t相, 在强电场作用下该反铁电四方相转可以转变为铁电正交相, 从而产生双电滞回线. HfO<sub>2</sub>基薄膜材料具有高击穿场强、纳米级膜厚、简单的组分、可调控的反铁电性、成熟的ALD制备技术和CMOS兼容性等优点, 因此其成为反铁电储能领域的研究热点. 2014年Park等<sup>[22]</sup>首次报道了HfO<sub>2</sub>基薄膜的储能特性, 图10(d)显示了Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>( $x = 0.1$ —0.4)薄膜的P-E电滞回线. 所有Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>( $x = 0.1$ —0.4)薄膜均表现出典型的反铁电双电滞回线. Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>薄膜的ESD随电场的增加而增加, 其中Hf<sub>0.3</sub>Zr<sub>0.7</sub>O<sub>2</sub>薄膜在4.35 MV/cm电场下的ESD达到最高值45 J/cm<sup>3</sup>, 如图10(e)所示. 此外, Si, Al, La等原子半径比Hf小的元素也可在适当的掺杂浓度下诱发反铁电性(表2).

表2比较了HfO<sub>2</sub>基反铁电薄膜与其他几种常见储能材料的性能, 其中HfO<sub>2</sub>基反铁电薄膜的

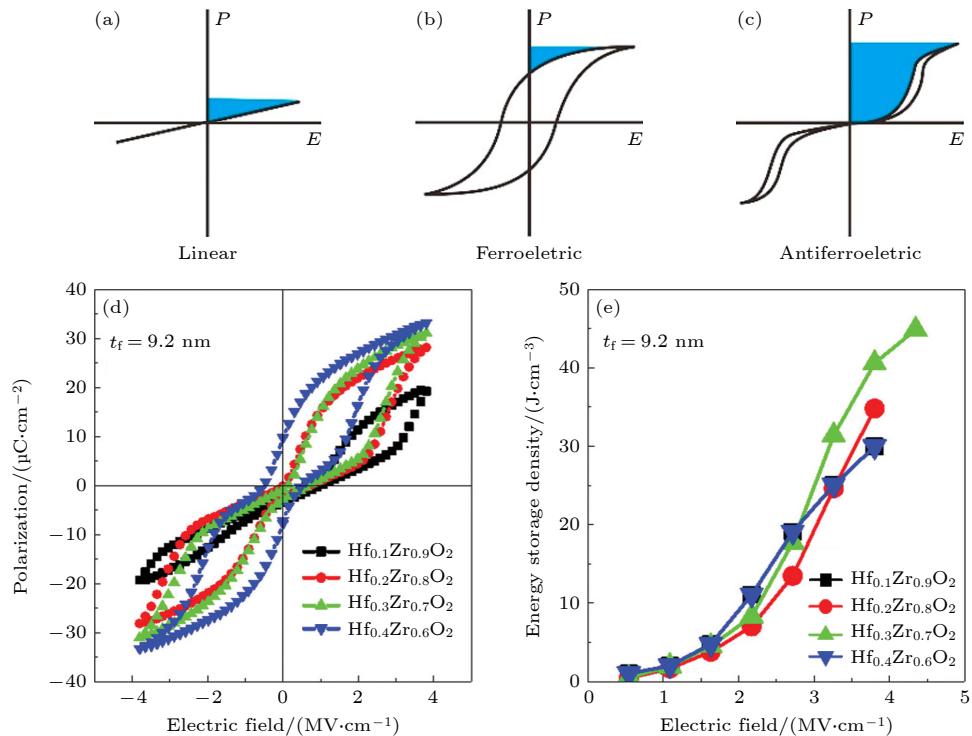


图 10 (a) 线性介电、(b) 铁电和 (c) 反铁电材料的 \$P\$-\$E\$ 曲线, 其中蓝色区域代表储能密度<sup>[144]</sup>, \$P\$ 表示材料的极化, \$E\$ 表示施加的电场; (d), (e) \$\text{Hf}\_x\text{Zr}\_{1-x}\text{O}\_2\$ (\$x = 0.1\$—\$0.4\$) 薄膜的 (d) \$P\$-\$E\$ 电滞回线和 (e) 储能密度<sup>[22]</sup>.

Fig. 10. \$P\$-\$E\$ curves of (a) linear dielectric, (b) ferroelectric, and (c) antiferroelectric materials, where \$P\$ represents the polarization of the material, \$E\$ represents the applied electric field and the blue area represents the energy storage density<sup>[144]</sup>. (d) \$P\$-\$E\$ hysteresis loops and (e) energy storage density of \$\text{Hf}\_x\text{Zr}\_{1-x}\text{O}\_2\$ (\$x = 0.1\$—\$0.4\$) thin films<sup>[22]</sup>.

表 2 几种 \$\text{HfO}\_2\$ 基反铁电薄膜与其他常见材料的储能性能

Table 2. Energy storage performance of some \$\text{HfO}\_2\$ based antiferroelectric film and other common materials.

材料	类型	厚度/nm	电场/(\$\text{MV}\cdot\text{cm}^{-1}\$)	ESD/(\$\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}\$)	\$\eta\$/%	Ref.
\$\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2\$	铁电	9.2	4.9	55	57	[22]
\$\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2\$	介电/反铁电	25	7	100	>95	[148]
\$\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_2\$	铁电/反铁电	10	6	71.95	57.8	[149]
\$\text{Hf}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{O}_2\$	反铁电	9.2	4.35	45	51	[22]
\$\text{Si:Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2\$	反铁电	10	4	53	82	[147]
\$\text{Al:Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2\$	反铁电	10	5	52	80	[147]
\$\text{La:Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2\$	反铁电	10	4	50	70	[53]
\$\text{Al}_2\text{O}_3\$	线性	5	—	50	—	[150]
\$\text{BiFeO}_3\$	铁电	\$\sim 40\$	—	3.2	—	[146]
\$\text{BaTiO}_3\$	铁电	\$\sim 300\$	2.6	28.5	75	[145]
\$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3\$	铁电	350	1.13	15.6	58.8	[151]
\$\text{La:PbZrO}_3\$	反铁电	\$10^3\$	1	17.3	80.8	[152]
PVDF-HFP	铁电	\$10^4\$	7.9	31.2	—	[153]

ESD 通常高于钙钛矿铁电薄膜。传统的 \$\text{BaTiO}\_3\$ 铁电材料在 \$2.6 \text{ MV/cm}\$ 电场下 ESD 达到 \$28.5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}\$, \$\eta\$ 达到 75%<sup>[145]</sup>。\$\text{BiFeO}\_3\$ 薄膜表现出较低的 ESD (\$3.2 \text{ J}/\text{cm}^3\$)<sup>[146]</sup>, 而 \$\text{BiFeO}\_3\$ 的 ESD 可通过掺杂 Zn 和 Ti 离子提高到 \$\sim 10 \text{ J}/\text{cm}^3\$。Si 掺杂的 \$\text{Hf}\_{0.48}\text{Zr}\_{0.46}

\$\text{Si}\_{0.04}\text{O}\_2\$ 反铁电薄膜在 \$4 \text{ MV/cm}\$ 电场条件下其 ESD 达到 \$53 \text{ J}/\text{cm}^3\$, \$\eta\$ 为 82%, 而通过增加外加电场还可进一步提高其 ESD<sup>[147]</sup>。同样, Al, La 掺杂的 \$\text{Hf}\_{0.5}\text{Zr}\_{0.5}\text{O}\_2\$ 薄膜也表现出反铁电性能, 从而具有良好的储能特性<sup>[147,148]</sup>。2019 年 Hoffmann 等<sup>[148]</sup> 将铁

电  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  负电容层与  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  正电容层相结合设计出双层膜结构的超级电容, 其 ESD 高达  $100 \text{ J/cm}^3$ ,  $\eta$  超过 95%, 并且能够在  $150^\circ\text{C}$  条件下稳定运行  $10^8$  充放电循环, 这是目前已知的最先进的二元铁电  $\text{HfO}_2$  基薄膜电容器。2022 年 He 等<sup>[149]</sup> 采用 ALD 技术制备了  $\text{TiN}(20 \text{ nm})\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2(1 \text{ nm})/\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_2(9 \text{ nm})/\text{TiN}(50 \text{ nm})$  双层膜结构的电容器, 在反铁电  $\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_2$  和  $\text{TiN}$  电极之间引入了超薄的  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  铁电层稳定了反铁电  $\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_2$  层中的 T 相, ESD 高达  $71.95 \text{ J/cm}^3$ ,  $\eta$  达到 57.8%。

除了上述典型应用外,  $\text{HfO}_2$  基薄膜在其他多个领域也有广泛的应用或光明的应用前景, 比如如下 6 个方面。1) 作为 MOSFET 中替代  $\text{SiO}_2$  栅介质的高介电材料, 美光科技公司已在其 16 纳米的商用 NAND 闪存技术中使用高  $k$  的  $\text{HfO}_2$  基薄膜作为层间介电质<sup>[154]</sup>。2) 高  $k$  的  $\text{HfO}_2$  基薄膜有作为新型静电电容器介质层的潜质<sup>[144]</sup>。3) 通过调控铁电极化,  $\text{HfO}_2$  基薄膜的电阻可由铁电畴的翻转来逐步调节, 可以获取具有双向连续可逆性的多个电阻状态, 该忆阻器能够实现多级存储的稳定特性, 具有应用于多级存储的潜力<sup>[155]</sup>。4) Schenk 等<sup>[156]</sup> 报道  $1 \mu\text{m}$  厚的  $\text{La:HfO}_2$  的压电常数  $d_{33}$  约为  $7.7 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$ , 显示出压电应变, 这可以驱动微纳米器件, 促进高度集成的纳米机电系统和传感器器件的发展。5)  $\text{HfO}_2$  基薄膜具有较高的热释电系数 ( $\sim 40\text{--}84 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ ), 当温度变化时, 通过热释电效应能够产生微弱电压, 经光电转换后, 变成一个交流电压信号供信号处理电路进行处理, 因而也可以应用于热释电红外传感器<sup>[21]</sup>。6) 电场诱导的反铁电到铁电相变的存在使  $\text{HfO}_2$  基薄膜在固态制冷器的应用中也具有吸引力。铁电薄膜利用其极化/退极化过程中的可逆焓变可以实现热力学循环, 呈现电卡效应。 $\text{HfO}_2$  基薄膜型固态制冷器由低压电能驱动, 结构简单, 在芯片级微系统制冷领域拥有重要技术优势<sup>[22]</sup>。

## 5 总结和研究展望

$\text{HfO}_2$  基铁电体的铁电性起源于非中心对称的 oIII 相, 但 oIII 铁电相是亚稳态。 $\text{Zr}, \text{Si}, \text{Al}, \text{Gd}, \text{La}$  和  $\text{Ta}$  等掺杂元素通过影响与氧原子之间的键长改变晶体结构对称性, 使  $\text{HfO}_2$  获得较高的铁电剩

余极化。引入适量的氧空位缺陷可以降低 oIII 相和 m 相之间相变的势垒, 使得 m 相更容易向 oIII 相转变。衬底和电极对  $\text{HfO}_2$  基薄膜形成的应力能够稳定 oIII 铁电相。通过减小薄膜厚度、构建纳米层状结构和降低退火温度也可以稳定 oIII 相。铁电存储器利用铁电电容器的两个相反的极化状态实现数据 1/0 的信息存储。1T1C 存储器是目前唯一商用的铁电存储器, 具有读写速度快、读写次数超过  $10^{12}$  次、存储密度高等优点, 其缺点是破坏性读取和重新写入信息。1T 铁电存储器具有非破坏性读取和高密度存储两大优势。铁电负电容晶体管利用负电容效应获得了低于  $60 \text{ mV/dec}$  的亚阈值摆幅, 极大程度地降低了集成电路的功耗, 为实现晶体管尺寸的进一步缩小提供了一个优异的解决方案。FTJ 通过铁电极化反转调控势垒高度和隧穿电流, 从而获得电学开关, 它具有尺寸小、易于集成等优点。此外, 基于  $\text{HfO}_2$  基铁电薄膜的场效应晶体管还可以用于神经形态计算。当  $\text{HfO}_2$  基薄膜具有反铁电性质, 其在反铁电储能方面具有击穿场强高、存储能量密度高等优点。此外,  $\text{HfO}_2$  基薄膜作为高介电栅介质层已经在部分商用晶体管中取代  $\text{SiO}_2$  栅介质,  $\text{HfO}_2$  基薄膜在电容器介电储能、忆阻器、压电和热释电器件等多个方面也具有广泛的应用前景。

然而, 目前  $\text{HfO}_2$  基薄膜要从实验室走向更广泛的工业应用, 还面临以下几个挑战。

第一, 铁电亚稳相和复杂界面是限制  $\text{HfO}_2$  基铁电薄膜的工业应用。研究表明  $\text{HfO}_2$  基薄膜的铁电相是一个亚稳定的相, 亚稳定的铁电相的存在和调控仍缺乏非常清楚的认识。比如, 目前普遍认为非中心对称正交晶系  $Pca2_1$  相是  $\text{HfO}_2$  薄膜中铁电性的起源, 然而也有人发现同时存在空间群  $Pca2_1$  和  $Pmn2_1$  对的两个正交极性相<sup>[29]</sup>。此外, 界面效应的影响因素非常复杂, 包括界面失配造成的界面应力, 界面化学反应产生的氧空位、俘获电荷、界面元素扩散均可能会破坏能带结构, 界面“死层”阻碍铁电畴的翻转等。未来应研究其物理本质, 通过这些工程问题提炼出科学问题并进行深入研究才能突破  $\text{HfO}_2$  基器件产业化技术瓶颈。此外, 掺杂剂可能通过与薄膜内部点缺陷复杂的相互作用来调控  $\text{HfO}_2$  薄膜的铁电相, 但是其具体作用机理尚不清晰, 这给材料设计带来一定的困难。

第二, 与传统的钙钛矿氧化物铁电薄膜相比,

HfO<sub>2</sub>基铁电薄膜具有很好的CMOS工艺兼容性,但HfO<sub>2</sub>基铁电薄膜与当前成熟的CMOS工艺并不完全兼容。目前直接在Si衬底上生长出高质量的HfO<sub>2</sub>基铁电薄膜仍存在挑战。例如,HfO<sub>2</sub>和Si之间的界面质量较差。这是因为薄膜生长过程或后处理的退火工艺过程中,原子容易发生热扩散,导致在HfO<sub>2</sub>薄膜和Si衬底之间的界面形成铪硅酸盐层、金属硅化物以及HfO<sub>2</sub>层中的结晶。这些复杂的界面层产生的陷阱俘获电荷可能降低界面稳定性。此外,目前基于ALD技术生长的薄膜成本高且在沉积过程中需要严格分离各前驱体导致薄膜生长速度慢、难以制备大面积连续的薄膜。

第三,目前氧化铪基1T结构的FeFET存储器的擦写次数尚难以满足实际应用的要求。铁电极化疲劳让晶体管的存储窗口减小并最终导致晶体管失效。目前许多研究表明电荷注入是导致的FeFET器件疲劳的主要因素之一,然而人们对电荷注入效应的缺少认识。HfO<sub>2</sub>基铁电薄膜普遍较高的矫顽场仍是一个问题,这不仅给器件带来相当高的开关电压和功耗,而且导致电荷注入效应更明显。

第四,HfO<sub>2</sub>基薄膜在压电效应和热释电效应等领域也具有应用前景。HfO<sub>2</sub>基薄膜可望具有良好的压电性能,这为下一代更高精度的纳米机电系统器件、喷墨打印、射频滤波器、谐振器和微型机器人的发展提供选择。此外,在HfO<sub>2</sub>基薄膜中已经观察40—84 μC·m<sup>-2</sup>·K<sup>-1</sup>范围内的热释电系数,这与高性能热释电铌酸锂相当,可应用于热成像红外传感器。但同时需要指出的是,传统的铁电或压电材料在市场上已经有大量的应用,HfO<sub>2</sub>基薄膜有很大的工艺、性能或成本优势才会成功取代现有材料。

总之,HfO<sub>2</sub>基薄膜作为一种新型铁电薄膜材料,随着研究的深入,将在电子信息产业中发挥巨大作用,未来市场前景广阔。

## 参考文献

- [1] McAdams H P, Acklin K, Blake T, Du X H, Eliason J, Fong J, Kraus W F, Liu D, Madan S, Moise T, Natarajan S, Qian N, Qiu Y C, Remack K A, Rodriguez J, Roscher J, Seshadri A, Summerfelt S R 2004 *IEEE J. Solid-St. Circ.* **39** 667
- [2] Krupanidhi S B, Maffei N, Sayer M, ElAssal K 1983 *J. Appl. Phys.* **54** 6601
- [3] Eaton S, Butler D, Parris M, Wilson D, McNeill H 1988 *ISSCC Dig. Techn. Papers* p130
- [4] Setter N, Damjanovic D, L Eng, Fox G, Gevorgian S, Hong S, Kingon A, Kohlstedt H, Park N Y, Stephenson G B, Stolitchnov I, Taganstevev A K, Taylor D V, Yamada T, Streiffer S 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 051606
- [5] Choi S H, Ko H Y, Heo J E, Son Y H, Bae B J, Yoo D C, Im D H, Jung Y J, Byun K R, Hahn J H, Shin S H, Yoon B U, Hong C K, Cho H K, Moon J T 2006 *Integr. Ferroelectr.* **84** 147
- [6] Park M H, Lee Y H, Kim H J, Kim Y J, Moon T, Kim K D, Muller J, Kersch A, Schroeder U, Mikolajick T, Hwang C S 2015 *Adv. Mater.* **27** 1811
- [7] Müller J, Polakowski P, Mueller S, Mikolajick T, 2015 *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **4** N30
- [8] Böscke T S, Müller J, Bräuhaus D, Schröder U, Böttger U 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 102903
- [9] Robertson J, Falabretti B 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 014111
- [10] Fischer D, Kersch A 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 012908
- [11] Robertson J 2004 *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **28** 265
- [12] Kim S J, Mohan J, Kim H S, Hwang S M, Kim N, Jung Y C, Sahota A, Kim K, Yu H Y, Cha P R, Young C D, Choi R, Ahn J, Kim J 2020 *Materials* **13** 2968
- [13] Min H P, Kim H J, Kim Y J, Moon T, Hwang C S 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 072901
- [14] Polakowski P, Müller J 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 232905
- [15] Starschich S, Griesche D, Schneller T, Waser R, Böttger U 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 202903
- [16] Shimizu T, Katayama K, Kiguchi T, Akama A, Konno T J, Funakubo H 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 032910
- [17] Shimizu T, Katayama K, Kiguchi T, Akama A, Konno T J, Sakata O, Funakubo H 2016 *Sci. Rep.* **6** 32931
- [18] Schroeder U, Yurchuk E, Müller J, Martin D, Schenk T, Polakowski P, Adelmann C, Popovici M I, Kalinin S V, Mikolajick T 2014 *Jpn. J. Appl. Phys.* **53** 08LE02
- [19] Müller J, Böscke T S, Schröder U, Mueller S, Bräuhaus D, Böttger U, Frey L, Mikolajick T 2012 *Nano Lett.* **12** 4318
- [20] Mueller S, Mueller J, Singh A, Riedel S, Sundqvist J, Schroeder U, Mikolajick T 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 2412
- [21] Park M H, Kim H J, Kim Y J, Moon T, Kim K D, Hwang C S 2015 *Nano Energy* **12** 131
- [22] Park M H, Kim H J, Kim Y J, Moon T, Kim K D, Hwang C S 2014 *Adv. Energy Mater.* **4** 1400610
- [23] Kirbach S, Lederer M, Eblinger S, Mart C, Czernohorsky M, Weinreich W, Wallmersperger T 2021 *Appl. Phys. Lett.* **118** 012904
- [24] Materlik R, Küenneth C, Kersch A 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 134109
- [25] Ohtaka O, Fukui H, Kunisada T, Fujisawa T, Funakoshi K, Utsumi W, Irfune T, Kuroda K, Kikegawa T 2001 *J. Am. Ceram. Soc.* **84** 1369
- [26] Wei Y F, Nukala P, Salverda M, Matzen S, Zhao H J, Momand J, Everhardt A S, Agnus G, Blake G R, Lecoeur P, Kooi B J, Íñiguez J, Dkhil B, Noheda B 2018 *Nat. Mater.* **17** 1095
- [27] Kisi E H, 1998 *J. Am. Ceram. Soc.* **81** 741
- [28] Müller J, Schröder U, Böscke T S, Müller I, Böttger U, Wilde L, Sundqvist J, Lemberger M, Kucher P, Mikolajick T, Frey L 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 114113
- [29] Huan T D, Sharma V, Rossetti G A, Jr, Ramprasad R 2014 *Phys. Rev. B* **90** 064111
- [30] Nukala P, Antoja-Lleonart J, Wei Y F, Yedra L, Dkhil B, Noheda B 2019 *ACS Appl. Electron. Mater.* **1** 2585
- [31] Park M H, Lee Y H, Kim H J, Schenk T, Lee W, Kim K D, Fengler F P G, Mikolajick T, Schroeder U, Hwang C S 2017 *Nanoscale* **9** 9973

- [32] Batra R, Huan T D, Jones J L, Rossetti G, Ramprasad R 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 4139
- [33] Park M H, Lee Y H, Mikolajick T, Schroeder U, Hwang C S 2019 *Adv. Electron. Mater.* **5** 1800522
- [34] Park M H, Lee Y H, Kim H J, Kim Y J, Moon T, Kim K D, Hyun S D, Mikolajick T, Schroeder U, Hwang C S 2018 *Nanoscale* **10** 716
- [35] Lee Y H, Hyun S D, Kim H J, Kim J S, Yoo C, Moon T, Kim K D, Park H W, Lee Y B, Kim B S, Roh J, Park M H, Hwang C S 2019 *Adv. Electron. Mater.* **5** 1800436
- [36] Mimura T, Shimizu T, Kiguchi T, Akama A, Konno T J, Katsuya Y, Sakata O, Funakubo H 2019 *Jpn. J. Appl. Phys.* **58** SBBB09
- [37] Martin D, Yurchuk E, Müller S, Müller J, Paul J, Sundquist J, Slesazeck S, Schröder U, Mikolajick T 2013 *Solid-State Electron.* **88** 65
- [38] Kashir A, Kim H, Oh S, Hwang H 2021 *ACS Appl. Electron. Mater.* **3** 629
- [39] Hoffmann M, Schroeder U, Schenk T, Shimizu T, Funakubo H, Sakata O, Pohl D, Drescher M, Adelmann C, Materlik R, Kersch A, Mikolajick T 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 072006
- [40] Ku B, Choi S, Song Y, Choi C 2020 *IEEE Symposium on VLSI Technology* Honolulu, HI, USA, June 15-19, 2020 p1
- [41] Schroeder U, Richter C, Park M H, Schenk T, Pesic M, Hoffmann M, Fengler F P G, Pohl D, Rellinghaus B, Zhou C Z, Chung C C, Jones J L, Mikolajick T 2018 *Inorg. Chem.* **57** 2752
- [42] Schenk T, Mueller S, Schroeder U, Materlik R, Kersch A, Popovici M, Adelmann C, Elshoht S V, Mikolajick T 2013 *Proceedings of the European Solid-State Device Research Conference (ESSDERC)* Bucharest, Romania, September 16-20, 2013 p260
- [43] Luo C Q, Kang C Y, Song Y L, Wang W P, Zhang W F 2021 *Appl. Phys. Lett.* **119** 042902
- [44] Luo J D, Lai Y Y, Hsiang K Y, Wu C F, Yeh Y T, Chung H T, Li Y S, Chuang K C, Li W S, Liao C Y, Chen P G, Chen K N, Cheng H C 2021 *IEEE T. Electron Dev.* **68** 1374
- [45] Liu Y J, Song S J, Gong P, Xu L J, Li K F, Tang X B, Li W W, Yang H 2022 *Appl. Phys. Lett.* **121** 122902
- [46] Jin L H, Tang X W, Song D P, Wei R H, Yang J, Dai J M, Song W H, Zhu X B, Suna Y P 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 10742
- [47] Park M H, Lee Y H, Kim H J, Kim Y J, Moon T, Kim K D, Hyun S D, Hwang C S 2018 *ACS Appl. Mater. Inter.* **10** 42666
- [48] Li T, Dong J C, Zhange N, Wen Z C, Suna Z Z, Hai Y, Wang K W, Liu H Y, Tamura N, Mi S B, Cheng S D, Ma C S, He Y B, Li L, Ke S M, Huang H T, Cao Y G 2021 *Acta Mater.* **207** 116696
- [49] Lomenzo P D, Jachalke S, Stoecker H, Mehner E, Richter C, Mikolajick T, Schroeder U 2020 *Nano Energy* **74** 104733
- [50] Martin D, Müller J, Schenk T, Arruda T M, Kumar A, Strelcov E, Yurchuk E, Müller S, Pohl D, Schröder U, Kalinin S V, Mikolajick T 2014 *Adv. Mater.* **26** 8198
- [51] Yurchuk E, Müller J, Knebel S, Sundqvist J, Graham A P, Melde T, Schröder U, Mikolajick T 2013 *Thin Solid Films* **533** 88
- [52] Materlik R, Künneth C, Falkowski M, Mikolajick T, Kersch A 2018 *J. Appl. Phys.* **123** 164101
- [53] Kozodaev M G, Chernikova A G, Korostylev E V, Park M H, Khakimov R R, Hwang C S, Markeev A M 2019 *J. Appl. Phys.* **125** 034101
- [54] Kozodaev M G, Chernikova A G, Khakimov R R, Park M H, Markeev A M, Hwang C S 2018 *Appl. Phys. Lett.* **113** 123902
- [55] Hoffmann M, Schroeder U, Künneth C, Kersch A, Starschich S, Böttger U, Mikolajick T 2015 *Nano Energy* **18** 154
- [56] Lomenzo P D, Zhao P, Takmeel Q, Moghaddam S, Nishida T, Nelson M, Fancher C M, Grimley E D, Sang X, LeBeau J M, Jones J L 2014 *J. Vac. Sci. Technol. B* **32** 03d123
- [57] Lee C K, Cho E, Lee H S, Hwang C S, Han S 2008 *Phys. Rev. B* **78** 012102
- [58] Park M H, Schenk T, Fancher C M, Grimley E D, Zhou C, Richter C, LeBeau J M, Jones J L, Mikolajick T, Schroeder U 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 4677
- [59] Starschich S, Boettger U 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 333
- [60] Yao Y F, Zhou D Y, Li S D, Wang J J, Sun N N, Liu F, Zhao X M 2019 *J. Appl. Phys.* **126** 154103
- [61] Mueller S, Adelmann C, Singh A, Elshoht S Van, Schroeder U, Mikolajick T 2012 *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **1** N123
- [62] Schroeder U, Mueller S, Mueller J, Yurchuk E, Martin D, Adelmann C, Schloesser T, Bentum R V, Mikolajick T 2013 *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2** N69
- [63] Tromm T C U, Zhang J, Schubert J, Luysberg M, Zander W, Han Q, Meuffels P, Meertens D, Glass S, Bernardy P, Mantl S 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 142904
- [64] Luo J D, Yeh Y T, Lai Y Y, Wu C F, Chung H T, Li Y S, Chuang K C, Li W S, Chen P G, Lee M H, Cheng H C 2020 *Vacuum* **176** 109317
- [65] Kim K D, Park M H, Kim H J, Kim Y J, Moon T, Lee Y H, Hyun S D, Gwon T, Hwang C S 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 6864
- [66] Park M H, Kim H J, Kim Y J, Lee W, Kim H K, C S Hwang 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 112914
- [67] Oh S, Song J, Yoo I K, Hwang H 2019 *IEEE Electr. Device L.* **40** 1092
- [68] Zhou Y, Zhang Y K, Yang Q, Jiang J, Fan P, Liao M, Zhou Y C 2019 *Comp. Mater. Sci.* **167** 143
- [69] Xu L, Nishimura T, Shibayama S, Yajiima T, Migita S, Toriumi A 2016 *Appl. Phys. Express* **9** 091501
- [70] Wang J, Li H P, Stevens R 1992 *J. Mater. Sci.* **27** 5397
- [71] Kim S J, Narayan D, Lee J G, Mohan J, Lee J S, Lee J, Kim H S, Byun Y C, Lucero A T, Young C D, Summerfelt S R, San T, Colombo L, Kim J 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 242901
- [72] Lomenzo P D, Takmeel Q, Zhou C Z, Fancher C M, Lambers E, Rudawski N G, Jones J L, Moghaddam S, Nishida T 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 134105
- [73] Karbasian G, Reis R D, Yadav A K, Tan A J, Hu C M, Salahuddin S 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 022907
- [74] Lee Y, Goh Y, Hwang J, Das D, Jeon S 2021 *IEEE Trans. Electr. Dev.* **68** 523
- [75] Cao R R, Wang Y, Zhao S J, Yang Y, Zhao X L, Wang W, Zhang X M, Lv H B, Liu Q, Liu M 2018 *IEEE Electr. Device L.* **39** 1207
- [76] Zhang Y, Fan Z, Wang D, Wang J L, Zou Z M, Li Y S, Li Q, Tao R Q, Chen D Y, Zeng M, Gao X S, Dai J Y, Zhou G F, Lu X B, J M Liu 2020 *ACS Appl. Mater. Inter.* **12** 40510
- [77] Goh Y, Cho S H, Park S H K, Jeon S 2020 *Nanoscale* **12** 9024
- [78] Zhang Z M, Hsu S L, Stoica V A, Paik H, Parsonnet E, Qualls A, Wang J J, Xie L, Kumari M, Das S, Leng Z N, McBriarty M, Proksch R, Gruverman A, Schlom D G, Chen L Q, Salahuddin S, Martin L W, Ramesh R 2021 *Adv. Mater.* **33** 2006089

- [79] Shiraishi T, Katayama K, Yokouchi T, Shimizu T, Oikawa T, Sakata O, Uchida H, Imai Y, Kiguchi T, Konno T J, Funakubo H *2016 Appl. Phys. Lett.* **108** 262904
- [80] Li T, Zhang N, Sun Z Z, Xie C X, Ye M, Mazumdar S, Shu L, Wang Y, Wang D Y, Chen L, Ke S, Huang H *2018 J. Mater. Chem. C* **6** 9224
- [81] Katayama K, Shimizu T, Sakata O, Shiraishi T, Nakamura S, Kiguchi T, Akama A, Konno T J, Uchida H, Funakubo H *2016 Appl. Phys. Lett.* **109** 112901
- [82] Song T F, Bachelet R, Saint-Girons G, Solanas R, Fina I, Sánchez F *2020 ACS Appl. Electron. Mater.* **2** 3221
- [83] Estandia S, Dix N, Chisholm M F, Fina I, Sánchez F *2020 Cryst. Growth Des.* **20** 3801
- [84] Li T, Ye M, Sun Z Z, Zhang N, Zhang W, Inguva S, Xie C X, Chen L, Wang Y, Ke S M, Huang H T *2019 ACS Appl. Mater. Inter.* **11** 4139
- [85] Zhou H, Wu L J, Wang H Q, Zheng J C, Zhang L H, Kisslinger K, Li Y P, Wang Z Q, Cheng H, Ke S M, Li Y, Kang J Y, Zhu Y M *2017 Nat. Commun.* **8** 1474
- [86] Lyu J, Fina I, Solanas R, Fontcuberta J, Sánchez F *2018 Appl. Phys. Lett.* **113** 082902
- [87] Lyu J, Fina I, Bachelet R, Saint-Girons G, Estandía S, Gázquez J, Fontcuberta J, Sánchez F *2019 Appl. Phys. Lett.* **114** 222901
- [88] Cheema S S, Kwon D, Shanker N, Reis R D, Hsu S L, Xiao J, Zhang H G, Wagner R, Datar A, McCarter M R, Serrao C R, Yadav A K, Karbasian G, Hsu C H, Tan A J, Wang L C, Thakare V, Zhang X, Mehta A, Karapetrova E, Chopdekar R V, Shafer P, Arenholz E, Hu C, Proksch R, Ramesh R, Ciston J, Salahuddin S *2020 Nature* **580** 478
- [89] Xu X H, Huang F T, Qi Y B, Singh S, Rabe K M, Obeysekera D, Yang J J, Chu M W, Cheong S W *2021 Nat. Mater.* **20** 826
- [90] Estandía S, Dix N, Gazquez J, Fina I, Lyu J, Chisholm M F, Fontcuberta J, Sánchez F *2019 ACS Appl. Electron Mater.* **1** 1449
- [91] Lyu J, Fina I, Fontcuberta J, Sanchez F *2019 ACS Appl. Mater. Inter.* **11** 6224
- [92] Park M H, Kim H J, Kim Y J, Lee W, Moon T, Kim K D, Hwang C S *2014 Appl. Phys. Lett.* **105** 072902
- [93] Yan Y, Zhou D Y, Guo C X, Xu J, Yang X R, Liang H L, Zhou F Y, Chu S C, Liu X Y *2016 J. Sol-Gel Sci. Technol.* **7** 430
- [94] Chernikova A G, Kuzmichev D S, Negrov D V, Kozodaev M G, Polyakov S N, Markeev A M *2016 Appl. Phys. Lett.* **108** 242905
- [95] Mittmann T, Materano M, Lomenzo P D, Park M H, Stolichnov I, Cavalieri M, Zhou C Z, Chung C C, Jones J L, Szyjka T, Müller M, Kersch A, Mikolajick T, Schroeder U *2019 Adv. Mater. Inter.* **6** 1900042
- [96] Liao J J, Zeng B J, Sun Q, Chen Q, Liao M, Qiu C G, Zhang Z Y, Zhou Y C *2019 IEEE Electr. Device L.* **40** 1868
- [97] Migita S, Ota H, Asanuma S, Morita Y, Toriumi A *2021 Appl. Phys. Express* **14** 051006
- [98] Chen Y H, Wang L, Liu L Y, Tang L, Yuan X, Chen H Y, Zhou K C, Zhang D *2021 J. Mater. Sci.* **56** 6064
- [99] Shin H W, Son J Y *2020 Appl. Phys. Lett.* **117** 202902
- [100] Chen Q, Zhang Y K, Liu W Y, Jiang J, Yang Q, Jiang L M *2021 Int. J. Mech. Sci.* **212** 106828
- [101] Kim H J, Park M H, Kim Y J, Lee Y H, Jeon W, Gwon T, Moon T, Kim K D, Hwang C S *2014 Appl. Phys. Lett.* **105** 192903
- [102] Nakayama S, Funakubo H, Uchida H *2018 Jpn. J. Appl. Phys.* **57** 11UF06
- [103] Chen H Y, Chen Y H, Tang L, Luo H, Zhou K C, Yuan X, Zhang D *2020 J. Mater. Chem. C* **8** 2820
- [104] Tang L, Chen C, Wei A Q, Li K, Zhang D, Zhou K C *2019 Ceram. Int.* **45** 3140
- [105] Liu H, Zheng S Z, Chen Q, Zeng B J, Jiang J, Peng Q X, Liao M, Zhou Y C *2019 J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **30** 5771
- [106] Wang X X, Zhou D Y, Li S D, Liu X H, Zhao P, Sun N N, Ali F, Wang J J *2018 Ceram. Int.* **44** 13867
- [107] Weeks S L, Pal A, Narasimhan V K, Littau K A, Chiang T *2017 ACS Appl. Mater. Inter.* **9** 13440
- [108] Park M H, Kim H J, Lee G, Park J, Lee Y H, Kim Y J, Moon T, Kim K D, Hyun S D, Park H W, Chang H J, Choi J H, Hwang C S *2019 Appl. Phys. Rev.* **6** 041403
- [109] Si M W, Lyu X, Ye P D *2019 ACS Appl. Electron. Mater.* **1** 745
- [110] Wang J L, Wang D, Li Q, Zhang A H, Gao D, Guo M, Feng J J, Fan Z, Chen D Y, Qin M H, Zeng M, Gao X S, Zhou G F, Lu X B, Liu J M *2019 IEEE Electr. Device L.* **40** 1937
- [111] Chen H Y, Tang L, Liu L Y, Chen Y H, Luo H, Yuan X, Zhang D *2021 Appl. Surf. Sci.* **542** 148737
- [112] Onaya T, Nabatame T, Sawamoto N, Ohi A, Ikeda N, Chikyow T, Ogura A *2017 Appl. Phys. Express* **10** 081501
- [113] Wong H S P, Salahuddin S *2015 Nat. Nanotechnol.* **10** 191
- [114] Müller J, Bösecke T S, Müller S, Yurchuk E, Polakowski P, Paul J, Martin D, Schenk T, Khullar K, Kersch A, Weinreich W, Riedel S, Seidel K, Kumar A, Arruda T M, Kalinin S V, Schlösser T, Boschke R, Bentum R V, Schröder U, Mikolajick T *2013 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)* **13** 280
- [115] Huang F, Wang Y, Liang X, Qin J, Zhang Y, Yuan X F, Wang Z, Peng B, Deng L J, Liu Q, Bi L, Liu M *2017 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)* **38** 330
- [116] Mueller S, Slesazeck S, Henker S, Flachowsky S, Polakowski P, Paul J, Smith E, Müller J, Mikolajick T *2016 Ferroelectrics* **497** 42
- [117] Chernikova A, Kozodaev M, Markeev A, Negrov D, Spiridonov M, Zarubin S, Bak O, Buragohain P, Lu H, Suvorova E, Gruverman A, Zenkevich A *2016 ACS Appl. Mater. Inter.* **8** 7232
- [118] Fox G R, Chu F, Davenport T *2001 J. Vac. Sci. Technol. B* **19** 1967
- [119] Fan Z, Chen J S, Wang J *2016 J. Adv. Dielectr.* **6** 1630003
- [120] Ishiwara H *2012 J. Nanosci. Nanotechnol.* **12** 7619
- [121] Okuno J, Kunihiro T, Konishi K, Materano M, Ali T, Kuehnel K, Seidel K, Mikolajick T, Schroeder U, Tsukamoto M, Umebayashi T *2021 IEEE J. Electron Devi.* **10** 29
- [122] Mulaosmanovic H, Ocker J, Müller S, Schroeder U, Müller J, Polakowski P, Flachowsky S, Bentum R V, Mikolajick T, Slesazeck S *2017 ACS Appl. Mater. Interf.* **9** 3792
- [123] Yan S C, Lan G M, Sun C J, Chen Y H, Wu C H, Peng H K, Lin Y H, Wu Y H, Wu Y C *2021 IEEE Electr. Device L.* **42** 1307
- [124] Choi W Y, Park B G, Lee J D, Liu T J K, *2007 IEEE Electr. Device L.* **28** 743
- [125] Salahuddin S, Datta S *2008 Nano Lett.* **8** 405
- [126] Tan X, Zhai Y H *2019 Materials Reports* **33** 433 (in Chinese) [谭欣, 翟亚红 2019 材料导报 **33** 433]
- [127] Ionescu A M *2018 Nat. Nanotechnol.* **13** 7
- [128] Si M W, Su C J, Jiang C S, Conrad N J, Zhou H, Maize K D, Qiu G, Wu C T, Shakouri A, Alam M A, Ye P D *2018 Nat. Nanotechnol.* **13** 24

- [129] McGuire F A, Lin Y C, Price K, Rayner G B, Khandelwal S, Salahuddin S, Franklin A D 2017 *Nano Lett.* **17** 4801
- [130] Esaki L, Laibowitz R B, Stiles P J 1971 *IBM Tech. Disclos. Bull.* **13** 2161
- [131] Zhuravley M Y, Sabirianov R F, Jaswal S S, Tsymbal E Y 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 246802
- [132] Garcia V, Bibes M 2014 *Nat. Commun.* **5** 4289
- [133] Du X Z, Sun H Y, Wang H, Li J C, Yin Y W, Li X G 2022 *ACS Appl. Mater. Inter.* **14** 1355
- [134] Goh Y, Hwang J, Lee Y, Kim M, Jeon S 2020 *Appl. Phys. Lett.* **117** 242901
- [135] Cheema S S, Shanker N, Hsu C H, Datar A, Bae J, Kwon D, Salahuddin S 2021 *Adv. Electron. Mater.* **8** 2100499
- [136] Drachman D A 2005 *Neurology* **64** 2004
- [137] Kim M K, Lee J S 2020 *Adv. Mater.* **32** 1907826
- [138] Majumdar S 2021 *Adv. Intell. Syst.* **4** 2100175
- [139] Lee D H, Park G H, Kim S H, Park J Y, Yang K, Slesazeck S, Mikolajick T, Park M H 2022 *InfoMat* **4** e12380
- [140] Kim M K, Lee J S 2019 *Nano Lett.* **19** 2044
- [141] Xi F B, Han Y, M S Liu, Bae J H, Tiedemann A, Grützmacher D, Zhao Q T 2021 *ACS Appl. Mater. Inter.* **13** 32005
- [142] Goh Y, Hwang J, Kim M, Lee Y, Jung M, Jeon S 2021 *ACS Appl. Mater. Inter.* **13** 59422
- [143] Yao Z H, Song Z, Hao H, Yu Z Y, Cao M H, Zhang S J, Lanagan M T, Liu H X 2017 *Adv. Mater.* **29** 1601727
- [144] Ali F, Zhou D Y, Sun N N, Ali H W, Abbas A, Iqbal F, Dong F, Kim K H 2020 *ACS Appl. Energy Mater.* **3** 6036
- [145] Yao M W, Li Q X, Li F, Peng Y, Su Z, Yao X 2018 *Mater. Chem. Phys.* **206** 48
- [146] Yang B B, Guo M Y, Jin L H, Tang X W, Wei R H, Hu L, Yang J, Song W H, Dai J M, Lou X J, Zhu X B, Sun Y P 2018 *Appl. Phys. Lett.* **112** 033904
- [147] Lomenzo P D, Chung C C, Zhou C Z, Jones J L, Nishida T 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 232904
- [148] Hoffmann M, Fengler F P G, Max B, Schroeder U, Slesazeck S, Mikolajick T 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1901154
- [149] He Y, Zheng G, Wu X, Liu W J, Zhang D W, Ding S J 2022 *Nanoscale Adv.* **4** 4648
- [150] Spahr H, Nowak C, Hirschberg F, Reinker J, Kowalsky W, Hente D, Johannes H H 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 042907
- [151] Zhang T D, Li W L, Hou Y F, Yu Y, Song R X, Cao W P, Fei W D 2017 *J. Am. Ceram. Soc.* **100** 3080
- [152] Lee H J, Won S S, Cho K H, Han C K, Mostovych N, Kingon A I, Kim S H, Lee H Y 2018 *Appl. Phys. Lett.* **112** 092901
- [153] Zhang X, Shen Y, Xu B, Zhang Q H, Gu L, Jiang J Y, Ma J, Lin Y H, Nan C W 2016 *Adv. Mater.* **28** 2055
- [154] 电子工程师 <https://m.elecfans.com/article/620744.html> [2023-03-07]
- [155] Sun K, Chen J, Yan X 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2006773
- [156] Schenk T, Godard N, Mahjoub A, Girod S, Matavz A, Bobnar V, Defay E, Glinsek S 2019 *Phys. Status Solidi-R* **14** 1900626

## SPECIAL TOPIC—Novel physical properties of functional oxide thin films

**Structure, performance regulation and typical device applications of HfO<sub>2</sub>-based ferroelectric films\***

Yuan Guo-Liang<sup>1)†</sup> Wang Chen-Hao<sup>1)</sup> Tang Wen-Bin<sup>1)</sup>  
Zhang Rui<sup>1)</sup> Lu Xu-Bing<sup>2)‡</sup>

1) (*School of Material Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China*)

2) (*South China Academy of Advanced Optoelectronics, South China Normal University, Guangzhou 510006, China*)

(Received 20 November 2022; revised manuscript received 17 December 2022)

**Abstract**

The rapid developments of big data, the internet of things, and artificial intelligence have put forward more and more requirements for memory chips, logic chips and other electronic components. This study introduces the ferroelectric origin of HfO<sub>2</sub>-based ferroelectric film and explains how element doping, defects, stresses, surfaces and interfaces, regulate and enhance the ferroelectric polarization of the film. It is widely accepted that the ferroelectricity of HfO<sub>2</sub>-based ferroelectric film originates from the metastable tetragonal phase. The ferroelectricity of the HfO<sub>2</sub>-based film can be enhanced by doping some elements such as Zr, Si, Al, Gd, La, and Ta, thereby affecting the crystal structure symmetry. The introduction of an appropriate number of oxygen vacancy defects can reduce the potential barrier of phase transition between the tetragonal phase and the monoclinic phase, making the monoclinic phase easy to transition to tetragonal ferroelectric phase. The stability of the ferroelectric phase can be improved by some methods, including forming the stress between the substrate and electrode, reducing the film thickness, constructing a nanolayered structure, and reducing the annealing temperature. Compared with perovskite oxide ferroelectric thin films, HfO<sub>2</sub>-based films have the advantages of good complementary-metal-oxide-semiconductor compatibility and strong ferroelectricity at nanometer thickness, so they are expected to be used in ferroelectric memory. The HfO<sub>2</sub>-based 1T1C memory has the advantages of fast reading and writing speed, more than reading and writing 10<sup>12</sup> times, and high storage density, and it is the fast reading and writing speed that the only commercial ferroelectric memory possesses at present. The 1T ferroelectric field effect transistor memory has the advantages of non-destructive reading and high storage density. Theoretically, these memories can achieve the same storage density as flash memory, more than reading 10<sup>10</sup> times, the fast reading/writing speed, low operating voltage, and low power consumption, simultaneously. Besides, ferroelectric negative capacitance transistor can obtain a subthreshold swing lower than 60 mV/dec, which greatly reduces the power consumption of integrated circuits and provides an excellent solution for further reducing the size of transistors. Ferroelectric tunnel junction has the advantages of small size and easy integration since the tunneling current can be largely adjusted through ferroelectric polarization switching. In addition, the HfO<sub>2</sub>-based field effect transistors can be used to simulate biological synapses for applications in neural morphology calculations. Moreover, the HfO<sub>2</sub>-based films also have broad application prospects in antiferroelectric energy storage, capacitor dielectric energy storage, memristor, piezoelectric, and pyroelectric devices, etc. Finally, the current challenges and future opportunities of the HfO<sub>2</sub>-based thin films and devices are analyzed.

**Keywords:** HfO<sub>2</sub>-based films, ferroelectric polarization, ferroelectric memory

**PACS:** 77.84.-s, 85.30.Tv, 77.80.Dj, 81.15.-z

**DOI:** 10.7498/aps.72.20222221

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 92263105, 62174059) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. 30921013108).

† Corresponding author. E-mail: [yuanguoliang@njust.edu.cn](mailto:yuanguoliang@njust.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [luxubing@m.scnu.edu.cn](mailto:luxubing@m.scnu.edu.cn)



## HfO<sub>2</sub>基铁电薄膜的结构、性能调控及典型器件应用

袁国亮 王琛皓 唐文彬 张睿 陆旭兵

### Structure, performance regulation and typical device applications of HfO<sub>2</sub>-based ferroelectric films

Yuan Guo-Liang Wang Chen-Hao Tang Wen-Bin Zhang Rui Lu Xu-Bing

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 72, 097703 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20222221

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222221>

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

---

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

##### 一阶回转曲线图谱法及其在HfO<sub>2</sub>基铁电薄膜极化翻转行为研究中的应用

First-order reversal curve diagram and its application in investigation of polarization switching behavior of HfO<sub>2</sub>-based ferroelectric thin films

物理学报. 2021, 70(12): 127702 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210115>

##### HfO<sub>2</sub>基铁电场效应晶体管读写电路的单粒子翻转效应模拟

Single-event-upset effect simulation of HfO<sub>2</sub>-based ferroelectric field effect transistor read and write circuits

物理学报. 2020, 69(9): 098502 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200123>

##### 钙钛矿型铁电氧化物表面结构与功能的控制及其潜在应用

Control of surface structures and functionalities in perovskite-type ferroelectric oxides and their potential applications

物理学报. 2020, 69(21): 217709 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200884>

##### 钙钛矿铁电半导体的光催化研究现状及其展望

Research progress and prospects of photocatalytic devices with perovskite ferroelectric semiconductors

物理学报. 2020, 69(12): 127706 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200287>

##### 铁电存储器60Co $\gamma$ 射线及电子总剂量效应研究

Total ionizing dose effect of ferroelectric random access memory under Co-60 gamma rays and electrons

物理学报. 2018, 67(16): 166101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180829>

##### 铁电存储器中高能质子引发的单粒子功能中断效应实验研究

Experimental study about single event functional interrupt of ferroelectric random access memory induced by 30–90 MeV proton

物理学报. 2018, 67(23): 237803 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181225>

## 专题: 功能氧化物薄膜新奇物理性质

锆酸铅基反铁电薄膜研究现状与展望<sup>\*</sup>张天富<sup>#</sup> 司洋洋<sup>#</sup> 黎意杰<sup>#</sup> 陈祖煌<sup>†</sup>

(哈尔滨工业大学(深圳)材料科学与工程学院, 深圳 518055)

(2023年3月15日收到; 2023年4月12日收到修改稿)

距离发现反铁电已有70多年的历史, 其独特的电场诱导相变行为使其在储能、换能器、驱动器、电卡制冷、负电容晶体管、热管理等领域显示出了巨大的应用价值。随着薄膜生长技术的发展及器件小型化、集成化趋势的需求, 反铁电薄膜受到越来越多的关注。大量研究表明, 反铁电从块体到薄膜显现出与块体不同的新奇物性, 同时也面临更多挑战, 如尺寸效应使得其反铁电特性在临界厚度下减弱甚至消失等。在此基础上, 回顾了锆酸铅基反铁电研究的发展历史, 从反铁电的起源、结构、相变到应用等方面进行了讨论。希望能够吸引更多的研究者关注反铁电薄膜的发展, 探索未知的奥秘, 共同开发更多的新材料和新应用。

**关键词:** 反铁电, 锆酸铅, 结构, 应用

**PACS:** 77.55.-g, 77.55.fg, 77.80.-e, 77.84.-s

**DOI:** 10.7498/aps.72.20230389

## 1 引言

21世纪以来, 信息技术、生命科学技术、新型功能材料技术这三大关键技术的发展对世界产生了重要的影响, 其中新材料技术是科技发展的核心。作为重要的电介质功能材料之一, 反铁电(AFE)材料由于其特有的双滞回线特性近年来受到广泛关注, 其场致相变行为在储能<sup>[1]</sup>、驱动器<sup>[2]</sup>、电卡制冷<sup>[3]</sup>、热开关<sup>[4]</sup>, 以及低功耗负电容晶体管<sup>[5]</sup>等领域展现出丰富的应用前景, 对整个国民经济的发展有着深刻的影响。随着现代工业的快速发展, 特别是新能源、交通、医疗和国防工业的高速发展, 对材料的需求也逐渐转向小型化、易于集成化的薄膜形态。在功能氧化物薄膜中, 随着厚度的降低, 更多的新奇物性和序参量竞争被挖掘和应用。本文总结了自提出AFE概念以来, AFE的起源和结构争

议、相变动力学、电学性质及其应用的研究进展。期望本文能够帮助科研工作者加深对AFE的理解与认识, 吸引更多的研究者关注AFE薄膜的发展。

## 1.1 功能氧化物

在过去的几十年里, 人们对功能氧化物的兴趣大增, 一直非常关注功能氧化物材料的设计和应用, 其中自旋、轨道、电荷及晶格等之间的耦合, 产生了多种自由度竞争和丰富的物理特性。在众多功能氧化物结构框架中, 钙钛矿结构功能氧化物凭借其独特的原子构型和丰富的材料体系, 在最近几十年迅猛发展的材料学领域占据了重要的一席之地, 广大科研工作者一直都对钙钛矿结构功能氧化物及其衍生物的结构、化学特性和物理性质抱以极大的研究热情。钙钛矿功能氧化物中最具有代表性的一个体系便是铁性氧化物, 主要包括: 铁电、铁弹和铁磁等。1942年, 美国、俄罗斯、日本的3个研究

\* 广东省基础与应用基础研究基金(批准号: 2020B1515020029)、深圳市科技创新项目(批准号: JCYJ20200109112829287)、中国博士后科学基金(批准号: 2022T150158)、广东省重大人才工程引进类(批准号: 2019QN01C202)和深圳市科技计划(批准号: KQTD20200820113045083)资助的课题。

<sup>#</sup> 同等贡献作者。

<sup>†</sup> 通信作者。E-mail: zuhuang@hit.edu.cn

组几乎同时发现了具有钙钛矿结构且自发极化特性的钛酸钡 ( $\text{BaTiO}_3$ , BTO) 陶瓷<sup>[6]</sup>, 该发现开创了铁电、压电发展的新时代, 并促进更多铁电、压电、热释电氧化物的发现。通过类比铁磁/反铁磁材料, 反铁电体在 1951 年被首次预言和发现<sup>[7,8]</sup>, 然而由于 AFE 零场下几乎没有极化和压电信号, 所以在电子信息技术发展的过去几十年中, 人们对其在电子领域应用的关注微乎其微。直到近年来, AFE 材料中优越的储能特性<sup>[1,9,10]</sup>、大的电致应变行为<sup>[11]</sup>、超越能隙的光伏效应<sup>[12]</sup>、大开关比的隧道结<sup>[13]</sup>、极高的负电容效应<sup>[14]</sup>以及负电容效应<sup>[5]</sup>等逐渐被广大研究者所挖掘, 让 AFE 材料得以重新受到激烈的讨论。

## 1.2 反铁电发展史

关于 AFE 的研究至今已有 70 多年的历史, 广大科研工作者前赴后继对 AFE 材料抱以极大的研究热情, 同样取得了丰硕的研究成果, 其中一些具有代表的重要研究进展如图 1 所示。最早的 AFE 研究可以追溯到 1951 年, Kittel<sup>[7]</sup> 在理论上提出“双子晶格模型”(“↑↓↑↓”)并预言了 AFE 的存在。锆酸铅 ( $\text{PbZrO}_3$ , PZO) 作为 AFE 的原型材料, 是在 20 世纪 50 年代发现的第一个 AFE 材料, 这也是紧随首个钙钛矿结构铁电体 BTO 之后的重大发现<sup>[15]</sup>。紧接着  $\text{PbZrTiO}_3$  (PZT) 固溶体的开发不仅拓展了 AFE 的研究对象, 而且为后续压电材料的发展奠定了基础<sup>[16]</sup>。起初早在 1946 年, Megaw<sup>[17]</sup> 和 Smeprad<sup>[18]</sup> 认为 PZO 是一种与 BTO 相似的四方相铁电 (FE) 材料。随后 Shirane 等<sup>[19]</sup>于 1950 年对 PZO 陶瓷的物理性质深入研究, 在居里温度附近发现与铁电材料不同的异常介电、比热

和热膨胀行为, 从而间接证实了 PZO 的 AFE 特性。1951 年, Shirane 等<sup>[8]</sup> 在 227—233 °C 温度的 PZO 陶瓷中首次观测到双电滞回线, 并进一步利用 X 射线和中子衍射对 PZO 的结构进行了研究, 最终确定了 PZO 的正交结构和反平行偶极子特征。同样在 1951 年对 PZO 电学测试中发现的弱压电信号(直到 1997 年, Glazer 等<sup>[20]</sup> 重新审视发现该压电效应非本征贡献)引出了 AFE 中心对称  $Pbam$  空间群和非中心对称  $Pba2$  空间群的困惑<sup>[21]</sup>, 使得 PZO 的结构解析经历了数十年的争论<sup>[22–24]</sup>。

20 世纪 90 年代以来, 随着人们研究兴趣从块体转向薄膜以及研究手段的多样化, 研究人员在 PZO 薄膜中发现了弱 FE 行为, 该发现被认为是证明 PZO 结构为非中心对称  $Pba2$  空间群的有力证据<sup>[25]</sup>。随着近年来 AFE 薄膜的剩余极化现象越来越多被观察到, 再度引起了人们对 AFE 结构的重新审视<sup>[26]</sup>。同时 AFE 薄膜也显示出一个与厚度相关的 FE 行为, 有研究认为 FE 和 AFE 的共存导致了残余极化的出现<sup>[27]</sup>。随着原子尺度透射电镜表征技术的发展, 极性畴壁的发现再度刷新了人们对 AFE 材料的传统认识<sup>[28,29]</sup>。为了解决基态问题, 研究人员通过密度泛函理论计算, 提出了新的亚铁电 (FiE) 结构模型, 其自由能甚至低于普遍公认的模型<sup>[30]</sup>。最近, 俄罗斯圣彼得堡理工大学 Burkovsky 等<sup>[31]</sup> 通过原位 X 射线衍射实验发现多个电场诱导的中间 FiE 结构, 该发现让 AFE 材料的结构基态更加复杂和充满争议。与经典的反铁磁亚子格模型不同, 前期大量研究结果表明反铁电 PZO 的反平行偶极子具有“↑↑↓↓”的调制周期, 尽管有部分争议显示 PZO 中存在未补偿的氧离子偏移或者 FE 相的残余, 但是目前人们普遍认为



图 1  $\text{PbZrO}_3$  基反铁电体的重要进展

Fig. 1. Important developments of  $\text{PbZrO}_3$  based antiferroelectric.

其在结构上为具有中心对称的  $Pbam$  空间群的正交结构 [21,22,32,33].

以往的研究中, AFE 材料的缺陷、杂质以及表征设备的不完善阻碍了人们对其性能、结构以及内在机理的研究, 也引发了不同实验结果的争议, 包括 AFE 结构对称性 [21,24]、AFE 晶格动力学起源 [34–36] 以及 AFE 相变中序参量竞争关系等 [37,38]. 由于 AFE 零场下缺乏极化和压电信号, 所以人们对其在电子信息领域应用的关注甚少. 随着新材料的不断被发现, 包括铪酸铅、铌酸钠、铌酸银、稀土掺杂铁酸铋, 以及氟石结构氧化物等, AFE 材料的应用随之得到了推广和发展. 1961 年, Jaffe [39] 首次提出电场诱导 AFE-FE 相变伴随的非线性介电特性, 可在储能电容器中得到应用, 此后国内外研究学者前赴后继地对 AFE 储能应用进行了深入研究 [1,9,10]. 1968 年, Thacher [40] 提出反铁电 PZT 的电卡效应, 可以用作固态制冷, 随着近年来 AFE 中的大负电卡效应不断被发现, 将电卡效应研究推向新的高度. 此外, 基于电场诱导 AFE-FE 相变伴随着较大

的电致应变 (可达 1% 以上 [11]), AFE 材料在位移驱动器 [41–43] 和形状记忆 [44,45] 等方面的应用也得到了推广和发展. 近年来, AFE 的蓬勃发展还带来了一些新兴应用, 如多态存储、光伏、负电容以及热调控等.

## 2 锆酸铅基反铁电体薄膜结构与电学特性

材料的最终性能与其化学成分密切相关, 通过元素掺杂、改变组分配比等方式改善材料特定的电学、磁学和光学等性能, 是目前最常用且最简单有效的材料改性方式之一. 近几十年, 科研人员已经报道了大量通过元素掺杂方式改善 AFE 材料性能的工作. 在 PZO 反铁电材料中, 通过  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  等在  $A$  位和  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  等在  $B$  位掺杂改性可以获得新的 AFE 体系, 例如:  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  [46],  $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  [47],  $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$  [48] 和  $\text{Pb}_{0.99}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$  [48], 如图 2 所示.

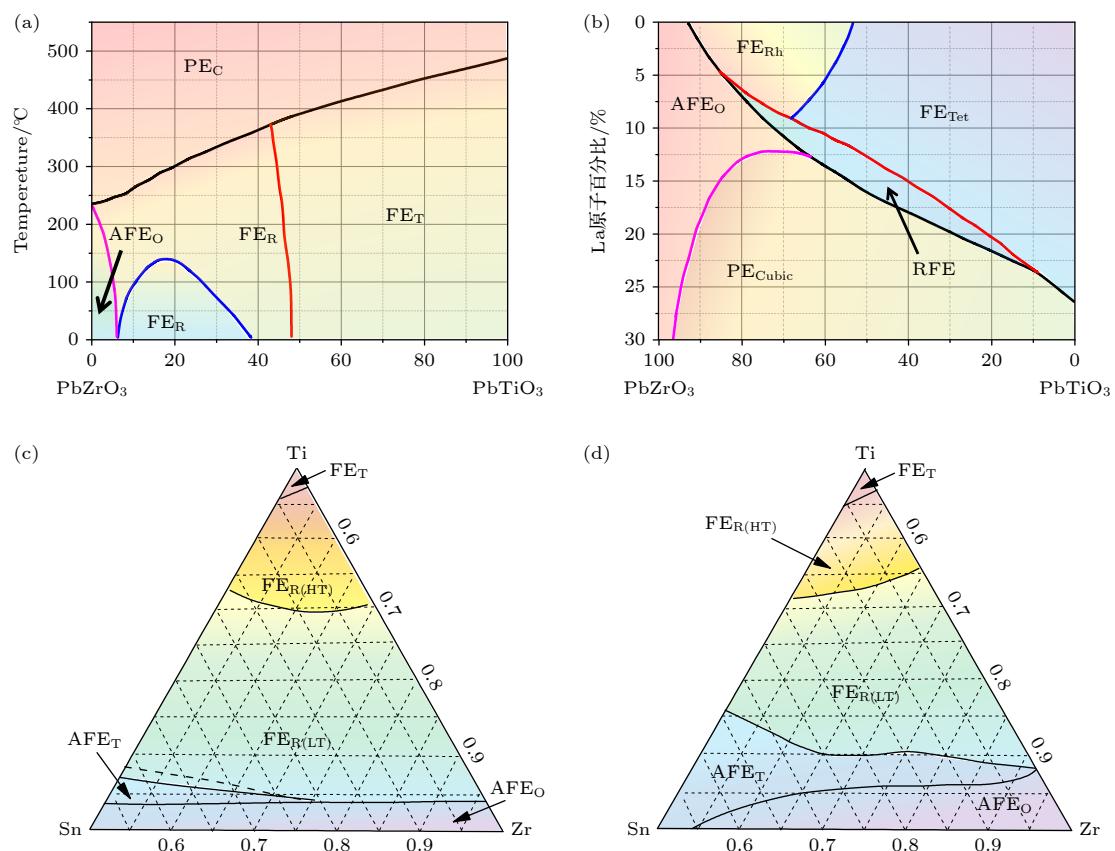


图 2  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  [46] (a) 和  $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  [47] (b) 的二元相图;  $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})_{0.98}\text{O}_3$  [48] (c) 和  $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$  [48] (d) 的三元相图

Fig. 2. Binary phase diagram for  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  [46] (a) and  $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  [47] (b); ternary phase diagram for  $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})_{0.98}\text{O}_3$  [48] (c) and  $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$  [48] (d).

Goldschmidt 容差因子是评价钙钛矿结构相稳定性的重要指标<sup>[49,50]</sup>:

$$t = (R_A + R_O) / \sqrt{2} (R_B + R_O), \quad (1)$$

其中  $R_A$ ,  $R_B$  与  $R_O$  分别为  $A$  位、 $B$  位和氧离子的离子半径, 对于 AFE 材料, 掺杂前后容差因子的变化可以有效判定在场致相变过程中 AFE 和 FE 的稳定性变化。钙钛矿结构能够稳定存在的  $t$  值为 0.88—1.09, 对于 PZO 反铁电材料, 其容差因子  $t$  值为 0.97。若经过元素掺杂后使得容差因子  $t$  值增大, 则 FE 相变得更加稳定, 即需要较小的电场就能使 AFE 转变为 FE; 反之, 若经过元素掺杂后使得容差因子  $t$  值减小, 则 AFE 相变得更加稳定, 即需要较大的电场才能使 AFE 转变为 FE。

## 2.1 结构特征

PZO 作为 AFE 的原型材料, 目前普遍认为其具有中心对称  $Pbam$  空间群的正交结构<sup>[51,52]</sup>, 常温下 PZO 的每个正交晶胞由 8 个赝立方单胞组成。晶格常数  $a$ ,  $b$  和  $c$  分别为<sup>[52]</sup>

$$\begin{aligned} a &\approx 5.884 \text{ \AA} = \sqrt{2}a_{pc}, \\ b &\approx 11.768 \text{ \AA} = 2\sqrt{2}a_{pc}, \\ c &\approx 8.220 \text{ \AA} = 2a_{pc}, \end{aligned} \quad (2)$$

其中,  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ 。PZO 中氧八面体的不同步旋转 ( $a-a-c^0$ ) 导致铅离子在面内沿着正交晶胞的  $+a$  或  $-a$  轴方向存在反平行位移, 在室温下铅离子的平均位移为  $0.25 \text{ \AA}$ , 其反平行排列的偶极子极化方向沿赝立方单胞  $\langle 110 \rangle$  方向, 在外场诱导下转换为 FE 后, 其极化方向变为赝立方单胞  $\langle 111 \rangle$  方向<sup>[52]</sup>。PZO 块体的居里温度约为  $230^\circ\text{C}$ , 且在居里温度附近较窄温度区域内存在 FE 特性<sup>[53]</sup>, 然而在薄膜中, 居里温度不仅有较大幅度的提升, 而且介电温谱中未发现有 FE 相变行为<sup>[52]</sup>。

近些年对 AFE 的重新探索发现, AFE 中存在丰富的亚稳态, 首先是 AFE 中的弱 FE 行为在薄膜中被发现, 表现出“尺寸效应”<sup>[26]</sup>, 并一度被认为是非中心对称的  $Pba2$  结构<sup>[25]</sup>, 使得人们对于 AFE 材料中心对称性提出新的质疑, 另外还有人解释这是 AFE 中共存了 FE 的结果<sup>[27]</sup>。近期, 唐云龙等<sup>[54]</sup>基于高分辨率透射电子显微镜确定了 PZO 相变中的晶格细节, 发现了一种新的具有角度和幅度调制的类 FE 偶极子结构, 通过改变电子束辐照时间追

踪了 PZO 中的相变细节。他们观察到类 FE 到 AFE 相变、AFE 和局部 FE 共存、最后到 FE 的完整相变过程, 如图 3(a) 所示, 其中类 FE 具有短周期调制结构, 它在随后的 AFE-FE 相变中起着前驱体的作用, 该发现颠覆了长期以来对 PZO 相变过程的传统认知。此外, Si 上面生长的 PZO 多晶薄膜研究中也观察到具有不相称的调制特性的 FeE 结构<sup>[11]</sup>, 如图 3(b) 所示, 这是由于长程 FE 相和短程 AFE 相之间的竞争失败, 在这种情况下, 未补偿的不相称调制转化为零电场下的净剩余极化。Martin 等<sup>[55]</sup>通过改变脉冲激光沉积过程中的氧压(从而改变原子动能和随后的轰击效应), 发现反铁电 PZO 薄膜的极化行为可受到点缺陷的强烈影响, 沉积过程中氧压的降低导致了意想不到的“类铁电”特性, 并且通过电场调节可以观察到从 AFE 到“类铁电”的有趣演变, 见图 3(c)。到目前为止关于 AFE 薄膜中弱 FE 的结构和性能认识都没有达到共识, 由于薄膜易受到界面、应变、缺陷等因素影响, AFE 薄膜中观察到的非中心对称结构和弱 FE 行为是否为本征特性, 尚待进一步考证。

## 2.2 电学特性

### 2.2.1 温度和电场下的介电响应

AFE 的介电温谱特性与铁电体有一定的相似之处。1) AFE 只能存在于一定的温度范围内, 即当温度高于一个临界值时, AFE 就会消失, 这个温度被定义为居里温度 ( $T_C$ )。2) 随着温度的升高, 介电常数先增大后减小, 在  $T_C$  时介电常数达到最大值, 如图 4(a) 所示。3) 大于  $T_C$  时, 介电常数与温度的关系服从居里-外斯定律<sup>[56–58]</sup>:

$$\varepsilon(0) = \varepsilon(\infty) + C/(T - T_0), \quad (3)$$

其中  $\varepsilon(0)$ ,  $\varepsilon(\infty)$ ,  $C$  和  $T_0$  分别是低频介电常数、光频介电常数、居里-外斯常数和居里-外斯温度。

在薄膜中介温特性通常表现出与块体不同的特点, 一般而言薄膜表现出(类似)二级相变特性<sup>[52]</sup>。为了准确描述该种相变的弥散行为, 需用修正的居里-外斯定律<sup>[56–58]</sup>:

$$1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m = (T - T_m)^\gamma / C, \quad (4)$$

其中  $T_m$  是介电常数最大值  $\varepsilon_m$  对应的温度,  $C$  和  $\gamma$  是常数。在衬底应变的作用下, 薄膜的相变温度会有明显的提高, Si 等<sup>[52]</sup>发现  $\text{SrTiO}_3$ (STO) 衬底上压应变外延生长 PZO 薄膜的居里温度( $270^\circ\text{C}$ )

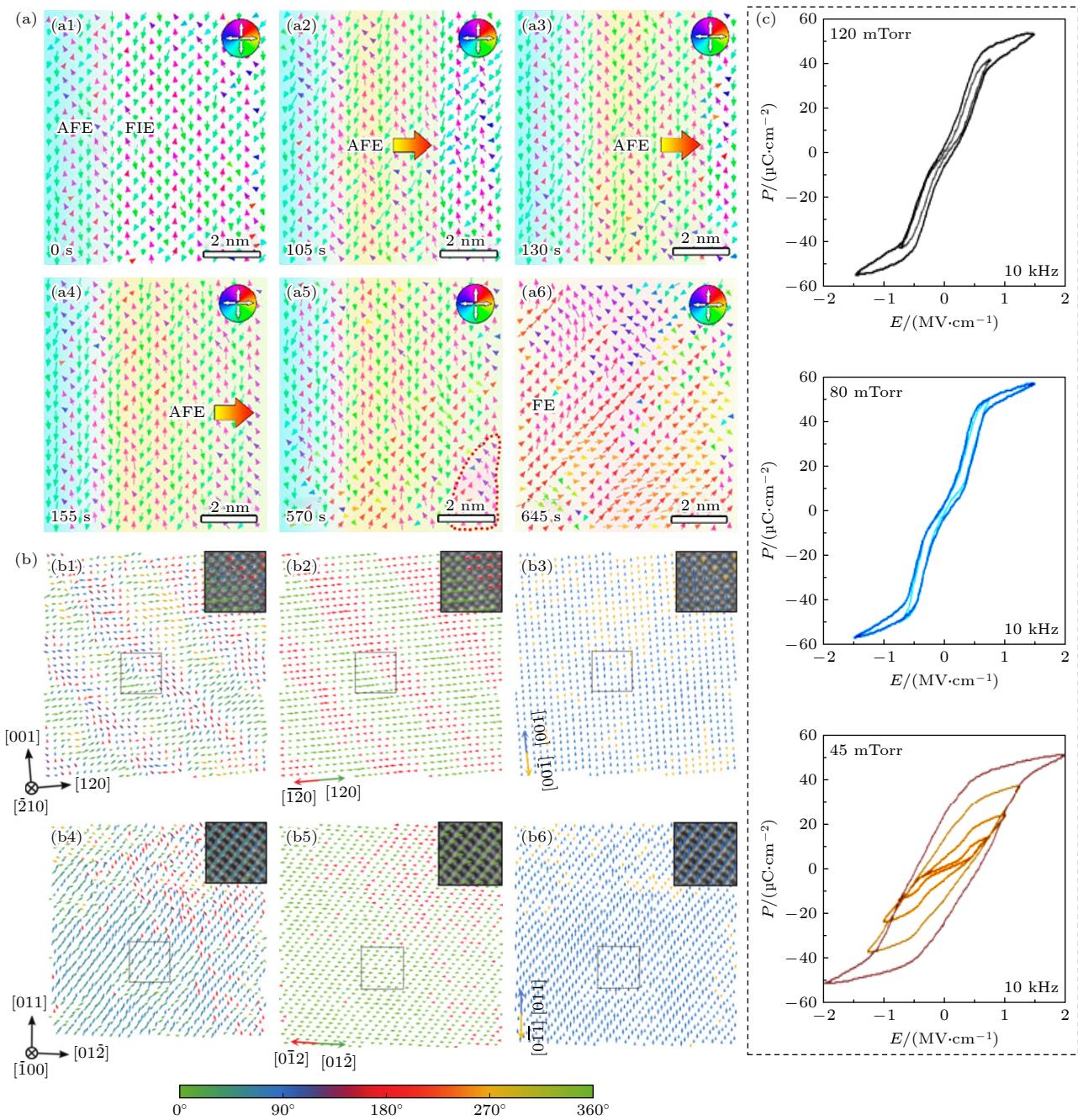


图 3 (a) 改变电子束辐照时间同一区域 PZO 薄膜的相变行为<sup>[54]</sup>; (b) 从 (001) 和 (042) 取向 PZO 薄膜中铅离子位移提取的极化构型<sup>[11]</sup>; (c) 不同生长氧压 (120, 80 和 45 mTorr, 1 Torr = 133.32 Pa) PZO 薄膜的极化行为<sup>[55]</sup>

Fig. 3. (a) Phase-boundary-driven phase transition in PZO films under the irradiation of an electron beam<sup>[54]</sup>; (b) polarization configurations extracted from Pb ions displacements in (001) and (042) oriented PZO films<sup>[11]</sup>; (c) polarization-electric field loops of PZO grown at various oxygen pressures (120, 80 and 45 mTorr, 1 Torr = 133.32 Pa)<sup>[55]</sup>.

比块体提升了近 40 °C. 更高的相变温度和(类似)二级相变特性,使得薄膜比块体具有更宽泛的适用范围. AFE 与 FE 的另一个显著区别是, AFE 的介电常数随着循环直流电场表现出“双蝴蝶”曲线特性<sup>[59]</sup>. 电场从 0 增加到 AFE-FE 转变电场 ( $E_{A-F}$ ) 附近, 介电常数会迅速增加, 随着电场继续提高,

介电常数开始下降; 在降低施加电场时, 介电常数在临近 FE-AFE 转变电场 ( $E_{F-A}$ ) 附近迅速增加, 随着电场继续降低, 介电常数开始减小; 反向施加电场可以得到类似的曲线, 见图 4(b). 电场作用下的介电损耗 ( $\tan\delta$ ) 表现出和介电常数相同的趋势.

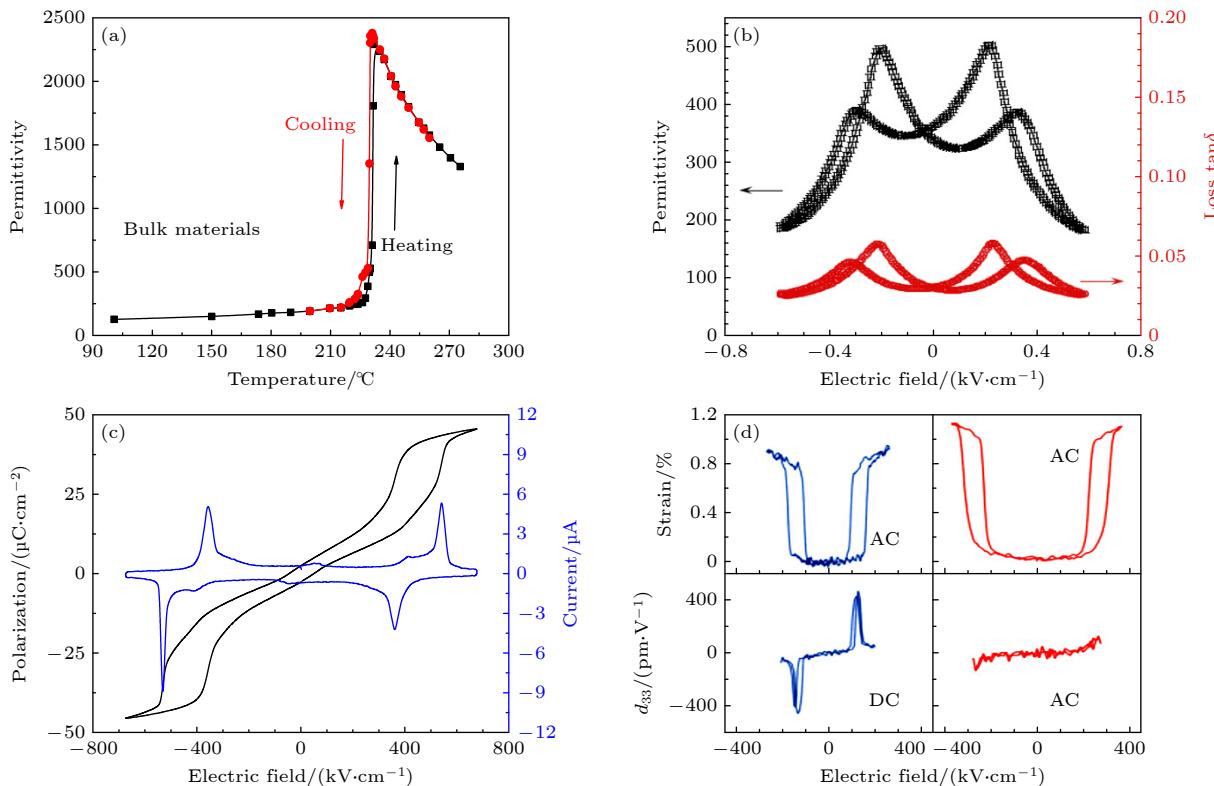


图 4 (a) PZO 块体的介电温谱图<sup>[8]</sup>; (b) PZO 基反铁电薄膜的  $C$ - $V$  特性曲线<sup>[59]</sup>; (c) PZO 薄膜的  $P$ - $E$  和  $I$ - $E$  回线<sup>[52]</sup>; (d) PZO 薄膜在直流电场  $E_{DC}$  和交流电场  $E_{AC}$  作用下的电致应变和压电系数<sup>[11]</sup>

Fig. 4. (a) Temperature dependent dielectric spectrum of PZO bulk materials, reproduced from<sup>[8]</sup>; (b)  $C$ - $V$  characteristics of PZO based AFE thin films<sup>[59]</sup>; (c)  $P$ - $E$  and  $I$ - $E$  loops of PZO thin films<sup>[52]</sup>; (d) electromechanical response as strain and effective longitudinal piezoelectric coefficient as a function of  $E_{AC}$  and  $E_{DC}$ , respectively<sup>[11]</sup>.

## 2.2.2 电场诱导相变行为

早在 20 世纪 80 年代左右, 研究者便提出 AFE 在电场作用下偶极子会经历不同的翻转路径而达到最终饱和, 并给出了反铁电 PZO 的电场相图<sup>[60]</sup>, 但由于 PZO 块体漏电流大等原因难以承受高电场, 所以 PZO 的电场相图一直没有从实验上观测到。尽管 AFE 与 FE 在外电场的作用下均具有极化和退极化行为, 但是二者却有明显的区别。对于 AFE, 当电场大于转变电场  $E_{A-F}$  时, 偶极子的取向会沿着同一方向进行重新排列, 表现出铁电性; 当电场降低至小于转变电场  $E_{F-A}$  时, 偶极子的取向会回到反平行状态, 表现出反铁电性。因此, AFE 和 FE 的电滞回线有两点不同: 一是无外加电场时, 理想情况下 AFE 的宏观剩余极化为零; 二是由于电场诱导的 AFE-FE 相变, AFE 会表现出双电滞回线行为, 如图 4(c) 所示<sup>[52]</sup>。在 AFE-FE 相变过程中, 反平行排列的偶极子在较短的时间内完成重新分布, 同时上下电极也会诱导出感应电荷, 进而伴随着较大的极化电流, 极化电流峰值对应的

电场就是相转变电场, 同样撤去电场亦会得到较大的退极化电流, 如图 4(c) 所示<sup>[52]</sup>。总体来看, 4 个相变电流峰亦是 AFE 的一个重要特征。此外, 在足够高的电场下, 正交相或四方相的 AFE 转变为三方相 FE, 该相变过程同时伴随着晶格参数的变化, 宏观表现出较大的电致应变(高达 1%<sup>[11]</sup>), 如图 4(d) 所示。独特的场致相变能够提供较大的应变量, 这使得 AFE 材料在除储能领域之外, 在应变传感、微驱动器等领域也具有广阔的应用前景。

## 3 反铁电体物理探索

### 3.1 反铁电的起源

对于 AFE 的起源, Kittel 的“双子晶格模型”<sup>[8]</sup>(图 5(a))在当下来看, 对于理解许多 AFE 氧化物并不准确。随着第一性原理计算的兴起, 人们普遍认为材料的结构、相变与晶格振动模有极大的关系。对于传统 FE 而言, 其起源可以用软模理论来解释, 主要由于布里渊区中心极化模的软化所致。

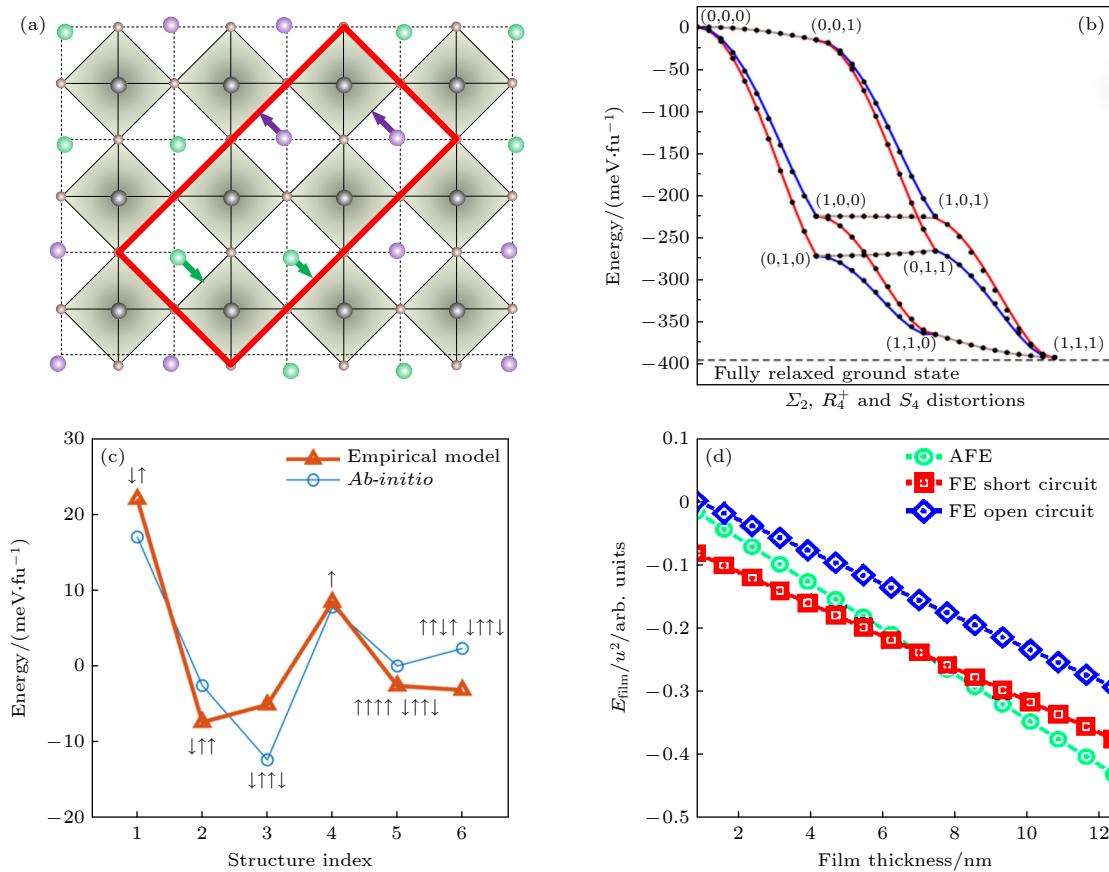


图 5 (a) Kittel 提出的双子晶格模型; (b) 不同组合多态软模的能量<sup>[62]</sup>; (c) PZO 中可能存在的调制结构及其能量<sup>[31]</sup>; (d) AFE/FE 能量与 PZO 薄膜厚度的关系<sup>[71]</sup>

Fig. 5. (a) Antiferroelectric structure model proposed by Kittel; (b) energy difference for different combination of multisoft mode<sup>[62]</sup>; (c) proposed modulation structure in PZO and the corresponding energy<sup>[31]</sup>; (d) dependence of the AFE/FE energy on thickness of PZO thin film<sup>[71]</sup>.

然而 AFE 的起源则更为复杂且充满争议, 早年前 Ostapchuk 等<sup>[61]</sup>认为布里渊区中的  $R$ (沿  $q_R = 2\pi(1/2, 1/2, 1/2)/a$  方向的声子振动模) 和  $\Sigma$ (沿  $q_\Sigma = 2\pi(1/4, 1/4, 0)/a$  方向的声子振动模) 的软化共同导致 AFE 结构的转变. Hlinka 等<sup>[36]</sup>后来提出一种铁电模与氧八面体转动的两种模共同作用导致 AFE 的出现. 同年 Íñiguez 等<sup>[62]</sup>揭示了反铁畸变模式(包括氧八面体在结构中的协同旋转)的关键作用, 认为布里渊区中  $R_4^+$  软化导致的反铁畸变(或氧八面体旋转),  $\Sigma_2$  软化导致的反铁电位移, 以及  $S_4$ (沿  $q_S = 2\pi(1/4, 1/4, 1/2)/a$  方向的声子振动模) 软化带来的反铁电位移和反铁畸变的共同作用导致 AFE 结构的转变, 并给出了多种结构的相对能量, 如图 5(b) 所示. 许彬等<sup>[63]</sup>通过理论计算, 进一步验证了氧八面体旋转角度对 PZO 的对称性有很大的作用. Tagantsev 等<sup>[35]</sup>提出 AFE 的出现与挠曲电作用下布里渊区中间极化模软化有关, 然

而随即不久之后的实验证发现 PZO 中的挠曲电耦合作用很低<sup>[64]</sup>, 因此目前对于挠曲电耦合效应产生 AFE 并没有足够的说服力. 总结来说关于 AFE 的起源仍存在一些争议: 哪些振动模的软化导致 AFE, 为何数种振动模会同时软化等.

### 3.2 相变动力学

AFE 在电场驱动下的结构相变是众多应用的基础, 然而目前国内关于 AFE 相变动力学过程的研究较少. 2022 年, Burkovsky 等<sup>[31]</sup>在最新的原位 X 射线衍射结构表征结果中发现, PZO 薄膜在达到饱和极化前经历了一种混合相(FiE 和 AFE)状态, 并给出了各种中间态的能量, 如图 5(c) 所示. 随着电场的增大, AFE 偶极子的经典调制周期被打破, 部分偶极子被翻转而显示出未补偿的极化, 最开始的 1/4 超结构斑点减少, 而 1/8 超结构斑点出现, 相关的偶极子排列由最初的 AFE 调制

$\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow$  转变为  $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow$ ; 随着电压的进一步升高, 偶极子逐渐翻转达到饱和, 但相关电学性能还有待进一步表征. Ponomareva 等<sup>[65]</sup> 模拟了不同取向下反铁电 PZO 外加电场驱动下的相变, 揭示了 PZO 反铁电薄膜中强的各向异性. 近年来随着高分辨透射电子显微镜 (TEM) 技术的应用, 人们得以在原子尺度观测相转变的结构演变过程. 通过 TEM 分析, 发现 AFE 会被激发为 AFE/AFD 和 FD/FE 等亚稳相, 并最终转变为 FE 结构<sup>[66,67]</sup>. 随着先进电学表征和结构表征技术的发展, 更多有关于 AFE 相变过程的细节与特点正在被发掘. 尽管当前大家对 AFE 的相变动力学过程理解一直没有达成共识, 但是基于 AFE 相变的应用并没有受到太多影响. 一般来说, AFE-FE 相变的快慢常用翻转电流的延续时长来表征, 相变过程主要受到外加电场、温度和厚度等条件影响<sup>[68,69]</sup>, 超快的极化翻转特性使得 AFE 材料在高速芯片和脉冲电容器中有很好的应用前景.

### 3.3 尺寸效应

AFE 薄膜中的尺寸效应可以看作是一个特殊的边界条件, 它意味着存在一个临界厚度, 在该临界厚度下, 会发生 AFE-FE 相变<sup>[70–72]</sup>, 这便是“尺寸效应”. 早在 20 世纪 90 年代, Ayyub 等<sup>[26]</sup> 就已经实验发现, 在 Si 上面生长的 PZO 反铁电多晶薄膜, 当厚度小于一定数值时就会出现 FE 行为, 起初他们认为是界面处产生的电场所致. 后来, 有研究人员通过研究 AFE/FE 多层膜, 认为尺寸效应可能是由界面处的应变效应和表面束缚电荷共同作用的结果<sup>[73]</sup>. 在随后的研究中, 实验观察到在 PZO<sup>[72]</sup> 和 La 掺杂的 BiFeO<sub>3</sub><sup>[74]</sup> 薄膜中压应变有助于形成菱方 FE 相, 也证实了应变在尺寸效应中的贡献. Chaudhuri 等<sup>[72]</sup> 在不同厚度 PZO 外延薄膜中发现, 超薄 PZO 薄膜 ( $< 10$  nm) 具有三方相结构, 随着 PZO 薄膜厚度的增加 ( $> 22$  nm), 薄膜中开始形成正交相, 并结合 TEM 研究结果, 将 AFE 薄膜中 FE 行为的出现归因于界面应变. Reyes-Lillo 和 Rabe<sup>[75]</sup> 通过第一性原理得出, 在 PZO 中压应变有助于 FE 相, 而拉应变有利于 AFE 相. Mani 等<sup>[71]</sup> 基于第一性原理的有限温度模拟来预测 AFE 的临界厚度, 建立了 AFE 相和 FE 相的能量对薄膜厚度的依赖关系, 如图 5(d) 所示, 并认为尺寸效应的起源与表面效应有关.

综上所述, 关于尺寸效应的起源可能归因于多种因素. 此外, 应该注意到例外情况的存在, 如 HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 体系材料, 在极薄的情况下才会表现出(反)铁电特性, 在厚度超过临界值后, 其(反)铁电性反而会消失<sup>[76,77]</sup>. 种种结果表明, 薄膜里面的尺寸效应的起源似乎并不唯一, 尺寸效应的起源复杂且不明确是阻碍器件集成化和小型化的主要问题之一.

## 4 潜在应用

### 4.1 储能特性

随着全球经济与科技的高速发展, 人类对电力资源的需求日益增大. 因此人们一直不遗余力地开发可持续发展能源, 如风能、太阳能以及潮汐能等. 但这些清洁能源普遍存在间歇性等缺陷, 使得电力供求关系上的协调性较差. 在此类清洁能源的发展进程中, 暂时性的能量存储成为了不可或缺的环节. 随着移动互联时代的到来, 小型化便携式电子设备的普及极大地促进了电力存储方式的发展, 如燃料电池、蓄电池、电化学电容器、电介质电容器等. 电介质储能电容器相比于电化学电容器和电池, 具有超高功率密度 ( $10^8$  W/kg) 以及超快速充放电能力 (微秒甚至纳秒), 如图 6(a) 所示. 目前, 电介质储能电容器已经广泛应用于工业、军事以及医疗等领域, 例如: 混合动力汽车、激光武器、空间飞行器动力系统以及心脏除颤器等, 如图 6(b) 所示. 尽管电介质储能电容器已经得到广泛的应用, 但往往受制于其较小的储能密度, 电容器的体积和质量往往占比过高, 同时小型化、集成化趋势对电容器的储能密度和效率提出了更高的要求.

目前储能特性的研究方法主要有准静态测试和动态测试, 其中准静态测试主要是基于电滞回线的积分计算, 而动态测试则是指对材料进行充-放电测试. 准静态测试方法是比较常见的一种手段, 储能密度 ( $J_{\text{total}}$ ) 和可回收能量密度 ( $J_{\text{reco}}$ ) 表达式为

$$J_{\text{total}} = \int_0^{P_{\max}} E dP, J_{\text{reco}} = \int_{P_r}^{P_{\max}} E dP, \quad (5)$$

其中  $P_r$  为剩余极化值,  $P_{\max}$  为最大极化值. 目前储能电容器研究的材料可以分为 5 类, 如图 6(c) 所示. 1) 线性电介质 (LD, 或类顺电体), 如 SrTiO<sub>3</sub><sup>[78]</sup>

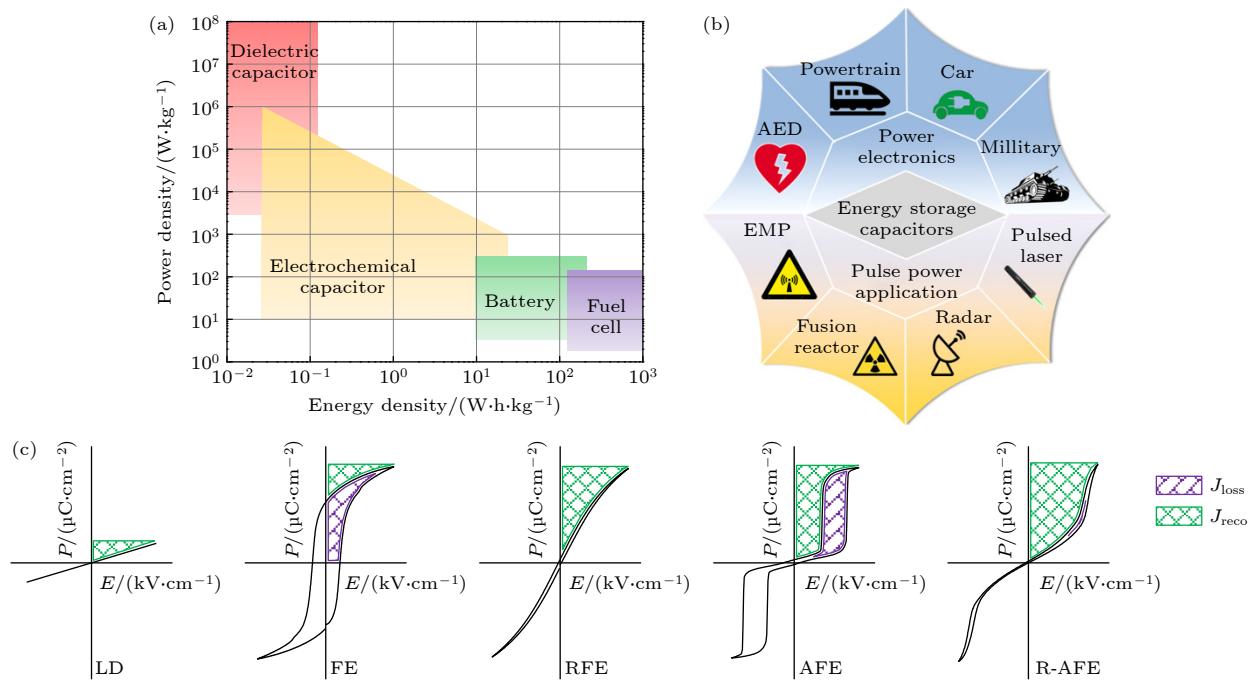


图 6 (a) 不同储能装置的对比示意图; (b) 储能电容器的部分应用场景; (c) 5 种常见的电介质材料及其储能示意图

Fig. 6. (a) Ragone plot of different energy storage devices; (b) applications for energy storage capacitors; (c) five distinctive dielectric materials and their energy storage performance.

和  $(\text{SrBi})\text{TiO}_3$ <sup>[79]</sup> 等, 此类物质具有较大的带隙, 理论具有大的击穿电场和储能效率, 但是极化强度往往较低, 所以储能密度不高。2) 铁电体通常具有较高的介电常数, 但是常规 FE 材料由于其具有较大的剩余极化强度, 所以存在较大的能量损失和较低的储能效率。3) 弛豫型铁电体 (RFE), 如  $\text{Pb}(\text{MgNb})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ <sup>[80]</sup> 等, 具有较大的储能密度和效率, 是比较理想的储能电介质材料之一。4) 反铁电材料, 如  $\text{PbZrO}_3$ <sup>[81]</sup> 和  $\text{AgNbO}_3$ <sup>[82]</sup> 等, 理论具有更优越的储能密度, 但常规 AFE 存在较大的电滞宽度, 因此储能效率大多低于 85%。5) 弛豫型反铁电体 (RAFE), 集合了 AFE 和 RFE 的综合优势, 具有“窄斜”型电滞回线, 是最具有应用前景的电介质储能材料之一<sup>[83]</sup>。

具有大储能密度的 AFE 是具有应用前景的电介质储能材料之一, 自电介质储能的概念与应用被提出以来, 国内外研究学者前赴后继致力于提升 AFE 储能电容器的发展与应用, 并取得了许多优异的成果。李敬峰等<sup>[84]</sup> 提出一种普适方法: 异价元素掺杂诱导原子位移波动策略, 如图 7(a) 所示。该方法可以打破极化长程有序性获得弛豫特性, 同时也降低了电致应变, 有效提高了  $\text{AgNbO}_3$  反铁电的击穿电场和储能密度, 实现 AFE 电容器综合储

能性能的突破, 如图 7(b) 所示。陈德杨等<sup>[85]</sup> 利用低能离子注入在 PZO 薄膜中实现了有序-无序的极性纳米微区, 克服了高极化率与击穿强度之间的平衡关系, 实现了高击穿电场和大极化强度, 进而获取了更高的储能密度, 如图 7(c) 所示。中国科学院上海硅酸盐研究所、上海科技大学等系统研究了  $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.50}\text{Sn}_{0.50})\text{O}_3$  材料中源于 FE 和 AFE 相互作用的“魔梯”型多态相变, 发现该相变行为有助于在宽温度范围内获得超高的能量存储密度和良好的热稳定性<sup>[86]</sup>。翟继卫等<sup>[87]</sup> 通过掺杂改性稳定反铁电相的同时调制非公度相, 系统研究了  $(\text{Pb}_{0.91-x}\text{Cd}_x\text{La}_{0.06})(\text{Zr}_{0.6}\text{Sn}_{0.4})\text{O}_3$  材料中非公度相在超高电场下的储能性能, 优越的储能性能来源于从非公度 AFE 正交相到诱导的菱形 RFE 的相变。Nguyen 等<sup>[88]</sup> 构建  $\text{PbZrO}_3/\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  外延多层薄膜, 并发现界面应变显著提高了多层薄膜电容器的最大极化值, 大大提高了薄膜的储能特性。罗能能等<sup>[89]</sup> 在室温下通过在  $\text{AgNbO}_3\text{-AgTaO}_3$  固溶体系统中构建相界, 可以同时实现高能量密度和高效率, 并且设计的材料在宽温度范围内均显示出优异的能量存储稳定性; 张树君等<sup>[90]</sup> 采用传统固相合成技术, 在具有高禁带宽度的  $\text{NaNbO}_3$  反铁电基体的基础上, 引入局域随机场来调控 AFE

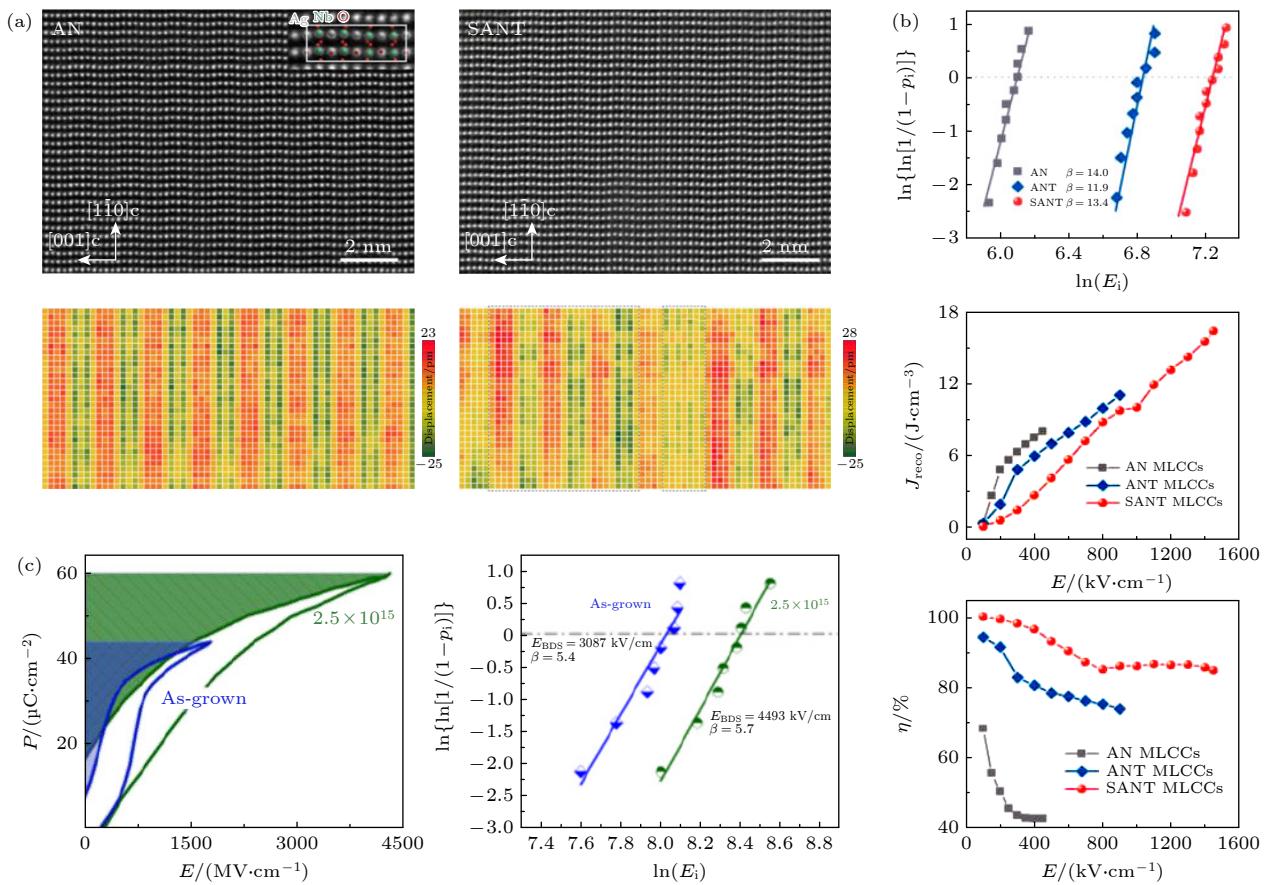


图 7 (a) 异价元素 Ta 掺杂 AgNbO<sub>3</sub> 前后 Ag 和 Nb 原子  $\pm [1\bar{1}0]$  方向位移波动<sup>[84]</sup>; (b) 异价元素 Ta 掺杂 AgNbO<sub>3</sub> 前后击穿电场、极化强度、储能密度、储能效率的对比<sup>[84]</sup>; (c) 离子轰击 PZO 反铁电薄膜前后的击穿电场和储能对比<sup>[85]</sup>

Fig. 7. (a) Ag and Nb atoms displacement fluctuations along  $\pm [1\bar{1}0]$  of pure AgNbO<sub>3</sub> and Ta doped AgNbO<sub>3</sub><sup>[84]</sup>; (b) comparison of breakdown field, polarization, efficiency and energy storage density of pure AgNbO<sub>3</sub> and Ta doped AgNbO<sub>3</sub><sup>[84]</sup>; (c) comparison of energy storage performance of PZO thin film before and after ion bombardment<sup>[85]</sup>.

陶瓷的电畴尺寸，从而在室温下获得了具有纳米尺度电畴的 RAFE 材料。通过原位电场同步辐射研究发现：大的局域随机电场能明显抑制 AFE 纳米电畴在电场下的长大过程及其后 AFE-FE 的相变过程，使得该材料能够在高电场以下具有几乎无滞后的类线性极化响应。

当下电介质储能的研究报道很多，将近年来提升电介质储能特性的方法总结如下。

1) 提高击穿电场：通过引入大带隙材料可有效提高击穿电场并获取更大的储能密度<sup>[91,92]</sup>。此外，影响材料击穿电场的非本征因素有很多：孔隙率<sup>[93]</sup>、晶粒尺寸<sup>[94,95]</sup>和厚度<sup>[96,97]</sup>等。还有研究报道通过设计核壳结构<sup>[98]</sup>、优化合工艺（包括两步烧结<sup>[99]</sup>、热压烧结<sup>[100]</sup>）等也能提高击穿电场，但是这些手段在陶瓷中经常报道，在薄膜中难以应用。

2) 减少电滞宽度（弛豫化）：获得弛豫特性的具体实现方法包括纳米畴设计<sup>[101]</sup>、元素掺杂<sup>[102]</sup>

（通常是少量异价元素掺杂）、相界工程<sup>[103]</sup>、引入线性电介质<sup>[104,105]</sup>（或弛豫铁电体<sup>[106,107]</sup>）、引入线性电介质（或弛豫铁电体）构建多层膜结构<sup>[108]</sup>等。

3) 延迟极化饱和过程：有报道称离子轰击产生的本原缺陷可延迟低场极化饱和改善击穿电场<sup>[80]</sup>，此外还有通过“印记效应”（Imprint）使得回线偏置提高储能密度<sup>[109]</sup>。

4) 增加极化强度：根据储能的定义，较大的极化强度有助于提高储能性能，常见手段如引入高极化材料<sup>[110]</sup>等。

近年来，尽管国内外对 AFE 储能的探索取得了丰硕的研究成果，但仍存在一些问题需要克服。1) 从环境保护和健康的角度来看，铅的使用应加以控制，重点探索和开发储能性能良好的无铅或者少铅体系材料，如 (BiNa)<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>、AgNbO<sub>3</sub> 和稀土掺杂 BiFeO<sub>3</sub> 等。2) 从科学的角度来看，AFE 储能主要是利用 AFE-FE 相变来完成，理解相变

动力学过程对 AFE 储能材料的开发十分有意义, 然而这方面的研究工作至今仍然比较缺乏. 3) AFE 薄膜集成化、小型化的过程中, 尺寸效应难以避免, 薄膜中 FE 相的存在会导致储能效率的降低, 因此如何克服尺寸效应一直是一个难题.

## 4.2 电卡

制冷技术的应用覆盖了生物医疗、工农业生产、科学的研究和日常生活等各领域. 当下的制冷技术主要依赖于传统的压缩机制冷, 难以摆脱制冷剂的使用, 人们更希望能研发一种新型的制冷技术来取代传统的压缩机制冷, 基于固态制冷的卡效应被认为是一种有效的解决方案. 卡效应是指在绝热环境中外部刺激(如电场、磁场、应力和应变等)的作用下导致材料温度或熵发生改变, 具体可分为电卡、磁卡和弹卡等. 与磁卡制冷所需的高磁场相比, 电卡制冷循环所需的高电场更容易产生, 而且成本更低. 所以, 电卡效应因其低成本、高达 60% 的相

对制冷循环效率、较于其他新兴制冷技术而言更高的制冷量和较低的驱动门槛, 成为有望取代的传统蒸汽压缩制冷技术的有效技术方案. 基于电卡效应制冷的卡诺循环如图 8(a) 所示, 能够准确地表征材料体系中电卡效应的等温熵变  $\Delta S$  和绝热温变  $\Delta T$  是研究电卡效应的基础条件.

在实际研究中, 测量电卡效应一般有两种方法. 一是直接测量法, 即可以通过绝热量热计、差示扫描量热计和温度传感器等仪器直接测量出在施加和移除电场时材料的温度变化或释放热量的方法. 直接法的精确度依赖于温度测量过程中的绝热条件, 对于沉积在衬底上的薄膜而言, 想要直接、准确地测量电卡效应是相当困难的, 因为薄膜和衬底之间的热扩散相当迅速且很难避免. 二是间接测量法, 一般基于 Maxwell 关系

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T. \quad (6)$$

由于材料的极化值会根据温度的变化而发生改变,

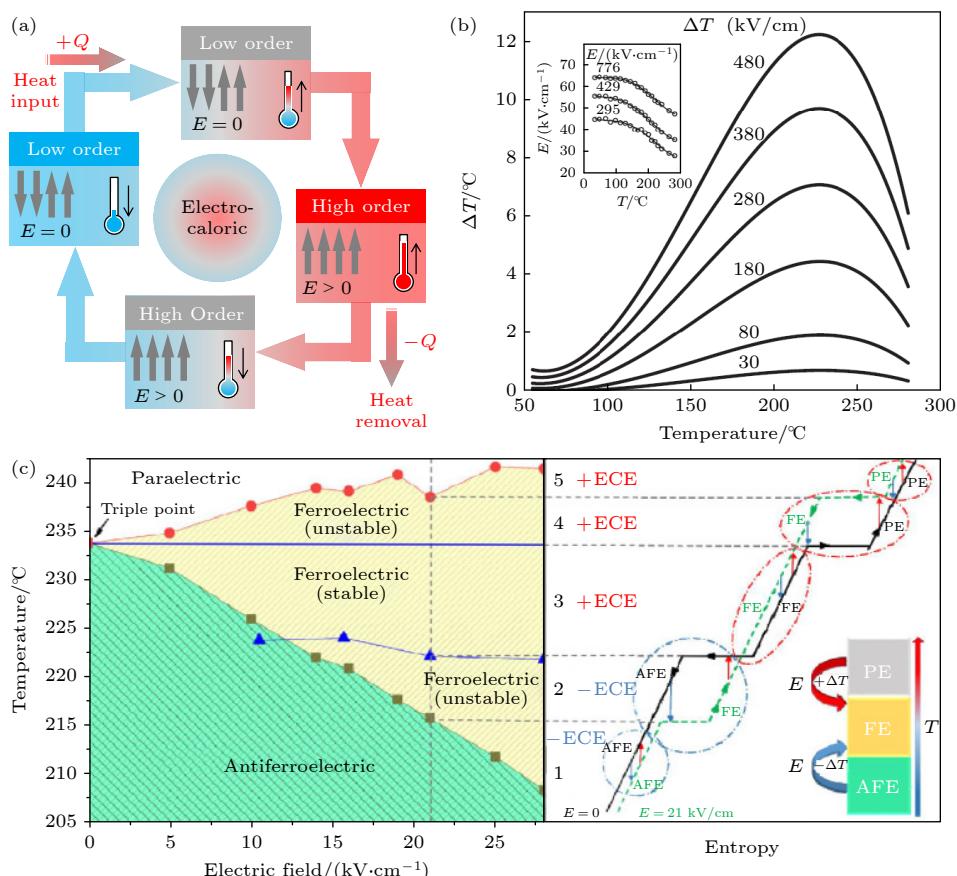


图 8 (a) 电卡效应制冷的卡诺循环; (b)  $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$  薄膜中的电卡温度变化  $\Delta T$ <sup>[11]</sup>; (c) 电场响应的  $\text{PbZrO}_3$  相图及  $\Delta T$ - $\Delta S$  示意图<sup>[119]</sup>

Fig. 8. (a) Carnot cycle of electrocaloric effect refrigeration; (b) temperature change  $\Delta T$  in  $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$  thin film<sup>[11]</sup>; (c) tentative phase diagram for  $\text{PbZrO}_3$  as a function of electric field and schematic  $\Delta T$ - $\Delta S$  diagram<sup>[119]</sup>.

从而间接计算出材料的电卡效应。施加恒定的电场，绝热温变 $\Delta T$ 和等温熵变 $\Delta S$ ，可以计算如下<sup>[11]</sup>：

$$\begin{aligned}\Delta T &= -\frac{T}{\rho} \int_{E_1}^{E_2} \frac{1}{C_E} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE, \\ \Delta S &= \int_{E_1}^{E_2} \frac{1}{C_E} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE,\end{aligned}\quad (7)$$

其中 $E_1$ 和 $E_2$ 分别表示初始电场和最后施加电场， $P$ 为极化强度， $C_E$ 是材料的比热容。如上所述，一方面，以绝热和可逆的方式在介电材料上施加外部电场可引起绝热温度变化 $\Delta T$ ；另一方面，如果介电材料的温度在外加电场下保持不变，系统的熵就会发生变化，这称为等温熵变化 $\Delta S$ 。较大的热释电系数 $\partial P/\partial T$ 是获取大的 $\Delta T$ 和 $\Delta S$ 的前提。通常，在相变（如 FE-PE, AFE-PE 等）附近往往存在一个较大的热释电系数。

电卡效应的研究最早可以追溯到 20 世纪 30 年代，Kobeco 和 Kurtschatov 等<sup>[12]</sup>第一次通过实验测量了罗息盐的电卡效应，但是由于温度变化 $\Delta T$ 不大，直到 1956 年电卡效应才再度被提出<sup>[13]</sup>。十余年后，美国桑迪亚国家实验室的 Thacher<sup>[40]</sup>于 1968 年记录了 Pb(Zr<sub>0.455</sub>Sn<sub>0.455</sub>Ti<sub>0.09</sub>)O<sub>3</sub> 反铁电陶瓷在测试过程中的温度变化曲线，在 30 kV/cm 的条件下获得了 $\Delta T = 1.6$  K 的电卡效应，大的电卡响应被认为与 AFE 相和场致 FE 相之间的自由能差密切相关。这些早期的研究，绝热温变 $\Delta T$ 的数值都很小。直到 2006 年，Mischenko 等<sup>[11]</sup>发现 PbZr<sub>0.95</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> 薄膜在 480 kV/cm 电场作用下，在居里温度附近（226 °C）能得到 12 K 的高绝热温变，如图 8(b) 所示，将电卡效应的研究推向新的高度。一般来说，外加电场下的绝热温变 $\Delta T$ 通常是正值，然而在 2011 年首次观察到绝热温变 $\Delta T$ 为负值<sup>[14]</sup>。从那时起，负电卡效应就引起了广大科研工作者的关注<sup>[15]</sup>。负电卡效应描述的是：在绝热条件下，对材料施加外加电场，则材料自身的温度会产生降低的趋势；撤去外加电场的过程中，材料的温度逐渐增加。对于 AFE 体系来说，已经同时观察到负电卡效应<sup>[3,116]</sup>和正电卡效应<sup>[11]</sup>。例如，在反铁电 (Pb<sub>0.8</sub>Ba<sub>0.2</sub>)ZrO<sub>3</sub> 薄膜中，在相变温度 290 K 附近，598 kV/cm 的外电场导致绝热温变 $\Delta T = 45.3$  K<sup>[17]</sup>；而在 PZO 薄膜中，在相变温度为 360 K 附近，700 kV/cm 的外电场导致绝热温变 $\Delta T$ 为 $-18.5$  K<sup>[18]</sup>。近期，Catalan 等<sup>[19]</sup>系统研究了反铁电 PZO 的电卡效应随电压和温度的变化规律，并认为 PZO 的大电卡效应并非源于反平行亚晶格的

连续失稳，而是源于 AFE 与 FE 之间的场致一级相变，并给出了 PZO 电卡效应与电场/温度的初步相图，如图 8(c) 所示。从麦克斯韦方法出发，提高电卡效应的基础在于提高材料的热释电系数和增大材料的外加电场。在负电卡制冷过程中，温度随着施加电场的改变趋势与正电卡效应随着施加电场的改变趋势是相反的。可以预见的是，将正电卡效应与负电卡效应同时应用于材料固体制冷过程中，可以增加制冷材料选择范围，相比单独利用正电卡效应或负电卡效应其制冷效率更高。

### 4.3 电致应变

精密定位技术，特别是微米和纳米定位技术，是 21 世纪现代科学和先进工业发展的关键技术之一，已广泛应用于精密加工、纳米生物医学、航空航天等高科技领域。其中具有高分辨率、高定位精度的微位移执行器是精密定位技术的核心组成部分之一。材料的应变与电场之间的关系可以用以下张量方程来描述<sup>[2]</sup>：

$$\begin{aligned}S_{ij} &= d_{kij} E_k + M_{ijkl} E_k E_l + \dots, \\ (i, j, k, l) &= 1, 2, 3, \dots, \\ S_{ij} &= g_{kij} P_k + Q_{ijkl} P_k P_l + \dots,\end{aligned}\quad (8)$$

其中 $S$ 、 $E$ 和 $P$ 分别为应变、电场和极化。线性部分反映了逆压电效应的贡献，三阶张量 $d_{kij}$ 和 $g_{kij}$ 称为压电系数；非线性部分由材料的电致伸缩效应推导出， $M_{ijkl}$ 和 $Q_{ijkl}$ 是四阶张量，称为电致伸缩系数。只有非中心对称的晶体材料具有逆压电效应，而电致伸缩效应几乎存在于所有的电介质中。一般而言，FE 材料的应变不仅与本征逆压电效应、电致伸缩效应有关，还与非本征响应密切相关，如畴的反转、相变等因素<sup>[120,121]</sup>，如图 9(a) 所示。逆压电效应是指外加电场下，内部正负电荷中心发生相对位移导致晶体产生形变的现象，逆压电效应与正压电效应在材料中是共存的。电致伸缩是应变与电场的次级耦合效应，需要对材料施加高电场才能产生，电致伸缩系数的大小与材料中阳离子排列的有序度有很大关系。场致相变过程中的晶格畸变，同样会影响材料的应变，常见的场致相变类型有铁电-铁电相变（如：三方-四方，四方-单斜），弛豫铁电-正常铁电相变以及反铁电-铁电相变等。由于晶体的不对称性，当非 180° 畴沿着外加电场方向发生转向时，会在电场方向上产生比逆压电效应更大的应变<sup>[122]</sup>。

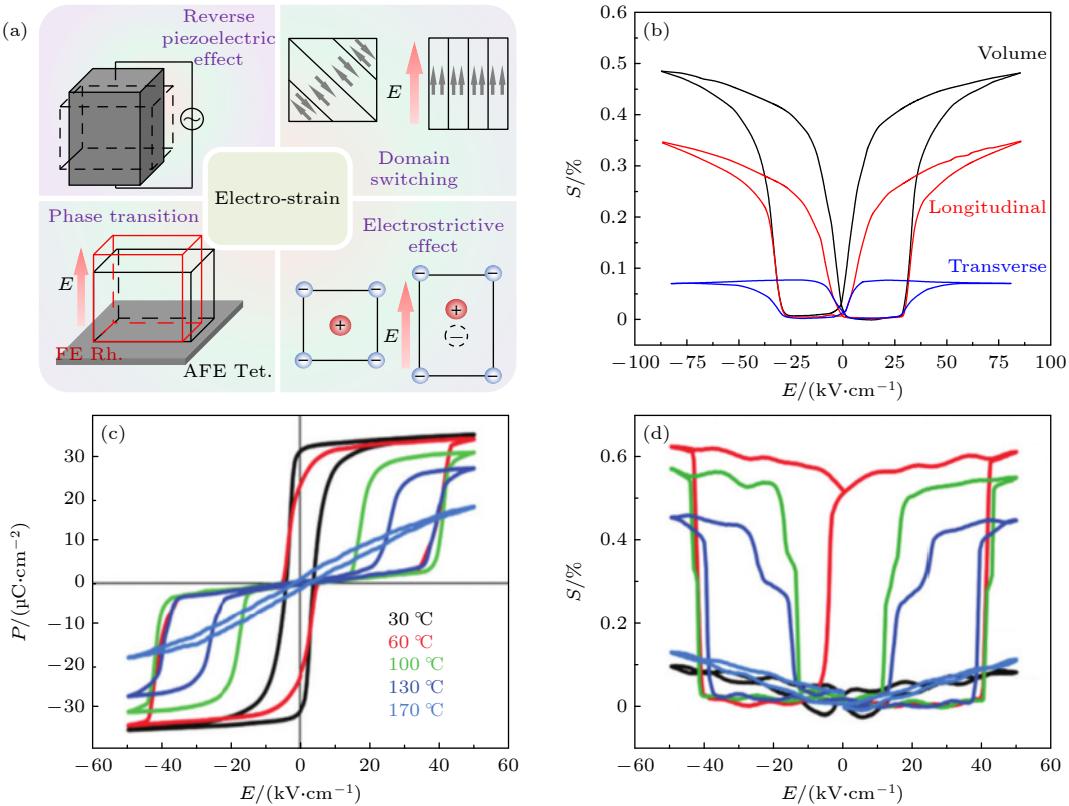


图 9 (a) 电致应变的 4 个主要组成部分; (b)  $\text{Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.66}\text{Ti}_{0.10}\text{Sn}_{0.24})_{0.995}\text{O}_3$  反铁电陶瓷相变过程中应变与电场的关系<sup>[123]</sup>; PLZST 单晶 (c) 极化和 (d) 应变在选定温度下对电场的响应<sup>[45]</sup>

Fig. 9. (a) The four main components of electro-strain; (b) strain as a function of electric field during phase transition in  $\text{Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.66}\text{Ti}_{0.10}\text{Sn}_{0.24})_{0.995}\text{O}_3$  ceramic, reproduced from<sup>[123]</sup>; (c) polarization and (d) strain loops of the PLZST single crystals at selected temperatures measured at 1 Hz<sup>[45]</sup>.

由于 AFE 的中心对称结构而缺乏压电, 因此 AFE 的电致应变主要来源于场致相变、畴翻转等非本征因素。在电场或加热条件下, 从 AFE-FE 和 AFE-PE 的相变会引起急剧的应变, 在 AFE 中应变水平很容易达到 0.3%—0.6%<sup>[123]</sup>, 如图 9(b) 所示, 高于传统的 FE 和电致伸缩材料<sup>[124,125]</sup>。早在 1968 年, Berlincourt<sup>[126]</sup>就讨论了利用 AFE 材料的大电致应变特性制造水声换能器的可行性, 指出基于 AFE 的换能器具有结构简单、尺寸小、重量轻等优点。近年来, 基于 AFE 薄膜的微执行器因其结构简单、性能优异而被广泛报道<sup>[41–43]</sup>, Chou 等<sup>[127]</sup>设计了基于反铁电 ( $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$  厚膜微悬臂结构, 在 40 V 电压的激励下, 悬臂梁的振动速度高达 6767 mm/s, 悬臂梁尖端位移 45.7  $\mu\text{m}$ 。此外, 对于一些场诱导下处于亚稳态铁电相的反铁电组分, 电场诱导的相变会伴随记忆效应, 即当撤除电场后, 材料仍“记忆”为铁电状态(残留有较大的剩余应变), 无法恢复成 AFE 的状态, 这种铁电状态只能通过温度或反向电场进行

消除, 这就是所谓的记忆效应<sup>[44,45]</sup>, 如图 9(c) 和图 9(d) 所示。AFE 表现出更快的响应时间(约为 100 kHz)比传统形状记忆金属合金(约为 100 Hz)更具有应用前景。

#### 4.4 其他应用

##### 4.4.1 负电容效应

负电容在克服传统晶体管中的玻尔兹曼束缚以及在超低能耗电子器件中具有应用价值, 近年来得到了广泛的研究<sup>[128]</sup>。1976 年, Landauer 等<sup>[129]</sup>从理论上预测了铁电材料中的负电容行为, 在偶极子极化反转过程中会经过一个瞬态过程( $d^2U/dP^2 < 0$ ), 这便是负电容效应。负电容效应本质来源于晶格不对称性导致的自发极化, Salahuddin 和 Wong<sup>[130]</sup>从晶格出发, 结合晶格中原子受到的各种微观力, 分析得到了极化强度与电场强度的  $S$  曲线关系的物理机制, 其中  $S$  曲线的负斜率区域内( $C < 0$ )是热力学不稳定的, 然而由于极化主要由外加电场主导, 且该过程时间很短, 因此很难直接

观察负电容现象。近年来,研究人员利用一系列手段包括引入电阻或介电层的退极化场作用,在实现负电容的稳定性后(即静态负电容),越来越多的材料观察到了负电容现象<sup>[131]</sup>。AFE是一种在电场作用下具有AFE-FE转变的两态系统,外加电场可以扰动AFE基态,诱导亚稳定的FE相。随着电场的增加,在AFE与FE的相变过程中,同样会出现 $d^2U/dP^2 < 0$ 的瞬态<sup>[132]</sup>(图10(a))。AFE中的负电容首次观察到是在PZO薄膜中<sup>[5]</sup>。一般来说,静态负电容和瞬态负电容分别具有电容增强和电压下降的特性。最近在萤石结构的铪基氧化物AFE薄膜中也观察到了负电容行为<sup>[133]</sup>,在一系列电阻和介质电容的作用下,瞬态负电容能被很好地稳定。该发现进一步表明,在任何具有极化不稳定的双态系统中都可能存在负电容,这拓宽了对负电容的理解。

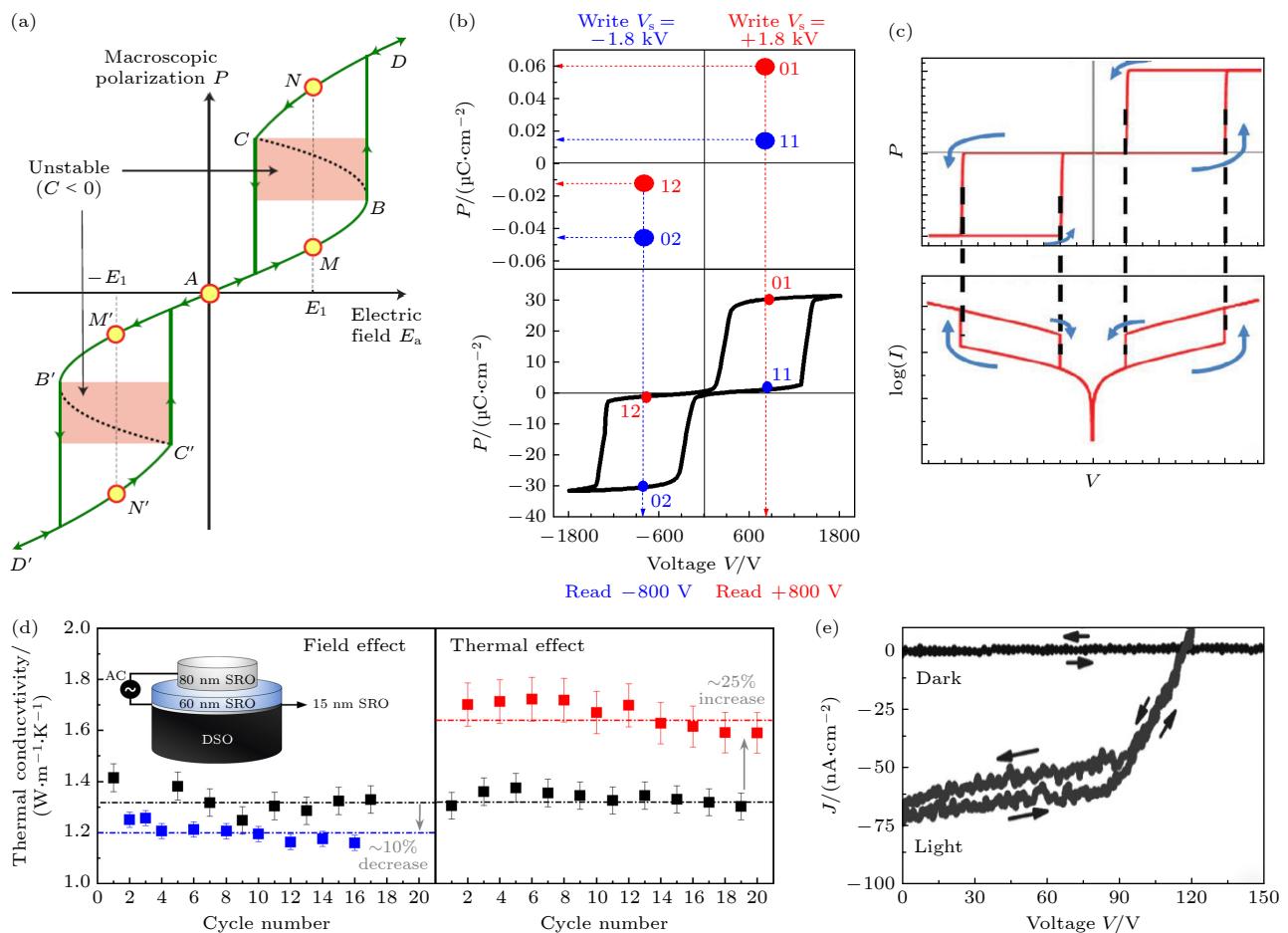


图 10 (a) 反铁电双电滞回线, 其中  $BC$  和  $B'C'$  呈现出负电容行为<sup>[132]</sup>; (b) 反铁电随机存取存储器的 4 个可选读出状态<sup>[135]</sup>; (c) 反铁电隧道结的示意图<sup>[13]</sup>; (d) PZO 薄膜实时高低热导率转变<sup>[4]</sup>; (e) PZO 电容器的稳态光伏响应, 显示超过 100 V 的开路光电压<sup>[12]</sup>

Fig. 10. (a)  $P-E$  loop of an antiferroelectric material, segments  $BC$  and  $B'C'$  represent the unstable negative capacitance ( $C < 0$ ) regions<sup>[132]</sup>; (b) four pseudo-remanent memory states marked on the loop in AFRAM<sup>[135]</sup>; (c) schematic representations of expected behaviors of antiferroelectric tunnel junctions<sup>[13]</sup>; (d) real-time switching of epitaxial PZO to low and high thermal conductivity<sup>[4]</sup>; (e) steady-state photovoltaic response of PZO capacitor, showing an open-circuit photovoltage in excess of 100 V<sup>[12]</sup>.

#### 4.4.2 多态存储

虽然非易失性铁电随机存取存储器(FRAM)已商业化应用多年<sup>[134]</sup>,但FRAM的数据存储密度有限,从而阻碍了其进一步的应用和市场推广。最近,基于4态AFE的概念被提出<sup>[135]</sup>,有望以更低的功耗、更快的写/读速度和增强的数据存储能力来取代FRAM。AFRAM的原型逻辑操作主要基于AFE的双电滞回线特征,正负写入电压可以在相反方向,产生4个可选读出状态,如图10(b)所示。2019年,Inter展示了基于AFE的记忆单元<sup>[136]</sup>,AFE的非线性行为可以提高不同逻辑状态下的电荷,从而增加保留时间,后期实验证明了基于 $Hf_xZr_{1-x}O_2$ 电容器的3D嵌入式动态随机存取存储器(DRAM)具有良好的应用电学性能,包括快速的写/读操作时间

(10 ns), 较小的工作电压 (1.8 V), 在较高温度下依然可以具有  $10^{12}$  循环稳定性. 总体而言, 目前基于 AFE 存储器器件的研究还处于起步阶段, 需要进一步的探索和表征才能应用. 潜在的多态信息存储可能使 AFE 成为未来信息存储技术的关键材料.

#### 4.4.3 隧道结

铁电隧道结的研究可追溯到 20 世纪 70 年代, Esaki 等 [137] 研究了电子隧穿现象并提出了对应的理论模型, 其设想的铁电材料作为中间层, 两边为电极制成的隧道结被认为是铁电隧道结的雏形. 铁电隧道结 (ferroelectric tunnel junctions, FTJ) 的概念于 21 世纪初期被 Kohlstedt 等 [138] 正式提出: 它是一种由两个电极材料夹一层超薄的铁电材料构成的三明治结构. FTJ 结构有 2 个最明显的特性: 量子隧穿效应和电阻反转效应. 施加电压的变化会导致铁电薄膜晶格的应变, 而晶格应变决定势垒层高度的变化, 因此电压的变化影响隧穿电流的变化. 当下 FTJ 已经得到了广泛的研究, 然而 AFE 由于存储信息的易失性而受到较少的关注. 近期, Apachitei 等 [13] 制备了  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{PbZrO}_3/\text{Co}$  反铁电隧道结, 并获得了稳定的电阻开关行为, 如图 10(c) 所示. 高低阻态开关比高达  $10^7$ , 这种巨大的隧穿电阻是由于宏观极化有序和电子输运从直接隧穿过渡到 Fowler-Nordheim 传导的交叉作用的结果, 虽然 AFE 隧道结难以保留任何用于存储器件应用的信息, 但其却表现出了很好的电阻开关特性, 有望用于未来类脑计算.

#### 4.4.4 热调控

随着航空航天的发展和半导体技术的发展, 电子器件的集成和功率密度逐年增加, 如何解决设备过热引起的高温故障已成为制约设备高效稳定运行的关键问题. 高效的热管理可以解决极端环境对设备运行的影响, 保证设备在安全温度范围内的稳定运行, 是保障半导体微电子器件、航空航天、先进制造及数据存储等现代高科技领域发展的关键技术. 到目前为止, 实现这种热能的控制手段一直是有限的. 常用的方法是通过诱导结构相变来调节热导率, 如固-液相变 [139]、金属-绝缘体相变 [140] 等. 然而, 这些材料热导率的变化只能在相变温度附近实现, 因此使用范围严重受限, 开发新的热能控制手段迫在眉睫. 近期, Hopkins 等 [4] 证明了 PZO

反铁电的热导率可以在电场作用下进行可逆切换, 如图 10(d) 所示, 其可调控的热导率与电场诱导相变相关, 在电场作用下低导热系数、低对称性的正交相向高导热系数、高对称的三方相转变, 该热调控手段适用温度范围较宽, 无疑为高效的热管理提供了新思路.

#### 4.4.5 光伏效应

在传统的光伏发电中, 光照射诱导的电子-空穴对可以通过一个内置的电场进行分离, 从而使光能转化为电能. 一般来说, 光生电压的最大值等于半导体电子带隙. 然而, 自 1946 年以来, 在许多半导体中观察到一种反常的光伏效应, 即光伏器件表现出比带隙更大的光生电压 [141]. 这些光电压通常认为是源自于晶界 [142]、畴壁 [143] 等的累积效应(或串联效应). 有研究发现具有非中心对称结构的材料, 即使在没有串联效应的情况下, 也可以产生带隙以上的光生电压, 这被称为体光伏效应, 并被认为是非中心对称结构的一种典型特性. Pérez-Tomás 等 [12] 研究了 PZO 反铁电薄膜在基态(反极性) 和极化状态下的闭路光电流和开路光电压, 发现当极化发生翻转时, 产生了从接近零到极大光电压 ( $> 100$  V) 的急剧转变(光电场  $> 5$  MV/cm). 从应用的角度来看, 一旦 AFE 的体光电效应被开启, 即使在没有外部偏压的情况下亦可保留极化(即在光照下极化后的 AFE 薄膜不会回到反极性基态), 这意味着 AFE 可以在不损失光伏功能的情况下取代 FE.

### 5 总结与展望

AFE 的发现、发展历经 70 余年, 从最初的“Kittel 双子晶格模型”到现在新材料、理论和应用的百花齐放, 对于 AFE 的理解历久弥新. 尽管人们对 AFE 的认识尚存争议, 但 AFE 材料凭借其独特的结构和电学特性, 依然在现代电子应用中占据重要的一席之地. 近几十年来, 研究者们在 AFE 新材料开发与设计、结构表征、应用等方面取得了瞩目的成就. 科技的不断发展、器件小型化和集成化的趋势对材料提出更高的要求, 薄膜拥有比块体拥有更多的调控手段和更为丰富的物理性能, 逐渐走进了大家的视野. 基于此, 本文介绍了过去几十年 AFE 薄膜的研究进展, 从 AFE 的结构、起源、

相变动力学、尺寸效应到各种新应用的发展,期望帮助从事 AFE 研究的科研工作者加深对其的理解与认识。

尽管 AFE 材料已经经历数十年的研究,但是有一些基础性问题仍然值得人们进行深入的探讨和求索。1) AFE 的起源: 从最初 Kittel 的“双子晶格模型”到软模理论<sup>[36,61,62]</sup>、氧八面体旋转<sup>[63]</sup>、挠曲电作用下布里渊区中间极化模软化<sup>[35]</sup>等, 尽管各种解释百家争鸣, 然而关于 AFE 的起源至今并未达成一致定论。2) AFE 相变动力学过程: 不同取向下电场诱导相变的各向异性<sup>[65]</sup>, 以及饱和极化前混合相<sup>[31]</sup>均表明 AFE 存在复杂的相变过程。近年来通过 TEM 分析, 人们发现 AFE 会被电子束激发为各种亚稳相, 并最终转变为铁电, 为超快相变行为的研究增加了难度, 也使得人们对其相变动力学过程关注相对较少。3) 薄膜尺寸效应的起源: 早在 20 世纪 90 年代就已经有学者实验发现尺寸效应, 然而迄今为止, 其起源一直是扑朔迷离, 各种解释纷至沓来, 包括界面产生的电场<sup>[26]</sup>、界面偶极子产生的退极化场<sup>[144]</sup>、界面应变效应<sup>[72]</sup> 和表面束缚电荷<sup>[73]</sup>等。总结来说, 关于尺寸效应的起源可能归因于多种因素共同作用。

最后, 结合目前功能氧化物薄膜热点领域的研究进展, 现抛砖引玉对 AFE 材料的未来研究提出以下看法。

1) 原位表征研究结构与相变: 为了实现 AFE 在储能、多态存储、形状记忆器件、致动器等方面的应用, 了解其相变、疲劳机理十分必要, 包括偶极子翻转过程、相变中间态和畴壁演化等。利用包括原位 X 射线衍射、原子尺度 HRTEM 分析、甚至 PFM 等的原位表征可能是一种有效的方法。

2) 机器学习帮助获取新材料及开发新应用: 随着社会可持续发展和生态环境友好发展的趋势, 迫切需要开发新型无铅(或少铅)AFE 材料, 机器学习可以帮助找到新的 AFE 材料, 并扩展 AFE 的应用范围。

3) 反铁电拓扑结构: 基于 FE 超晶格的拓扑结构一直是一个热门话题, 多年来被广泛研究<sup>[145]</sup>。作为 FE 的对应物, AFE 序参量对边界条件、电场和温度的敏感性, 为拓扑结构的形成提供了可能。

4) 反铁电磁电耦合: AFE 与铁磁或反铁磁是否可以在单相材料或复合体系中耦合, 是一个悬而未决的问题。掺杂 BiFeO<sub>3</sub> 中 AFE 特性和铁磁性

的共存提供了一种可能的磁电耦合。然而, 实现磁电耦合的新形式并阐明其基本机制是一个挑战。此外, AFE 与铁磁性的耦合可以扩展到更多的应用领域, 如多态磁电存储等。

5) 薄膜性能调控新手段: 高熵<sup>[146]</sup>、阴离子取代<sup>[147]</sup>、化学计量梯度<sup>[148]</sup>、应变梯度<sup>[149]</sup>、自支撑<sup>[150]</sup>等已经在铁性材料研究里面得到推广, 并证明是一种有效的手段, 或许可以引入到 AFE 材料中以获得意想不到的结果。

## 参考文献

- [1] Acharya M, Banyas E, Ramesh M, Jiang Y, Fernandez A, Dasgupta A, Ling H, Hanrahan B, Persson K, Neaton J B, Martin L W 2022 *Adv. Mater.* **33** 2105967
- [2] Zhang S T, Kounga A B, Jo W, Jamin C, Seifert K, Granzow T, Rödel J, Damjanovic D 2009 *Adv. Mater.* **21** 4716
- [3] Geng W, Liu Y, Meng X, Bellaiche L, Scott J F, Dkhil B, Jiang A 2015 *Adv. Mater.* **27** 3165
- [4] Aryana K, Tomko J A, Gao R, et al. 2022 *Nat. Commun.* **13** 1573
- [5] Qiao L, Song C, Sun Y, Fayaz M U, Lu T, Yin S, Chen C, Xu H, Ren T L, Pan F 2021 *Nat. Commun.* **12** 4215
- [6] Wu J G, Gao X Y, Chen J G, Wang C M, Zhang S J, Dong S X 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 207701 (in Chinese) [吴金根, 高翔宇, 陈建国, 王春明, 张树君, 董蜀湘 2018 *物理学报* **67** 207701]
- [7] Kittel C 1951 *Phys. Rev.* **82** 729
- [8] Shirane G, Sawaguchi E, Takagi Y 1951 *Phys. Rev.* **84** 476
- [9] He X, Chen C, Li C, Zeng H, Yi Z 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1900918
- [10] Li D, Zhou D, Wang D, Zhao W, Guo Y, Shi Z 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2111776
- [11] Yao Y, Naden A, Tian M, Lisenkov S, Beller Z, Kumar A, Kacher J, Ponomareva I, Bassiri-Gharb N 2023 *Adv. Mater.* **35** 2206541
- [12] Perez-Tomas A, Lira-Cantu M, Catalan G 2016 *Adv. Mater.* **28** 9644
- [13] Apachitei G, Peters J J P, Sanchez A M, Kim D J, Alexe M 2017 *Adv. Electron. Mater.* **3** 1700126
- [14] Huang X X, Zhang T F, Gao R Z, Huang H B, Ge P Z, Tang H, Tang X G 2021 *ACS Appl. Mater. Inter.* **13** 21331
- [15] Wei X K, Domingo N, Sun Y, Balke N, Dunin-Borkowski R E, Mayer J 2022 *Adv. Energy Mater.* **12** 2201199
- [16] Jaffe B, Roth R, Marzullo S 1954 *J. Appl. Phys.* **25** 809
- [17] Megaw H D 1946 *Proc. Phys. Soc.* **58** 133
- [18] Smepard R 1950 *J. Am. Ceram. Soc.* **33** 63
- [19] Shirane G, Sawaguchi E, Takeda A 1950 *Phys. Rev.* **80** 485
- [20] Corker D L, Glazer A M, Dec J, Roleder K, Whatmore R W 1997 *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **53** 135
- [21] Jona F, Shirane G, Mazzi F, Pepinsky R 1957 *Phys. Rev.* **105** 849
- [22] Glazer A, Roleder K, Dec J 1993 *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **49** 846
- [23] Fujishita H, Shiozaki Y, Sawaguchi E 1979 *J. Phys. Soc. Jpn.* **46** 1391
- [24] Tanaka M, Saito R, Tsuzuki K 1982 *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**

- 2635
- [25] Dai X, Li J F, Viehland D 1995 *Phys. Rev. B* **51** 2651
- [26] Ayyub P, Chattopadhyay S, Pinto R, Multani M 1998 *Phys. Rev. B* **57** R5559
- [27] Pintilie L, Boldyreva K, Alexe M, Hesse D 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 024101
- [28] Wei X K, Tagantsev A K, Kvasov A, Roleder K, Jia C L, Setter N 2014 *Nat. Commun.* **5** 3031
- [29] Wei X K, Vaideeswaran K, Sandu C S, Jia C L, Setter N 2015 *Adv. Mater. Inter.* **2** 1500349
- [30] Aramberri H, Cazorla C, Stengel M, Íñiguez J 2021 *njp Compt. Mater.* **7** 196
- [31] Burkovsky R G, Lityagin G A, Ganzha A E, Vakulenko A F, Gao R, Dasgupta A, Xu B, Filimonov A V, Martin L W 2022 *Phys. Rev. B* **105** 125409
- [32] Fujishita H, Katano S 1997 *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** 3484
- [33] Fujishita H, Shiozaki Y, Achiwa N, Sawaguchi E 1982 *J. Phys. Soc. Jpn.* **51** 3583
- [34] Samara G A 1970 *Phys. Rev. B* **1** 3777
- [35] Tagantsev A K, Vaideeswaran K, Vakhrushev S B, Filimonov A V, Burkovsky R G, Shaganov A, Andronikova D, Rudskoy A I, Baron A Q, Uchiyama H, Chernyshov D, Bosak A, Ujma Z, Roleder K, Majchrowski A, Ko J H, Setter N 2013 *Nat. Commun.* **4** 2229
- [36] Hlinka J, Ostapchuk T, Buixaderas E, Kadlec C, Kuzel P, Gregora I, Kroupa J, Savinov M, Klíč A, Drahokoupil J 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 197601
- [37] Bussmann-Höller A, Ko J H, Majchrowski A, Górný M, Roleder K 2013 *J. Phys.: Condens. Matter* **25** 212202
- [38] Ko J H, Górný M, Majchrowski A, Roleder K, Bussmann-Höller A 2013 *Phys. Rev. B* **87** 184110
- [39] Jaffe B 1961 *Proc. IRE* **49** 1264
- [40] Thacher P 1968 *J. Appl. Phys.* **39** 1996
- [41] Liu J, An K, Liu L, He J, Chou X, Xue C 2015 *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **27** 1758
- [42] An K, Liu L, Zhang P, He J, Chou X, Xue C, Zhang W 2016 *Microelectron. Eng.* **162** 45
- [43] An K, Zhang H, Chou X, Xue C, Zhang W 2016 *Micro Nano Lett.* **11** 803
- [44] Uchino K 2016 *Actuators* **5** 11
- [45] Zhuo F, Damjanovic D, Li Q, Zhou Y, Ji Y, Yan Q, Zhang Y, Zhou Y, Chu X 2019 *Mater. Horiz.* **6** 1699
- [46] Cordero F 2015 *Materials* **8** 8195
- [47] Haertling G H, Land C E 1971 *J. Am. Ceram. Soc.* **54** 1
- [48] Pan W, Zhang Q, Bhalla A, Cross L E 1989 *J. Am. Ceram. Soc.* **72** 571
- [49] Xu Y, Yang Z, Xu K, Cao Y, Tian Y, Guo L, Tian J, Tian H, Liu X, Lin L, Wang G 2021 *Chem. Eng. J.* **426** 131047
- [50] Zhao L, Liu Q, Gao J, Zhang S, Li J F 2017 *Adv. Mater.* **29** 1701824
- [51] Randall C A, Fan Z, Reaney I, Chen L Q, Trolier-McKinstry S 2021 *J. Am. Ceram. Soc.* **104** 3775
- [52] Si Y, Zhang T, Chen Z, Zhang Q, Xu S, Lin T, Huang H, Zhou C, Chen S, Liu S, Dong Y, Liu C, Tang Y, Lu Y, Jin K, Guo E J, Lin X 2022 *ACS Appl. Mater. Inter.* **14** 51096
- [53] Zhang T F, Tang X G, Liu Q X, Jiang Y P, Huang X X 2015 *J. Am. Ceram. Soc.* **98** 551
- [54] Jiang R J, Cao Y, Geng W R, Zhu M X, Tang Y L, Zhu Y L, Wang Y, Gong F, Liu S Z, Chen Y T, Liu J, Liu N, Wang J H, Lv X D, Chen S J, Ma X L 2023 *Nano Lett.* **23** 1522
- [55] Pan H, Tian Z, Acharya M, Huang X, Kavle P, Zhang H, Wu L, Chen D, Carroll J, Scales R, Meyers C J G, Coleman K, Hanrahan B, Spanier J E, Martin L W 2023 *Adv. Mater.* **33** 0200257
- [56] Zhang T F, Tang X G, Ge P Z, Liu Q X, Jiang Y P 2017 *Ceram. Int.* **43** 16300
- [57] Zhang T F, Huang X X, Tang X G, Jiang Y P, Liu Q X, Lu B, Lu S G 2018 *Sci. Rep.* **8** 396
- [58] Zhang T F, Tang X G, Liu Q X, Jiang Y P, Huang X X, Zhou Q F 2016 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** 095302
- [59] Hu Z, Ma B, Koritala R E, Balachandran U 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 263902
- [60] Fesenko O E, Kolesova R V, Sindeyev Y G 1978 *Ferroelectrics* **20** 177
- [61] Ostapchuk T, Petzelt J, Zelezny V, Kamba S, Bovtun V, Porokhonskyy V, Pashkin A, Kuzel P, Glinchuk M, Bykov I 2001 *J. Phys.: Condens. Matter* **13** 2677
- [62] Íñiguez J, Stengel M, Prosandeev S, Bellaiche L 2014 *Phys. Rev. B* **90** 220103
- [63] Xu B, Hellman O, Bellaiche L 2019 *Phys. Rev. B* **100** 020102
- [64] Vales-Castro P, Roleder K, Zhao L, Li J F, Kajewski D, Catalan G 2018 *Appl. Phys. Lett.* **113** 132903
- [65] Lisenkov S, Yao Y, Bassiri-Gharb N, Ponomareva I 2020 *Phys. Rev. B* **102** 104101
- [66] Wei X K, Jia C L, Du H C, Roleder K, Mayer J, Dunin-Borkowski R E 2020 *Adv. Mater.* **32** 1907208
- [67] Wei X K, Jia C L, Roleder K, Dunin-Borkowski R E, Mayer J 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2008609
- [68] Bharadwaja S, Krupanidhi S 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 4541
- [69] Si M, Lyu X, Shrestha P R, Sun X, Wang H, Cheung K P, Ye P D 2019 *Appl. Phys. Lett.* **115** 072107
- [70] Roleder K, Dee J 1989 *J. Phys.: Condens. Matter* **1** 1503
- [71] Mani B, Chang C M, Lisenkov S, Ponomareva I 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 097601
- [72] Roy Chaudhuri A, Arredondo M, Hänel A, Morelli A, Becker M, Alexe M, Vrejoiu I 2011 *Phys. Rev. B* **84** 054112
- [73] Boldyreva K, Pintilie L, Lotnyk A, Misirlioglu I B, Alexe M, Hesse D 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 122915
- [74] Chen D, Nelson C T, Zhu X, Serrao C R, Clarkson J D, Wang Z, Gao Y, Hsu S L, Dedon L R, Chen Z, Yi D, Liu H J, Zeng D, Chu Y H, Liu J, Schlom D G, Ramesh R 2017 *Nano Lett.* **17** 5823
- [75] Reyes-Lillo S E, Rabe K M 2013 *Phys. Rev. B* **88** 180102
- [76] Lee H J, Lee M, Lee K, Jo J, Yang H, Kim Y, Chae S C, Waghmare U, Lee J H 2020 *Science* **369** 1343
- [77] Cheema S S, Shanker N, Hsu S L, Rho Y, Hsu C H, Stoica V A, Zhang Z, Freeland J W, Shafer P, Grigoropoulos C 2022 *Science* **376** 648
- [78] Hou C, Huang W, Zhao W, Zhang D, Yin Y, Li X 2017 *ACS Appl. Mater. Inter.* **9** 20484
- [79] Zhao P, Tang B, Fang Z, Si F, Yang C, Liu G, Zhang S 2021 *J. Materiomics* **7** 195
- [80] Kim J, Saremi S, Acharya M, Velarde G, Parsonnet E, Donahue P, Qualls A, Garcia D, Martin L W 2020 *Science* **369** 81
- [81] Li Y Z, Lin J L, Bai Y, Li Y, Zhang Z D, Wang Z J 2020 *ACS Nano* **14** 6857
- [82] Liu Z, Lu T, Xue F, Nie H, Wang G 2020 *Sci. Adv.* **6** eaba0367
- [83] Li J, Li F, Xu Z, Zhang S 2018 *Adv. Mater.* **30** e1802155
- [84] Zhu L F, Deng S, Zhao L, Li G, Wang Q, Li L, Yan Y, Qi H, Zhang B P, Chen J, Li J F 2023 *Nat. Commun.* **14** 1166
- [85] Luo Y, Wang C, Chen C, Gao Y, Sun F, Li C, Yin X, Luo C, Kentsch U, Cai X, Bai M, Fan Z, Qin M, Zeng M, Dai J, Zhou G, Lu X, Lou X, Zhou S, Gao X, Chen D, Liu J M

- 2023 *Appl. Phys. Rev.* **10** 011403
- [86] Li Z, Fu Z, Cai H, Hu T, Yu Z, Luo Y, Zhang L, Yao H, Chen X, Zhang S, Wang G, Dong X, Xu F **2022** *Sci. Adv.* **8** eab9088
- [87] Ge G, Shi C, Chen C, Shi Y, Yan F, Bai H, Yang J, Lin J, Shen B, Zhai J **2022** *Adv. Mater.* **34** 2201333
- [88] Nguyen M D, Birkhölzer Y A, Houwman E P, Koster G, Rijnders G **2022** *Adv. Energy Mater.* **12** 2200517
- [89] Luo N, Han K, Cabral M J, Liao X, Zhang S, Liao C, Zhang G, Chen X, Feng Q, Li J F, Wei Y **2020** *Nat. Commun.* **11** 4824
- [90] Qi H, Zuo R, Xie A, Tian A, Fu J, Zhang Y, Zhang S **2019** *Adv. Funct. Mater.* **29** 1903877
- [91] Wang M, Feng Q, Luo C, Lan Y, Yuan C, Luo N, Zhou C, Fujita T, Xu J, Chen G, Wei Y **2021** *ACS Appl. Mater. Inter.* **13** 51218
- [92] Chen L, Long F, Qi H, Liu H, Deng S, Chen J **2021** *Adv. Funct. Mater.* **32** 2110478
- [93] Owate I O, Freer R **1992** *J. Appl. Phys.* **72** 2418
- [94] Xie A, Qi H, Zuo R **2020** *ACS Appl. Mater. Inter.* **12** 19467
- [95] Jin Y, Wang J, Jiang L, Yao Y, Huang Y, Chen P, Chang W **2021** *Ceram. Intl.* **47** 2869
- [96] Chen G, Zhao J, Li S, Zhong L **2012** *Appl. Phys. Lett.* **100** 222904
- [97] Tong S **2021** *J. Adv. Ceram.* **10** 181
- [98] Bian F, Yan S, Xu C, Liu Z, Chen X, Mao C, Cao F, Bian J, Wang G, Dong X **2018** *J. Eur. Ceram. Soc.* **38** 3170
- [99] Ren P, Ren D, Sun L, Yan F, Yang S, Zhao G **2020** *J. Eur. Ceram. Soc.* **40** 4495
- [100] Zhang G, Chen Z, Fan B, Liu J, Chen M, Shen M, Liu P, Zeng Y, Jiang S, Wang Q **2016** *APL Mater.* **4** 064103
- [101] Pan H, Li F, Liu Y, Zhang Q H, Wang M, Lan S, Zheng Y P, Ma J, Gu L, Shen Y, Yu P, Zhang S J, Chen L Q, Lin Y H, Nan C W **2019** *Science* **365** 578
- [102] Han K, Luo N, Mao S, Zhuo F, Chen X, Liu L, Hu C, Zhou H, Wang X, Wei Y **2019** *J. Materomics* **5** 597
- [103] Yang J, Zhao Y, Lou X, Wu J, Hao X **2020** *J. Mater. Chem. C* **8** 4030
- [104] Ma W, Zhu Y, Marwat M A, Fan P, Xie B, Salamon D, Ye Z G, Zhang H **2019** *J. Mater. Chem. C* **7** 281
- [105] Yuan Q, Yao F, Wang Y, Ma R, Wang H **2017** *J. Mater. Chem. C* **5** 9552
- [106] Wu Q, Zhao Y, Zhou Y, Chen X, Wu X, Zhao S **2021** *J. Alloy. Compd.* **881** 160576
- [107] Fan P, Zhang S T, Xu J, Zang J, Samart C, Zhang T, Tan H, Salamon D, Zhang H, Liu G **2020** *J. Mater. Chem. C* **8** 5681
- [108] Silva J P B, Silva J M B, Oliveira M J S, Weingärtner T, Sekhar K C, Pereira M, Gomes M J M **2018** *Adv. Funct. Mater.* **29** 1807196
- [109] Nguyen M D, Houwman E P, Do M T, Rijnders G **2020** *Energy Storage Mater.* **25** 193
- [110] Yan F, Bai H, Shi Y, Ge G, Zhou X, Lin J, Shen B, Zhai J **2021** *Chem. Eng. J.* **425** 130669
- [111] Mischenko A S, Zhang Q, Scott J F, Whatmore R W, Mathur N D **2006** *Science* **311** 1270
- [112] Kobeko P, Kurtschatov J **1930** *Z. Phys.* **66** 192
- [113] Granicher H **1956** *Helv. Phys. Acta* **29** 210
- [114] Bai Y, Zheng G P, Shi S Q **2011** *Mater. Res. Bull.* **46** 1866
- [115] Allouche B, Hwang H J, Yoo T J, Lee B H **2020** *Nanoscale* **12** 3894
- [116] Guo M, Wu M, Gao W, Sun B, Lou X **2019** *J. Mater. Chem. C* **7** 617
- [117] Peng B, Fan H, Zhang Q **2013** *Adv. Funct. Mater.* **23** 2987
- [118] Wu M, Song D, Guo M, Bian J, Li J, Yang Y, Huang H, Pennycook S J, Lou X **2019** *ACS Appl. Mater. Inter.* **11** 36863
- [119] Vales-Castro P, Faye R, Vellvehi M, Nouchokgne Y, Perpiñà X, Caicedo J M, Jordà X, Roleder K, Kajewski D, Perez-Tomas A, Defay E, Catalan G **2021** *Phys. Rev. B* **103** 054112
- [120] Damjanovic D **2005** *J. Am. Ceram. Soc.* **88** 2663
- [121] Jo W, Dittmer R, Acosta M, Zang J, Groh C, Sapper E, Wang K, Rödel J **2012** *J. Electroceram.* **29** 71
- [122] Li P, Zhai J, Shen B, Zhang S, Li X, Zhu F, Zhang X **2018** *Adv. Mater.* **30** 1705171
- [123] Park S E, Pan M J, Markowski K, Yoshikawa S, Cross L E **1997** *J. Appl. Phys.* **82** 1798
- [124] Zhuo F, Li Q, Zhou Y, Ji Y, Yan Q, Zhang Y, Xi X, Chu X, Cao W **2018** *Acta Mater.* **148** 28
- [125] Guo Y, Liu Y, Withers R L, Brink F, Chen H **2011** *Chem. Mater.* **23** 219
- [126] Berlincourt D A **1968** *IEEE Trans. Sonic. Ultrason.* **15** 89
- [127] Chou X, Guan X, Lv Y, Geng W, Liu J, Xue C, Zhang W **2013** *IEEE Electron Dev. Lett.* **34** 1187
- [128] Íñiguez J, Zubko P, Luk'yanchuk I, Cano A **2019** *Nat. Rev. Mater.* **4** 243
- [129] Landauer R **1976** *Collect. Phenom.* **2** 167
- [130] Wong J C, Salahuddin S **2018** *Proc. IEEE* **107** 49
- [131] Appleby D J, Ponon N K, Kwa K S, Zou B, Petrov P K, Wang T, Alford N M, O'Neill A **2014** *Nano Lett.* **14** 3864
- [132] Hoffmann M, Wang Z, Tasneem N, et al. **2022** *Nat. Commun.* **13** 1228
- [133] Cheema S S, Shanker N, Wang L C, et al. **2022** *Nature* **604** 65
- [134] Sheikholeslami A, Gulak P G **2000** *Proc. IEEE* **88** 667
- [135] Vopson M M, Tan X **2016** *IEEE Electron Dev. Lett.* **37** 1551
- [136] Morris D H, Avci U E, Young I A **2019** *EP Patent* 3576092
- [137] Esaki L, Chang L **1970** *Phys. Rev. Lett.* **25** 653
- [138] Kohlstedt H, Pertsev N A, Rodríguez Contreras J, Waser R **2005** *Phys. Rev. B* **72** 125341
- [139] Guo M, Qian Y, Qi H, Bi K, Chen Y **2020** *Carbon* **157** 185
- [140] Lee S, Hippalgaonkar K, Yang F, Hong J, Ko C, Suh J, Liu K, Wang K, Urban J J, Zhang X **2017** *Science* **355** 371
- [141] Starkiewicz J, Sosnowski L, Simpson O **1946** *Nature* **158** 28
- [142] Goldstein B, Pensak L **1959** *J. Appl. Phys.* **30** 155
- [143] Yang S, Seidel J, Byrnes S, Shafer P, Yang C H, Rossell M, Yu P, Chu Y H, Scott J, Ager Iii J **2010** *Nat. Nanotech.* **5** 143
- [144] Junquera J, Ghosez P **2003** *Nature* **422** 506
- [145] Nataf G F, Guennou M, Gregg J M, Meier D, Hlinka J, Salje E K H, Kreisel J **2020** *Nat. Rev. Phys.* **2** 634
- [146] Yang B, Zhang Y, Pan H, Si W, Zhang Q, Shen Z, Yu Y, Lan S, Meng F, Liu Y, Huang H, He J, Gu L, Zhang S, Chen L Q, Zhu J, Nan C W, Lin Y H **2022** *Nat. Mater.* **21** 1074
- [147] Garcia-Castro A C, Ma Y, Romestan Z, Bousquet E, Cen C, Romero A H **2021** *Adv. Funct. Mater.* **32** 2107135
- [148] Phuoc N N, Ong C **2013** *Adv. Mater.* **25** 980
- [149] Catalan G, Noheda B, McAneney J, Sinnamon L, Gregg J **2005** *Phys. Rev. B* **72** 020102
- [150] Wang J, Wyllie-van Eerd B, Sluka T, Sandu C, Cantoni M, Wei X K, Kvasov A, McGilly L J, Gemeiner P, Dkhil B **2015** *Nat. Mater.* **14** 985

SPECIAL TOPIC—Novel physical properties of functional oxide thin films

## Research status and prospect of lead zirconate-based antiferroelectric films\*

Zhang Tian-Fu # Si Yang-Yang # Li Yi-Jie # Chen Zu-Huang †

(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Shenzhen 518055, China)

(Received 15 March 2023; revised manuscript received 12 April 2023)

### Abstract

It has been more than 70 years since the first anti-ferroelectric was discovered. Its unique electric-field-induced phase transition behavior shows great potential applications in the fields of energy storage, electrocaloric, negative capacitance, thermal switching, etc. With the development of advanced synthesis technology and the trend of miniaturization and integration of devices, high-quality functional oxide films have received more and more attention. A large number of studies have shown that anti-ferroelectric thin film exhibits more novel properties than bulk, but it also faces more challenges, such as the disappearance of antiferroelectricity under a critical thickness induced by size effect. In this paper, we review the development history of lead zirconate-based anti-ferroelectric thin films, and discuss their structures, phase transitions and applications. We hope that this paper can attract more researchers to pay attention to the development of anti-ferroelectric thin films, so as to develop more new materials and explore new applications.

**Keywords:** antiferoelectrrie, lead zirconate, stucture, applications

**PACS:** 77.55.-g, 77.55.fg, 77.80.-e, 77.84.-s

**DOI:** 10.7498/aps.72.20230389

\* Project supported by the Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation, China (Grant No. 2020B1515020029), the Shenzhen Science and Technology Innovation Project, China (Grant No. JCYJ20200109112829287), the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2022T150158), the Guangdong Major Talent Introduction Project, China (Grant No. 2019QN01C202), and the Shenzhen Science and Technology Program, China (Grant No. KQTD20200820113045083).

# These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: [zuhuang@hit.edu.cn](mailto:zuhuang@hit.edu.cn)



## 锆酸铅基反铁电薄膜研究现状与展望

张天富 司洋洋 黎意杰 陈祖煌

**Research status and prospect of lead zirconate-based antiferroelectric films**

Zhang Tian-Fu Si Yang-Yang Li Yi-Jie Chen Zu-Huang

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 72, 097704 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230389

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230389>

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

---

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

##### 锆钛酸铅薄膜的铁电疲劳微观机理及其耐疲劳性增强

Micromechanism of ferroelectric fatigue and enhancement of fatigue resistance of lead zirconate titanate thin films

物理学报. 2021, 70(14): 146302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202196>

##### 磁斯格明子的微磁学研究进展和应用

Research progress of micromagnetic magnetic skyrmions and applications

物理学报. 2018, 67(13): 137504 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180165>

##### 基于蒙特卡罗模拟研究锆钛酸铅镧材料的中子辐照损伤

Simulation of neutron irradiation damage in lead lanthanum zirconate titanate by Monte Carlo method

物理学报. 2022, 71(7): 076101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212041>

##### 铌掺杂锆钛酸铅铁电薄膜调控CuInS<sub>2</sub>量子点的阻变性能

Resistive properties of CuInS<sub>2</sub> quantum dots regulated by niobium-doped lead zirconate titanate ferroelectric films

物理学报. 2022, 71(20): 207301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220911>

##### 柔性纤维状超级电容器的研究进展

Recent advances in flexible fiber-shaped supercapacitors

物理学报. 2020, 69(17): 178201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200159>

##### 铌酸钾钠基无铅压电陶瓷的高压电活性研究进展

Research progress of high piezoelectric activity of potassium sodium niobate based lead-free ceramics

物理学报. 2020, 69(12): 127707 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200288>

## 专题: 功能氧化物薄膜新奇物理性质

自支撑单晶氧化物薄膜的应用研究进展<sup>\*</sup>彭若波 董国华<sup>†</sup> 刘明<sup>‡</sup>

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

(2022年12月14日收到; 2023年1月17日收到修改稿)

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

**关键词:** 功能氧化物, 单晶薄膜, 自支撑, 柔性电子器件

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

**DOI:** 10.7498/aps.72.20222382

## 1 引言

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

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

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

自支撑单晶氧化物薄膜可通过一定的技术使功能性氧化物薄膜与衬底分离而获得。这也意味着自支撑状态的功能氧化物薄膜可以转移至各种不同的衬底上, 使其摆脱氧化物衬底的物理束缚, 同时保持功能性氧化物薄膜材料丰富的磁、电性能以及独特的多场耦合特性, 且具有易集成、轻量化、超柔/超弹的机械特性等优点, 成为近年来柔性电子材料中的研究热点。目前已报道了诸多自支撑氧化物薄膜, 如钙钛矿结构  $\text{BaTiO}_3$ (BTO)<sup>[7]</sup>,  $\text{PbZr}_{x}\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ (PZT)<sup>[8]</sup>,  $\text{BiFeO}_3$ (BFO)<sup>[9]</sup> 和尖晶石结构  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>[10]</sup>,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (CFO)<sup>[11]</sup>。这些自支撑功能氧化物薄膜在表现出其独特功能性的同时, 还表现出柔性、轻质和稳定性好等优点。

随着对薄膜剥离技术的研究, 将功能性氧化物

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

† 通信作者。E-mail: guohuadong@xjtu.edu.cn

‡ 通信作者。E-mail: mingliu@xjtu.edu.cn

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

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

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

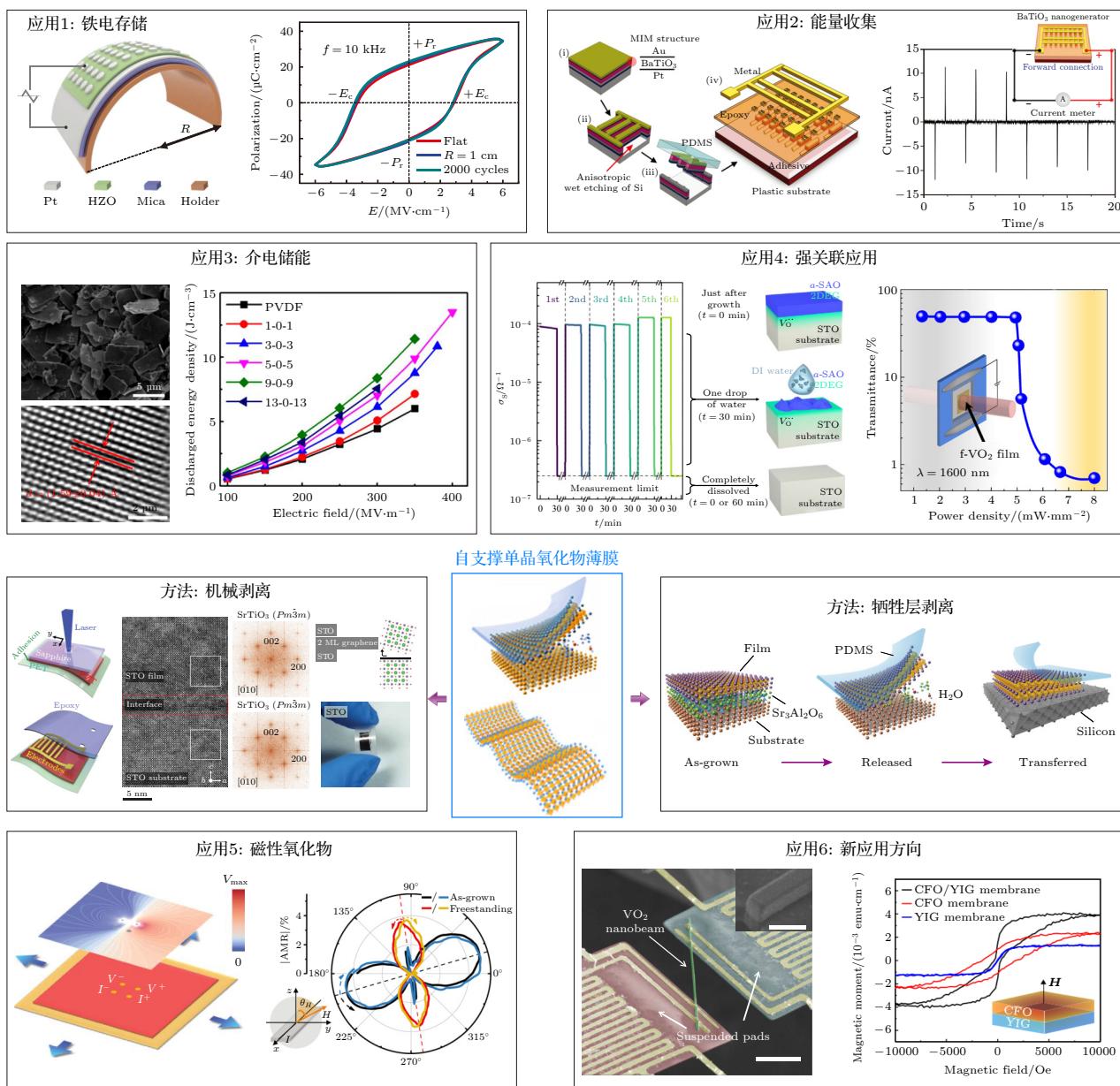


图 1 自支撑单晶氧化物薄膜的剥离制备工艺及应用：制备工艺包括机械剥离<sup>[17,24]</sup>和湿法牺牲层剥离<sup>[25]</sup>，应用方向包括铁电存储<sup>[26]</sup>、能量收集<sup>[19]</sup>、介电储能<sup>[27]</sup>、强关联应用<sup>[28]</sup>、磁性氧化物<sup>[29,30]</sup>和新应用方向<sup>[17,31]</sup>

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

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

## 2 自支撑单晶氧化物薄膜的制备

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

### 2.1 湿法刻蚀技术

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

定衬底上取向外延、允许目标薄膜在其表面取向外延以及能够被腐蚀液选择性去除且不破坏目标薄膜结构<sup>[12]</sup>。为了满足湿法刻蚀的需求，一个体系中牺牲层材料的选择是有规律可循的，一般来说，为了使得目标薄膜在牺牲层材料上取向外延，牺牲层材料往往与目标材料有着近似的结构；为了确保外延单晶薄膜的质量，牺牲层材料与衬底材料、目标薄膜材料的晶格失配也应当控制在一定限度内，晶格失配过大会影响外延薄膜质量，甚至无法外延生长；最后牺牲层必须能被选择性湿法刻蚀，以保证获得的自支撑薄膜的干净、完整。典型 $\text{ABO}_3$ 型钙钛矿晶胞参数在0.4 nm左右，为了获得高质量的自支撑单晶薄膜，有必要综合考虑不同基底、牺牲层和薄膜材料的晶格失配，一般来说，基底、牺牲层的晶格常数与薄膜材料的晶格常数越接近，晶格失配越小，外延出来的单晶薄膜的晶格常数就越接近其块体时的晶格常数，释放后的残余应力也更小，缺陷相对更少。经过科研人员的探索，一些常见的材料搭配，例如制备自支撑BTO薄膜搭配晶格失配小的SAO牺牲层与 $\text{SrTiO}_3$ (STO)衬底，已经被广泛应用。其他几种常用的衬底、牺牲层与目标材料的晶格常数可参考图2。目前通过湿法刻蚀技术已经成功制备了包括 $\text{PbTiO}_3$ <sup>[33]</sup>，BTO<sup>[34]</sup>，

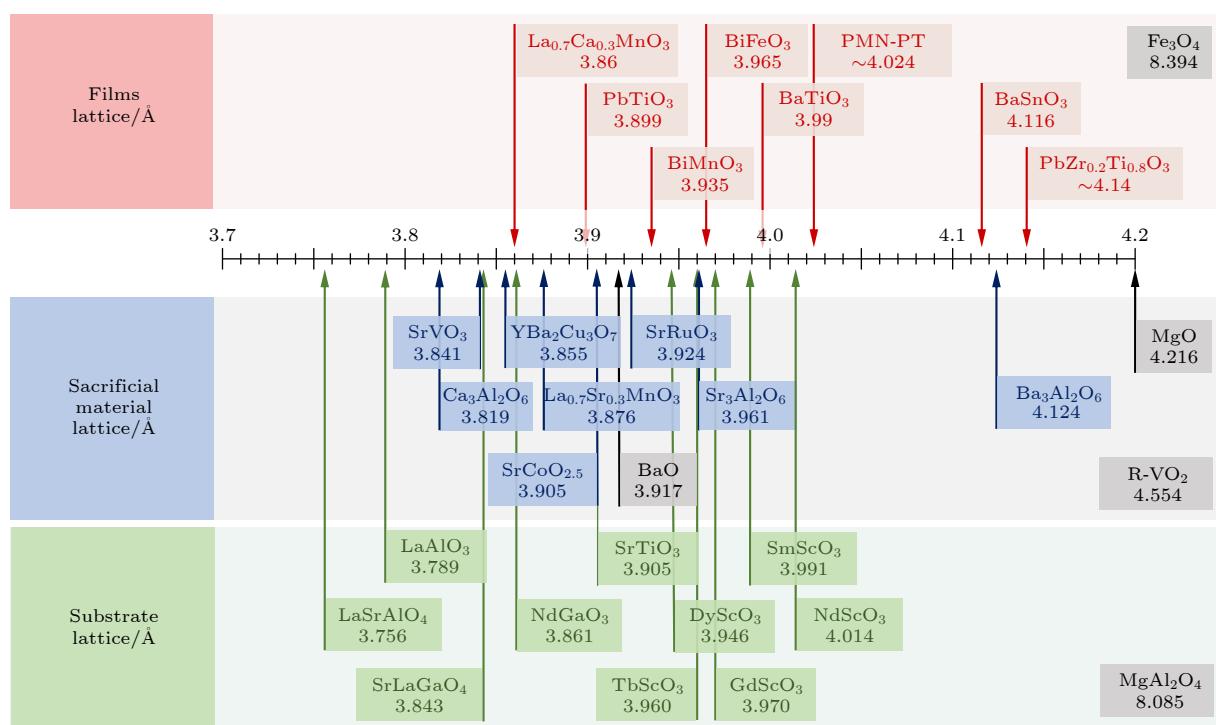


图2 不同湿法刻蚀材料的晶胞参数对比

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

STO<sup>[12,25]</sup>, BFO<sup>[35]</sup>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>[36]</sup>, LSMO<sup>[12,37]</sup>, La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub><sup>[29]</sup>, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>(7-x)</sub><sup>[38]</sup>, PZT<sup>[13,39,40]</sup>等在内的一系列自支撑氧化物单晶薄膜.

2016年, Bakaul等<sup>[13]</sup>以LSMO单晶薄膜作为牺牲层制备了锆钛酸铅薄膜(PZT)自支撑单晶薄膜、多铁性薄膜(SrRuO<sub>3</sub>/BFO/CoFeB/MgO)和(CaTiO<sub>3</sub>/STO)<sub>6</sub>超晶格, LSMO作为钙钛矿型氧化物可以在钙钛矿单晶衬底STO上很好地外延生长, 使用KI+HCl刻蚀液将LSMO牺牲层溶解即可得到自支撑氧化物薄膜. LSMO牺牲层法为剥离单晶薄膜提供了一个新思路, 拓展了自支撑高质量单晶氧化物薄膜的材料体系. 但是溶解LSMO需采用酸性刻蚀液, 这要求目标薄膜需要很强的化学稳定性, 而刻蚀液溶解LSMO的原理是Cl<sup>-</sup>将难溶的Mn<sup>4+</sup>还原成易溶的Mn<sup>2+</sup>, 如果刻蚀得不充分, 目标薄膜上就会残留难溶的MnO<sub>2</sub><sup>[16]</sup>, 此问题限制了LSMO牺牲层法的应用. 开发出新型的可以在中性纯水环境下就能迅速溶解的牺牲层就显得尤为重要. 2016年Lu等<sup>[12]</sup>注意到了在水泥中广泛存在的微溶于水的Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, 用Sr原子替换Ca原子可以使材料在接触水之后快速水解为阳离子与Al<sub>6</sub>O<sub>18</sub><sup>6-</sup>环状阴离子, 使得溶解度大幅增大. 而SAO属于立方晶系, 其晶胞参数大约为最有代表性的钙钛矿型STO的4倍, 晶格失配较小( $a_{\text{SAO}} = 15.844 \text{ \AA}$ ,  $4 \times a_{\text{STO}} = 15.620 \text{ \AA}$ ), 这将有利于在该牺牲层上外延生长高质量的钙钛矿氧化物薄膜. 并且SAO牺牲层以水作为刻蚀剂, 释放过程中对外延生长的目标薄膜没有损伤, 这些优异特性展现了SAO作为牺牲层材料的应用潜力. 之后Lu等<sup>[12]</sup>利用该方法外延生长了自支撑LSMO薄膜并成功地将其转移到聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)薄膜上. 图3(a)所示为利用柔性PDMS转移自支撑单晶薄膜的典型过程<sup>[25]</sup>, 先将柔性支撑衬底贴附在目标薄膜表面, 之后利用去离子水溶解SAO牺牲层释放外延单晶薄膜, 此时外延单晶薄膜就被成功地转移至PDMS薄膜上, 然后就可根据实验需求向不同的衬底上转移. SAO牺牲层剥离法为自支撑单晶氧化物薄膜提供一种简便的、普适的方法, 降低了自支撑单晶氧化物薄膜的制备难度与成本, 同时几乎完全消除了刻蚀溶液对目标薄膜的侵蚀和影响.

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

法, 2019年Singh等<sup>[14]</sup>利用Ba<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>作为牺牲层合成了La掺杂的BaSnO<sub>3</sub>自支撑薄膜, 并且证明了相比于SAO牺牲层, 与La掺杂的BaSnO<sub>3</sub>晶格失配更小的Ba<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>更适合作为牺牲层, 其得到的目标薄膜质量也更高; 2022年, Lu等<sup>[41]</sup>合成了一系列不同化学计量比的Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>薄膜作为牺牲层并成功制备了自支撑SrRuO<sub>3</sub>单晶薄膜, 进一步实现了牺牲层晶胞参数的可调. 当然, 近年来还有其他种类的氧化物牺牲层也被开发出来用于制备各种自支撑单晶氧化物薄膜, 例如SrVO<sub>3</sub><sup>[42]</sup>, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>(7-x)</sub><sup>[43]</sup>, SrRuO<sub>3</sub><sup>[37]</sup>, SrCoO<sub>2.5</sub><sup>[30]</sup>, VO<sub>2</sub><sup>[44]</sup>, BaO<sup>[45]</sup>, MgO<sup>[46]</sup>等材料陆续被发掘出来作为牺牲层制备单晶薄膜. 湿法刻蚀技术在实操中充分展示了自身的优势, 相关工作层出不穷.

## 2.2 机械剥离技术

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

激光剥离(laser lift-off, LLO)是一种典型的机械剥离方法, 其特征是利用光学系统将高能激光聚焦在目标薄膜与衬底的界面处使其分解, 从而分离目标薄膜与衬底. 1998年, Wong等<sup>[15]</sup>围绕GaN受到高能激光的照射会分解成Ga与N<sub>2</sub>的特点设计实验, 把高能激光透过透明蓝宝石衬底聚焦在外延GaN薄膜的界面上, 成功分离了厚度为3 μm的商用GaN薄膜. 2014年, Park等<sup>[24]</sup>利用激光剥离法成功将大面积的PZT薄膜转移到柔性的聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene glycol terephthalate, PET)薄膜上, 实验过程如图3(b)所示, 并以此为基础成功制备了柔性纳米发电机. 然而激光剥离法的应用有许多限制, 首先其对衬底或目标薄膜的透光率有要求; 其次目标薄膜或衬底至少要有一方能被激光刻蚀; 另外样品表面粗糙度会影响激光透过率, 一般需要先对样品进行抛光处理; 最后目标薄膜在剥离过程中会受到热损伤, 其完整性和表面粗糙度也会受到影响, 因此转移后往往需要

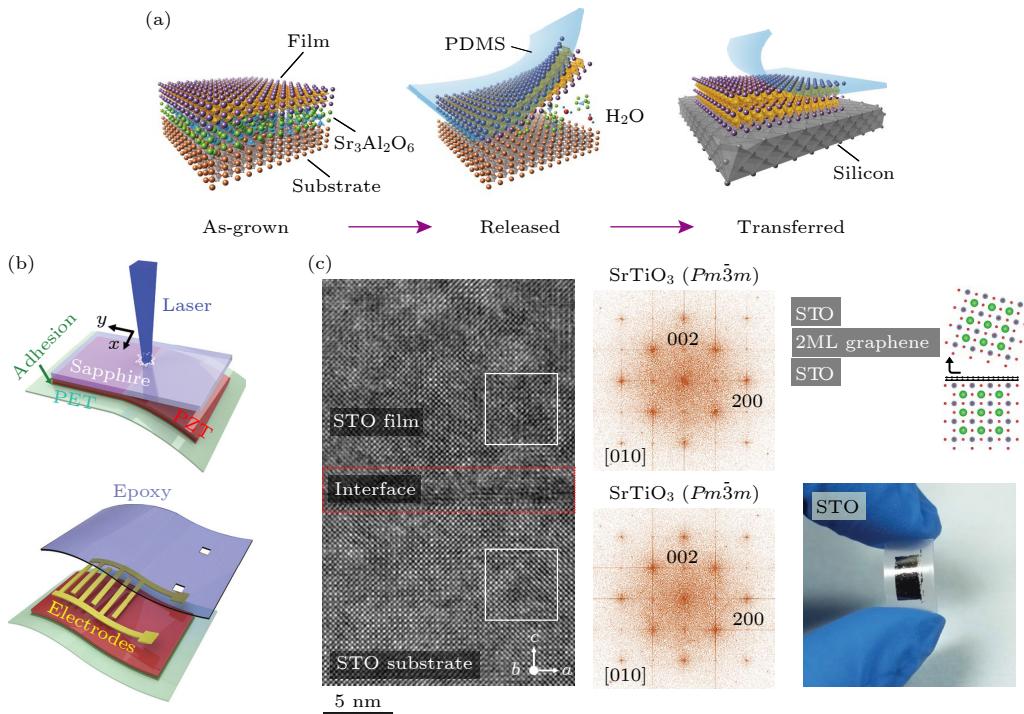


图 3 几种自支撑氧化物薄膜的剥离工艺 (a) 湿法刻蚀工艺制备单晶氧化物薄膜<sup>[25]</sup>; (b) 激光剥离工艺制备大面积  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  薄膜<sup>[24]</sup>; (c) 借助石墨烯中间层的物理剥离工艺制备单晶氧化物薄膜<sup>[17]</sup>

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

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

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

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

牲层的原子级电子显微镜照片与示意图，他们在贴附了双层(2 monolayers, 2ML)石墨烯的 STO 衬底外延生长了 STO 层并将外延薄膜成功转移到柔性衬底上。Kum 等<sup>[17]</sup>采用同样的思路利用  $\text{SrRuO}_3$  层剥离了 PMN-PT 薄膜。利用石墨烯进行物理剥离大大拓宽了制备自支撑薄膜的赛道，为制备自支撑单晶氧化物薄膜提出了一个可能的方案。然而这种方法生长高质量外延薄膜的条件苛刻、合成窗口窄，导致薄膜质量不理想同时难以实现大面积连续的自支撑氧化物薄膜的制备，这些问题还有待进一步的探索和解决。

### 3 自支撑单晶氧化物薄膜的应用

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

### 3.1 铁电存储

铁电拓扑结构由于其新颖的特性和令人振奋的应用前景受到了广泛关注, 目前在铁电单晶薄膜中已经发现了包括涡旋畴<sup>[51]</sup>、泡泡畴<sup>[52]</sup>见图4(c)、通量全闭合畴壁<sup>[53]</sup>见图4(a)、极化波<sup>[54]</sup>见图4(e)、斯格明子<sup>[55]</sup>、半子<sup>[56]</sup>等复杂的拓扑结构。图4给出了目前在铁电薄膜中发现的拓扑结构的原子级电子显微镜照片。特殊的结构意味着特殊的性能, 2012年Balke等<sup>[51]</sup>报道了在BFO薄膜涡旋畴中心发现导电率增强的现象, 这种导电率增强被认为是来源于涡旋核晶格结构对称性的增强, 降低了带隙能; 2016年Yadav等<sup>[57]</sup>在PbTiO<sub>3</sub>/STO超晶格中观察到稳定的涡旋畴见图4(b), 2019年, Yadav等<sup>[58]</sup>在PbTiO<sub>3</sub>/STO超晶格中, 利用相场模拟与第一性(第二性)原理模拟做补充的电子显微镜直接观察到稳定的负电容和正电容态的周期阵列, 负电容意味着局部电压降与整体施加的偏压相反, 对降低电子器件的能耗有重要作用; 2019年Das等<sup>[55]</sup>

在(PbTiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>/(STO)<sub>n</sub>超晶格中观察到室温下稳定的斯格明子, 见图4(d), 斯格明子是一种受到拓扑保护的特殊结构, 通过外部调控, 斯格明子被证明有可能在几种状态之间转换, 这赋予了斯格明子保存信息的能力, 斯格明子的大小在原子尺度。如果其能实现快速读写, 存储密度将是目前主流的存储器件的数倍, 并且具有天然非易失性; 2022年Han等<sup>[59]</sup>进一步利用SAO牺牲层实现了铁电拓扑结构的自支撑, 将(PbTiO<sub>3</sub>)<sub>20</sub>/(STO)<sub>10</sub>双层结构转移到Si片上, 并观察到了稳定的铁电斯格明子, 证明了铁电拓扑结构可以集成在Si基器件中。通过施加外部电场可以使铁电斯格明子在中心发散型和中心收敛型两种类型中转换, 具有应用在非易失性存储器上的潜力。

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

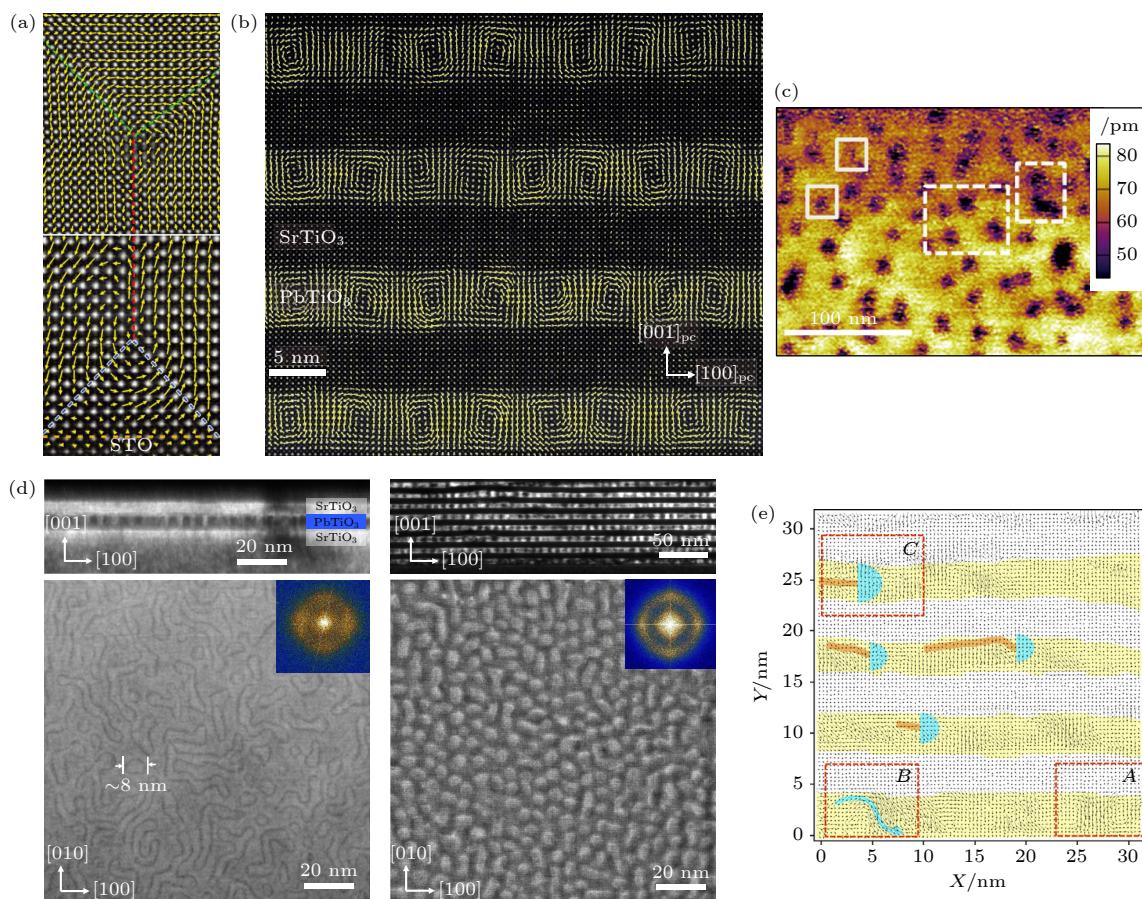


图4 铁电薄膜中的拓扑结构 (a) 通量全闭合畴壁<sup>[53]</sup>; (b) 铁电涡旋畴<sup>[57]</sup>; (c) 铁电泡泡畴<sup>[52]</sup>; (d) 铁电斯格明子<sup>[55]</sup>; (e) 极化波<sup>[54]</sup>

Fig. 4. Topology structures in ferroelectric films: (a) Flux-closure domains<sup>[53]</sup>; (b) ferroelectric vortex domains<sup>[57]</sup>; (c) nanoscale bubble domains<sup>[52]</sup>; (d) ferroelectric skyrmions<sup>[55]</sup>; (e) dipole waves<sup>[54]</sup>.

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

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

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

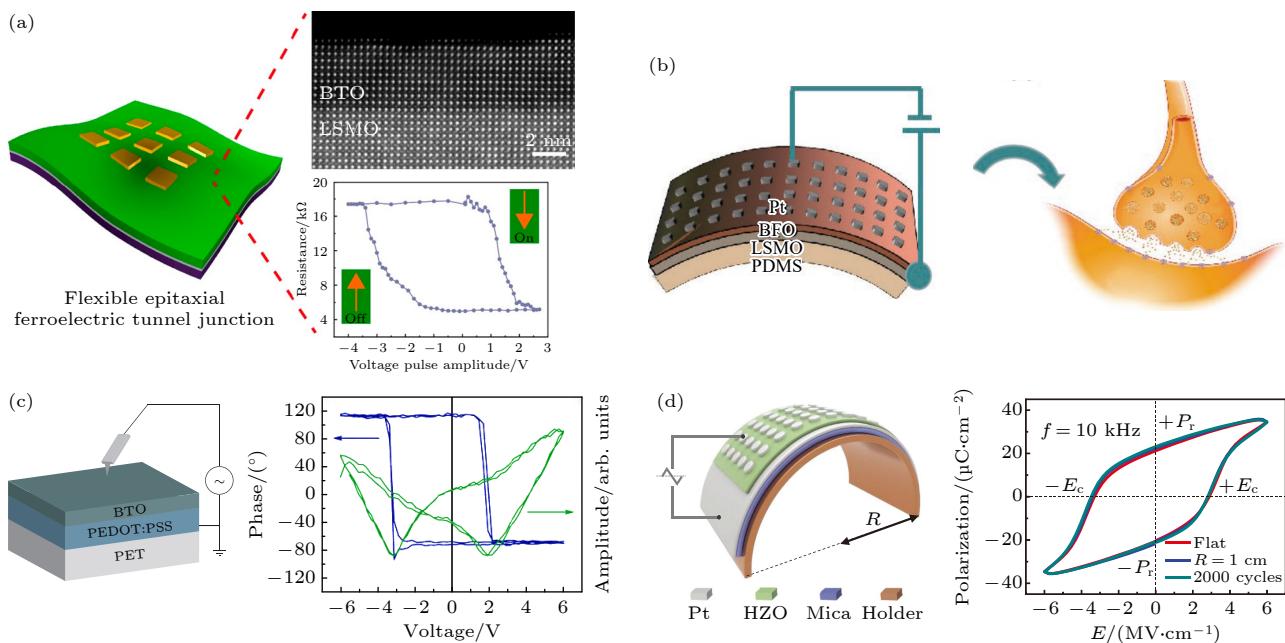


图5 自支撑单晶氧化薄膜在铁电隧道结和晶体管中的应用  
(a) BTO/LSMO柔性双层薄膜为基础的高质量柔性铁电隧道结<sup>[61]</sup>；(b) 柔性BFO铁电隧道结与神经突触示意图<sup>[63]</sup>；(c) 薄BTO层为铁电介质的单层MoS<sub>2</sub>场效应晶体管<sup>[62]</sup>；(d) 柔性铁电HZO电容器<sup>[26]</sup>

Fig. 5. Applications of freestanding single crystal oxide films in ferroelectric tunnel junctions and field-effect transistors: (a) BTO/LSMO based flexible ferroelectric tunnel junction<sup>[61]</sup>; (b) schematic diagram of BFO ferroelectric tunnel junction based artificial synapse<sup>[63]</sup>; (c) monolayer MoS<sub>2</sub> FET with ferroelectric thin BTO layer<sup>[62]</sup>; (d) flexible ferroelectric HZO capacitor<sup>[26]</sup>.

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

比起传统的存储器, 以铁电薄膜为基础的铁电存储器有着读写速度快、非挥发性、集成度高功耗低、抗辐射能力强等优点. 随着剥离技术的发展, 铁电单晶薄膜在铁电单晶薄膜上的集成更加便利, 同时推动了对柔性铁电存储器的研究<sup>[64]</sup>. 铁电场效应晶体管 (ferroelectric field-effect transistors, Fe FET), 作为铁电存储器的典型具有结构简单、非易失性、与集成工艺兼容性好等优点. 2022 年 Puebla 等<sup>[65]</sup> 将外延生长的衬底上剥离的薄 BTO 层集成成为单层 MoS<sub>2</sub> 场效应器件中的铁电介质, 器件显示出的迁移率比标准 SiO<sub>2</sub> 电介质大得多, 并且还观察到电流对栅极电压的鲁棒滞后, 这是由 BTO 的极化特征决定的.

近十年, 铁电性的 HfO<sub>2</sub> 成为了 Fe FET 研究的热点材料. 与钙钛矿型氧化物材料相比, HfO<sub>2</sub> 具有相对较宽的带隙, 显著减小了通过栅极堆叠的寄生漏电流. 大矫顽场与相对较低的介电常数使得即使在几纳米的膜厚下, 也能稳定实现数据存储<sup>[66]</sup>; 2022 年 Zhong 等<sup>[26]</sup> 利用 LSMO 牺牲层, 成功制备了自支撑的 Hf 基氧化物薄膜 Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>(HZO),

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

### 3.2 压电能量收集与传感

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

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

表 1 铁电存储器材料及性能参数比较

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

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

感。以典型的钙钛矿型材料 BTO 为例, Park 等<sup>[19]</sup>通过磁控溅射工艺在 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上制备了 BTO 薄膜, 并连同插指电极转移至柔性塑料基底上, 制得了高输出性能的纳米发电机器件见图 6(a)。当器件被手指按压弯曲变形时, 柔性纳米发电机的输出电压可达 1.0 V, 电流信号可达 26 nA 见图 6(b)。由于 BTO 具有生物相容性, 该成果为植入式医疗设备及可穿戴设备的能源供给提供了可行性依据。

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

过激光剥离工艺制得了 PZT 薄膜, 并转移至柔性 PET 基底上。制得的高效率、轻量化的柔性纳米发电机(图 6(c)), 可以输出达 200 V 的开路电压以及 150 μA/cm<sup>2</sup> 的电流密度(图 6(d))。当器件被手指按压弯曲时, 可以点亮 100 个 LED 灯(图 6(e)), 充分说明了其具有高能量输出的特性。此外, 在 3000 次重复弯曲测试中仍具有良好的能量收集效果, 验证了自支撑单晶氧化物薄膜在柔性能量收集方面的应用前景。Won 等<sup>[74]</sup>则将 PZT 生长在具有 LaNiO<sub>3</sub>(LNO) 缓冲层的柔性金属箔基底上(图 6(f)), 获得了更低的漏电流(图 6(g)), 实现了在小尺寸柔性器件上对机械振动能量的收集。

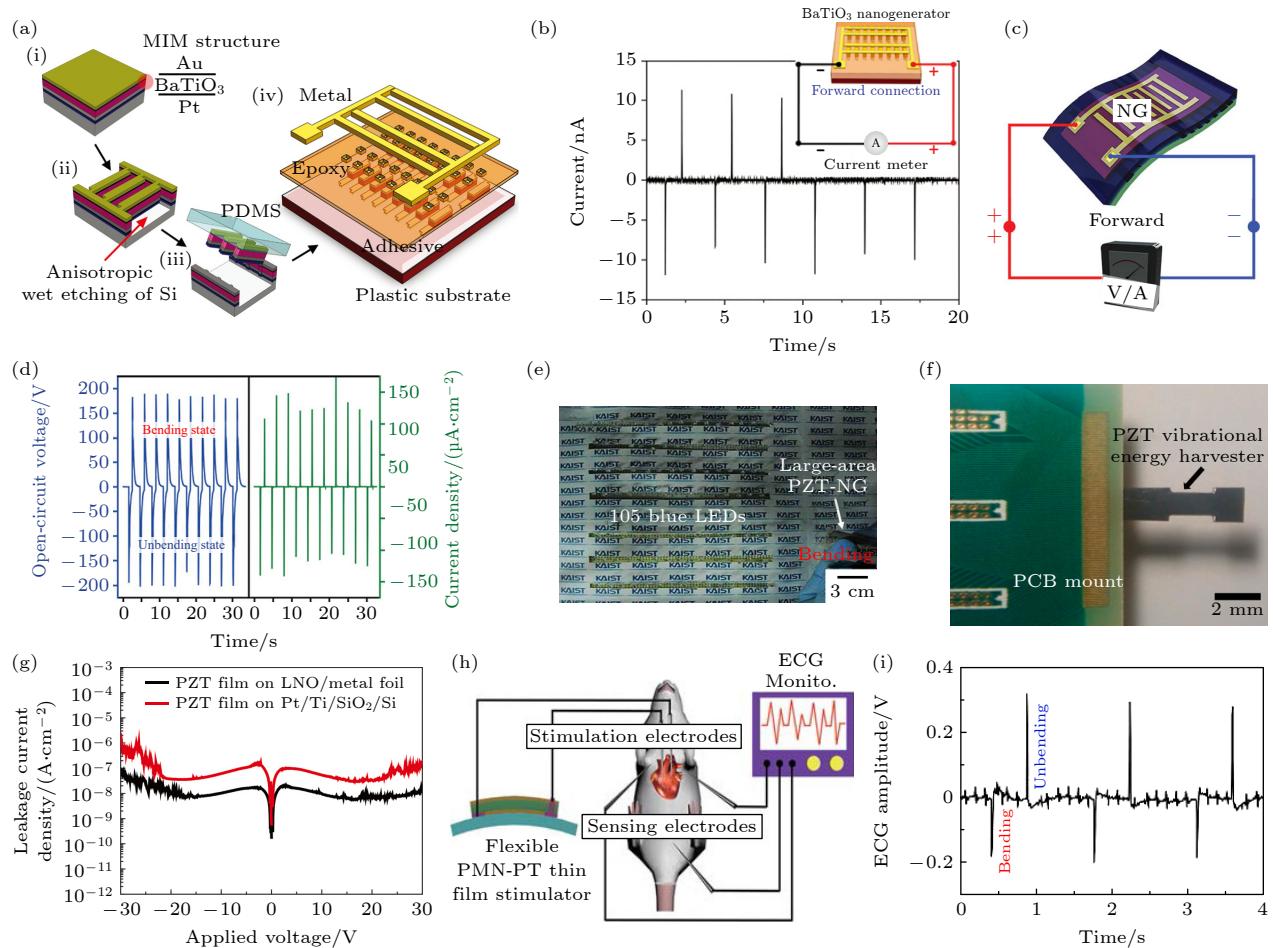


图 6 自支撑单晶氧化物薄膜在能量收集中的应用 (a) BTO 柔性纳米发电机示意图<sup>[19]</sup>; (b) BTO 柔性纳米发电机测试结果图<sup>[19]</sup>; (c) PZT 柔性纳米发电机结构与测试示意图<sup>[24]</sup>; (d) PZT 柔性纳米发电机正向连接电输出结果图<sup>[24]</sup>; (e) PZT 柔性纳米发电机点亮 100 个 LED 灯实物图<sup>[24]</sup>; (f) PZT 振动能量收集器实物图<sup>[74]</sup>; (g) PZT 振动能量收集器漏电流测试结果图<sup>[74]</sup>;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

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

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

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

了传感器小型化、可穿戴化及绿色环保的趋势。Li 等<sup>[76]</sup>报道了通过 ZnO 湿法牺牲层剥离工艺制备的柔性 VO<sub>2</sub> 薄膜见图 7(a)。通过该工艺制成的柔性应力传感器对外部应变有着显著的电输出响应, 量规系数可高达 1100, 实现了高灵敏度的触觉传感应用。将该柔性传感器贴于皮肤可以感知脉搏跳动, 从而实现可穿戴的实时健康监测需求(图 7(b))。Noh 等<sup>[77]</sup>使用激光剥离法将生长在蓝宝石刚性基底上的 PZT 薄膜转移至柔性 PI 基底上, 形成了电极/PZT/电极三明治结构的柔性触觉传感器(图 7(c))。该传感器可以定位触摸的位置, 以及单次触摸的持续时间见图 7(d) 和图 7(e), 满足了柔性电子器件对高精度、高灵敏度触觉检测的需求。

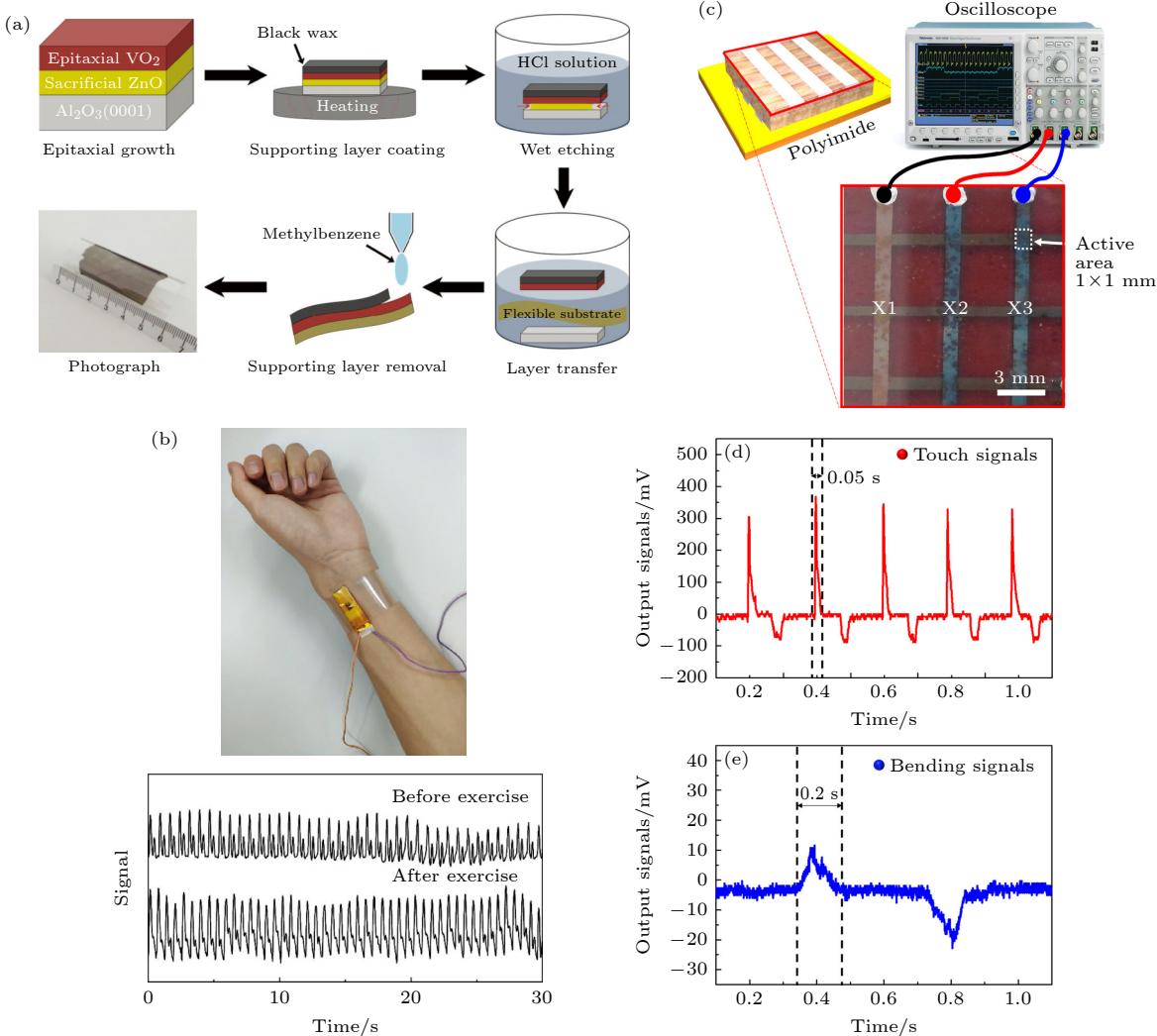


图 7 自支撑单晶氧化薄膜在传感方面的应用 (a) 以 ZnO 为牺牲层的 VO<sub>2</sub> 的制备工艺<sup>[76]</sup>; (b) 身体锻炼前后脉搏传感记录<sup>[76]</sup>; (c) PZT 触觉传感器结构示意图<sup>[77]</sup>; PZT 触觉传感器在 (d) 触摸和 (e) 弯曲下信号输出<sup>[77]</sup>

Fig. 7. Applications of freestanding single crystal oxide films in tactile sensing: (a) Fabrication process of VO<sub>2</sub> using ZnO as the sacrificial layer<sup>[76]</sup>; (b) recorded pulses before and after physical exercise<sup>[76]</sup>; (c) structure diagram of PZT tactile sensor<sup>[77]</sup>; (d) and (e) show output signals of touching and bending from PZT tactile sensor<sup>[77]</sup>.

表 2 压电能量收集器件的性能比较

Table 2. Comparison of piezoelectric energy harvesting devices.

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

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

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

Davidovikj 等[\[82\]](#)将外延生长技术合成的 STO 和 SRO 薄膜转移到 Si/SiO<sub>2</sub> 衬底,制成超薄的纳米机械谐振器,展示了创建悬浮复合氧化物膜谐振器的可行性。通过 STO 和 SRO 薄膜纳米鼓谐振器的频率谱([图 8\(c\)](#)和[图 8\(d\)](#)),发现在较宽频率范围内可以检测到鼓的更高阶共振。这种纳米鼓谐振器可用于自透射机械器件、悬浮布拉格反射器、双态致动器以及新型热机械和压电传感器等。Lee 等[\[83\]](#)报道了自密封 SRO 和 STO 复合氧化物薄膜谐振器,并且提出了一种基于退火的自密封方法。通过这种退火方法([图 8\(e\)–\(h\)](#)),STO 薄膜和 Si/SiO<sub>2</sub> 衬底之间的界面刚度 KL 增大了 73.68%,黏附性改善了 70%。其中,界面黏附性的增大是因为在自密封退火期间,SiO<sub>2</sub> 与复合氧化物界面上有氧键的形成。同时,该研究工作演示了转移后界面的自密封性,提供了石墨烯和微机电系统传感器技术的

替代方案。

此外,在光电传感领域,氧化镓(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)作为一种新型超宽禁带氧化物半导体材料,禁带宽度为 4.2—5.1 eV,处于日盲区(200—280 nm),同时具有极高的化学稳定性和热稳定性,是一种天然的日盲探测材料。Wang 等[\[84\]](#)通过[图 9\(a\)](#)中的合成方法得到了尺寸、厚度可控的自支撑 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜并用于太阳能 UV 光电探测器。[图 9\(b\)](#)是 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> UV 光电探测器的 I-V 曲线图,表明该光电探测器在 254 nm 紫外光下,光响应强烈且达到  $5 \times 10^{-4} \text{ A/W}$ ,光电探测器的光/暗电流比约为 100, 254 nm 光强为 1 mW/cm<sup>2</sup>。同时, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> UV 光电探测器具有良好的重复性([图 9\(c\)](#))、较低的暗电流和较高的光电导率。

许多研究集中于电催化活性、铁磁性能以及在锂离子电池负极中的应用。其中 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 因为带隙在 2.1 eV,使其成为光电探测器中具有应用前景的材料之一。Hu 等[\[85\]](#)通过在己烷/水界面上自组装具有六边形形状的 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 制造了光电探测器见[图 9\(d\)](#)。当使用能量高于阈值激发能量( $E_g \approx 2.10 \text{ eV}, 589 \text{ nm}$ )的光时([图 9\(e\)](#)),观察到电流增强。电流的增强归因于入射光激发的电子-空穴对的能量大于带隙,并且 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜表面存在氧解吸反应。NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜光电探测器具有高灵敏度、优异的稳定性和快速的响应速度,该研究验证了氧化物薄膜可以在高频光电检测、光电开关、太阳能电池和场效应晶体管等领域中具有优异的应用前景。

层状三元辉铜矿是最近发现的一类具有引人注目的电学和光电子性质的材料。三元系统通过不同设计组合的化学计量变化提供了多重自由度,显示出了更好的带隙可调性,有利于层状三元材料的光电应用。其中,硫化锌钢(ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)在可见光谱中

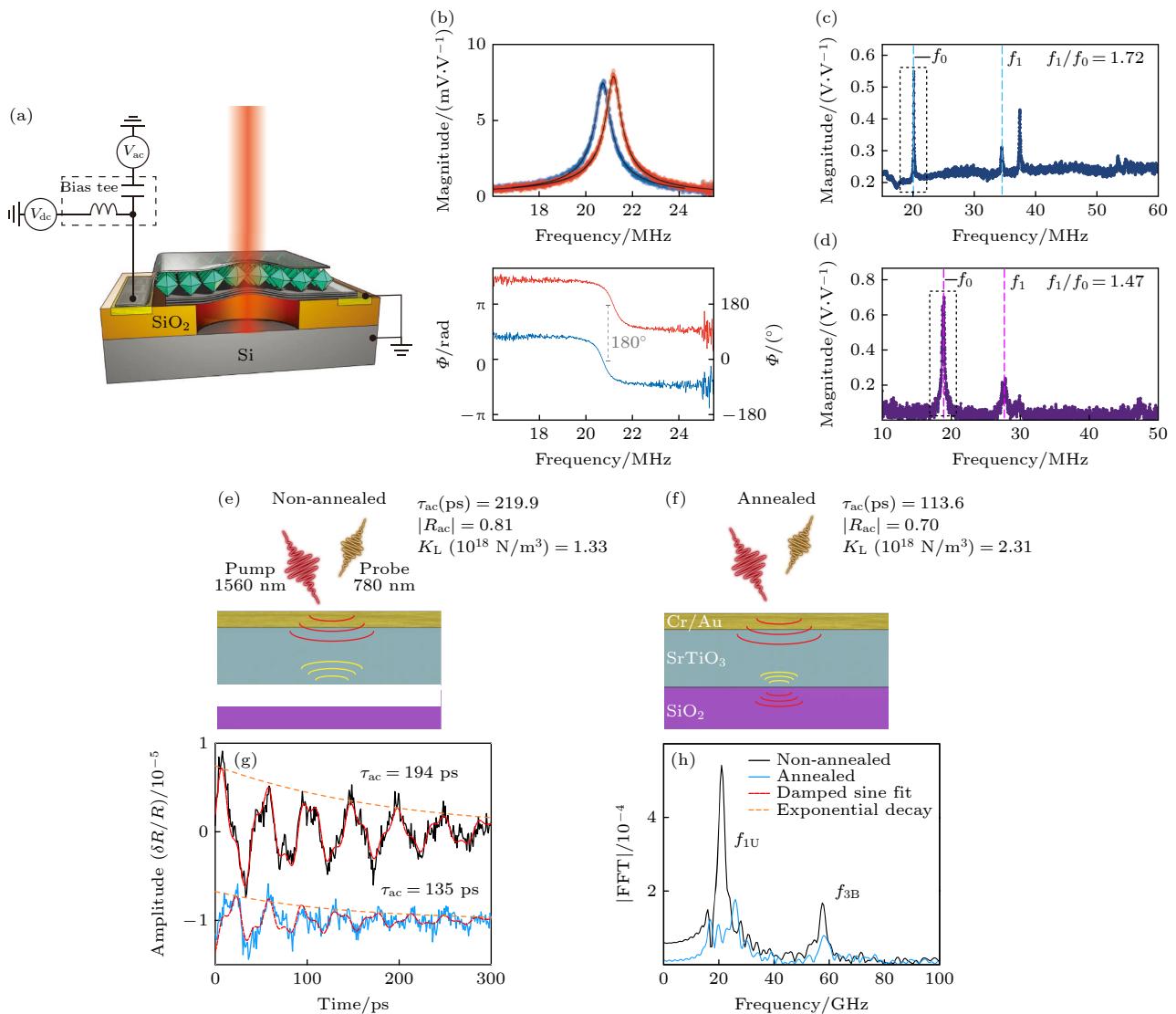


图 8 自支撑单晶氧化物薄膜在谐振器中的应用 (a) BTO 薄膜与石墨烯组成的以压电驱动制备的谐振器实验测试示意图<sup>[81]</sup>; (b) BTO 薄膜与石墨烯谐振器幅值与相位偏移图<sup>[81]</sup>; (c), (d) STO 纳米鼓谐振器谐振模式结果图<sup>[82]</sup>; STO 退火前 (e) 和后 (f) 中泵探头测量的截面图<sup>[83]</sup>; (g) STO 非退火(黑色)和退火(浅蓝色)的皮秒超声测量示例<sup>[83]</sup>; (h) 对 (g) 中的波进行傅里叶变换<sup>[83]</sup>

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

由于具有合适且可调的直接带隙 (1.72—2.48 eV)、良好的光收集能力、优异的化学和机械稳定性等原因被广泛应用。Valdman 等<sup>[86]</sup>制造了高质量的 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 单晶的光电探测器 (图 9(f))。图 9(g) 是 ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 光电探测器在黑暗和照明下测量的 I-V 曲线图，在 1 V 偏压下电流迅速增至 0.2 mA，其开/关(光/暗)开关比达到 10<sup>6</sup>，这是分层半导体中报告的最高值。此外，光电探测器显示了 173 A/W 的显著响应性和 1.7×10<sup>12</sup> 琼斯的出色检测率。

ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 晶体的高灵敏度和灵活性用于制造了可穿戴设备 (图 9(h))。

自支撑单晶氧化物薄膜，因其具有优异的电、磁、机械性能以及它们的磁-电-机械相耦合展现出的特性，以 BTO, VO<sub>2</sub>, PZT, ZnO, Cu<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> 为代表的薄膜材料在能量收集、应力传感、压电谐振等应用方面得到了广泛研究。自支撑材料提供的超柔超弹、易转移等特点，使其可以广泛应用于日益发展的柔性电子器件产业中。

### 3.3 介电储能

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

器储能性能的进一步提升提供了有效途径。

由于氧化物和有机物之间的界面对复合材料储能性能的提升起着至关重要作用, 所以研究者们选取了不同维度的氧化物填充到聚合物中, 它们分别是零维填料(纳米颗粒)、一维填料(纳米纤维)和二维填料(纳米片)<sup>[90–92]</sup>。在这些氧化物填料中, 二维填料大的横向尺寸和纵横比使其在减少氧化物团聚和抑制导电通路形成方面展现出明显效果<sup>[93]</sup>。在近期的研究中, Pan 等<sup>[27]</sup>将铁电单晶纳米片 $\text{NaNbO}_3$ 填充到聚偏氟乙烯(PVDF)中, 复合材料在400 MV/m的电场下储能密度达到

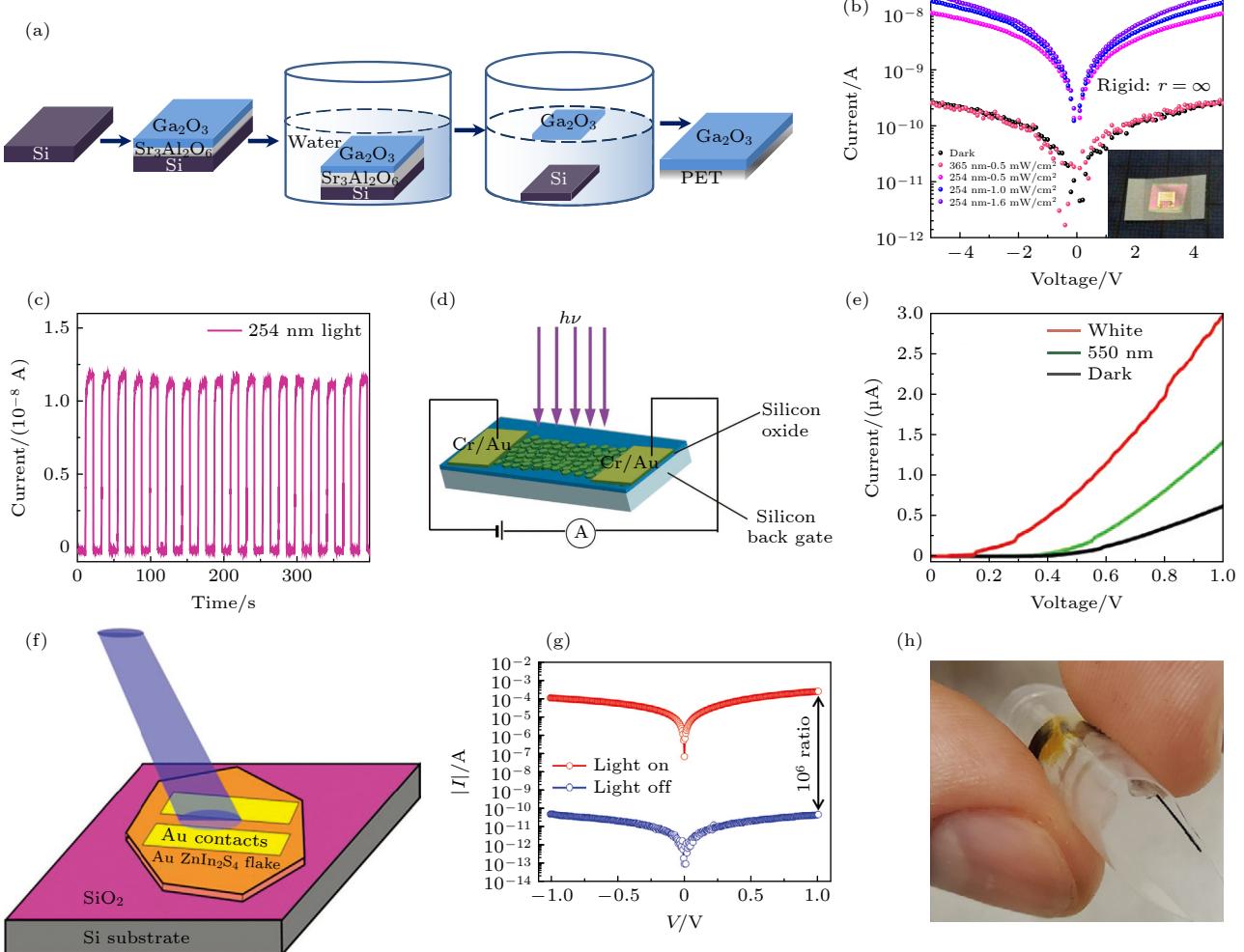


图 9 自支撑单晶氧化薄膜在光电传感中的应用 (a) 自支撑  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的制备工艺图<sup>[84]</sup>; (b) 不同光照强度下  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  光电探测器的  $I\text{-}V$  结果图<sup>[84]</sup>; (c)  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  光电探测器 254 nm 光照下的  $I\text{-}T$  曲线<sup>[84]</sup>; (d)  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  光电探测器结构图<sup>[85]</sup>; (e)  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  光电探测器的  $I\text{-}V$  结果图<sup>[85]</sup>; (f)  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  光电探测器示意图<sup>[86]</sup>; (g)  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  光电探测器在黑暗和照明下测量的  $I\text{-}V$  曲线<sup>[86]</sup>; (h)  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  薄膜制成的可穿戴设备<sup>[86]</sup>

Fig. 9. Applications of freestanding single crystal oxide films in photoelectric sensing: (a) Schematics of the freestanding  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  films fabrication process<sup>[84]</sup>; (b)  $I\text{-}V$  curve of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  photodetectors at different light intensity<sup>[84]</sup>; (c)  $I\text{-}T$  curve of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  photoelectric under 254 nm illumination<sup>[84]</sup>; (d) structure diagram of  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  photodetector<sup>[85]</sup>; (e)  $I\text{-}V$  curve of  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  photodetector<sup>[85]</sup>; (f) schematic diagram of  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  photodetector<sup>[86]</sup>; (g)  $I\text{-}V$  curve of  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  photodetector under dark and illumination<sup>[86]</sup>; (h) photograph of wearable device made of  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  films<sup>[86]</sup>.

13.5 J/cm<sup>3</sup> 见图 10(a)–(c). Bao 等<sup>[92]</sup> 将带负电单晶纳米片 Ca<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> 填充到 PVDF 中, 复合材料在 792 MV/m 的电场下储能密度达到 36.2 J/cm<sup>3</sup>.

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

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

### 3.4 强关联材料应用

强关联氧化物薄膜异质结是近年来固体物理和材料科学的研究热点. 以 LaAlO<sub>3</sub>(LAO)/STO 异质结为代表的钙钛矿氧化物异质结展示出新颖的特性. LAO 与 STO 均为钙钛矿结构的宽禁带绝

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

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

强关联氧化物薄膜的另一种典型材料是二氧化钒 (VO<sub>2</sub>). Morin<sup>[99]</sup> 于 1959 年首次发现该材料在室温附近下具有金属-绝缘体 (M-I) 转变特性. M-I 转变是指伴随材料能带结构或费米能级改变而发生的金属相到绝缘相的一种转变. 在转变温度附近, 材料的电阻率会发生突变, 其电学、光学和磁学性能也伴随着发生突变. 由于 VO<sub>2</sub> 转变温度 (约 68 ℃) 接近室温, 其金属-绝缘体转变特性的应用, 如电开关、温控传感、光学器件等, 在近些年得到了广泛的研究. 晶圆级尺寸的自支撑 VO<sub>2</sub> 薄膜对异质材料器件的集成具有重大意义, 然而刻蚀晶圆级尺寸的 VO<sub>2</sub> 薄膜需要很长的时间, 且薄膜在酸性或碱性刻蚀液中会遭到破坏. Ma 等<sup>[28]</sup> 采用纳

米微孔渗透-刻蚀 (NPE) 技术, 缓冲氧化物刻蚀溶液通过  $\text{VO}_2$  薄膜表面的纳米微孔快速渗透, 去除了  $\text{VO}_2/\text{SiO}_2$  界面, 实现了 6 min 内完成晶圆级自支撑  $\text{VO}_2$  薄膜的制备 (图 11(f)), 这远短于传统刻

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

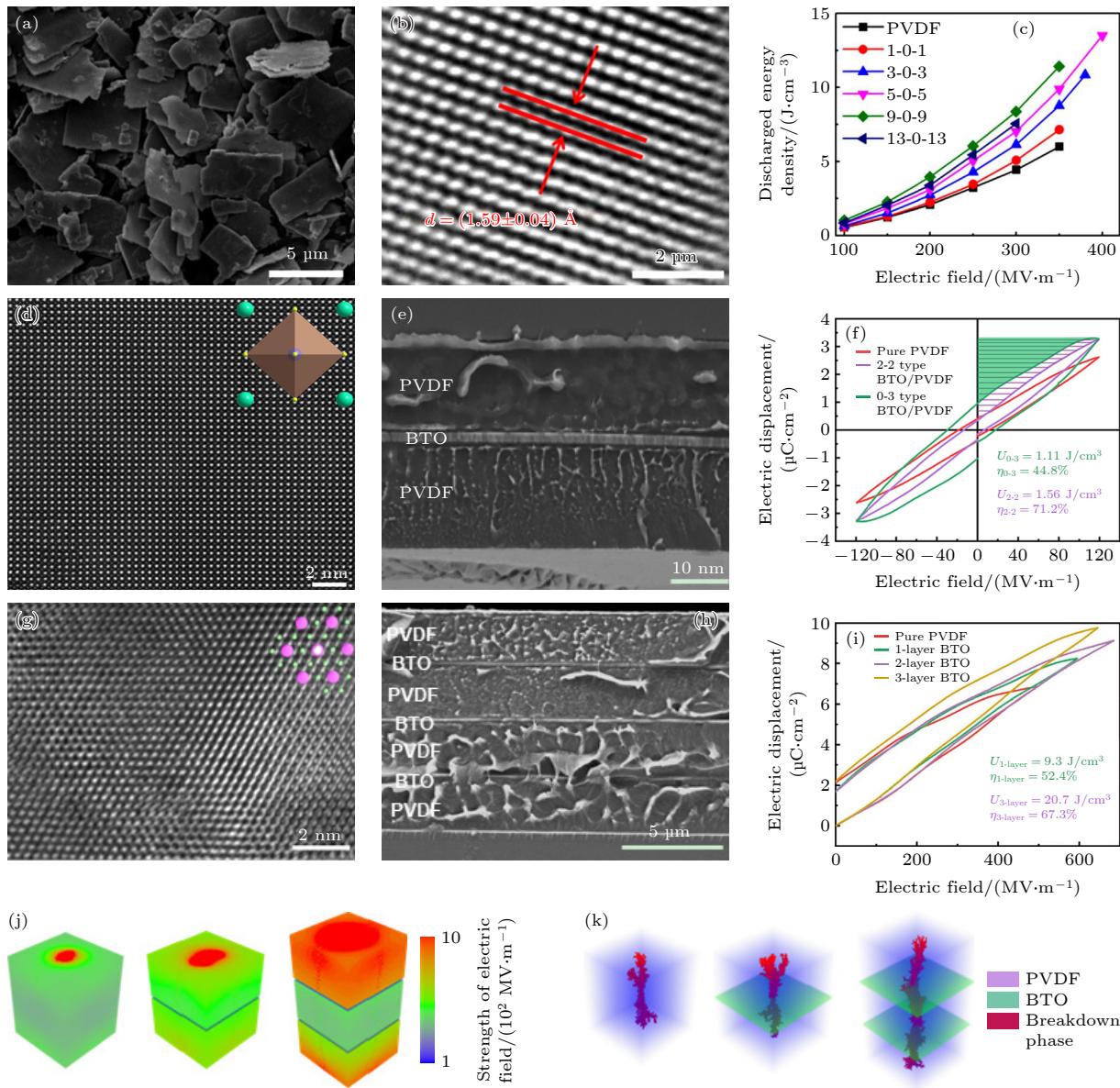


图 10 自支撑单晶氧化物薄膜在介电储能中的应用 (a)  $\text{NaNbO}_3$  纳米片 SEM 图<sup>[27]</sup>; (b)  $\text{NaNbO}_3$  纳米片高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 图<sup>[27]</sup>; (c)  $\text{NaNbO}_3$  纳米片/PVDF 储能性能<sup>[27]</sup>; (d) 自支撑 (100) 取向 BTO 薄膜扫描透射电子显微镜 (STEM) 图<sup>[94]</sup>; (e) (100) 取向 BTO/PVDF 复合材料 SEM 图<sup>[94]</sup>; (f) (100) 取向 BTO/PVDF 复合材料电滞回线<sup>[94]</sup>; (g) 自支撑 (111) 取向 BTO 薄膜 HRTEM 图<sup>[95]</sup>; (h) (111) 取向 BTO/PVDF 复合材料 SEM 图<sup>[95]</sup>; (i) (111) 取向 BTO/PVDF 复合材料电滞回线<sup>[95]</sup>; (j) (111) 取向 BTO/PVDF 复合材料电场分布图<sup>[95]</sup>; (k) (111) 取向 BTO/PVDF 复合材料击穿路径图<sup>[95]</sup>

Fig. 10. Applications of freestanding single crystal oxide films in dielectric energy storage: (a) SEM diagram of  $\text{NaNbO}_3$  nano sheet<sup>[27]</sup>; (b) high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) diagram of  $\text{NaNbO}_3$  nano sheet<sup>[27]</sup>; (c) energy storage performance of  $\text{NaNbO}_3$  nano chips/PVDF<sup>[27]</sup>; (d) scanning transmission electron microscopy (STEM) diagram of freestanding (100) orientated BTO films<sup>[94]</sup>; (e) (100) SEM diagram of orientated BTO/PVDF composite<sup>[94]</sup>; (f) (100) hysteresis loop of orientated BTO/PVDF composites<sup>[94]</sup>; (g) HRTEM of freestanding (111) orientated BTO films<sup>[95]</sup>; (h) (111) SEM diagram of orientated BTO/PVDF composites<sup>[95]</sup>; (i) (111) orientated BTO/PVDF composite hysteresis loop<sup>[95]</sup>; (j) (111) electric field distribution diagram of orientated BTO/PVDF composites<sup>[95]</sup>; (k) (111) breakdown path diagram of orientated BTO/PVDF composites<sup>[95]</sup>.

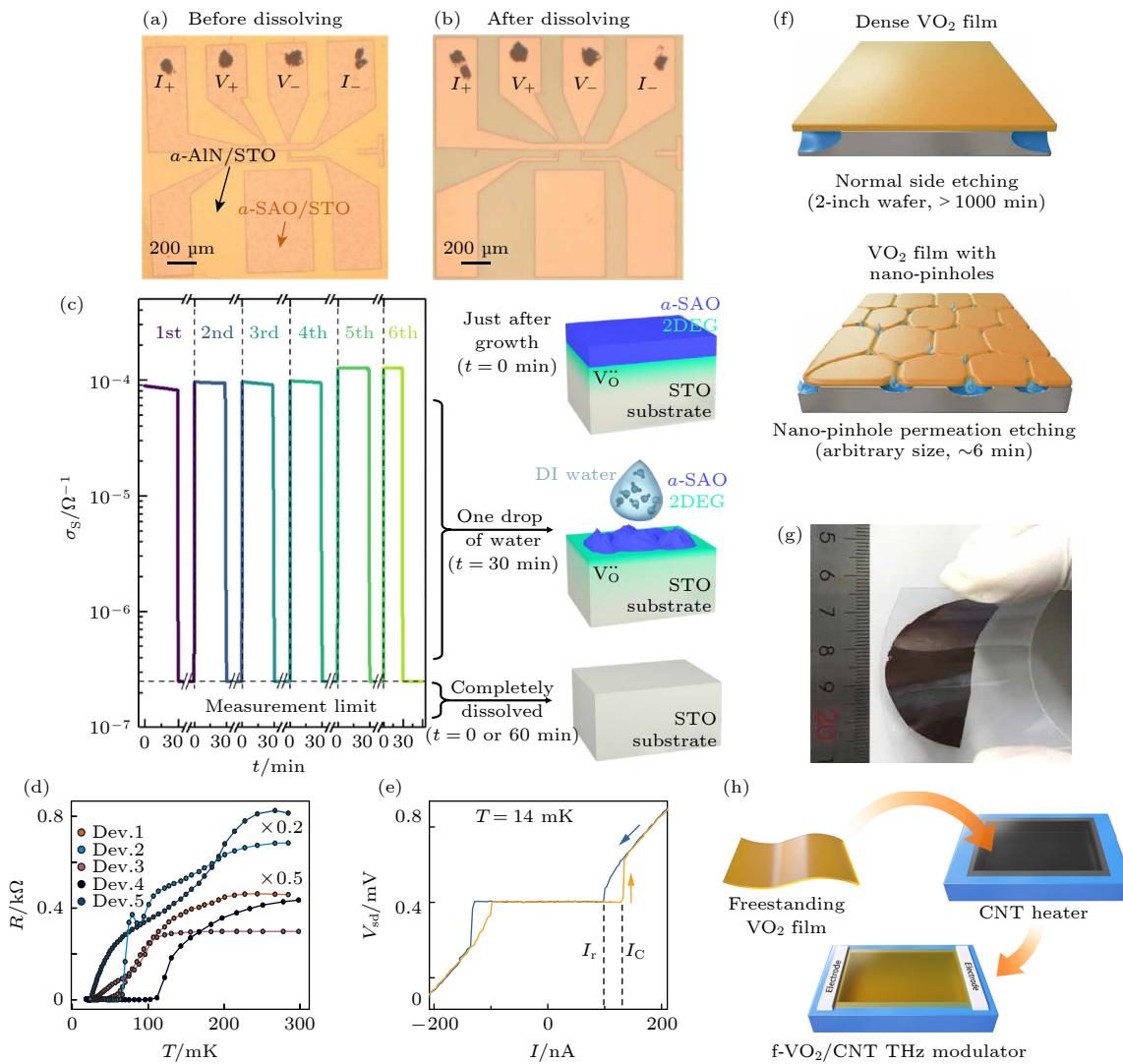


图 11 自支撑单晶氧化薄膜在强关联体系中的应用 (a), (b) 去离子水擦除功能性 SAO 层前后的 SAO/STO 异质层<sup>[97]</sup>; (c) 滴加去离子水后 SAO 表面变化示意图及对应导电测试图<sup>[97]</sup>; (d) LAO/STO 薄膜低温状态的超导跃迁<sup>[98]</sup>; (e) LAO/STO 薄膜 Dev.4 的  $V$ - $I$  曲线<sup>[98]</sup>; (f)  $\text{VO}_2$  薄膜工艺的示意图<sup>[28]</sup>; (g) 自支撑下柔性  $\text{VO}_2$  薄膜实物图<sup>[28]</sup>; (h)  $\text{VO}_2$  薄膜制备 THz 调制器<sup>[28]</sup>

Fig. 11. Applications of freestanding single crystal oxide films in strong correlation system: (a), (b) SAO/STO heterogeneous layer before and after DI water resolving functional structure<sup>[97]</sup>; (c) DI water drop affecting SAO layer and its conductivity change<sup>[97]</sup>; (d) superconducting transitions of  $\text{VO}_2$  film at low-temperature regime<sup>[98]</sup>; (e)  $V$ - $I$  curve of LAO/STO film Dev.4<sup>[98]</sup>; (f) schematic diagram of fabrication of  $\text{VO}_2$  film<sup>[28]</sup>; (g) photograph of flexible freestanding  $\text{VO}_2$  film<sup>[28]</sup>; (h) preparation of THz modulator by  $\text{VO}_2$  thin films<sup>[28]</sup>.

### 3.5 自支撑磁性氧化物

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

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

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

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

制造先进的柔性自旋电子设备打下基础。

诸多铁磁氧化物已被证实在剥离后具有一定的柔性特征, 例如 BFO<sup>[35]</sup>, BiMnO<sub>3</sub><sup>[103]</sup>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>[36]</sup>, LaMnO<sub>3</sub>(LMO)<sup>[104]</sup>等。研究人员不但表征了转移前后的磁性能, 还进一步面向柔性电子学的应用, 将磁性氧化物薄膜转移至柔性材料上进行弯曲状态下的性能测试。An 等<sup>[36]</sup>制备了强磁性的高质量自支撑单晶 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>薄膜, 其具有的高度柔韧性可使

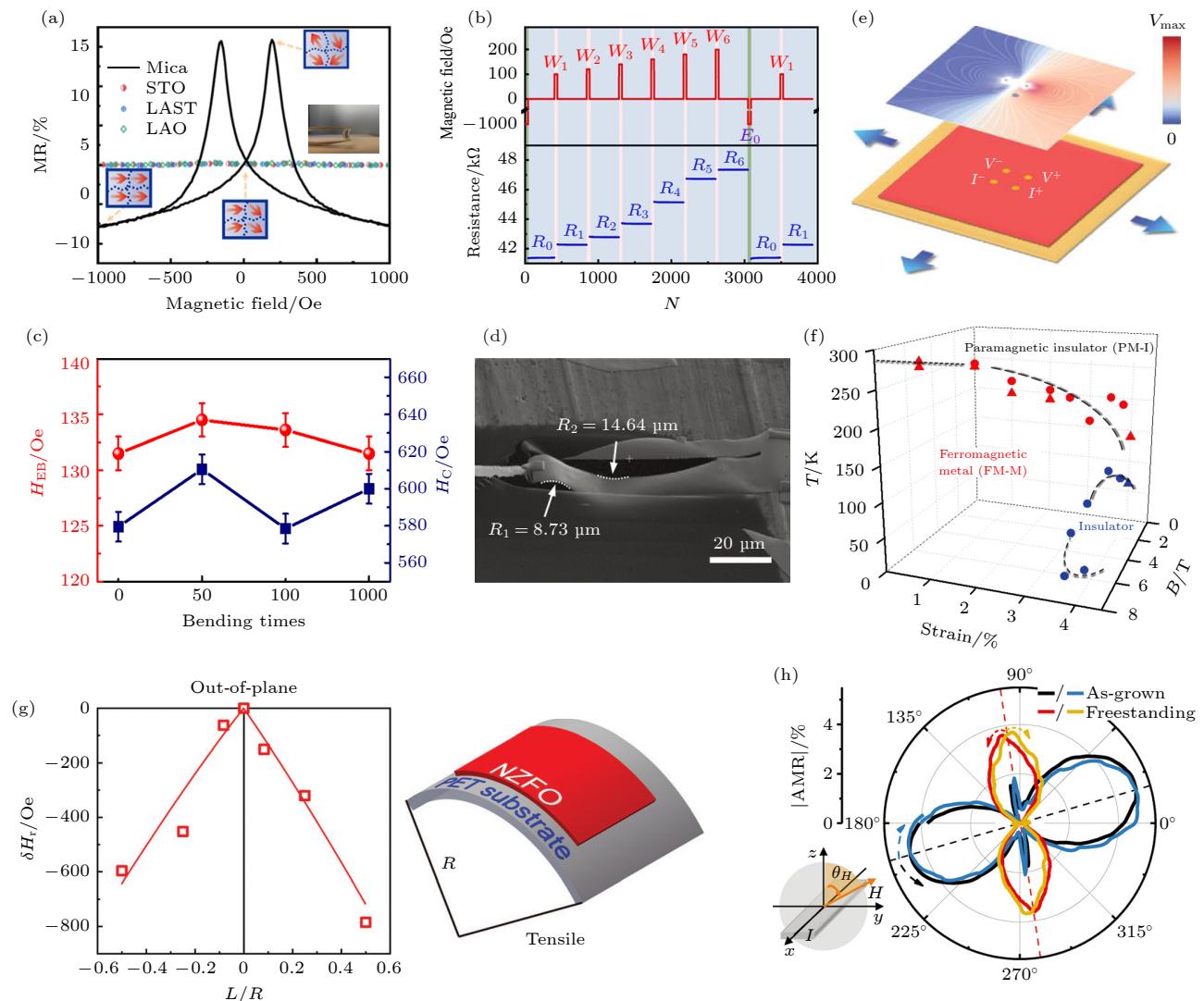


图 12 自支撑单晶磁性氧化物的器件应用与功能性研究 (a) 云母及其他衬底上生长 LSMO 薄膜的磁阻曲线 (15 K 下)<sup>[100]</sup>; (b) 10 K 下自支撑 LSMO 薄膜的写入 (W)、读取 (R) 与擦除 (E) 过程<sup>[100]</sup>; (c) 自支撑 LSMO/BFO 薄膜交换偏置场 (HEB) 与矫顽场 (HC) 随弯曲次数变化曲线<sup>[101]</sup>; (d) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 薄膜原位弯曲的 SEM 照片<sup>[36]</sup>; (e), (f) LCMO 薄膜的双轴拉伸 (8% 应变) 示意图以及双向应变 LCMO 膜的相图<sup>[29]</sup>; (g) 自支撑 NZFO 薄膜的弯曲示意图以及不同曲率下 NZFO 薄膜的铁磁共振场变化量<sup>[106]</sup>; (h) 转移前后 SRO 薄膜面内磁阻各向异性的对比图<sup>[44]</sup>

Fig. 12. Applications and functional research of freestanding single crystal magnetic oxide devices: (a) Magnetoresistance curves of LSMO films grown on mica and other substrates (at 15 K)<sup>[100]</sup>; (b) write (W), read (R) and erase (E) processes of freestanding LSMO films at 10 K<sup>[100]</sup>; (c) curves of exchange bias field (HEB) and coercive field (HC) of freestanding LSMO/BFO film with bending times<sup>[101]</sup>; (d) SEM photographs of *in situ* bending of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> films<sup>[36]</sup>; (e), (f) schematic diagram of biaxial stretching (8% strain) of LCMO film and phase diagram<sup>[29]</sup>; (g) schematic diagram of the bending NZFO film and the change in the ferromagnetic resonance field at different curvatures<sup>[106]</sup>; (h) in-plane magnetic resistance anisotropy of SRO film before and after transfer<sup>[44]</sup>.

弯曲半径小至  $7.18\text{ }\mu\text{m}$ , 扭转角大至  $122^\circ$ (图 12(d)). 当转移到 PDMS 支撑层时,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜可以在不影响其磁化强度的情况下发生大角度弯曲, 显示出其强大的柔性. 此外, 柔性自支撑的 BTO-CFO 1-2 型异质外延纳米复合结构也被成功制备<sup>[105]</sup>. 其不仅能够实现小至  $4.23\text{ }\mu\text{m}$  的弯曲半径, 还可以自发弯曲成卷状. 综上所述, 对各类性能稳定的柔性铁磁氧化物薄膜的大规模、高质量的制备, 使得自支撑铁磁氧化物在多铁器件以及柔性电子领域中具有较大的应用前景.

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

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

Peng 等<sup>[44]</sup>以  $\text{SrCoO}_{2.5}$  作为牺牲层, 通过大范围的外延应变和不同的晶体取向实现了高质量的自支撑铁磁  $\text{SrRuO}_3$  薄膜. 他们发现外延应变导致  $(001)\text{pc}$  取向的  $\text{SrRuO}_3$  样品的磁各向异性发生明显变化, 易磁轴发生了  $66^\circ$  的偏转由接近面外方

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

### 3.6 自支撑氧化物的新应用方向

#### 3.6.1 自支撑单晶氧化物新颖结构的应用

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

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

过程中产生的压缩应变会降低  $\text{VO}_2$  材料的相变温度, 据此研究人员制备了具有低驱动能量和大位移的管状微致动器装置. 在相似的工艺下, 由  $\text{VO}_2$  中的金属绝缘体相变驱动的微型双晶片弹簧具有强大的扭转驱动功能<sup>[117]</sup>. 研究证实, 其不但可承受超过一百万次循环的可逆扭转运动而不发生退化, 并

且转速可高达约  $2 \times 10^5$  r/min, 振幅为每毫米长度  $500^\circ$ , 功率密度高达约  $39 \text{ kW/kg}$ , 见图 13(c). 近年来, 复杂的  $\text{VO}_2/\text{Cr}$  三维屈曲结构及温度诱导的形貌变化机制从弹性能量的角度被揭示出来, 由此产生了一系列具备两种稳态可切换的执行器、开关与天线器件<sup>[118]</sup>.

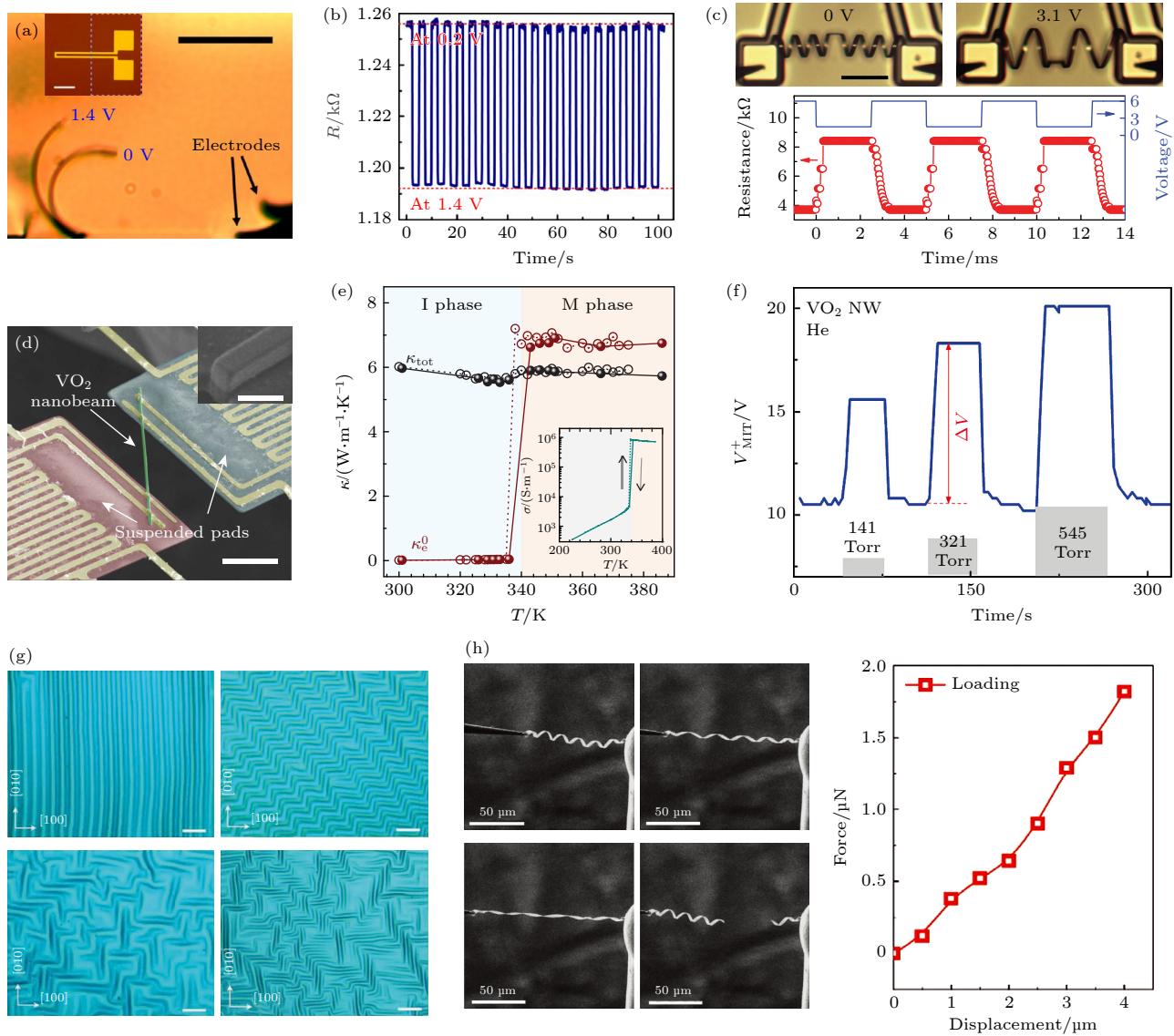


图 13 自支撑单晶氧化物新颖结构的应用 (a) 通过焦耳热激活的微加热器执行器的侧视图<sup>[111]</sup>; (b) 施加方波电压时执行器的电阻<sup>[111]</sup>; (c) 电压驱动  $\text{VO}_2$  弹簧伸缩以及电阻变化<sup>[117]</sup>; (d) 温度门控热整流装置的扫描电子显微镜 (SEM) 图像<sup>[31]</sup>; (e)  $\text{VO}_2$  纳米束的测量总热导率 ( $k_{\text{tot}}$ ) 和预期电子热导率的依赖性<sup>[31]</sup>; (f) 自加热  $\text{VO}_2$  微带状传感器对三种不同压力氦气脉冲的响应<sup>[121]</sup>; (g) 各种 BTO 褶皱 (平行、锯齿形和马赛克) 的光学显微镜图像<sup>[123]</sup>; (h) *LSMO/BTO* 纳米弹簧在拉伸过程中的原位 SEM 照片以及机械力与位移的关系<sup>[124]</sup>.

Fig. 13. Applications of novel freestanding single crystal oxides structures: (a) Side view of a microheater actuator activated by Joule heat<sup>[111]</sup>; (b) the resistance of the actuator when a square wave voltage is applied<sup>[111]</sup>; (c) the voltage-driven deformation of the  $\text{VO}_2$  spring, accompanied by a change in resistance<sup>[117]</sup>; (d) SEM of a temperature-gated thermal rectifier device consisting of two floating pads bridged by a  $\text{VO}_2$  nanobeam<sup>[31]</sup>; (e) dependence of measured total thermal conductivity ( $k_{\text{tot}}$ ) and expected electron thermal conductivity nanobeams<sup>[31]</sup>; (f) response of self-heating  $\text{VO}_2$  microstrip sensors to helium pulses at three different pressures<sup>[121]</sup>; (g) light microscopic images of various BTO wrinkles (parallel, zigzag, and mosaic) at a scale of  $20 \mu\text{m}$ <sup>[123]</sup>; (h) *in situ* SEM of  $\text{LSMO}/\text{BTO}$  nanospring during stretching and mechanical force function determined by displacement<sup>[124]</sup>.

$\text{VO}_2$  金属-绝缘体相变导致的电学/光学特性的奇异变化为制备温度或气体传感器提供了可能<sup>[31,118–121]</sup>. 其中, 基于纳米线、纳米条的横梁结构是最为典型的器件结构. 例如, 使用光束的温度门控热整流装置<sup>[31]</sup> (图 13(d)), 可通过检测环境温度主动调节不对称热流. 其具备两种可切换状态, 可以通过全局加热来调节. 在“整流器”状态下, 可实现高达 28% 的热整流; 在“电阻器”状态下, 热整流受到显著抑制 (<1%). 此外, 通过观察沿着  $\text{VO}_2$  纳米束移动的金属绝缘体畴壁能够直接地、定量地确定单个纳米线的局部温度、吸收的光功率和热导率 (图 13(e))<sup>[31]</sup>. 结合掺杂与电阻率温度变化系数的测量, 可以进一步拓宽温度传感器的工作范围<sup>[120]</sup>. 另外, 对于气体传感器, 主要通过改变结构过渡区域纳米线的温度, 或者使用 Pd 纳米颗粒修饰, 使  $\text{VO}_2$  与 Pd 上解离的原子氢作用, 来使其电导对气体环境的分子组成、压力和温度的微小变化十分敏感 (图 13(f)), 进而实现气体探测的功能<sup>[121,122]</sup>.

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

### 3.6.2 自支撑单晶氧化物薄膜的堆叠整合

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

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

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

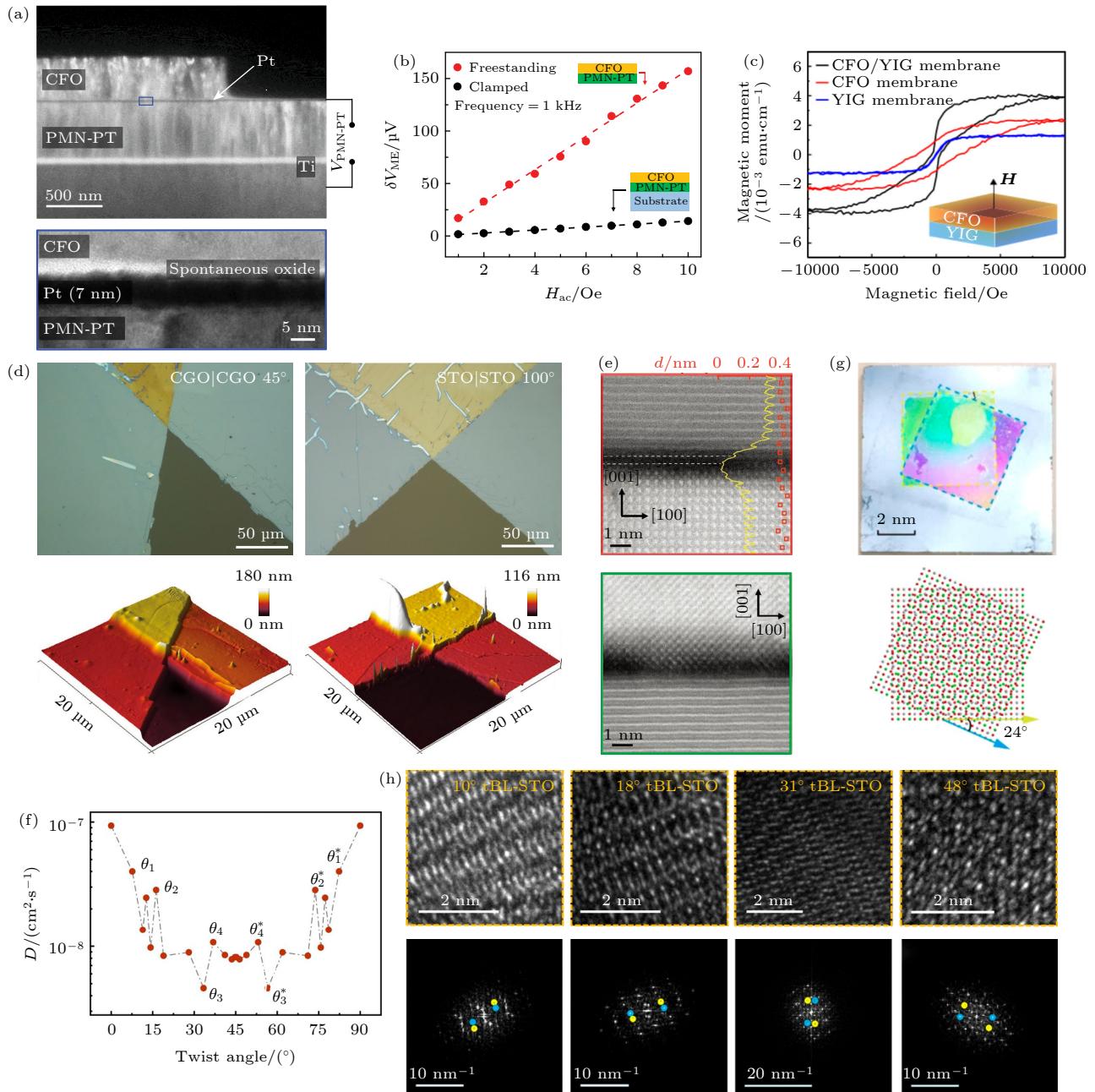


图 14 自支撑单晶氧化物薄膜的堆叠整合 (a) CFO/PMN-PT 膜异质结构的横截面 TEM 图像<sup>[17]</sup>; (b) 由交流磁场强度诱导的 PMN-PT( $\delta V_{ME}$ )两端的感应电压<sup>[17]</sup>; (c) 在室温下测量的 CFO 膜、YIG 膜和 CFO/YIG 异质结构的面外磁滞回曲线<sup>[17]</sup>; (d) 扭曲角为 45° 和 100° 的 CGO/CGO 双层与 STO/STO 双层薄膜的光学显微镜图像<sup>[127]</sup>; (e) 10° 扭转角堆叠的 STO/STO 界面的原子分辨率高角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

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

## 4 总结与展望

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

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

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

## 参考文献

- [1] Yao G, Kang L, Li J, Long Y, Wei H, Ferreira C A, Jeffery J J, Lin Y, Cai W B, Wang X D 2018 *Nat. Commun.* **9** 5349

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

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

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

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

## SPECIAL TOPIC—Novel physical properties of functional oxide thin films

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

Peng Ruo-Bo    Dong Guo-Hua<sup>†</sup>    Liu Ming<sup>‡</sup>

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

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

## Abstract

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

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

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

**DOI:** 10.7498/aps.72.20222382

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

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

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

## 自支撑单晶氧化物薄膜的应用研究进展

彭若波 董国华 刘明

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

Peng Ruo-Bo Dong Guo-Hua Liu Ming

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

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

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

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 铋层状氧化物单晶薄膜多铁性研究进展

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

物理学报. 2018, 67(15): 157702 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181159>

#### 溶胶-凝胶法制备氧化锡基薄膜及薄膜晶体管的研究进展

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

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

#### 用于触觉感知的自供能可拉伸压电橡胶皮肤电子器件

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

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

#### 柔性磁性薄膜材料与器件研究进展

Research progress of flexible magnetic films and devices

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

#### 柔性基周期性厚度梯度薄膜的应变效应

Strain effects of periodic thickness-gradient films on flexible substrates

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

#### 镨掺杂铟镓氧化物薄膜晶体管的低频噪声特性分析

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

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



## SrRuO<sub>3</sub>超薄膜制备条件和拓扑霍尔效应的关联

张静娴 保明睿 叶飞 刘佳 成龙 翟晓芳

### Correlation of preparation conditions of SrRuO<sub>3</sub> ultrathin films with topological Hall effect

Zhang Jing-Xian Bao Ming-Rui Ye Fei Liu Jia Cheng Long Zhai Xiao-Fang

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 72, 096802 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221854

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221854>

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

---

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

##### 铁磁/非磁金属异质结中的拓扑霍尔效应

Topological Hall effect in ferromagnetic/non-ferromagnetic metals heterojunctions

物理学报. 2018, 67(13): 131202 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180369>

##### 拓扑半金属ZrSiSe器件中面内霍尔效应的观测

Observation of planar Hall effect in topological semimetal ZrSiSe device

物理学报. 2019, 68(22): 227203 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191501>

##### 掺铌SrTiO<sub>3</sub>中的逆自旋霍尔效应

Inverse spin Hall effect in Nb doped SrTiO<sub>3</sub>

物理学报. 2019, 68(10): 106101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190118>

##### 单层二硫化钼的制备及在器件应用方面的研究

Cotrollable growth of monolayer MoS<sub>2</sub> films and their applications in devices

物理学报. 2022, 71(10): 108102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212447>

##### 高超声速磁流体力学控制霍尔效应影响

Influence of Hall effect on hypersonic magnetohydrodynamic control

物理学报. 2020, 69(21): 214703 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200630>

##### 超高真空条件下分子束外延生长的单层二维原子晶体材料的研究进展

Research progress of monolayer two-dimensional atomic crystal materials grown by molecular beam epitaxy in ultra-high vacuum conditions

物理学报. 2020, 69(11): 118101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200174>

## 专题: 功能氧化物薄膜新奇物理性质

**SrRuO<sub>3</sub> 超薄膜制备条件和拓扑霍尔效应的关联\***张静娴<sup>1)2)</sup> 保明睿<sup>2)</sup> 叶飞<sup>2)</sup> 刘佳<sup>2)</sup> 成龙<sup>2)†</sup> 翟晓芳<sup>2)‡</sup>

1) (中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家研究中心, 材料物理与化学系, 合肥 230026)

2) (上海科技大学物质学院, 上海 201210)

(2022 年 9 月 22 日收到; 2022 年 10 月 12 日收到修改稿)

使用激光分子束外延在 SrTiO<sub>3</sub>(001) 衬底上生长 SrRuO<sub>3</sub> 薄膜, 并研究激光能量密度、生长温度和靶材表面烧蚀度等生长参数对于 SrRuO<sub>3</sub> 表面形貌、基本磁电性质以及拓扑霍尔效应的影响。当在最优条件下生长 SrRuO<sub>3</sub> 薄膜时, 样品表面平整、台阶清晰, 具有最低的金属-绝缘体转变温度, 电阻率最低, 且具有最显著的拓扑霍尔效应; 而改变生长参数生长的 SrRuO<sub>3</sub> 薄膜由于存在更多的缺陷, 其表面较粗糙, 金属-绝缘体转变温度增大, 或表现出绝缘体行为, 而拓扑霍尔效应会变弱甚至消失。

**关键词:** SrRuO<sub>3</sub>, 激光分子束外延, 生长控制, 拓扑霍尔效应

**PACS:** 68.55.-a, 73.61.-r, 74.70.Pq, 81.15.-z

**DOI:** 10.7498/aps.72.20221854

## 1 引言

SrRuO<sub>3</sub> (SRO) 薄膜作为磁性过渡金属氧化物中的一员, 近些年来受到大家的深切关注。首先, 它具有独特的巡游铁磁性, 铁磁转变温度 ( $T_c$ ) 约为 160 K<sup>[1]</sup>。其次, 它具有不同寻常的电输运性质——低温时表现为费米液体, 高温时表现出坏金属行为<sup>[2,3]</sup>。这些有趣的物理现象及相转变行为是凝聚态物理领域长期探索的基础科学问题。而其良好的金属导电性、化学和热稳定性, 特别是和其他钙钛矿氧化物的晶格匹配, 使得 SRO 通常被用作底部电极或缓冲层<sup>[4,5]</sup>。

以前的研究发现表面形貌<sup>[6]</sup>、生长温度<sup>[7]</sup>、氧压<sup>[8,9]</sup>甚至厚度都会影响 SRO 薄膜的性质。如当 SRO 薄膜厚度只有几个单胞厚时, 样品中的缺陷效应会越来越显著<sup>[10]</sup>, 因此随着厚度的降低, SRO 表现出金属-绝缘体转变, 当样品厚度低于 4 个单

胞时, 超薄膜表现出绝缘体行为<sup>[11,12]</sup>。所以超薄层 SRO 的生长条件更加苛刻, 优化生长条件后, 厚度在 2 层以上的超薄膜依然有很好的金属性<sup>[13,14]</sup>。虽然高质量 SRO 超薄膜的生长控制非常困难, 但近年来在 SRO 超薄膜及其异质结中发现的拓扑霍尔效应 (topological Hall effect, THE), 再次引发了领域内对其超薄膜的研究兴趣<sup>[15–18]</sup>。

然而, SRO 中 THE 的起源依然存在着很大的争议, 一种观点认为 THE 来源于样品中的手性自旋结构, 当样品中存在非共面手性自旋结构时, 电子通过这种手性自旋结构时, 受到实空间贝利相位产生的有效磁场的作用, 从而对霍尔电阻产生额外的贡献, 即拓扑霍尔效应<sup>[19]</sup>。有报道认为在 SRO 薄膜及异质结中, 由于发生反演对称性破缺, 界面处存在 Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用(DM 相互作用) 诱导产生手性自旋结构, 于是产生了 THE<sup>[15]</sup>。另一方面, 由于超薄膜的许多缺陷, 如氧空位、薄膜与衬底的界面晶格失配等, 研究人员认为样品中

\* 国家自然科学基金(批准号: 52072244, 12104305)、上海市科委(批准号: 21JC1405000) 和上海科技大学启动经费资助的课题。

† 通信作者。E-mail: chenglong1@shanghaitech.edu.cn

‡ 通信作者。E-mail: zhaixf@shanghaitech.edu.cn

由于缺陷或样品厚度的不均匀性导致存在多相磁性, 而反常霍尔效应 (anomalous Hall effect, AHE) 线性依赖于磁性<sup>[20]</sup>, 故样品中存在多通道 AHE, 也可以引起霍尔数据中的驼峰结构, 与 THE 表现一致<sup>[21,22]</sup>. 因此目前还无法确定 SRO 体系中 THE 产生的原因.

因此本文通过调节激光能量密度、生长温度(即衬底温度)和靶材表面烧蚀度等生长参数优化 SRO 薄膜的生长条件, 同时也探究 Ru 缺陷对于 SRO 中 THE 的影响, 以期能得出 SRO 中 THE 的来源. 通过对比实验结果, 阐明 THE 主要来自于界面 DM 相互作用, 而非样品中的缺陷引起的多通道 AHE.

## 2 实验部分

### 2.1 薄膜制备及表征方法

通过氢氟酸缓冲溶液 (buffered hydrofluoride acid, BHF) 腐蚀和 960 °C 氧氛围下退火 1 h, 获得了具有原子级平坦 TiO<sub>2</sub> 截止面的 SrTiO<sub>3</sub> (STO) (001) 单晶衬底. 通过使用 KrF 准分子激光 ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ , 固定频率 2Hz) 激射化学计量比准确的 SRO 靶材, 并借助反射式高能电子衍射 (reflection high energy electron diffraction, RHEED) 监测薄膜的逐层生长, 获得了一系列 SRO 超薄膜. 生长过程中, 通过红外激光加热衬底. 沉积结束后, 样品在与生长期相同的氧压下, 以大约  $25 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的速度冷却至室温.

### 2.2 表面形貌、结构及电学性质表征方法

样品的结晶性通过 Rigaku TTR III X 射线衍射仪 (X ray diffraction, XRD) 进行表征, X 光来自 Cu-K $\alpha$  线,  $2\theta$  测量范围为  $20^{\circ}$ — $50^{\circ}$ . 使用综合物性测量系统 (physicalproperty measurement system, PPMS) 和四探针法, 在 2—300 K 温度范围内对样品进行电输运和霍尔效应测量. 利用 Bruker Dimension Multimode 原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) 测试样品的表面形貌. 使用 SIRION200 扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 测试靶材表面微区形貌, 并选定局部区域进行 X 射线能量色散谱仪 (energy dispersive spectroscopy, EDS) 元素分布分析.

## 3 结果与讨论

为了探究不同生长参数 (激光能量密度、生长温度、靶材烧蚀度) 对于生长 SRO 超薄膜的影响, 采用单一变量法进行生长优化, 并对其表面形貌和电学性质进行测试对比. 本文中 SRO 最优生长条件为激光溅射新鲜靶材 (表面用砂纸打磨后)、激光能量密度  $1.75 \text{ J/cm}^2$  和生长温度  $670 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . 值得说明的是, 在参考了文献 [9, 23] 中 SRO 薄膜生长氧压以及结合我们此前的实验结果, 发现氧压为 10 Pa 时生长的薄膜其晶格常数最小, 结晶性也更好, 所以本文中所有样品均固定氧压为 10 Pa 进行生长.

### 3.1 激光能量密度

为了探究激光能量密度对于生长及性质的影响, 磨靶后固定生长温度为  $670 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , 使用不同激光能量密度生长 SRO, 图 1(a)—(e) 为不同激光能量密度下所生长薄膜的表面形貌, 薄膜厚度均为 6 个单胞, 测试区域均为  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ , 得出不同激光能量密度下生长得到的薄膜的表面形貌图后, 接着对其电学性质进行表征并将其汇总在图 1(f) 中. 当激光能量密度为  $1.25 \text{ J/cm}^2$  时, 如图 1(a) 所示, 由于使用的激光能量过低, AFM 图显示样品表面台阶不清晰, 表面粗糙度较大, 为  $0.318 \text{ nm}$ , 在图 1(f) 中其电学行为表现出绝缘性, 且在温度低于  $10 \text{ K}$  时超出量程, 这可能是由于 SrO 相较于 RuO<sub>2</sub> 更易蒸发, 使得较低激光能量密度生长的薄膜中含有过量的 SrO, 导致其表现为绝缘体<sup>[24–26]</sup>. 而激光能量密度增大至  $1.5 \text{ J/cm}^2$  时, 如图 1(b) 所示, 样品台阶比较清晰, 粗糙度为  $0.203 \text{ nm}$ , 由于存在过量的 SrO, 其电学性质仍表现出绝缘体行为 (图 1(f)), 但电阻率相较于  $1.25 \text{ J/cm}^2$  时显著降低. 图 1(c) 显示了当激光能量密度为  $1.75 \text{ J/cm}^2$  时, 台阶很平整, 且台阶较平直, 表面粗糙度降低至  $0.173 \text{ nm}$ , 图 1(f) 中电输运结果显示其在  $45 \text{ K}$  时表现出金属-绝缘体转变, 这是由于薄膜较薄时弱局域化作用较显著, 从而低温时电阻随温度的降低而上升<sup>[27]</sup>. 当继续提高激光能量密度至  $2 \text{ J/cm}^2$ , AFM 图显示台阶明显变差, 表面粗糙度又增加为  $0.232 \text{ nm}$ , 图 1(f) 中显示其虽然也存在金属-绝缘体转变, 但该转变温度提升至约  $160 \text{ K}$ , 电阻率也有所上升. 如图 1(e) 所示, 使用  $2.25 \text{ J/cm}^2$  进行生长得到的 SRO 薄膜,

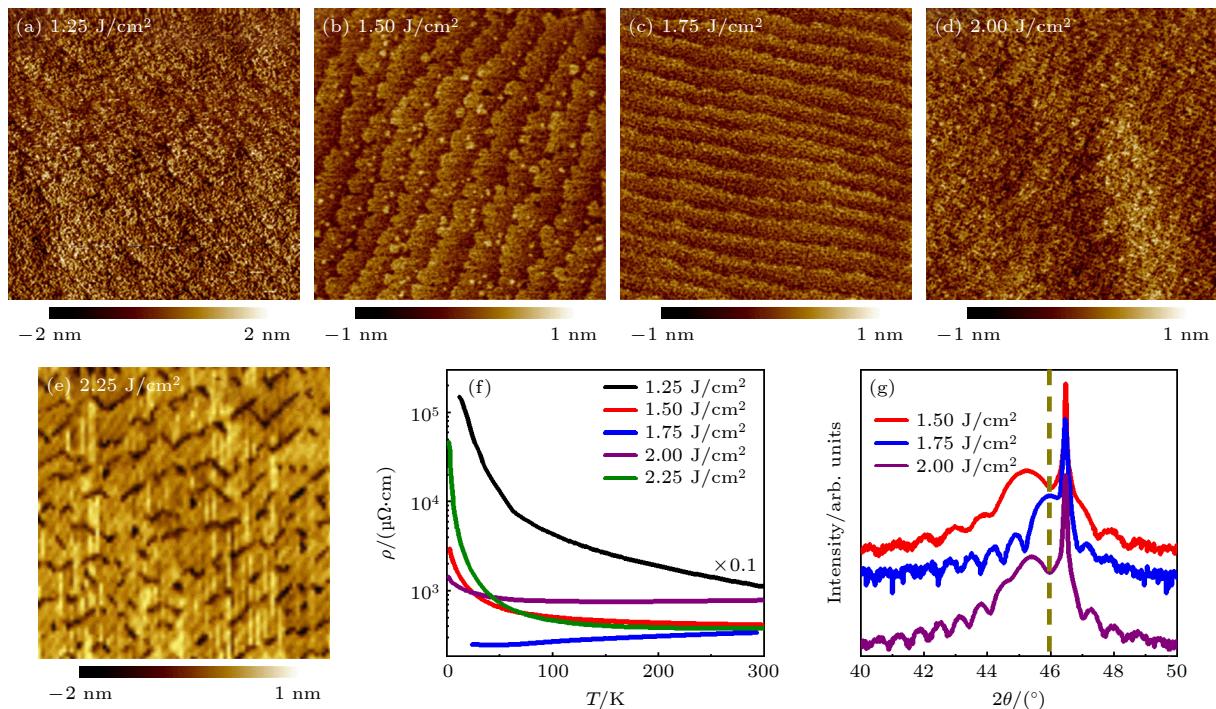


图 1 不同激光能量密度下生长的 SRO 薄膜表面形貌 AFM 图及电学性质和结构表征 (a)–(e) 激光能量密度分别为  $1.25$ ,  $1.5$ ,  $1.75$ ,  $2$  和  $2.25\text{ J}/\text{cm}^2$  时样品 AFM 图, 测试区域为  $2\text{ }\mu\text{m}\times 2\text{ }\mu\text{m}$ , 薄膜厚度均为 6 个单胞; (f) 不同激光能量密度生长的薄膜电阻率随温度的变化, 其中  $1.25$  和  $2.25\text{ J}/\text{cm}^2$  样品数据绘制在右坐标轴中; (g) 不同激光能量密度生长的薄膜的 XRD 图, 虚线为面外晶格常数  $c$  最小时 SRO(002) 峰位置

Fig. 1. AFM images and resistivity of 6-unit-cell SRO thin films grown using different laser fluence: (a)–(e) AFM images of SRO thin film grown under  $1.25$ ,  $1.5$ ,  $1.75$ ,  $2$  and  $2.25\text{ J}/\text{cm}^2$ , the size is  $2\text{ }\mu\text{m}\times 2\text{ }\mu\text{m}$ , the film thickness is 6 unit cells. (f) Resistivity of each thin film as a function of temperature. (g) XRD patterns for SRO films deposited under various laser fluence, the dashed line indicates the SRO (002) peak position when the out-of-plane lattice constant  $c$  reaches the minimum.

其台阶边缘处存在沟壑, 深达  $1.5\text{ nm}$ , 而粗糙度达到了  $0.548\text{ nm}$ , 且电阻表现为绝缘体行为, 这显示使用高激光能量生长时, 生长模式发生了层状到岛状的转变倾向, 由于沟壑的分布非常类似于台阶的分布, 因此我们认为生长模式是层状和岛状的复合. Zakharov 等 [28] 发现存在沟壑的薄膜中, 晶界和晶格错位缺陷非常多, 能够解释薄膜导电性的变差. 同时由于高能量密度羽辉成分也发生变化, 既有可能发生  $\text{RuO}_2$  过量, 也有可能发生高氧氛内的  $\text{RuO}_2$  到易挥发  $\text{RuO}_4$  的转变, 从而发生薄膜中  $\text{Ru}$  含量的不足, 也能够解释薄膜的电输运性质的变化 [29]. 同时, 我们也生长了 30 个单胞 (约  $12\text{ nm}$ ) 的薄膜, 并对其进行测试 XRD 来探究激光能量密度对于 SRO 薄膜结构的影响, 如图 1(g) 所示, XRD 数据也显示激光能量密度偏低或偏高生长的 SRO 薄膜面外晶格常数  $c$  均会变大, 只有在  $1.75\text{ J}/\text{cm}^2$  进行生长时,  $c$  值降至最小为  $3.943\text{ \AA}$ , 与文献 [30] 中一致, 表明激光能量密度偏低或偏高生长的 SRO 薄膜中存在更多的缺陷 [24–26, 29], 发生晶格膨胀.

### 3.2 生长温度

进一步改变衬底温度生长 SRO, 并测试其表面形貌、电输运和结构性质, 图 2(a)–(d) 为不同温度下生长的薄膜其表面形貌, 薄膜厚度均为 6 个单胞, 测试区域均为  $2\text{ }\mu\text{m}\times 2\text{ }\mu\text{m}$ , 图 2(e) 为不同温度生长薄膜的电学性质汇总. 为了探究生长温度对于 SRO 薄膜结构的影响, 生长了 30 个单胞 (约  $12\text{ nm}$ ) 薄膜并测试 XRD 绘制在图 2(f) 中. 图 2(a) 中生长温度为  $630\text{ }^\circ\text{C}$ , AFM 图显示样品表面台阶近乎消失, 粗糙度为  $0.299\text{ nm}$ , 由于低温生长, 样品的结晶性不好 [31, 32], 导致其电学性质表现出绝缘体行为, 图 2(f) 中 XRD 结果也显示  $630\text{ }^\circ\text{C}$  生长的薄膜峰位偏左,  $c$  值更大, 表明薄膜中存在更多的缺陷. 当使用最优生长温度  $670\text{ }^\circ\text{C}$  生长时, 如图 2(b) 所示, 台阶很平整, 表面粗糙度变小为  $0.173\text{ nm}$ , 样品表现出很好的金属性, XRD (图 2(f)) 结果显示此时  $c$  值最小 [30], 表明薄膜中缺陷较少. 继续升高生长温度至  $700\text{ }^\circ\text{C}$  时, 图 2(c) 中 AFM 图显示台阶很清晰, 表面粗糙度为  $0.182\text{ nm}$ , 与  $670\text{ }^\circ\text{C}$

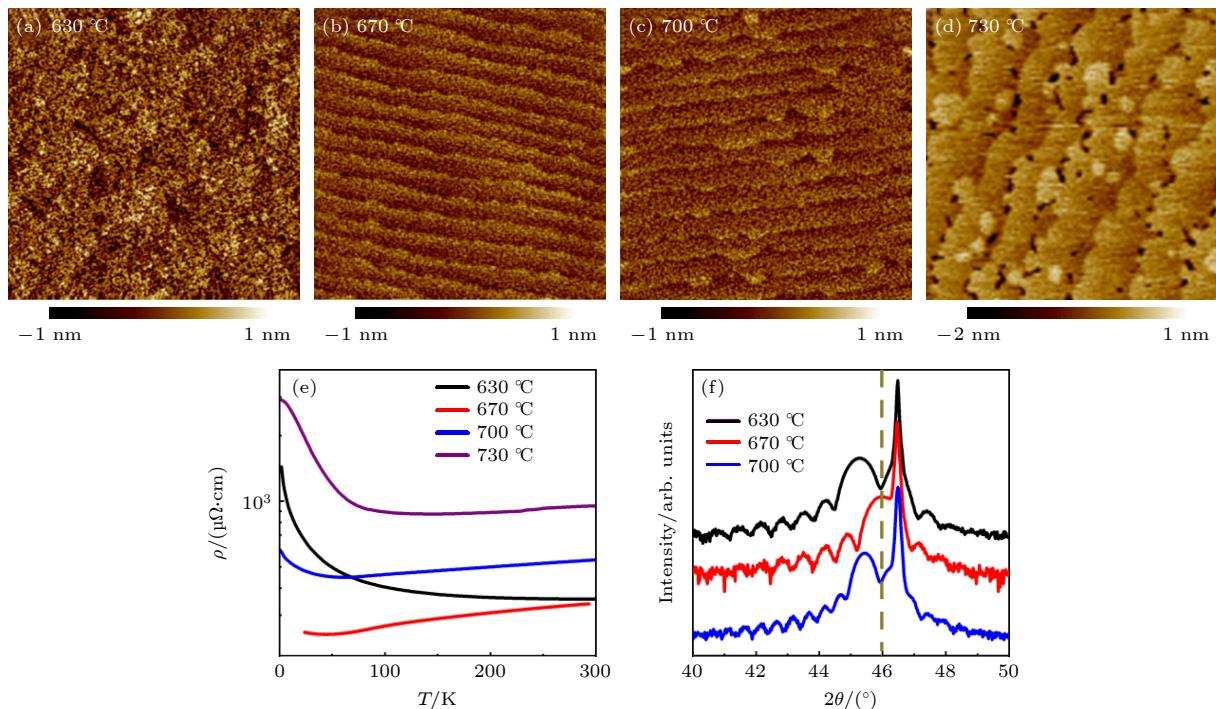


图 2 不同生长温度下生长的 SRO 薄膜表面形貌 AFM 图及电学性质表征 (a)–(d) 生长温度分别为 630, 670, 700 和 730 °C 下生长的薄膜表面 AFM 图, 区域为  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ , 薄膜厚度均为 6 个单胞; (e) 不同生长温度下生长的薄膜的电阻率随温度变化关系图; (f) 不同生长温度下生长的薄膜其 XRD 图, 虚线为面外晶格常数  $c$  最小时 SRO(002) 峰位置

Fig. 2. AFM images and resistivity of 6-unit-cell SRO thin films grown using different deposition temperature: (a)–(d) AFM images of SRO thin film grown at 630, 670, 700 and 730 °C, the size is  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ , the film thickness is 6 unit cells. (e) Resistivity of each thin film as a function of temperature. (f) XRD patterns for SRO films deposited under various deposition temperature, the dashed line indicates the SRO (002) peak position when the out-of-plane lattice constant  $c$  reaches the minimum.

生长的样品表面几乎相同, 也有很好的金属性, 但金属-绝缘体转变温度升高至 60 K, 且低温下电阻率的上升更为剧烈, 电阻率也相应变大 (图 2(e)), 同时 XRD 显示 700 °C 时生长的薄膜峰位左移,  $c$  值变大, 表明存在更多的缺陷。继续升高温度至 730 °C 进行生长, 图 2(d) 中显示虽然仍可以看到台阶, 但是台阶边缘处存在较深的沟壑, 深度约 1.2 nm, 粗糙度显著变大为 0.418 nm, 与高能量密度生长类似<sup>[28,29]</sup>, 薄膜变得更加绝缘, 图 2(f) 中显示其在约 150 K 时发生金属-绝缘体转变, 且电阻率最大。

### 3.3 靶材表面烧蚀度

不只是激光能量密度、生长温度会影响 SRO 的生长, 靶材表面烧蚀度也会对其产生显著影响。磨靶后初始生长、靶面经过溅射  $3 \times 10^4$  激光脉冲数 (P) 和  $2 \times 10^5$  P 后生长的薄膜, 分别测试其电输运行为和表明形貌并绘制在图 3(a)–(d), 薄膜厚度均为 6 个单胞, AFM 测试区域为  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ 。磨靶后初始生长的薄膜表面很平整, 粗糙度为 0.173 nm, 在 45 K 时存在金属-绝缘体转变, 表现

出很好的金属性; 当靶面溅射  $3 \times 10^4$  P 后, 生长的 SRO 薄膜仍能看出台阶, 但台阶边界相对于初始生长的薄膜变得模糊, 表面粗糙度增大为 0.217 nm, 虽然也表现出金属-绝缘体转变, 但转变温度升至约 62 K, 且低温下电阻上翘更严重, 电阻率也有所上升; 而靶面溅射  $2 \times 10^5$  P 后生长的薄膜尽管表面粗糙度仍仅有 0.222 nm, 却呈现出绝缘体行为, 且在低于 25 K 时电阻率超出测量量程。

为了进一步了解靶面烧蚀度对于生长 SRO 薄膜的影响, 分别在新鲜靶材和溅射  $2 \times 10^5$  P 后生长 30 个单胞厚度的 SRO 薄膜, 并对其表面形貌、电学和结构性质进行表征, 如图 3(e)–(h) 所示, AFM 测试区域为  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ , 红色和蓝色数据线分别为新鲜靶材和靶面烧蚀  $2 \times 10^5$  P 后生长得到的样品。在图 3(e) 中, 磨靶后初始生长的厚 SRO 薄膜表现出金属行为, 其顺磁-铁磁转变温度即居里温度  $T_c$  约 130 K, 图 3(f) 中 AFM 图显示初始生长的薄膜台阶较清晰, 表面粗糙度为 0.185 nm, 图 3(h) 中 XRD 结果显示其面外晶格常数  $c$  为 3.943 Å, 与文献 [30] 中一致, 膜厚振荡峰很明显表明其界面很

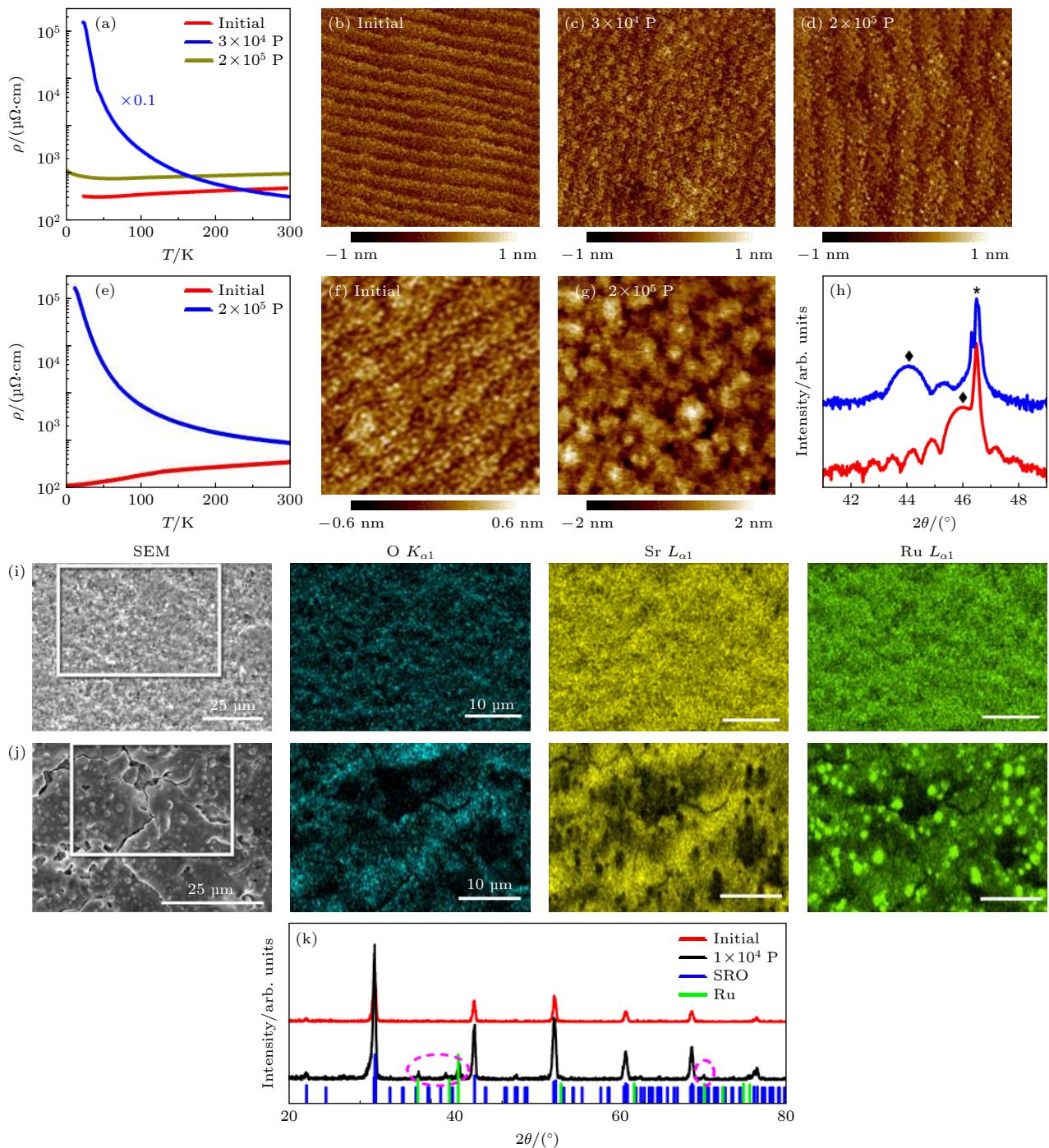


图 3 靶材表面经过不同激光脉冲数烧蚀后生长的 SRO 薄膜表面形貌和电学性质表征以及靶面 SEM 对比图 (a)–(d) 磨靶后最初生长及靶材分别经过  $3 \times 10^4$  P 和  $2 \times 10^5$  P 激射后生长的薄膜电阻率随温度变化图 (a) 及表面形貌图 (b)–(d), 厚度均为 6 个单胞, AFM 测试区域为  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ ; (e)–(h) 新鲜靶材和靶面经过  $2 \times 10^5$  P 激射后生长的薄膜电阻率随温度变化图 (e)、表面形貌图 (f), (g) 和 XRD 图 (h), AFM 测试区域为  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ , (h) 中\*为衬底 STO(002) 峰, ◆为 SRO(002) 峰, 薄膜厚度为 30 个单胞; (i), (j) 未经激光烧蚀与经过  $2 \times 10^5$  P 激射后的 SRO 靶材表面 SEM 成像及 EDS 图; (k) 新鲜靶材、经过  $1 \times 10^4$  P 激射后的靶面的 XRD 图以及 SRO(蓝色) 和 Ru(绿色) 的 XRD 标准卡片

Fig. 3. AFM images and resistivity of SRO thin films grown after the target surface is ablated by different laser pulse numbers and SEM images of the target surface before and after laser ablation: (a)–(d) Resistivity and AFM images of the 6-unit-cell SRO thin films grown using fresh target and after the target is ablated by  $3 \times 10^4$  P and  $2 \times 10^5$  P, respectively. (e)–(h) Resistivity, AFM images and XRD patterns of the 30-unit-cell SRO thin films grown using fresh target and after the target is ablated by  $2 \times 10^5$  P, respectively. \* denotes the (002) peak of STO while ◆ denotes the (002) peak of SRO in (h). (i), (j) SEM and EDS image of SRO target surface before and after  $2 \times 10^5$  P laser ablation; (k) XRD patterns for the fresh target, the ablated target with  $2 \times 10^5$  P, and the standard cards of SRO (blue) and Ru (green), respectively.

平整。而对于溅射  $2 \times 10^5$  P 后生长的 30 个单胞 SRO 薄膜来说, 图 3(e) 中电输运结果表明其表现出绝缘体行为, 且在 13 K 以下超出测量量程, 而图 3(g) 中 AFM 图显示样品表面很粗糙, 存在约 2 nm 深的孔洞以及 2 nm 高的小岛, XRD 结果(图 3(h)) 显示相较于新鲜靶材生长的薄膜, 溅射  $2 \times 10^5$  P 后生长的薄膜其 (002) 峰位左移, *c* 值增大至 4.113 Å, 表明生长的薄膜中存在很多缺陷。

为了研究靶面状态对于 SRO 薄膜成分的影响, 对靶面进行 SEM 成像并圈定一片区域利用元素特征峰对靶面进行 EDS 测试, 得到元素面分布图, 如图 3(i)–(k) 所示。图 3(i) 为未经过激光烧蚀的 SRO 靶材表面, SEM 图中显示表面较粗糙, EDS 图谱中 O, Sr 和 Ru 元素在靶材表面均匀分布, 表明靶材中 Sr 和 Ru 均以氧化物的形式存在; 图 3(j) 为溅射  $2 \times 10^5$  P 后的靶面, SEM 图中显示表面出现龟裂, 且存在很多圆形小凸起, 通过 EDS 进行元素分析, 发现圆形小凸起处均存在大量的 Ru, 整个靶面呈现出 Ru 富集, 这表明在激光烧蚀靶材时可能会发生化学反应<sup>[33]</sup>:



随着靶材表面烧蚀度增加, 表面 SRO 会发生分解反应, 生成金属 Ru 和挥发性氧化物 RuO<sub>4</sub>, 而 EDS 图中金属 Ru 沉积在靶材表面证明了该分解反应的进行。为了进一步证明靶材表面经激光溅射后会存在 Ru 富集, 对新鲜靶材和激光溅射  $1 \times 10^4$  P 后的靶材表面进行测试 XRD 并将其绘制在图 3(k), 发现相较于新鲜靶材, 经过较多激光溅射后的靶面其 XRD 会出现额外的 Ru 单质峰(紫色虚线圈内所示), 表明靶面确实存在金属 Ru。故当靶材表面烧蚀度过大时, 表面会发生 Ru 挥发, 可能导致生成具有 Ru 缺陷的 SrRu<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> 薄膜<sup>[29]</sup>, 从而使得薄膜 *c* 值增大(与图 3(h) 中一致), 结构发生改变, 薄膜性质也随之发生改变, 由金属性变为绝缘性。

### 3.4 SRO 薄膜中缺陷对拓扑霍尔效应的影响

当样品中存在非共面手性自旋结构时, 电子通过这种手性自旋结构时, 受到贝里相位产生的有效磁场的作用, 从而对霍尔电阻产生额外的贡献, 即 THE<sup>[15–18]</sup>。有报道指出在 SRO 薄膜及异质结中, 由于发生反演对称性破缺, 界面处存在 DM 相互作用诱导产生手性自旋结构, 于是产生了 THE, 表现在霍尔效应测试数据上会出现一个非单调变化

的驼峰结构。对于霍尔效应, 霍尔电阻由三部分构成:

$$\begin{aligned} \rho_H &= \rho_{\text{OHE}} + \rho_{\text{AHE}} + \rho_{\text{THE}} \\ &= R_0 H + R_s M + \rho_{\text{THE}} = R_0 H + \rho_{xy}, \end{aligned} \quad (2)$$

分别为常规霍尔效应(ordinary hall effect, OHE), AHE 和 THE, 其中  $\rho_{\text{OHE}} = R_0 H$ ,  $R_0$  是常规霍尔系数, *H* 是面外磁场, OHE 对于霍尔效应的贡献是在强磁场区域由线性外推确定的;  $\rho_{\text{AHE}} = R_s M$ ,  $R_s$  是反常霍尔系数, *M* 是样品面外磁化强度, 即 AHE 与样品磁性成线性依赖关系<sup>[20]</sup>;  $\rho_{\text{THE}}$  为 THE 部分;  $\rho_{xy}$  为 AHE 和 THE 共同贡献部分。

为了研究样品质量对于 SRO 中 THE 的影响, 分别改变激光能量密度、衬底温度和靶面状态生长得到 6 个单胞厚 SRO 薄膜, 对其测试霍尔效应并与最优条件下制备的薄膜比较, 将结果绘制在图 4 中, 测试均在 2 K 进行, 图中数据已减去 OHE, 其中棕色阴影部分为样品的 THE 特征峰。图 4(a) 是在最优条件( $1.75 \text{ J/cm}^2$ ,  $670 \text{ }^\circ\text{C}$ , 新鲜靶面)下生长的 SRO 薄膜, 其霍尔数据中存在驼峰结构, 即 THE, 且 THE 电阻率约为  $0.1 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ (棕色阴影部分高度)。图 4(b) 为高激光能量密度( $2.25 \text{ J/cm}^2$ )下生长的薄膜, 由于采用高激光能量生长, 使得样品中存在很多沟壑, 而其 THE 消失。图 4(c) 为  $730 \text{ }^\circ\text{C}$  时生长的薄膜, 生长温度过高也导致台阶边缘处存在沟壑, 其 THE 也消失。图 4(d) 为 SRO 靶材表面经过  $3 \times 10^4$  P 溅射后生长的 SRO 薄膜, 通过上述分析我们认为该薄膜中可能存在 Ru 缺陷, 而其 THE 部分相较于图 4(a) 中最优条件生长的变得更小, 约为  $0.02 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。

有文献提出薄膜中不均匀性引起的多通道 AHE 也可以产生霍尔数据中的驼峰结构, 如当样品存在厚度不均匀性<sup>[21,22]</sup> 或 Ru 缺陷<sup>[34,35]</sup> 时均会产生多通道 AHE 而形成 THE。在本文中, 高激光能量密度  $2.25 \text{ J/cm}^2$  和高生长温度  $730 \text{ }^\circ\text{C}$  生长的薄膜均在其台阶边缘处存在沟壑, 使得表面存在厚度不均匀性, 但其 THE 均消失; 而图 4(d) 中靶面烧蚀度  $3 \times 10^4$  P 生长的薄膜其 THE 仅约为  $0.02 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ , 小于图 4(a) 中最优条件生长的薄膜, 因此 SRO 薄膜中厚度不均匀性和 Ru 缺陷导致的多通道 AHE 无法解释本实验中存在的 THE, 故我们倾向于认为 THE 是由于界面处产生对称性破缺, 因此存在 DM 相互作用而诱导产生手性自旋结构<sup>[15–18]</sup>。

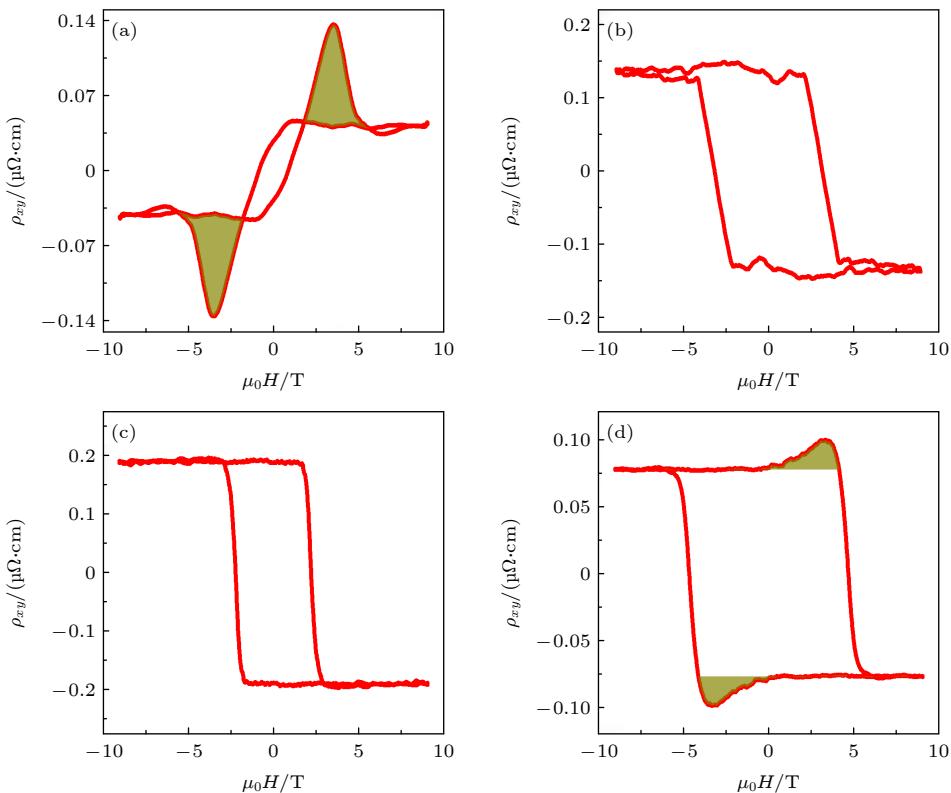


图 4 不同条件下生长的 SRO 薄膜在 2 K 时的霍尔效应表征 (a) 最优生长条件; (b) 激光能量密度为  $2.25 \text{ J/cm}^2$ ; (c) 生长温度为  $730 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (d) 靶材表面被预烧蚀  $3 \times 10^4 \text{ P}$

Fig. 4. Hall resistivity of 6-unit-cell SRO grown under different conditions at 2 K. (a) The optimal growth conditions; (b) the laser fluence is  $2.25 \text{ J/cm}^2$ ; (c) the growth temperature is  $730 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (d) the target surface is ablated by  $3 \times 10^4 \text{ P}$ .

## 4 结 论

本文通过激光分子束外延生长 SRO 薄膜, 详细研究了激光能量密度、生长温度以及靶材表面烧蚀度等生长参数对薄膜性质的影响, 并通过改变生长参数探究其对于 SRO 中 THE 的影响. 对于高激光能量密度和高温下生长的薄膜, 由于在台阶边缘处存在沟壑, 因此影响了薄膜的输运性质; 低激光能量密度生长的薄膜中可能存在更多的 SrO, 而低温时生长薄膜结晶性不好, 故薄膜均表现出绝缘体行为; 靶材表面烧蚀度增大, 由于发生分解反应, 使得部分 Ru 挥发, 导致生长的薄膜中存在 Ru 缺陷, 并进而影响 SRO 薄膜的电学性质和结构, 使其由金属性变为绝缘性. 而在最优条件下生长得到的 SRO 薄膜, 其表现出很好的金属性, 且 SRO 超薄膜还表现出 THE, 而当更改生长条件使薄膜中存在厚度不均匀或者更多的 Ru 缺陷时, THE 变小甚至消失, 故我们认为 THE 的存在, 是由于界面存在反演对称性破缺和 DM 相互作用诱导产生的手性自旋结构.

## 参考文献

- [1] Randall J J, Ward R 1959 *J. Am. Chem. Soc.* **81** 2629
- [2] Mackenzie A P, Reiner J W, Tyler A W, Galvin L M, Julian S R, Beasley M R, Geballe T H, Kapitulnik A 1998 *Phys. Rev. B* **58** R13318
- [3] Klein L, Dodge J S, Ahn C H, Snyder G J, Geballe T H, Beasley M R, Kapitulnik A 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 2774
- [4] Maria J P, Trolier-McKinstry S, Schloss D G, Hawley M E, Brown G W 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 4373
- [5] Choi K J, Baek S H, Jang H W, Belenkay L J, Lyubchenko M, Eom C B 2010 *Adv. Mater.* **22** 759
- [6] Rijnders G, Blank D H A, Choi J, Eom C B 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 505
- [7] Choe H C, Kang T S, Je J H, Moon J H, Lee B T, Kim S S 2005 *Thin Solid Films* **474** 44
- [8] Lee H N, Christen H M, Chisholm M F, Rouleau C M, Lowndes D H 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 4107
- [9] Sun Y, Zhong N, Zhang Y Y, Qi R J, Huang R, Tang X D, Yang P X, Xiang P H, Duan C G 2016 *J. Appl. Phys.* **120** 235108
- [10] Toyota D, Ohkubo I, Kumigashira H, Oshima M, Ohnishi T, Lippmaa M, Kawasaki M, Koinuma H 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 08N505
- [11] Toyota D, Ohkubo I, Kumigashira H, Oshima M, Ohnishi T, Lippmaa M, Takizawa M, Fujimori A, Ono K, Kawasaki M, Koinuma H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 162508
- [12] Shen X, Qiu X B, Su D, Zhou S Q, Li A D, Wu D 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 015307

- [13] Jeong H, Jeong S G, Mohamed A Y, Lee M, Noh W S, Kim Y, Bae J S, Choi W S, Cho D Y *2019 Appl. Phys. Lett.* **115** 092906
- [14] Chang Y J, Kim C H, Phark S H, Kim Y S, Yu J, Noh T W *2009 Phys. Rev. Lett.* **103** 057201
- [15] Matsuno J, Ogawa N, Yasuda K, Kagawa F, Koshiba E W, Nagaosa N, Tokura Y, Kawasaki M *2016 Sci. Adv.* **2** e1600304
- [16] Ohuchi Y, Matsuno J, Ogawa N, Kozuka Y, Uchida M, Tokura Y, Kawasaki M *2018 Nat. Commun.* **9** 213
- [17] Wang L F, Feng Q Y, Kim Y, Kim R, Lee K H, Pollard S D, Shin Y J, Zhou H B, Peng W, Lee D, Meng W J, Yang H, Han J H, Kim M, Lu Q Y, Noh T W *2018 Nat. Mater.* **17** 1087
- [18] Gu Y D, Wei Y W, Xu K, Zhang H R, Wan F, Li F, Saleem M S, Chang C Z, Sun J R, Song C, Feng J, Zhong X Y, Liu W, Zhang Z D, Zhu J, Pan F *2019 J. Phys. D: Appl. Phys.* **52** 404001
- [19] Wang W B, Daniels M W, Liao Z L, Zhao Y F, Wang J, Koster G, Rijnders G, Chang C Z, Xiao D, Wu W D *2019 Nat. Mater.* **18** 1054
- [20] Matl P, Ong N P, Yan Y F, Li Y Q, Studebaker D, Baum T, Doubinina G *1998 Phys. Rev. B* **57** 10248
- [21] Wang L, Feng Q, Lee H G, Ko E K, Lu Q, Noh T W *2020 Nano Lett.* **20** 2468
- [22] Kimbell G, Sass P M, Woltjes B, Ko E K, Noh T W, Wu W, Robinson J W A *2020 Phys. Rev. Mater.* **4** 054414
- [23] Lee S A, Oh S, Lee J, Hwang J Y, Kim J, Park S, Bae J S, Hong T E, Lee S, Kim S W, Kang W N, Choi W S *2017 Sci. Rep.* **7** 11583
- [24] Ohnishi T, Lippmaa M, Yamamoto T, Meguro S, Koinuma H *2005 Appl. Phys. Lett.* **87** 241919
- [25] Keeble D J, Wicklein S, Dittmann R, Ravelli L, Mackie R A, Egger W *2010 Phys. Rev. Lett.* **105** 226102
- [26] Ohnishi T, Takada K *2011 Appl. Phys. Express* **4** 025501
- [27] Zhang J, Cheng L, Cao H, Bao M, Zhao J, Liu X, Zhao A, Choi Y, Zhou H, Shafer P, Zhai X *2022 Nano Res.* **15** 7584
- [28] Zakharov N D, Satyalakshmi K M, Koren G, Hesse D *1999 J. Mater. Res.* **14** 4385
- [29] Koster G, Klein L, Siemons W, Rijnders G, Dodge J S, Eom C B, Blank D H A, Beasley M R *2012 Rev. Mod. Phys.* **84** 253
- [30] Kaur P, Sharma K K, Pandit R, Choudhary R J, Kumar R *2014 Appl. Phys. Lett.* **104** 081608
- [31] Jia Q X, Chu F, Adams C D, Wu X D, Hawley M, Cho J H, Findikoglu A T, Foltyn S R, Smith J L, Mitchell T E *1996 J. Mater. Res.* **11** 2263
- [32] Jia Q X, Foltyn S R, Hawley M, Wu X D *1997 J. Vac. Sci. Technol. A* **15** 1080
- [33] Shin J, Kalinin S V, Lee H N, Christen H M, Moore R G, Plummer E W, Baddorf A P *2005 Surf Sci.* **581** 118
- [34] Sohn B, Kim B, Choi J W, Chang S H, Han J H, Kim C *2020 Curr. Appl. Phys.* **20** 186
- [35] Kim G, Son K, Suyolec Y E, Miao L, Schreiber N J, Nair H P, Putzky D, Minola M, Christiani G, van Aken P A, Shen K M, Schlom D G, Logvenov G, Keimer B *2020 Phys. Rev. Materials* **4** 104410

SPECIAL TOPIC—Novel physical properties of functional oxide thin films

**Correlation of preparation conditions of SrRuO<sub>3</sub> ultrathin films with topological Hall effect\***

Zhang Jing-Xian <sup>1,2)</sup> Bao Ming-Rui <sup>2)</sup> Ye Fei <sup>2)</sup>

Liu Jia <sup>2)</sup> Cheng Long <sup>2)†</sup> Zhai Xiao-Fang <sup>2)‡</sup>

1) (*Department of Materials Science and Engineering, Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

2) (*School of Physical Science and Technology, ShanghaiTech University, Shanghai 201210, China*)

(Received 22 September 2022; revised manuscript received 12 October 2022)

**Abstract**

As one of the magnetic transition metal oxides, SrRuO<sub>3</sub> (SRO) has received much attention in recent years, which is mainly due to its unique itinerate ferromagnetism and the unusual electrical transport properties—behaving as Fermi liquid at low temperature and bad metal at high temperature. In the growth of SRO thin films, there are many factors that can affect the quality of thin films. In this work, we study various factors affecting the growth and quality of SRO thin films by using laser molecular beam epitaxy (laser MBE), including laser energy density, substrate temperature and target surface conditions, and explore their influences on the topological Hall effect (THE) in SRO. For thin films grown at high laser energy density and high temperature, we found that there are large trenches at the edge of steps, which deteriorate the transport properties of the thin films. When using low laser energy density, extra SrO may exist in the films, which also suppresses the conductivity. Films grown at low temperature tend to have poor crystallinity while films grown at high temperature exhibit island structures. The ablation degree of the target surface increases the decomposition of SRO to SrO, Ru and volatile RuO<sub>4</sub>, resulting in Ru defects in the grown thin film. The SRO thin film grown under the optimal conditions (1.75 J·cm<sup>-2</sup>, 670 °C, fresh target surface) exhibits the optimal conductivity and the strongest THE. For non-optimal growth conditions that favors thickness inhomogeneity or Ru defects in the film, THE becomes weaker or even disappears. Therefore, we believe that the THE is due to the Dzyaloshinskii-Moriya interaction (DMI) resulting from the interfacial inversion asymmetry and the associated chiral spin structures.

**Keywords:** SrRuO<sub>3</sub>, laser molecular beam epitaxy, growth control, topological hall effect

**PACS:** 68.55.-a, 73.61.-r, 74.70.Pq, 81.15.-z

**DOI:** 10.7498/aps.72.20221854

\* Project supported by the National Science Foundation of China (Grant Nos. 52072244, 12104305), the Science and Technology Commission of Shanghai Municipality, China (Grant No. 21JC1405000), and the ShanghaiTech Startup Fund, China.

† Corresponding author. E-mail: [chenglong1@shanghaitech.edu.cn](mailto:chenglong1@shanghaitech.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [zhaixf@shanghaitech.edu.cn](mailto:zhaixf@shanghaitech.edu.cn)

## 专题: 功能氧化物薄膜新奇物理性质

应变增强 Nb 掺杂 SrTiO<sub>3</sub> 薄膜热电性能\*

马云鹏 庄华鹭 李敬锋 李千†

(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)

(2022 年 12 月 2 日收到; 2023 年 1 月 6 日收到修改稿)

高性能热电材料的发展有望帮助解决未来能源危机, 且随着可穿戴器件的发展与应用, 热电材料和器件除了要具备更高的热-电转化性能以外, 还必须具有良好的柔性。将热电材料制成薄膜既可以为微型器件供电, 也有潜力应用于柔性器件。本文使用脉冲激光沉积方法, 在商用 SrTiO<sub>3</sub> (STO) 和 La<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.7</sub>Al<sub>0.65</sub>Ta<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub> (LSAT) 衬底上制备得到了不同厚度的高质量铌掺杂钛酸锶薄膜 (Nb:STO), 并对薄膜的表面形貌、结构以及热电性能进行表征与测试。结果显示, 使用 LSAT 作为衬底可以对薄膜施加面内压应变, 随着薄膜厚度的增大, 应变逐渐释放并接近于块体 Nb:STO。随着厚度的增大, 薄膜的热电性能逐渐提升, 在 STO 衬底上生长的 208 nm 厚样品的室温功率因子相比于 52 nm 样品提升了 187%。此外, 144 nm 厚度的 Nb:STO/LSAT 薄膜室温塞贝克系数达到了 265.95  $\mu\text{V}/\text{K}$ , 这是由于衬底应变导致薄膜样品的能带变化。本工作表明通过应变工程调控铌掺杂钛酸锶薄膜热电性能的可行性, 为后续提高此类薄膜材料的热电性能提供了一种新思路。

**关键词:** 脉冲激光沉积, 热电, 钛酸锶, 薄膜**PACS:** 68.55.Ln, 73.50.Lw, 81.15.Fg**DOI:** 10.7498/aps.72.20222301

## 1 引言

全球工业化的迅速发展在造福人类的同时也产生了极大的能源需求, 以化石燃料为主的能源结构加剧了环境污染<sup>[1]</sup>。而热能作为自然界中普遍存在的能量形式之一, 如果能够利用热电材料把这些能量直接转化为电能将可以极大缓解目前的能源危机。因此开发高性能热电材料是目前的重要研究方向之一。功率因子 (power factor, PF) 是评价热电材料性能的重要标准之一:

$$\text{PF} = S^2 \sigma, \quad (1)$$

其中  $S$  为塞贝克系数,  $\sigma$  为电导率。可以看出, 热电材料功率因子的提升可以通过提高塞贝克系数和电导率来实现。由于电导率和塞贝克系数受载流子浓度的影响相反, 所以可通过调控载流子的特性,

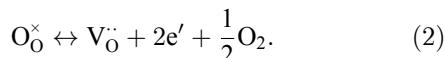
得到尽可能大的功率因子<sup>[2]</sup>。

柔性电子器件广泛应用于可折叠和可穿戴的电子设备, 如健康监测系统等方面<sup>[3]</sup>。当前广泛应用的柔性器件多为高分子材料, 虽然可以通过掺杂改性等方法得到柔性导电高分子<sup>[4]</sup>甚至具有热电性能的高分子材料<sup>[5]</sup>, 但是这些高分子材料在固有性能上仍比不上传统热电材料。降低传统热电材料的厚度有望在保持高热电性能的同时使其具备高柔性。另一方面, 有研究表明低维效应<sup>[6–8]</sup>、应变以及压力<sup>[9–11]</sup>可调控二维热电材料的能带, 影响其态密度有效质量, 进而影响电导率。除了通过对低厚度样品进行拉伸、弯曲等方法来施加应变之外<sup>[12,13]</sup>, 还可以使用不同晶格常数的衬底对外延薄膜施加不同的应变<sup>[14–16]</sup>。在很多热电材料中,  $\Gamma$  点处的能带简并可以通过应变解除, 这提供了调节态密度有效质量和电子迁移率的可能性<sup>[17]</sup>。近年随着脉冲激光沉积、磁控溅射等薄膜制备技术的发展, 已经

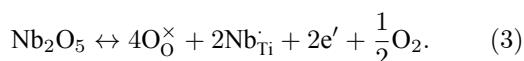
\* 国家重点研发计划 (批准号: 2020YFA0309100) 和国家自然科学基金委原创探索计划 (批准号: 52150092) 资助的课题。

† 通信作者。E-mail: qianli\_mse@tsinghua.edu.cn

可以利用这些方法制备高性能的热电薄膜<sup>[18–21]</sup>. 目前, 热电薄膜的厚度及应变状态对其热电性能的影响鲜有报道. SrTiO<sub>3</sub> (STO) 具有立方钙钛矿结构, 载流子有效质量较大, 是潜在高性能热电材料<sup>[22]</sup>. STO 具有 3.25 eV 的间接带隙 (直接带隙为 3.75 eV)<sup>[23]</sup>, 当对其进行 A 位 La 掺杂或 B 位 Nb 掺杂<sup>[2,24,25]</sup>, 或者引入氧空位时<sup>[2,26]</sup>, 它会显示出较高的电导率以及塞贝克系数. 当引入氧空位时, 有



当使用 Nb 元素对 Ti 位非本征掺杂时, 假设 Nb 原子完全电离, 有



如果 Nb 掺杂的 STO 样品没有经过高温真空或者还原性气氛退火, 那么样品中本征氧空位较少, 由 Nb 元素引入的电子起到主要作用<sup>[27,28]</sup>.

本文采用脉冲激光沉积方法, 在 STO 和 La<sub>0.3</sub> Sr<sub>0.7</sub>Al<sub>0.65</sub>Ta<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub> (LSAT) 单晶衬底上制备了 5 种不同厚度的 Nb 掺杂 STO 薄膜 (Nb:STO). 由于 STO (3.905 Å), LSAT (3.870 Å), Nb:STO (3.924 Å) 的晶格常数不同<sup>[29]</sup>, 本工作通过调整生长工艺, 保证了 Nb:STO 薄膜以外延方式生长. 在薄膜生长时, 其受到面内的压应变, 且应变会随 Nb:STO 薄膜厚度的增大而逐渐弛豫, 并接近于块体 Nb:STO 状态, LSAT 衬底相比于 STO 衬底对薄膜施加了更大的压应变, 从而可通过应变调控热电性能. 利用 X 射线衍射 (XRD)、原子力显微镜 (AFM) 以及热电参数测试系统等, 对薄膜结构与电学性能进行详细的表征.

## 2 研究方法

### 2.1 样品制备

本文采用脉冲激光沉积方法制备 Nb:SrTiO<sub>3</sub> 薄膜. 使用自制的 5% 摩尔含量 Nb 元素掺杂的 Sr TiO<sub>3</sub> 陶瓷靶材, 单晶衬底为购自于合肥科晶材料技术有限公司的 (001) 取向单晶 STO 衬底和 LSAT 衬底, 尺寸为 5 mm × 10 mm × 0.5 mm. 激光光源为 248 nm KrF 准分子激光器. 在 STO 与 LSAT 单晶衬底上生长 Nb:STO 薄膜时, 采用 650 °C 生

长温度, 10 Pa 生长氧压, 1.2 J/cm<sup>2</sup> 能量密度, 3 Hz 生长频率.

### 2.2 样品测试

X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 测试使用日本理学公司高分辨率 X 射线衍射仪, 使用 Cu-K<sub>α1</sub> 作为辐射源 (波长为 1.5406 Å), 进行 θ-2θ 扫描. 使用牛津仪器 Asylum Research MFP 3D 原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) 在轻敲模式下表征了样品表面形貌. 利用蔡司公司 Gemini2 扫描电子显微镜完成 X 射线能谱 (energy dispersive spectroscopy, EDS) 测试, 验证 Nb 元素掺杂. 使用嘉仪通公司的薄膜热电参数测试系统 MRS-3 测试了热电性能参数, MRS-3 采用动态法和四线法保证测试结果的准确性和稳定性, 并可以在 90—800 K 温度范围内进行测量. 测试时, 4 根电极均匀排布在 5 mm × 10 mm × 0.5 mm 样品表面, 两端电极固定, 中间两根电极通过弹簧确保与样品良好接触. 通电进行电导率测试后, 系统启动加热台对样品进行单侧加热, 通过热电偶探测温差并通过金属电极检测并记录温差电动势, 计算出塞贝克系数. 使用 Toyo 8340DC-S 高灵敏度电阻率/霍尔系数测量系统测试了样品的载流子浓度.

## 3 结果与分析

使用脉冲激光沉积方法在 STO 单晶衬底依次制备厚度为 13, 26, 52, 104, 208 nm 的外延 Nb:STO 薄膜. 利用 XRD 对这些薄膜样品进行物相表征. 取样品的 (002) 衍射峰附近做精细的扫描<sup>[29]</sup>, 并将 13, 52, 208 nm 的 Nb:STO/STO 薄膜样品进行对比, 如图 1(a) 所示. 随着薄膜厚度的增大, 薄膜衍射峰的强度逐渐增大, 且均位于 STO 衬底峰的低角度侧. 这是由于 Nb 原子在掺杂时取代了 B 位的 Ti 原子, 而 Nb 原子半径 (0.64 Å) 比 Ti 原子半径 (0.605 Å) 大, 从而导致晶胞晶格常数增大, 加之面内受压应变, 同样会导致 c 轴晶格常数的增大. 此外, 52 nm 的 Nb:STO/STO 薄膜样品可以在薄膜峰周围观察到明显的振荡峰, 这说明 Nb:STO/STO 薄膜样品生长质量很高. 图 1(b) 显示了 AFM 测量的 13 nm 厚度的 Nb:STO/STO 样品 1 μm × 1 μm 范围内的表面形貌, 在该范围内达到了

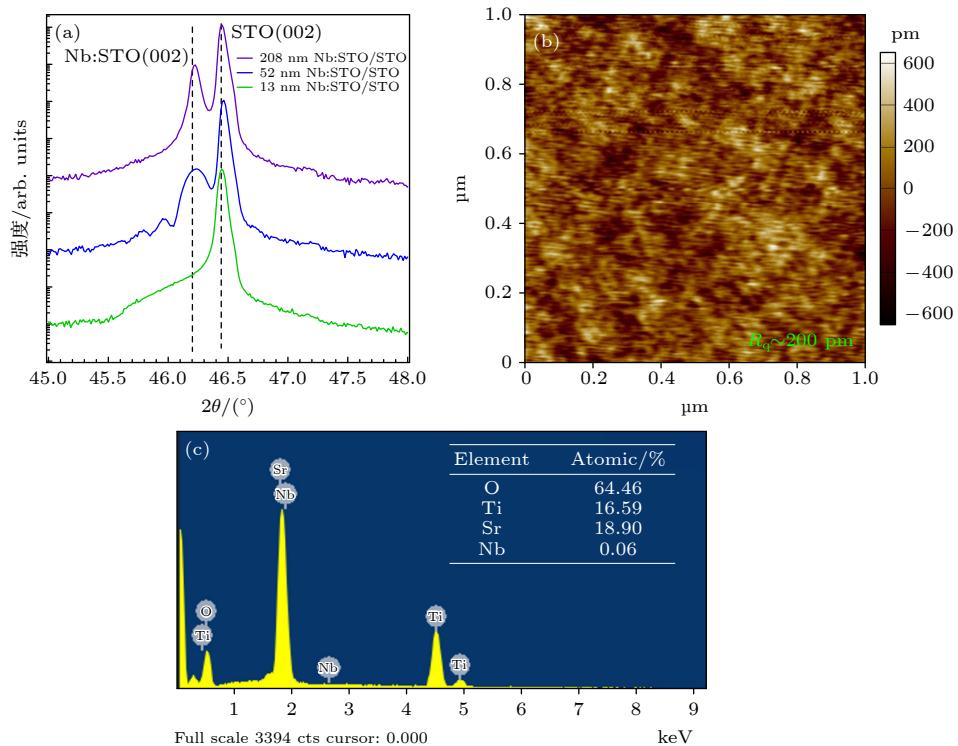


图 1 不同厚度 Nb:STO/STO 薄膜生长状况表征 (a) XRD 谱; (b) AFM 形貌图; (c) EDS, 插表为原子摩尔比

Fig. 1. Characterization of Nb doped  $\text{SrTiO}_3$  thin films on (001)  $\text{SrTiO}_3$  substrates with different thicknesses: (a) XRD spectrum; (b) AFM image; (c) EDS, the inset is the measured element composition.

约 200 pm 的低表面粗糙度, 从另一个角度说明了 Nb:STO/STO 外延薄膜的高生长质量. 图 1(c) 为薄膜表面的 EDS 点扫描谱, 结合插表可以发现, STO 薄膜中成功掺入了 Nb 元素.

利用薄膜热电参数测试系统以及高灵敏度电阻率/霍尔系数测量系统, 对 52, 104, 208 nm 厚度的外延 Nb:STO/STO 薄膜进行了热电参数测试. 较薄样品由于电阻率较高, 测试结果不确定性较大, 因此不在文中展示和讨论. 图 2(a) 为薄膜的变温电导率测试数据. 在室温下, 随着薄膜厚度增大, 薄膜电导率逐渐上升, 从 52 nm 样品的  $25.16 \text{ S/cm}$  提高到 208 nm 样品的  $80.75 \text{ S/cm}$ . n 型 STO 表面会形成带负电的电子耗尽层, 这是影响载流子浓度的重要因素之一. 随着薄膜厚度增大, 薄膜受电子耗尽层的影响减小, 载流子浓度逐渐提升, 进而电导率逐渐提升<sup>[30,31]</sup> (如图 2(b) 所示). 随温度上升, 各样品的电导率单调递减, 表现出简并半导体特性. 载流子浓度基本与温度无关, 说明掺杂的 Nb 原子在室温下已经基本发生电离, 在温度升高时额外的热激发较少. 根据载流子浓度可以估算出 Nb 原子的掺杂摩尔分数约为 1.5%. 此外, 影响电导率  $\sigma$  和塞贝克系数  $S$  的关键因素为散射因子  $s$ ,

其取值在不同散射因素占主导时不同, 在本文测试的温度范围 (300—600 K) 内, 声学声子散射占主导. 温度上升导致载流子的声学声子散射增强, 所以 Nb:STO/STO 薄膜样品的电导率逐渐下降.

图 2(c) 显示了薄膜的塞贝克系数随温度变化规律. 塞贝克系数为负值表明 Nb:STO/STO 中的多数载流子为电子, 与 Nb 施主掺杂类型一致. 在计算载流子输运特性时, 载流子能量对载流子波矢存在与费米面形状和能带都有关的色散关系, 实际情况可能非常复杂. 为了进行简化, 通常将费米面考虑成球形, 并只考虑最靠近费米面的单一能带, 并假设其形状为抛物带状, 即单抛物带 (single parabolic band)<sup>[32]</sup>. 随着温度的上升, 塞贝克系数的绝对值逐渐增大, 对于 52 nm 厚度的 Nb:STO/STO 样品, 532.2 K 时的塞贝克系数相比于室温提升了 45%, 最大达到  $-354.2 \mu\text{V/K}$ , 变化趋势符合上述模型. 根据塞贝克系数及电导率计算得到功率因子, 如图 2(d) 所示. 在室温下, 208 nm 薄膜功率因子最高, 达到  $0.43 \text{ mW}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$ , 这是由于其显著大的电导率以及与其他样品接近的塞贝克系数. 对比文献中其他相关体系热电薄膜结果, 如  $\text{SrTi}_{0.88}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_3/\text{LAO}$  薄膜 (约  $0.33 \text{ mW}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$ )<sup>[26]</sup>,  $\text{SrTi}_{0.94}$

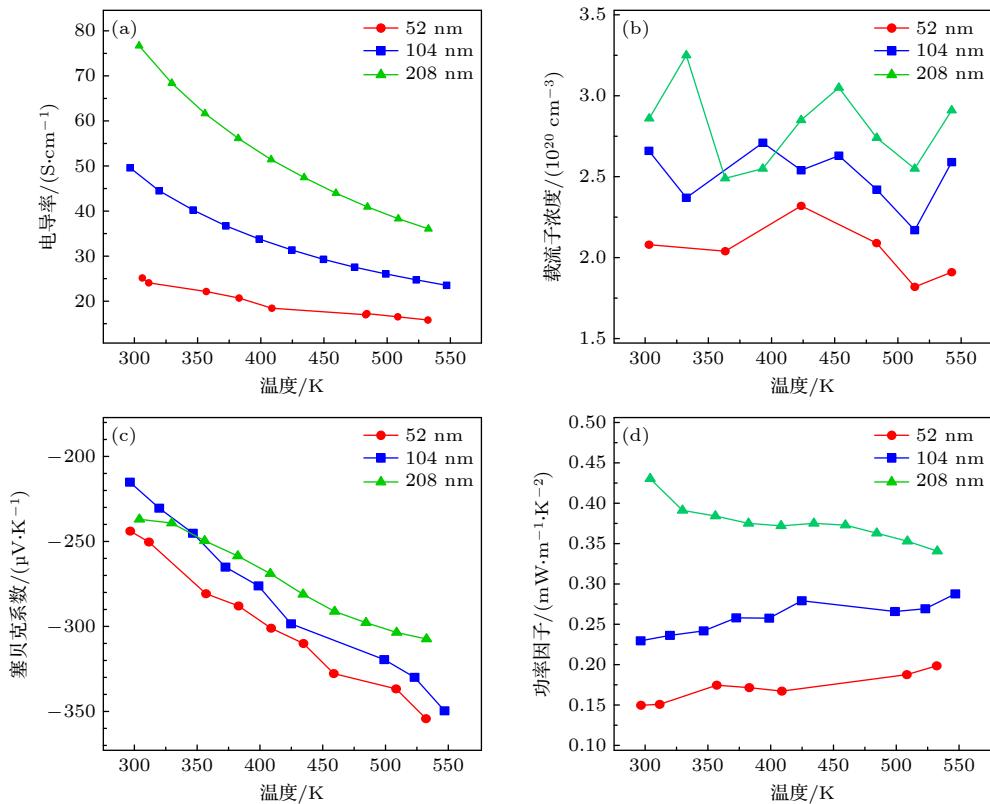


图 2 不同厚度 Nb:STO/STO 薄膜在不同温度下的面内热电性能 (a) 电导率; (b) 载流子浓度; (c) 塞贝克系数; (d) 功率因子

Fig. 2. Temperature dependence of in-plane thermoelectric properties of Nb:STO/STO thin films with different thicknesses: (a) Conductivities; (b) carrier concentrations; (c) Seebeck coefficients; (d) power factors.

$\text{Nb}_{0.06}\text{O}_3/\text{LSAT}$  薄膜 (最高  $0.84 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ )<sup>[30]</sup>, 以及  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}$  薄膜 ( $0.218 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ )<sup>[33]</sup>, 本工作的功率因子达到较高水平. 由于不同厚度的样品电导率下降速度不同而塞贝克系数增大速度接近, 随着温度的上升, 208 nm 厚度的薄膜功率因子逐渐下降, 而其他两个厚度样品的功率因子缓慢上升.

为与 STO 衬底对比, 使用脉冲激光沉积法在 LSAT 单晶衬底上依次制备了厚度为 18, 36, 72, 144, 288 nm 的 Nb:STO 外延薄膜. 图 3(a) 显示 18 nm 的 Nb:STO/LSAT 薄膜的表面粗糙度为 350 pm, 同样具有很高的表面平整度. 使用 XRD 对 5 种厚度的 Nb:STO/LSAT 薄膜样品的 (002) 衍射峰进行测试对比, 如图 3(b) 所示. LSAT 具有立方结构, 晶格常数约为  $3.87 \text{ \AA}$ , 与实际测得的 (002) 衍射峰位 ( $46.9^\circ$ ) 一致. 该值小于 Nb:STO 的晶格常数 (块体靶材的实测值为  $3.924 \text{ \AA}$ ), 因此薄膜在面内方向受压应力, 而在面外方向  $c$  轴则相应增长. 通过双轴衬底应变模型, 根据泊松比可计算得到外延 Nb:STO 的理论  $c$  轴晶格常数. 通过 Bragg 方程从 XRD 图谱中计算出  $c$  轴晶格常数以及面外应

变, 如图 3(c) 所示. 当薄膜厚度为 18 nm 时, 通过 XRD 计算得到的  $c$  轴晶格常数与利用泊松比计算得到的理论  $c$  轴晶格常数相吻合. 随着薄膜厚度的增大, 衍射峰向高角度移动, 面内应力逐渐释放, 薄膜样品  $c$  轴长度逐渐降低, 并接近于 Nb:STO/STO 的晶格常数. 288 nm 的 Nb:STO/LSAT 样品有两个峰, 这表明薄膜较厚时会发生部分应变弛豫, 导致一部分薄膜样品的  $c$  轴晶格常数突变. 对 288 nm 样品的 XRD 图谱进行分峰处理, 得到两峰峰位分别为  $46.02^\circ$  和  $46.17^\circ$ , 积分面积之比为  $1:3.8$ , 所以薄膜在约 60 nm 处发生应变弛豫. 对于 144 nm 样品进行分峰, 两峰积分面积之比为  $1:1.4$ , 可以得到相同弛豫厚度. 根据 Matthews-Blakeslee 模型计算, STO/LSAT 的弛豫厚度仅有 12 nm, 这是因为该模型没有考虑动力学势垒的影响, 从而低估了临界弛豫厚度. 不同厚度的 Nb:STO/STO 样品没有观察到明显的弛豫, 是因为更小的晶格失配会导致更大的临界弛豫厚度<sup>[34,35]</sup>.

图 4 对比了 Nb:STO/LSAT 与 Nb:STO/STO 薄膜的热电性能参数. 与 Nb:STO/STO 相同, LSAT

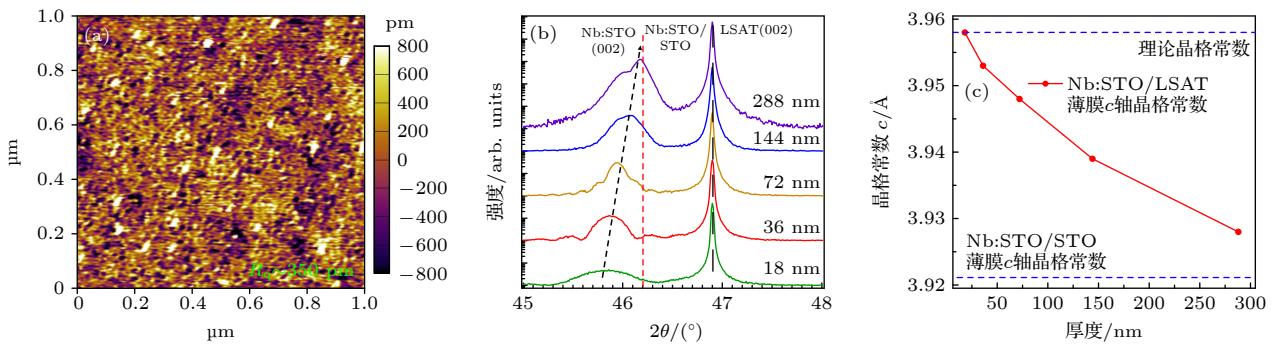
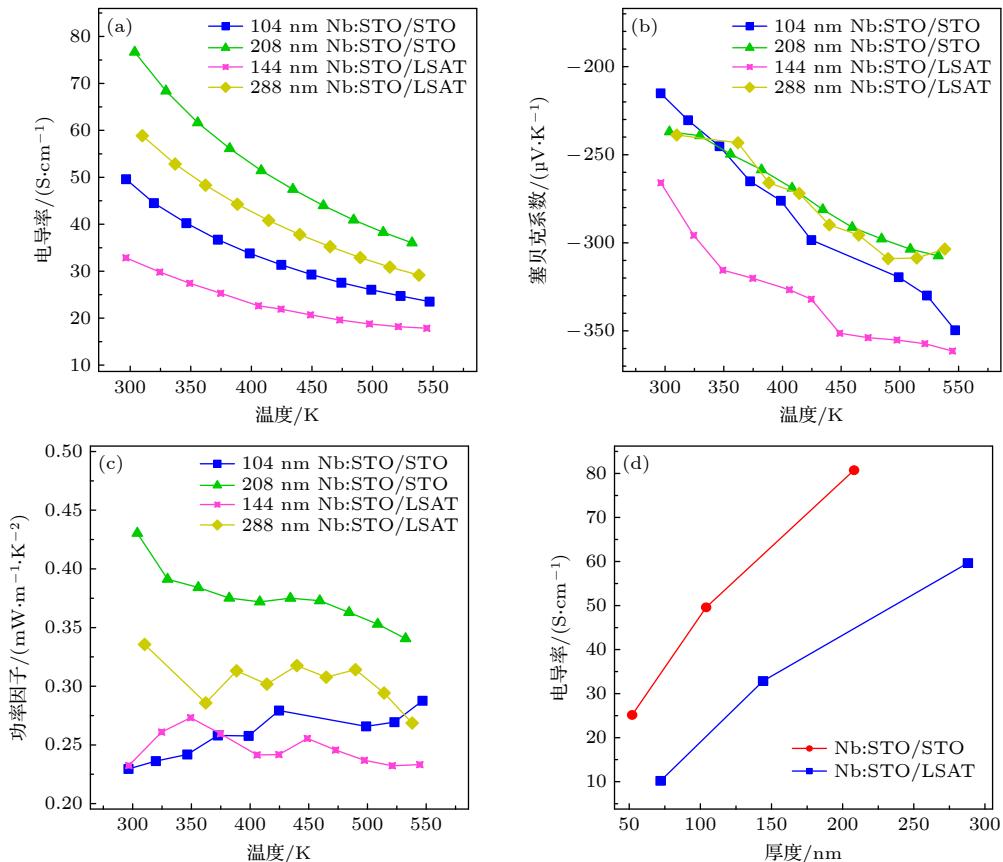
图 3 NSTO/LSAT 薄膜生长状况表征 (a) AFM 形貌图; (b) XRD 谱; (c) 薄膜  $c$  轴晶格常数Fig. 3. Characterization of Nb:STO/LSAT thin films: (a) AFM image; (b) XRD spectrum; (c) lattice parameters of the  $c$  axis.

图 4 不同厚度 Nb:STO/STO 和 Nb:STO/LSAT 薄膜在不同温度下的面内热电性能 (a) 电导率; (b) 塞贝克系数; (c) 功率因子; (d) 不同衬底、厚度薄膜的电导率对比

Fig. 4. Temperature dependence of in-plane thermoelectric properties of Nb:STO/STO and Nb:STO/LSAT thin films with different thicknesses: (a) Conductivities; (b) Seebeck coefficients; (c) power factors; (d) conductivity of thin films with different thicknesses and substrates.

上生长的 Nb:STO 薄膜的电导率随温度上升而降低, 塞贝克系数绝对值随温度上升而提高, 功率因子基本不变, 如图 4(a)–(c)。对比不同厚度以及衬底上 Nb:STO 的电导率, 生长在 LSAT 衬底上的 Nb:STO 薄膜样品具有更低的电导率, 如图 4(d) 所示。144 nm Nb:STO/LSAT 样品在室温下有  $-265.95 \mu\text{V/K}$  的较高的塞贝克系数, 并在 550 K 时

达到了  $-361.44 \mu\text{V/K}$ , 室温塞贝克系数达到部分 n 型 STO 薄膜工作塞贝克系数的两倍 [30,26], 相比于块体 n 型 STO 也有一定优势 (Zhang 等 [2] 取得室温塞贝克系数最大约  $-150 \mu\text{V/K}$ )。根据 Zou 等 [36] 对  $\text{SrTiO}_3$  的第一性原理计算结果, 未施加应变时  $\text{SrTiO}_3$  的导带底  $\Gamma$  点存在三重简并, 当对  $\text{SrTiO}_3$  施加应变时, 这种简并性被破坏。压缩应变将导致

在 $\Gamma$ 点出现两个较低能量的简并带和一个较高能量的分裂带, 而拉伸应变下 $\Gamma$ 点出现两个较高能量的简并带和一个较低能量的能带。这是由于SrTiO<sub>3</sub>中晶体场分裂导致Ti的3d-t<sub>2g</sub>轨道大幅改变, 进而改变了导带底的态密度分布。相比于无应变的STO, 面内压缩应变的STO导带底能带形状更“胖”, 所以能带更重, 带边有效质量以及态密度有效质量的面内分量增大, 最终导致面内塞贝克系数增大<sup>[36]</sup>。因此, 通过应变工程来调控n型STO的热电性能是一种可行的路径。

## 4 总 结

本文采用脉冲激光沉积方法, 在(001)取向STO和LSAT单晶衬底上制备了不同厚度的Nb:STO外延薄膜。XRD和AFM测试结果表明生长得到了外延性好、表面平整度高且没有杂相的高质量薄膜。变温电导率测试说明薄膜呈现出简并半导体特性, 这与温度升高导致的声子散射增强有关。利用XRD进一步分析了薄膜的应变情况。面内压缩应变增大了塞贝克系数, 这是因为应变影响了薄膜能带分布, 提高了带边有效质量以及态密度有效质量。室温下, 144 nm厚度Nb:STO/LSAT薄膜样品得到了 $-265.95 \mu\text{V/K}$ 的塞贝克系数, 相比其他样品有较大的提升。本工作发现, 通过施加应变可以增大Nb:STO薄膜的塞贝克系数。本工作对于塞贝克系数等热电参数的调控方法有望应用于其他热电薄膜体系, 为提升综合热电性能提供了新思路。

## 参考文献

- [1] Ulu Z, Hepbasli A 2007 *Renew. Sustain. Energy Rev.* **11** 1
- [2] Zhang B, Wang J, Zou T, Zhang S, Yaer X, Ding N, Liu C, Miao L, Li Y, Wu Y 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 11406
- [3] Gao W, Zhu Y, Wang Y, Yuan G, Liu J M 2020 *J. Materomics* **6** 1
- [4] Chiang C K, Fincher C R, Park Y W, Heeger A J, Shirakawa H, Louis E J, Gau S C, MacDiarmid A G 1977 *Phys. Rev. Lett.* **39** 1098
- [5] Fan Z, Du D, Yu Z, Li P, Xia Y, Ouyang J 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 23204
- [6] Jalan B, Stemmer S 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 042106
- [7] Ohta H, Kim S, Mune Y, Mizoguchi T, Nomura K, Ohta S, Nomura T, Nakanishi Y, Ikuhara Y, Hirano M, Hosono H, Koumoto K 2007 *Nat. Mater.* **6** 129
- [8] Pu J, Kanahashi K, Cuong N T, Chen C H, Li L J, Okada S, Ohta H, Takenobu T 2016 *Phys. Rev. B* **94** 014312
- [9] Li P, Li L, Zeng X C 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 3106
- [10] Zhang X, Liu B, Liu S, Li J, Liu R, Wang P, Dong Q, Li S, Tian H, Li Q, Liu B 2021 *J. Alloys Compd.* **867** 158923
- [11] Wang N, Li M, Xiao H, Gong H, Liu Z, Zu X, Qiao L 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 15097
- [12] Xu R, Huang J, Barnard E S, Hong S S, Singh P, Wong E K, Jansen T, Harbola V, Xiao J, Wang B Y, Crossley S, Lu D, Liu S, Hwang H Y 2020 *Nat. Commun.* **11** 3141
- [13] Dong Z, Chen H, Qi M, Shen J, Liu W, Guo E, Li D, Zhang Y, Wu Z 2022 *Laser Photonics Rev.* **16** 2100454
- [14] Tikhomirov O, Jiang H, Levy J 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 147601
- [15] Haeni J H, Irvin P, Chang W, Uecker R, Reiche P, Li Y L, Choudhury S, Tian W, Hawley M E, Craig B, Tagantsev A K, Pan X Q, Streiffer S K, Chen L Q, Kirchoefer S W, Levy J, Schlom D G 2004 *Nature* **430** 758
- [16] Bhansali S, Khunzin W, Chatterjee A, Santiso J, Abad B, Martin-Gonzalez M, Jakob G, Sotomayor Torres C M, Chávez-Angel E 2019 *Nanoscale Adv.* **1** 3647
- [17] Janotti A, Steiauf D, Van de Walle C G 2011 *Phys. Rev. B* **84** 201304
- [18] Bellucci A, Mastellone M, Girolami M, Orlando S, Medici L, Mezzi A, Kaculis S, Polini R, Trucchi D M 2017 *Appl. Surf. Sci.* **418** 589
- [19] Venkatasubramanian R, Siivola E, Colpitts T, O'Quinn B 2001 *Nature* **413** 597
- [20] Chen Z J, Zhou B Y, Li J X, Wen C L 2016 *Appl. Surf. Sci.* **386** 389
- [21] Varghese T, Hollar C, Richardson J, Kempf N, Han C, Gamarachchi P, Estrada D, Mehta R J, Zhang Y 2016 *Sci. Rep.* **6** 33135
- [22] Wunderlich W, Ohta H, Koumoto K 2009 *Phys. B Condens. Matter* **404** 2202
- [23] Benthem K, Elsässer C, French R H 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 6156
- [24] Apreutesei M, Debord R, Bouras M, Regreny P, Botella C, Benamrouche A, Carretero-Genevrier A, Gazquez J, Grenet G, Pailhès S, Saint-Girons G, Bachelet R 2017 *Sci. Technol. Adv. Mater.* **18** 430
- [25] Zhao T, Lu H B, Chen F, Dai S Y, Yang G Z, Chen Z H 2000 *J. Cryst. Growth* **212** 451
- [26] Kumar S R S, Barasheed A Z, Alshareef H N 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 7268
- [27] Blennow P, Hagen A, Hansen K, Wallenberg L, Mogensen M 2008 *Solid State Ion.* **179** 2047
- [28] Chan N H, Sharma R K, Smyth D M 1981 *J. Electrochem. Soc.* **128** 1762
- [29] Culbertson C M, Flak A T, Yatskin M, Cheong P H Y, Cann D P, Dolgos M R 2020 *Sci. Rep.* **10** 3729
- [30] Chatterjee A, Lan Z, Christensen D V, Bauitti F, Morata A, Chavez-Angel E, Sanna S, Castelli I E, Chen Y, Taranton A, Pryds N 2022 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24** 3741
- [31] Ohtomo A, Hwang H Y 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1716
- [32] Hicks L D, Dresselhaus M S 1993 *Phys. Rev. B* **47** 12727
- [33] Xu J, He Z M, Yang W L, Wu R, Lai X F, Jian J K 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 197301 (in Chinese) [许静, 何梓民, 杨文龙, 吴荣, 赖晓芳, 简基康 2022 物理学报 **71** 197301]
- [34] Matthews J, Blakeslee A 1974 *J. Cryst. Growth* **27** 118
- [35] Wang T, Ganguly K, Marshall P, Xu P, Jalan B 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 212904
- [36] Zou D, Liu Y, Xie S, Lin J, Li J 2013 *Chem. Phys. Lett.* **586** 159

SPECIAL TOPIC—Novel physical properties of functional oxide thin films

## Strain-enhanced thermoelectric properties of Nb-doped SrTiO<sub>3</sub> thin films\*

Ma Yun-Peng    Zhuang Hua-Lu    Li Jing-Feng    Li Qian<sup>†</sup>

(State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, School of Materials

Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 2 December 2022; revised manuscript received 6 January 2023)

### Abstract

The development of high-performance thermoelectric materials can help solve the energy crisis in the future. Thin-film thermoelectric materials can meet the requirement for flexibility of wearable devices while supplying electrical power to them. In this study, high-quality Nb-doped SrTiO<sub>3</sub> films (Nb:STO) with different thickness are prepared on SrTiO<sub>3</sub> (STO) and La<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.7</sub>Al<sub>0.65</sub>Ta<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub> (LSAT) substrates by pulsed laser deposition. The surface morphologies, crystal structures, and thermoelectric performances of the films are characterized. The results show that the thermoelectric performance of the strain-free film increase with thickness increasing. The power factor at room temperature increases by 187%. The Seebeck coefficient of the 144 nm-thick Nb:STO/LSAT sample with strain is greatly improved to 265.95  $\mu\text{V}/\text{K}$  at room temperature, which is likely to be due to the strain induced changes in the energy band of the thin film. The improvement of the thermoelectric performances of Nb:STO thin films by strain engineering provides a new approach to improving the thermoelectric properties of oxide thin films.

**Keywords:** pulsed laser deposition, thermoelectricity, SrTiO<sub>3</sub>, thin film

**PACS:** 68.55.Ln, 73.50.Lw, 81.15.Fg

**DOI:** 10.7498/aps.72.20222301

\* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2020YFA0309100) and the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 52150092).

† Corresponding author. E-mail: qianli\_mse@tsinghua.edu.cn



## 应变增强Nb掺杂SrTiO<sub>3</sub>薄膜热电性能

马云鹏 庄华鹭 李敬锋 李千

### Strain-enhanced thermoelectric properties of Nb-doped SrTiO<sub>3</sub> thin films

Ma Yun-Peng Zhuang Hua-Lu Li Jing-Feng Li Qian

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 72, 096803 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20222301

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222301>

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

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 脉冲激光沉积无氢钨掺杂类金刚石膜的摩擦与机械性能

Tribological and mechanical properties of non-hydrogenated W-doped diamond-like carbon film prepared by pulsed laser deposition  
物理学报. 2021, 70(4): 046801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201505>

#### 外延BaMoO<sub>3</sub>, BaMoO<sub>4</sub>薄膜的生长行为

Growth behaviors of epitaxial barium molybdate (BaMoO<sub>3</sub>, BaMoO<sub>4</sub>) film  
物理学报. 2022, 71(17): 178103 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220736>

#### 高质量FeSe单晶薄膜的制备及相关性能表征

Preparation and characterization of high-quality FeSe single crystal thin films  
物理学报. 2018, 67(20): 207416 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180940>

#### 硒化亚铜薄膜热电性能研究进展

Research progress of Cu<sub>2</sub>Se thin film thermoelectric properties  
物理学报. 2021, 70(7): 076802 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201677>

#### 掺铌SrTiO<sub>3</sub>中的逆自旋霍尔效应

Inverse spin Hall effect in Nb doped SrTiO<sub>3</sub>  
物理学报. 2019, 68(10): 106101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190118>

#### 高性能Bi<sub>2</sub>Te<sub>3x</sub>Se<sub>x</sub>热电薄膜的可控生长

Structural control for high performance Bi<sub>2</sub>Te<sub>3x</sub>Se<sub>x</sub> thermoelectric thin films  
物理学报. 2021, 70(20): 207303 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211090>

专题: 功能氧化物薄膜新奇物理性质 • 封面文章

# 钙钛矿相界面插层对 $\text{SrFeO}_x$ 基忆阻器的性能提升\*

陈开辉<sup>1)2)</sup> 樊贞<sup>1)2)†</sup> 董帅<sup>1)</sup> 李文杰<sup>1)</sup> 陈奕宏<sup>1)</sup> 田国<sup>1)</sup> 陈德杨<sup>1)</sup>  
秦明辉<sup>1)</sup> 曾敏<sup>1)</sup> 陆旭兵<sup>1)</sup> 周国富<sup>2)</sup> 高兴森<sup>1)</sup> 刘俊明<sup>3)</sup>

1) (华南师范大学华南先进光电子研究院先进材料研究所, 广州 510006)

2) (华南师范大学华南先进光电子研究院, 广东省光信息材料与技术重点  
实验室和国家绿色光电子国际联合研究中心, 广州 510006)

3) (南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

(2022年10月10日收到; 2022年12月2日收到修改稿)

$\text{SrFeO}_x$  (SFO) 是一种能在  $\text{SrFeO}_{2.5}$  钙铁石 (BM) 相和  $\text{SrFeO}_3$  钙钛矿 (PV) 相之间发生可逆拓扑相变的材料。这种相变能显著改变电导却维持晶格框架不变, 使 SFO 成为一种可靠的阻变材料。目前大部分 SFO 基忆阻器使用单层 BM-SFO 作为阻变功能层, 这种器件一般表现出突变型阻变行为, 因而其应用被局限于两态存储。对于神经形态计算等应用, 单层 BM-SFO 忆阻器存在阻态数少、阻值波动大等问题。为解决这些问题, 本研究设计出 BM-SFO/PV-SFO 双层忆阻器, 其中 PV-SFO 层为富氧界面插层, 可在导电细丝形成过程中提供大量氧离子并在断裂过程中回收氧离子, 使导电细丝的几何尺寸(如直径)在更大范围内可调, 从而获得更多、更连续且稳定的阻态, 可用于模拟长时程增强和抑制等突触行为。基于该器件仿真构建了全连接神经网络 (ANN), 在手写体数字光学识别 (ORHD) 数据集进行在线训练后获得了 86.3% 的识别准确率, 相比于单层忆阻器基 ANN 的准确率提升 69.3%。本研究为 SFO 基忆阻器性能调控提供了一种新方法, 并展示了它们作为人工突触器件在神经形态计算方面的应用潜力。

**关键词:**  $\text{SrFeO}_x$  基忆阻器, 人工突触, 神经网络, 界面插层

**PACS:** 73.40.-c, 73.50.-h, 73.61.-r, 84.35.+i

**DOI:** 10.7498/aps.72.20221934

## 1 引言

人工智能 (AI) 技术在近十多年取得了巨大的进步, 特别在图像识别、辅助驾驶、数据挖掘等方面存在大量应用。然而, 随着 AI 模型参数规模的急剧增长, 对硬件算力的需求越来越高。而传统冯·诺伊曼架构计算机中处理器和内存是相互分离的, 数据在二者之间反复传输会导致高延时和高能耗, 难以满足 AI 等数据密集型应用的需求。与传

统计机不同, 受人脑启发的神经形态计算系统具有存算一体、高度并行、超低能耗等特点, 天然适合作为 AI 专用硬件。神经形态计算系统的基本单元是能够模拟神经元或突触功能的神经形态器件, 典型代表之一是忆阻器, 它是一种受外场调控的电阻开关, 其电导值可用于模拟突触权重。此外, 忆阻器具有集成密度高、操作速度快、功耗低等优点, 因而成为近年来备受关注的一类人工突触器件。

目前忆阻器大多基于  $\text{HfO}_x$ <sup>[1–6]</sup>,  $\text{TaO}_x$ <sup>[7–11]</sup>,  $\text{TiO}_x$ <sup>[12–17]</sup> 等氧化物, 这些氧化物在阻变过程中氧

\* 国家自然科学基金(批准号: 92163210, U1932125, 52172143) 和广州市科技计划(批准号: 202201000008) 资助的课题。

† 通信作者。E-mail: [fanzhen@m.scnu.edu.cn](mailto:fanzhen@m.scnu.edu.cn)

含量的大量变化通常会导致显著的结构变化<sup>[18]</sup>,使得阻态难以稳定地往复调控。而以  $\text{SrFeO}_x$  (SFO) 为代表的拓扑相变材料,能够在绝缘钙铁石 (brownmillerite, BM) 相和导电钙钛矿 (perovskite, PV) 相 (氧含量  $x$  分别约为 2.5 和 3) 之间可逆转变,同时晶格框架保持不变,因此 SFO 是一种稳定可靠的阻变材料。此外, BM-SFO 和 PV-SFO 两相之间能量差很小 (约 0.1 eV)<sup>[19]</sup>,因此使用较小外加电压便能诱导两相转变<sup>[20,21]</sup>,有利于实现低压、低能耗操作。

以上特性使 SFO 基忆阻器成为近年来的研究热点。比如, Acharya 等<sup>[22]</sup>在 (001) 取向  $\text{SrTiO}_3$  衬底上制备了 Au/BM-SFO/SrRuO<sub>3</sub> (SRO) 忆阻器 (如图 1(a) 所示),获得了高达 60 的开关比、7000 s 以上的保持时间以及超过 1000 次的循环次数。而 Tian 等<sup>[23]</sup>深入研究了该忆阻器的阻变机理,结合高分辨透射电镜和导电原子力显微镜直接观察到电场作用下 PV-SFO 导电细丝在 BM-SFO 绝缘基质中的形成与断裂,证实了导电细丝型阻变机理;观测到 PV 相导电细丝平均直径仅约为 10 nm 量级,使得器件横向尺寸能够微缩至百纳米量级,并实现了阻变性能的提升:开关比提升至  $10^4$ ,保持时间增长至  $10^5$  秒,且循环次数增加至  $10^7$  次。后续还有大量关于单层 BM-SFO 忆阻器的研究<sup>[24,25]</sup>,虽然它们均获得了优异的阻变性能,但也都表明这种单层忆阻器的阻变行为是突变型的,即高阻态 (high resistance state, HRS) 和低阻态 (low resistance state, LRS) 之间的切换十分突然,因而其应用被局限于两态存储<sup>[26]</sup>。而对于人工突触器件应用,单层忆阻器仍存在阻态数少、阻值波动大、脉冲响应非线性高等问题 (如图 1(c) 所示)。因此,有必要对 SFO 基忆阻器的性能进行调控,获得连续转变的多阻态,以满足人工突触器件应用的需求。

本文设计并制备了一种 BM-SFO/PV-SFO 双层忆阻器 (如图 1(b) 所示),其中 PV-SFO 层为富氧的界面插层,可在导电细丝形成过程中提供大量氧离子并在其断裂过程中回收氧离子,使得导电细丝的几何尺寸 (如直径) 具有更大的可调范围,有利于获得更多、更连续的阻态 (如图 1(d) 所示)。实验结果表明相比于前述单层忆阻器,双层忆阻器的阻变参数均匀性更佳且切换电压更小,并表现出连

续可调且稳定的多阻态,成功模拟了长时程增强和抑制等突触行为。仿真结果表明双层忆阻器基 ANN 的图像识别准确率为 86.3%,相比于单层忆阻器基 ANN 的准确率提升了 69.3%。

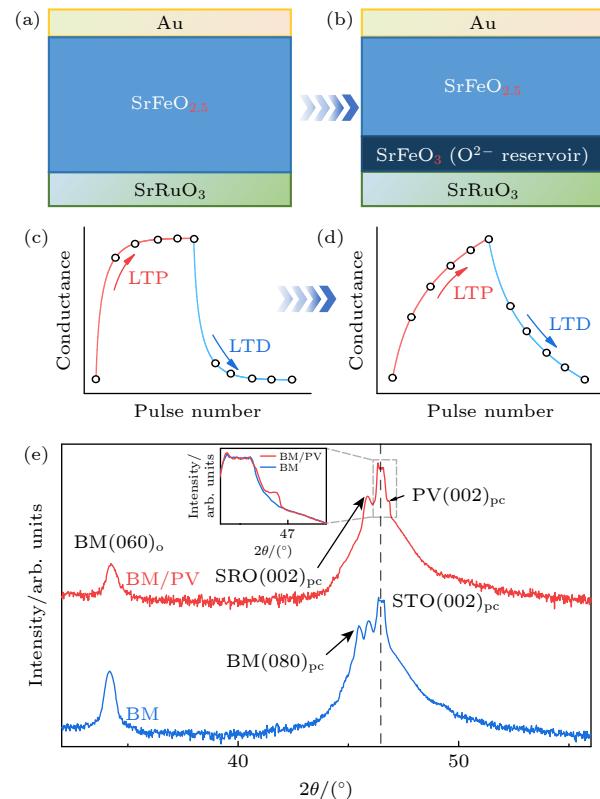


图 1 (a) BM-SFO 单层忆阻器、(b) BM-SFO/PV-SFO 双层忆阻器结构示意图; (c) 单层忆阻器、(d) 双层忆阻器的脉冲响应示意图,其中 LTP 和 LTD 分别表示长时程增强和抑制; (e) BM-SFO/PV-SFO 双层膜 (红色) 和 BM-SFO 单层膜 (蓝色) 的 XRD  $\theta$ - $2\theta$  扫描图

Fig. 1. Schematic diagram of the structures of the (a) BM-SFO single-layer memristor and (b) BM-SFO/PV-SFO double-layer memristor; schematic curves showing the responses of the (c) single-layer memristor and (d) double-layer memristor to potentiation and depression pulses, i.e., the long-term potentiation and depression (LTP and LTD, respectively) characteristics; (e) XRD  $\theta$ - $2\theta$  scans of BM-SFO/PV-SFO double-layer film (red) and BM-SFO single-layer film (blue).

## 2 BM-SFO/PV-SFO 双层忆阻器的制备

Au/BM-SFO/PV-SFO/SRO 双层忆阻器的器件结构示意图如图 1(b) 所示。其中, Au 和 SRO (厚度约 55 nm) 分别为顶、底电极,而阻变功能层由 BM-SFO 基体层 (厚度约 70 nm) 和 PV-SFO 界面插层 (厚度约 7 nm) 构成。双层忆阻器的制备

流程如下:首先,利用脉冲激光沉积(KrF受激准分子激光器;  $\lambda = 248 \text{ nm}$ )在STO(001)衬底上沉积一层SRO底电极,沉积温度为650 °C,氧气压力为15 Pa,激光能量密度和频率分别为0.97 J/cm<sup>2</sup>和5 Hz.然后,在相同温度、9 Pa氧气压力下沉积一层PV-SFO薄膜,使用的激光能量密度和频率分别为0.97 J/cm<sup>2</sup>和4 Hz.最后,在改变氧气压力为1 Pa而其他条件不变情况下,沉积一层BM-SFO薄膜.沉积完毕后,在1 Pa氧气压力下以10 °C/min的速率将薄膜冷却至室温.退火结束后,在薄膜表面覆盖不锈钢掩模版(直径约为100 μm),利用磁控溅射在薄膜上镀Au顶电极.

图1(e)展示了BM-SFO/PV-SFO双层膜的X射线衍射θ-2θ图谱,以及对照组BM-SFO单层膜的结果.从图1(e)可以看出,双层膜和单层膜均表现出BM相的(060)<sub>0</sub>和(080)<sub>0</sub>衍射峰(下标“0”表示正交晶胞),这种超晶格衍射峰是由于BM相中氧八面体层和四面体层交替堆叠的结构造成的,属于BM相的特征峰.双层膜还表现出PV相的(002)<sub>pc</sub>衍射峰(下标“pc”为赝立方晶胞),峰强度较弱是由于PV层太薄(厚度约7 nm)造成的;而作为对照组,单层膜没有表现出PV相的(002)<sub>pc</sub>衍射峰.以上XRD结果表明双层膜中BM相和PV相均已形成.

### 3 BM-SFO/PV-SFO双层忆阻器的性能测试

#### 3.1 阻变性能

使用Keithley 6430源表和探针台研究了Au/BM-SFO/PV-SFO/SRO双层忆阻器的阻变特性,并用Au/BM-SFO/SRO单层忆阻器作为对照组.在测试过程中,外部偏压总是施加到Au顶部电极,而SRO底部电极接地.双层和单层忆阻器都需要先进行电铸来激活阻变行为,但双层忆阻器所需要的电铸电压更低(见补充材料图S1([online](#))).电铸后的双层和单层忆阻器的电流-电压(*I-V*)特性曲线如图2(a)所示.两种忆阻器均表现出正向Set、负向Reset的双极性阻变行为,且*I-V*曲线拟合结果表明阻变机理为导电细丝通/断(见补充材料图S2([online](#))).进一步对比发现双层忆阻器的LRS电流更低,这可能是由于富氧的PV-SFO界面插层为BM-SFO基体中PV-SFO导电细丝的形成提供了大量的氧离子,使导电细丝变粗,进而降低了电阻(如图3(a)和图3(c)的对比).此外,双层忆阻器的Set和Reset电压更小,这可能归因于PV-SFO的氧空位形成能相比于SRO更低<sup>[27–29]</sup>,使得氧离子的提供和回收更容易.

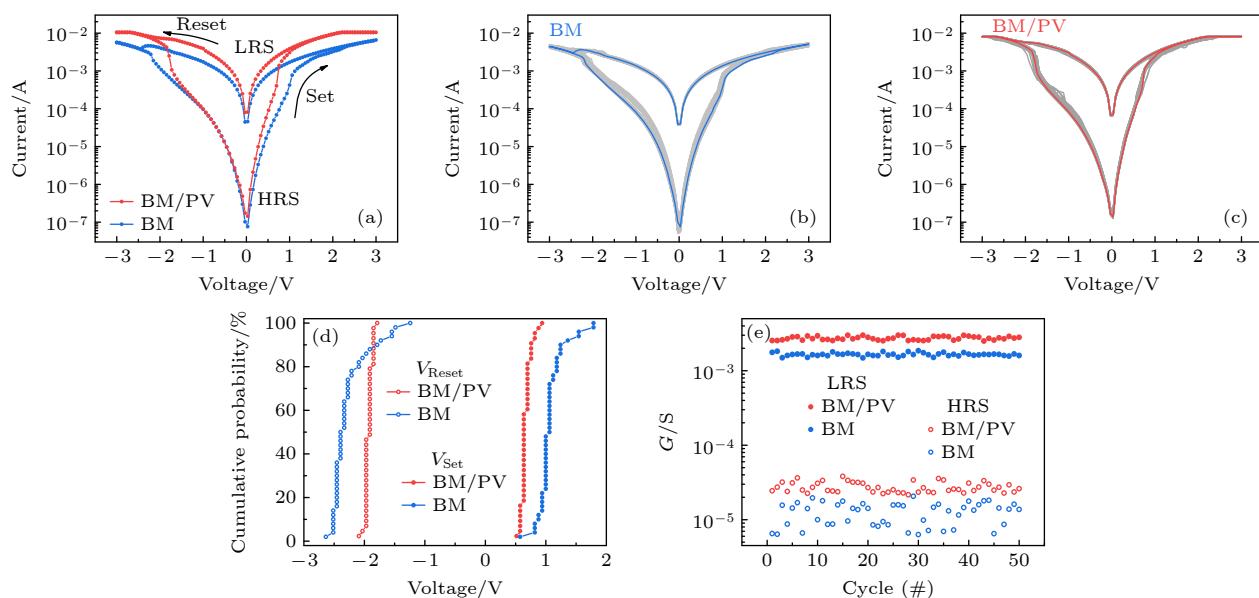


图2 (a) BM-SFO单层忆阻器和BM-SFO/PV-SFO双层忆阻器的*I-V*特性曲线对比;(b)单层忆阻器和(c)双层忆阻器的*I-V*特性曲线(50次循环);(d)单层忆阻器和双层忆阻器的切换电压分布;(e)单层忆阻器和双层忆阻器的LRS和HRS电导分布

Fig. 2. (a) Comparison of *I-V* characteristics of BM-SFO single-layer and BM-SFO/PV-SFO double-layer memristors; 50 cycles of *I-V* characteristics of (b) single-layer memristor and (c) double-layer memristor; (d) statistical distributions of switching voltages of single-layer and double-layer memristors; (e) statistical distributions of LRS and HRS conductances of single-layer and double-layer memristors.

图 2(b) 和图 2(c) 分别展示了单层和双层忆阻器 50 个循环下的  $I-V$  曲线, 可以看出双层忆阻器  $I-V$  曲线重叠情况更好, 表明阻变可重复性更高. 利用 50 个循环下  $I-V$  曲线进行统计分析, 可以得到单层和双层忆阻器切换电压分布对比, 如图 2(d) 所示. 不难看出双层忆阻器切换电压 ( $V_{\text{set}}: 0.6 \text{ V}$ ;  $V_{\text{reset}}: -1.9 \text{ V}$ ) 明显小于单层 SFO 器件 ( $V_{\text{set}}: 1.1 \text{ V}$ ;  $V_{\text{reset}}: -2.4 \text{ V}$ ), 而且分布也更加集中, 原因如上一段所述.

利用 50 个循环的  $I-V$  曲线还可统计得到两种忆阻器的电导值分布对比, 如图 2(e) 所示. 可以看出两种忆阻器 LRS 的电导值分布都比较集中, 而双层忆阻器 HRS 的电导值分布明显比单层忆阻器更集中, 这同样说明 PV-SFO 界面插层的引入使得导电细丝断裂过程更加可控. 究其原因, 可能是因为双层忆阻器中导电细丝断裂部分更短 (如图 3(b) 和图 3(d) 的对比, 相关证据见补充材料图 S2 和图 S3 (online)), 所以断裂的随机性相对更小.

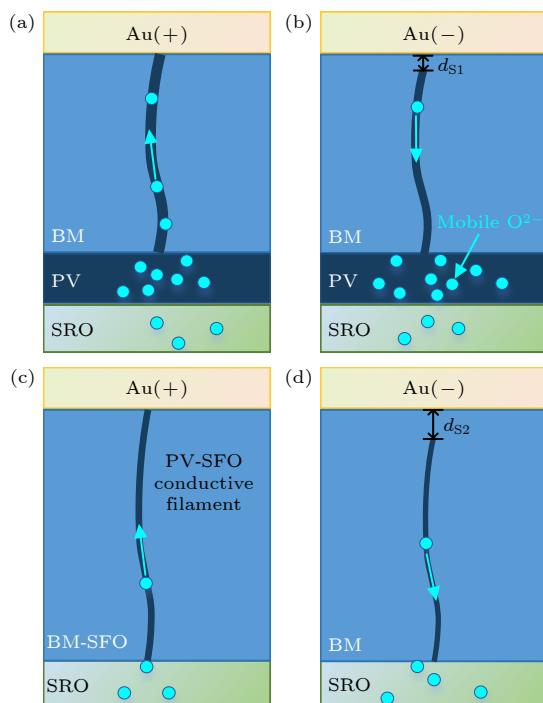


图 3 BM-SFO/PV-SFO 双层忆阻器导电细丝 (a) 连接和 (b) 断裂示意图; BM-SFO 单层忆阻器导电细丝 (c) 连接和 (d) 断裂示意图

Fig. 3. Schematic diagrams showing the conductive filament (a) connection and (b) rupture in the BM-SFO/PV-SFO double-layer memristor; schematic diagrams showing the conductive filament (c) connection and (d) rupture in the BM-SFO single-layer memristor.

以上结果表明具有 PV-SFO 界面插层的双层膜忆阻器实现了显著的阻变性能提升, 包括 LRS 电流增大、切换电压降低、阻变可重复性提高、阻变参数均匀性提升等.

### 3.2 突触性能

在获得优异的阻变性能后, 进一步对双层忆阻器的脉冲响应进行测试, 以探究其作为人工突触器件的可行性. 本测试中仍使用单层忆阻器作为对照组. 首先对双层和单层忆阻器分别施加  $0 \rightarrow 0.7 \text{ V}$ ,  $0 \rightarrow 0.9 \text{ V}$  直流电压扫描, 将它们都置于 LRS. 然后对它们施加不同幅值的正或负脉冲串, 每个脉冲串包含 50 个等幅值、等宽度 (0.1 s) 的写脉冲, 并在每个写入脉冲后施加一个  $0.2 \text{ V}/0.1 \text{ s}$  的读脉冲用于读取电导. 图 4(a) 展示了单层忆阻器电导随施加正脉冲的演变, 可以发现施加正脉冲很难使已处于 LRS 的单层忆阻器的电导进一步增加, 即使脉冲幅值增加到  $1.5 \text{ V}$ , 单层忆阻器的电导增加幅度仍很小且为突变. 相比之下, 如图 4(b) 所示, 双层忆阻器在脉冲幅值为  $0.6 \text{ V}$  及以上时, 便能实现电导大幅增加且为连续变化. LRS 电导的持续增大可能来源于导电细丝横向生长<sup>[30]</sup>. PV-SFO 界面插层能够持续提供大量氧离子, 因而双层忆阻器在 LRS 下仍能够实现导电细丝持续长粗 (如图 3(a)); 而单层忆阻器则由于 SRO 层供氧能力不足, 无法让导电细丝持续长粗 (如图 3(c)).

类似的电导突变与连续渐变的差异, 在单层和双层忆阻器负脉冲响应中也能观察到. 如图 4(c) 所示, 当脉冲幅值不超过  $-2.2 \text{ V}$  时, 单层忆阻器的电导基本不变; 而当脉冲幅值达到  $-2.4 \text{ V}$  时, 单层忆阻器突然从 LRS 切换至 HRS. 相比而言, 双层忆阻器在不同脉冲幅值下均表现出连续变化的电导, 如图 4(d) 所示.

利用双层忆阻器的渐变型阻变行为, 可进一步对生物突触的长时程增强 (long-term potentiation, LTP) 和抑制 (long-term depression, LTD) 进行模拟. 如图 5(a) 插图所示, 对器件连续施加 16 个幅值为  $0.7 \text{ V}$ 、宽度为  $0.1 \text{ s}$  的正脉冲, 然后连续施加 16 个幅值为  $-1.4 \text{ V}$ 、宽度为  $0.1 \text{ s}$  的负脉冲, 在每两个写入脉冲之间施加  $0.2 \text{ V}$  读电压以读取电导. 如图 5(a) 所示, 器件电导随着正脉冲的施加而连续增加, 并随负脉冲的施加而连续减少, 分别模拟了 LTP 和 LTD 过程, 并且 LTP 和 LTD 过程

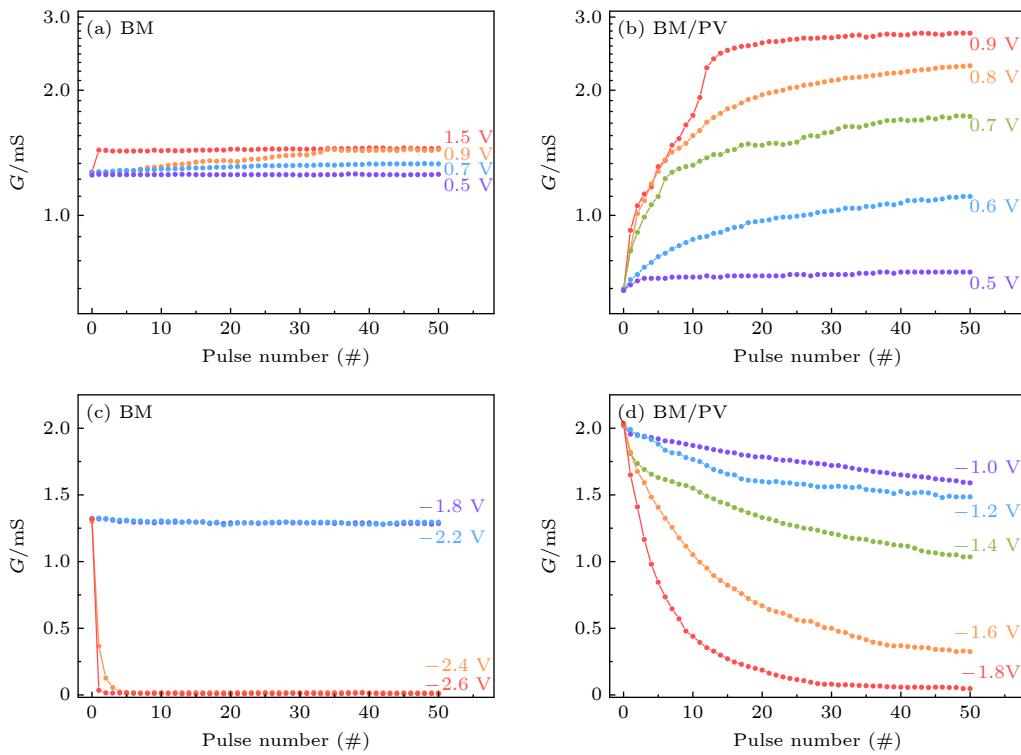


图 4 (a) BM-SFO 单层忆阻器和 (b) BM-SFO/PV-SFO 双层忆阻器在不同幅值正脉冲串作用下的电导变化; (c) 单层忆阻器和 (d) 双层忆阻器在不同幅值负脉冲串作用下的电导变化

Fig. 4. Conductance evolutions of (a) BM-SFO single-layer memristor and (b) BM-SFO/PV-SFO double-layer memristor under positive pulse trains with different amplitudes; conductance evolutions of (c) single-layer memristor and (d) double-layer memristor under negative pulse trains with different amplitudes.

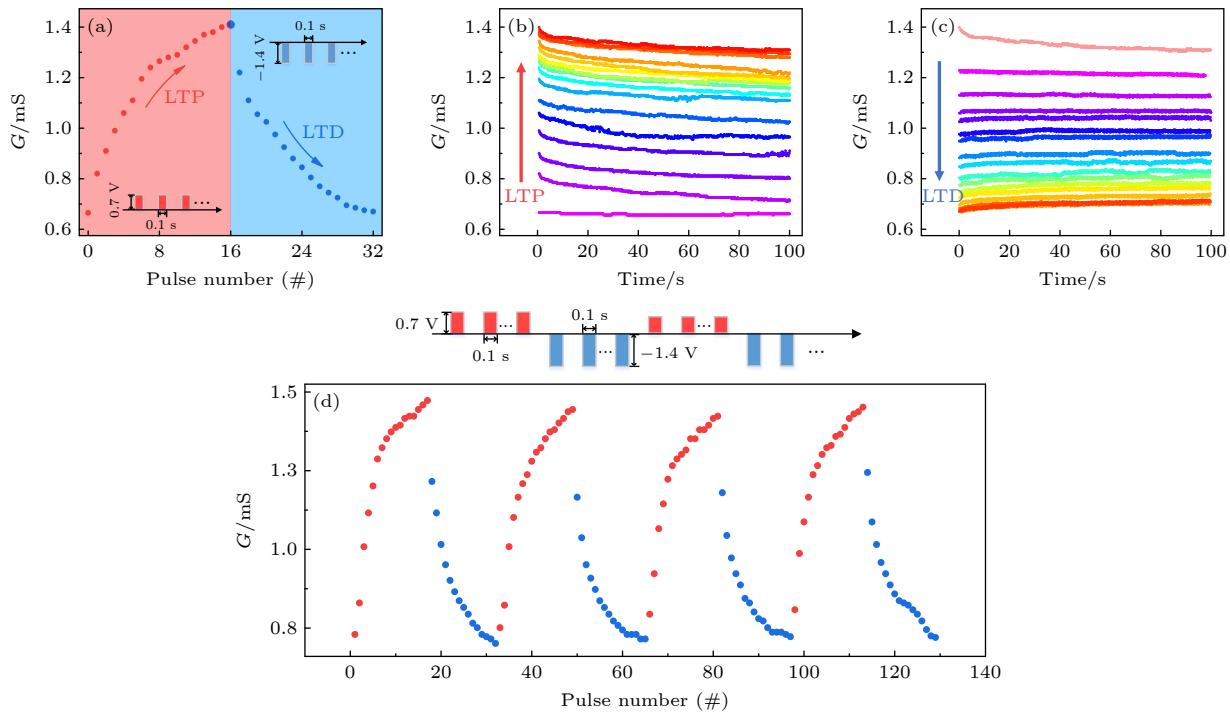


图 5 (a) BM-SFO/PV-SFO 双层忆阻器的 LTP 和 LTD 特性曲线, 所施加脉冲如插图所示; 双层忆阻器在 (b) LTP 和 (c) LTD 过程中电导态保持特性; (d) 双层忆阻器多次循环下的 LTP 和 LTD 特性曲线, 上方插图展示了所施加脉冲

Fig. 5. (a) LTP and LTD characteristics of the BM-SFO/PV-SFO double-layer memristor, and the insets show the schematics of applied pulses; retention of the conductance states of the double-layer memristor during the (b) LTP and (c) LTD processes; (d) multi-cycle LTP and LTD characteristics of the double-layer memristor, and the upper inset shows schematics of the applied pulses.

表 1 基于不同材料的导电细丝型忆阻器的主要器件性能

Table 1. Device performance of filament-type RS memories based on different materials.

器件	开关比	Set电压/V	Reset电压/V	阻态数	文献
TiN/Hf/HfO <sub>x</sub> /TiN	>10	+1.1	+1.8	2	[31]
Pt/Ta <sub>2</sub> O <sub>5-x</sub> /TaO <sub>2-x</sub> /Pt	>10	-4.5	+6	2	[32, 33]
Ag/NiO <sub>x</sub> /Pt	>10	$\pm 1.1$	$\pm 0.5$	2	[34, 35]
SiO <sub>2</sub> /TiN/WO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	$\approx 10$	+3	+3.3	2—3	[36, 37]
Al/TiO <sub>x</sub> /ITO	$>10^2$	+2	-2	2	[38]
Ag/ZnO <sub>x</sub> /Pt	$\approx 10^7$	+3	-3	2	[39]
Pt/Ti/a-SrTiO <sub>x</sub> /Pt	$>10^2$	-1.35	+1.9	2	[40]
Au/Cr/BaTiO <sub>3</sub> /Nb:SrTiO <sub>3</sub> /In	$>10^4$	-7	-1	8	[41]
Au/BiFeO <sub>3</sub> /Pt	>10	+4	-6	2	[42]
Au/SrFeO <sub>2.5</sub> /SrRuO <sub>3</sub>	$\approx 10^2$	-5	+3	2	[23]
Ag/STO:Ag/SiO <sub>2</sub> /p++-Si	$\approx 10^2$	+3	-3	60	[43]
Au/HfSe <sub>2</sub> /Ti	$\approx 10^2$	+1	-1.2	26	[44]
Ag/Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> NS/Pt	$\approx 10^2$	+3	+0.5	12	[45]
Au/SrFeO <sub>2.5</sub> /SrFeO <sub>3</sub> /SrRuO <sub>3</sub>	$\approx 10^2$	+0.7	-1.4	32	本工作

的非线性度较小(约 5.1). 相比之下, 单层忆阻器的 LTP 和 LTD 行为则表现出极大的非线性度和极少的中间阻态(见补充材料图 S4 (online)). 此外, 如图 5(b) 和图 5(c) 所示, 双层忆阻器在 LTP 和 LTD 过程中, 电导经过短暂的弛豫后都趋于稳定, 表明其良好的阻态保持特性. 图 5(d) 还展示了双层忆阻器多个循环的 LTP-LTD 过程, 可以看出不同循环的电导演变差异较小, 说明 cycle-to-cycle 差异性较小.

表 1 总结了基于不同材料的导电细丝型忆阻器的主要器件性能. 从表 1 可看出, 本工作的 BM-SFO/PV-SFO 双层忆阻器的优势之一是阻态数较多, 有利于突触权重模拟和神经形态计算. 优势之二是 Set/Reset 电压较小, 有利于低压、低能耗操作. 而开关比则处于中等水平, 仍有一定的提升空间.

#### 4 神经形态计算仿真

上述结果已表明双层忆阻器实现了稳定、可重复的 LTP/LTD 行为, 有望作为人工突触器件应用于神经形态计算中. 为此仿真构建了基于双层忆阻器的全连接神经网络 (artificial neural network, ANN), 测试其图像识别能力, 并用单层忆阻器基

ANN 作为对照组. 如图 6(a) 所示, 并使用的数据集为手写体数字光学识别数据集 (optical recognition of handwritten digits, ORHD) 数据集, 它包含从“0”到“9”的 5620 张  $8 \times 8$  像素的手写数字图像, 随机分为训练集 (3823 张) 和测试集 (1797 张). 所构建的 ANN 为两层结构, 包含 64 个输入神经元、10 个输出神经元以及 640 ( $64 \times 10$ ) 个突触. ANN 在 ORHD 数据集上进行在线训练, 基于反向传播算法更新突触权重. 突触权重矩阵存储在忆阻器交叉阵列中 (图 6(b)), 并且权重值映射到实际忆阻器 LTP 和 LTD 过程中的电导值上 (图 5(a)). 每个 epoch 训练结束后, 将测试集图片输入 ANN 中以测试其识别准确率.

如图 6(c) 所示, 单层忆阻器基 ANN 经过 10 个 epoch 训练后的准确率仅为 17.0%; 而使用双层忆阻器作为人工突触, ANN 的准确率大幅提升了 69.3%, 达到 86.3%. 图 6(d) 为双层忆阻器基 ANN 测试集的混淆矩阵, 可以看出高亮部分集中于对角线上, 说明大部分图片均被正确识别.

双层忆阻器基 ANN 准确率的提升可归因为较小的 LTP/LTD 非线性度(约 5.1)和较多的中间阻态数 (LTP 和 LTD 过程均有 16 态), 使得训练过程中实际权重值更加接近对应理想值, 从而提升准确率.

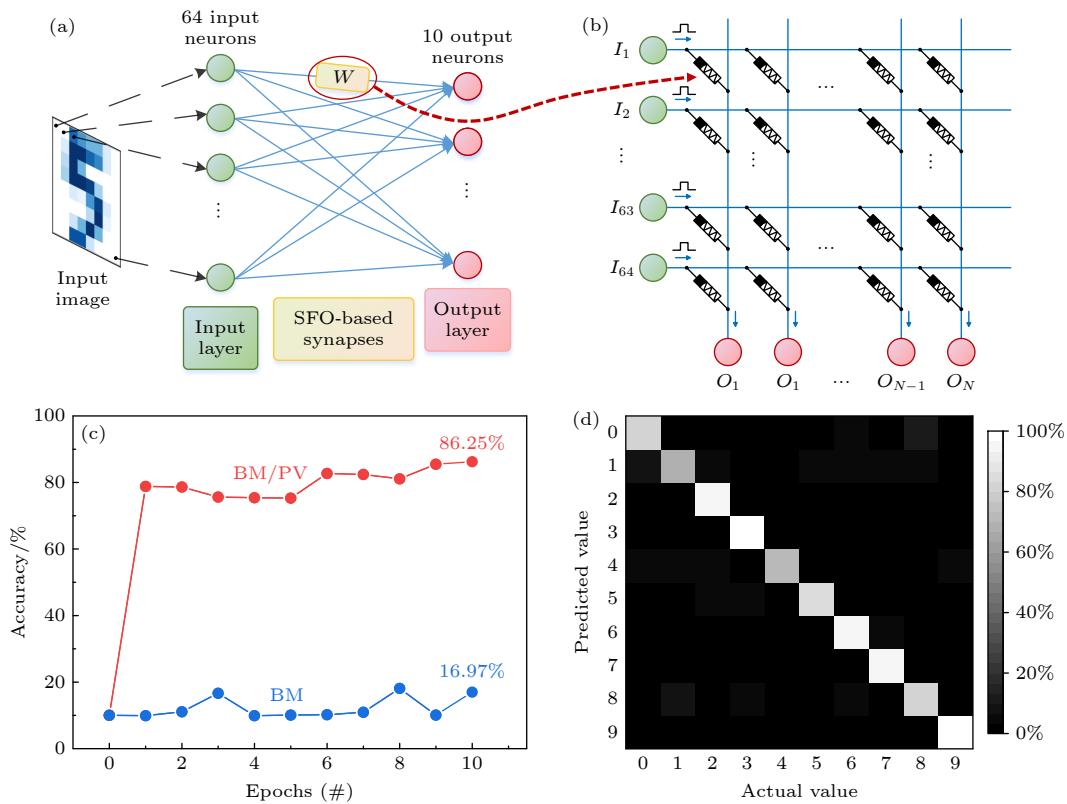


图 6 (a) 仿真构建的以 SFO 基忆阻器作为突触的全连接神经网络 (ANN) 结构示意图,  $W$  为连接输入层和输出层忆阻器突触的权重; (b) SFO 基忆阻器交叉阵列示意图, 其中  $I$  为输入神经元,  $O$  为输出神经元; (c) 以 BM-SFO/PV-SFO 双层忆阻器和 BM-SFO 单层忆阻器作为突触的 ANN 的准确率对比; (d) 双层忆阻器基 ANN 的测试结果的混淆矩阵

Fig. 6. (a) Schematic diagrams of the simulated fully connected neural network (ANN) using SFO-based memristors as synapses,  $W$  is the weight of the memristor synapse connecting the input layer and the output layer; (b) schematic diagram of the SFO-based memristor crossbar, where  $I$  is the input neuron and  $O$  is the output neuron; (c) comparison of accuracies of BM-SFO/PV-SFO double-layer memristor-based ANN and BM-SFO single-layer memristor-based ANN; (d) confusion matrix of the test results from the double-layer memristor-based ANN.

表 2 不同忆阻器作为突触的 ANN 图像识别准确率对比

Table 2. Image recognition accuracy comparison between ANNs using different memristors as synapses.

器件	阻态数	ANN结构	准确率/%	数据集	文献
Pt/Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> /TiO <sub>2</sub> /Pt	100	3层网络(400×100×10)	87	MNIST(20×20)	[46]
Pt/TaO <sub>y</sub> /NP TaO <sub>x</sub> /Ta	200	3层网络(784×7840×10)	89	MNIST(28×28)	[47]
Ti/PdSe <sub>2</sub> /Au	200	3层网络(400×100×10)	94	MNIST(20×20)	[48]
Ta/HfO <sub>2</sub> /Pt	200	3层网络(64×54×10)	91	MNIST (8×8, 由20×20下采样获得)	[49]
Ag/WSe <sub>2</sub> QDs / La <sub>0.3</sub> Sr <sub>0.7</sub> MnO <sub>3</sub> /SrTiO <sub>3</sub>	70	3层网络 (NA)	91	ORHD(8×8)	[50]
Au/SrFeO <sub>2.5</sub> /SrFeO <sub>3</sub> /SrRuO <sub>x</sub>	32	2层网络 (64×10)	86	ORHD(8×8)	本工作

表 2 展示了不同忆阻器作为突触的 ANN 图像识别准确率的对比, 本工作中 BM-SFO/PV-SFO 双层忆阻器作为突触的 ANN 图像识别准确率并不算高, 与其他器件存在一定差距, 尚不能满足实际应用需求。分析认为主要的原因是器件的阻态数仍不够多, 以及选用的网络结构过于简单。在后续研究中, 拟从以下两方面提升 SFO 基忆阻器作为突触的 ANN 的性能: 1) 优化 BM-SFO 和 PV-SFO

层厚度, 并对脉冲进行更合适的编程设计, 从而获得更精细的阻态变化; 2) 选择更复杂网络结构, 增加隐藏层数量以提升网络性能 [51]。

## 5 结 论

本文提出并制备了一种 Au/BM-SFO/PV-SFO/SRO 双层忆阻器, 其中 BM-SFO 为基体层, 而 PV-

SFO 层为界面插层。相比于 Au/BM-SFO/SRO 单层忆阻器，双层忆阻器表现出更低的切换电压、更高的阻变可重复性和参数均匀性，这可能是由于富氧的 PV-SFO 界面插层能够提供和回收大量氧离子，使导电细丝形成和断裂更加容易和可控。此外，单层忆阻器表现出突变型阻变行为，而双层忆阻器表现出渐变型阻变行为，这可能也是由于 PV-SFO 界面插层的引入有利于导电细丝横向尺寸的大范围调控，从而获得更多、更连续的阻态。进一步证明了双层忆阻器能够模拟 LTP 和 LTD 突触行为，基于双层忆阻器突触仿真构建了 ANN，在识别 ORHD 数据集手写数字的测试中获得了 86.3% 的准确率，相比于单层忆阻器基 ANN 的准确率提升了 69.3%。本文利用界面插层方法实现了 SFO 基忆阻器的性能提升，并证明了其作为人工突触器件应用于神经形态计算的潜力。

## 参考文献

- [1] Hsu C C, Sun J K, Tsao C C, Chen Y T 2017 *Physica B* **508** 98
- [2] Vaccaro F, Brivio S, Perotto S, Mauri A G, Spiga S 2022 *Neuromorph. Comput. Eng.* **2** 021003
- [3] Li C, Li W, Wang F, Zhang J, Sun J, Shen J, Hu K, Zhao J, Zhang K 2020 *Mater. Sci. Semicond. Process.* **116** 105103
- [4] Clima S, Chen Y Y, Fantini A, Goux L, Degraeve R, Govoreanu B, Pourtois G, Jurczak M 2015 *IEEE Electron Device Lett.* **36** 769
- [5] Jiang Y, Zhang K, Hu K, Zhang Y, Liang A, Song Z, Song S, Wang F 2021 *Mater. Sci. Semicond. Process.* **136** 106131
- [6] Ban S, Kim O 2014 *Jpn. J. Appl. Phys.* **53** 06JE15
- [7] Lubben M, Karakolis P, Vassiliou I, Mormand P, Dimitrakis P, Valov I 2015 *Adv. Mater.* **28** 6202
- [8] Stecconi T, Guido R, Berchialla L, Porta A L, Weiss J, Popoff Y, Halter M, Sousa M, Horst F, Davila D, Drechsler U, Dittmann R, Offrein B J, Bragaglia V 2022 *Adv. Electron. Mater.* **8** 220048
- [9] Marinella M J, Dalton S M, Mickel P R, Dodd P E, Shaneyfelt M R, Bielejec E, Vizkelethy G, Kotula P G 2012 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **59** 2987
- [10] Hur J H, Lee M J, Lee C B, Kim Y B, Kim C J 2010 *Phys. Rev. B* **82** 155321
- [11] Hughart D R, Lohn A J, Mickel P R, Dalton S M, Dodd P E, Shaneyfelt M R, Silva A I, Bielejec E, Vizkelethy G, Marshall M T, McLain M L, Marinella M J 2013 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **60** 4512
- [12] Palagushkin A N, Roshchupkin D V, Yudkin F A, Irzhak D V, Keplinger O, Privezentsev V V 2018 *J. Appl. Phys.* **124** 205109
- [13] Kim T H, Kim M H, Bang S, Lee D K, Kim S, Cho S, Park B G 2020 *IEEE Trans. Nanotechnol.* **19** 475
- [14] Kim M, Yoo K, Jeon S P, Park S K, Kim Y H 2020 *Micromachines* **11** 154
- [15] Jang J, Gi S, Yeo I, Choi S, Jang S, Ham S, Lee B, Wang G 2022 *Adv. Sci.* **9** 2201117
- [16] Zhou G, Sun B, Hu X, Sun L, Zou Z, Xiao B, Qiu W, Wu B, Li J, Han J, Liao L, Xu C, Xiao G, Xiao L, Cheng J, Zheng S, Wang L, Song Q, Duan S 2021 *Adv. Sci.* **8** 2003765
- [17] Liu J, Yang H, Ma Z, Chen K, Huang X, Wang K 2020 *J. Appl. Phys.* **128** 184902
- [18] Kwon D H, Kim K M, Jang J H, Jeon J M, Lee M H, Kim G H, Li X S, Park G S, Lee B, Han S, Kim M, Hwang C S 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 148
- [19] Khare A, Shin D, Yoo T S, Kim M, Kang T D, Lee J, Roh S, Jung I H, Hwang J, Kim S W, Noh T W, Ohta H, Choi W S 2017 *Adv. Mater.* **29** 1606566
- [20] Saleem M S, Cui B, Song C, Sun Y, Gu Y, Zhang R, Fayaz M U, Zhou X, Werner P, Parkin S S P, Pan F 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 6581
- [21] Nallagatla V R, Jung C U 2020 *Appl. Phys. Lett.* **117** 143503
- [22] Acharya S K, Nallagatla R V, Togibasa O, Lee B W, Liu C, Jung C U, Park B H, Park J Y, Cho Y, Kim D W, Jo J, Kwon D H, Kim M, Hwang C S, Chae S C 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 7902
- [23] Tian J, Wu H, Fan Z, Zhang Y, Pennycook S J, Zheng D, Tan Z, Guo H, Yu P, Lu X, Zhou G, Gao X, Liu J M 2019 *Adv. Mater.* **31** 1903679
- [24] Acharya S K, Jo J, Raveendra N V, Dash U, Kim M, Baik H, Lee S, Park B H, Lee J S, Chae S C, Hwang C S, Jung C U 2017 *Nanoscale* **9** 10502
- [25] Su R, Chen J, Zhao Y, Cheng W, Li Y, Wang X, Yan J, Miao X 2022 *Ceram. Int.* **48** 33115
- [26] Lyapunov N, Suen C H, Wong C M, Tang X, Ho Z L, Zhou K, Chen X X, Liu H M, Zhou X, Dai J Y 2021 *J. Adv. Dielectr.* **11** 2150004
- [27] Rao J, Fan Z, Hong L, Cheng S, Huang Q, Zhao J, Xiang X, Guo E J, Guo H, Hou Z, Chen Y, Lu X, Zhou G, Gao X, Liu J M 2021 *Mater. Today Phys.* **18** 110392
- [28] Das T, Nicholas J D, Qi Y 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 4493
- [29] Chen S, Zhao J, Jin Q, Lin Q, Lin S, Chen S, Yao H, Wang J, Fan Z, Guo E J, Guo H 2021 *China Phys. Mech. Astron.* **64** 287711
- [30] Kim S, Choi S H, Lee J, Lu W D 2014 *ACS Nano* **8** 10262
- [31] Chen Y Y, Goux L, Clima S, Govoreanu B, Degraev R, Kar G S, Fantini A, Groeseneken G, Wouters D J, Jurczak M 2013 *IEEE Trans. Electron Devices* **60** 1114
- [32] Lee M J, Lee C B, Lee D, Lee S R, Chang M, Hur J Y, Kim Y B, Kim C J, Seo D H, Seo S, Chung U I, Yoo I K, Kim K 2011 *Nat. Mater.* **10** 625
- [33] Gao L, Wang I T, Chen P Y, Vrudhula S, Seo J S, Cao Y, Hou T H, Yu S 2015 *Nanotechnology* **26** 455204
- [34] Baek I G, Lee M S, Seo S, Lee M J, Seo D H, Suh D S, Park J C, Park S O, Kim H S, Yoo I K, Chung U I, Moon J T 2004 *IEDM Technical Digest. IEEE International Electron Devices Meeting* San Francisco, CA, USA, December 13-15, 2004 p587
- [35] Li Y, Fang P, Fan X, Pei Y 2020 *Semicond. Sci. Technol.* **35** 055004
- [36] Liu X, Sadaf S M, Son M, Shin J, Park J, Lee J, Park S, Hwang H 2011 *Nanotechnology* **22** 475702
- [37] Chien W C, Chen Y C, Lai E K, Yao Y D, Lin P, Horng S F, Gong J, Chou T H, Lin H M, Chang M N, Shih Y H, Hsieh K Y, Liu R, Lu C Y 2010 *IEEE Electron Device Lett.* **31** 126
- [38] Yoshida C, Tsunoda K, Noshiro H, Sugiyama Y 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 223510
- [39] Yang Y C, Pan F, Liu Q, Liu M, Zeng F 2009 *Nano Lett.* **9** 1636

- [40] Nili H, Walia S, Balendhran S, Strukov D B, Bhaskaran M, Sriram S 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 6741
- [41] Liu P, Jia C, Zhang W 2022 *ACS Appl. Electron. Mater.* **4** 982
- [42] Ou X, Shuai Y, Luo W, Siles P F, Kögler R, Fiedler J, Reuther H, Zhou S, Hübner R, Fácsko S, Helm M, Mikolajick T, Schmidt O G, Schmidt H 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 12764
- [43] Ilyas N, Wang J, Li C, Fu H, Li D, Jiang X, Gu D, Jiang Y, Li W 2022 *J. Mater. Sci. Technol.* **97** 254
- [44] Li S, Pam M E, Li Y, Chen L, Chien Y C, Fong X, Chi D, Ang K W 2022 *Adv. Mater.* **34** 2103376
- [45] Sokolov A, Ali M, Li H, Jeon Y R, Ko M J, Choi C 2021 *Adv. Electron. Mater.* **7** 2000866
- [46] Kim S M, Kim S, Ling L, Liu S E, Jin S, Jung Y M, Kim M, Park H H, Sangwan V K, Hersam M C, Lee H S 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 5673
- [47] Choi S, Jang S, Moon J H, Kim J C, Jeong H Y, Jang P, Lee K J, Wang G 2018 *NPG Asia Mater.* **10** 1097
- [48] Li Y, Chen S, Yu Z, Li S, Xiong Y, Pam M E, Zhang Y W, Ang K W 2022 *Adv. Mater.* **34** 2201488
- [49] Li C, Belkin D, Li Y, Yan P, Hu M, Ge N, Jiang H, Montgomery E, Lin P, Wang Z, Song W, Strachan J P, Barnell M, Wu Q, Williams R S, Yang J J, Xia Q 2018 *Nat. Commun.* **9** 2385
- [50] Wang Z, Wang W, Liu P, Liu G, Li J, Zhao J, Zhou Z, Wang J, Pei Y, Zhao Z, Li J, Wang L, Jian Z, Wang Y, Guo J, Yan X 2022 *Neuromorp. Comput.* **2** 754876
- [51] Sun K, Chen J, Yan X 2020 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2006773

## SPECIAL TOPIC —Novel physical properties of functional oxide thin films • COVER ARTICLE

# Perovskite-phase interfacial intercalated layer-induced performance enhancement in SrFeO<sub>x</sub>-based memristors\*

Chen Kai-Hui<sup>1,2)</sup> Fan Zhen<sup>1,2)†</sup> Dong Shuai<sup>1)</sup> Li Wen-Jie<sup>1)</sup> Chen Yi-Hong<sup>1)</sup>  
 Tian Guo<sup>1)</sup> Chen De-Yang<sup>1)</sup> Qin Ming-Hui<sup>1)</sup> Zeng Min<sup>1)</sup> Lu Xu-Bing<sup>1)</sup>  
 Zhou Guo-Fu<sup>2)</sup> Gao Xing-Sen<sup>1)</sup> Liu Jun-Ming<sup>3)</sup>

1) (*Institute for Advanced Materials, South China Academy of Advanced Optoelectronics,  
 South China Normal University, Guangzhou 510006, China*)

2) (*Guangdong Provincial Key Laboratory of Optical Information Materials and Technology &  
 National Center for International Research on Green Optoelectronics, South China  
 Academy of Advanced Optoelectronics, South China Normal University,  
 Guangzhou 510006, China*)

3) (*Laboratory of Solid State Microstructures and Innovation Center of Advanced  
 Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

(Received 10 October 2022; revised manuscript received 2 December 2022)

## Abstract

SrFeO<sub>x</sub> (SFO) is a kind of material that can undergo a reversible topotactic phase transformation between an SrFeO<sub>2.5</sub> brownmillerite (BM) phase and an SrFeO<sub>3</sub> perovskite (PV) phase. This phase transformation can cause drastic changes in physical properties such as electrical conductivity, while maintaining the lattice framework. This makes SFO a stable and reliable resistive switching (RS) material, which has many applications in fields like RS memory, logic operation and neuromorphic computing. Currently, in most of SFO-

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 92163210, U1932125, 52172143) and the Science and Technology Program of Guangzhou, China (Grant No. 202201000008).

† Corresponding author. E-mail: [fanzhen@m.scnu.edu.cn](mailto:fanzhen@m.scnu.edu.cn)

based memristors, a single BM-SFO layer is used as an RS functional layer, and the working principle is the electric field-induced formation and rupture of PV-SFO conductive filaments (CFs) in the BM-SFO matrix. Such devices typically exhibit abrupt RS behavior, i.e. an abrupt switching between high resistance state and low resistance state. Therefore, the application of these devices is limited to the binary information storage. For the emerging applications like neuromorphic computing, the BM-SFO single-layer memristors still face problems such as a small number of resistance states, large resistance fluctuation, and high nonlinearity under pulse writing. To solve these problems, a BM-SFO/PV-SFO double-layer memristor is designed in this work, in which the PV-SFO layer is an oxygen-rich interfacial intercalated layer, which can provide a large number of oxygen ions during the formation of CFs and withdraw these oxygen ions during the rupture of CFs. This allows the geometric size (e.g., diameter) of the CFs to be adjusted in a wide range, which is beneficial to obtaining continuously tunable, multiple resistance states. The RS behavior of the designed double-layer memristor is studied experimentally. Compared with the single-layer memristor, it exhibits good RS repeatability, small resistance fluctuation, small and narrowly distributed switching voltages. In addition, the double-layer memristor exhibits stable and gradual RS behavior, and hence it is used to emulate synaptic behaviors such as long-term potentiation and depression. A fully connected neural network (ANN) based on the double-layer memristor is simulated, and a recognition accuracy of 86.3% is obtained after online training on the ORHD dataset. Comparing with a single-layer memristor-based ANN, the recognition accuracy of the double-layer memristor-based one is improved by 69.3%. This study provides a new approach to modulating the performance of SFO-based memristors and demonstrates their great potential as artificial synaptic devices to be used in neuromorphic computing.

**Keywords:** SrFeO<sub>x</sub>-based memristor, artificial synapse, neural network, interfacial intercalated layer

**PACS:** 73.40.-c, 73.50.-h, 73.61.-r, 84.35.+i

**DOI:** 10.7498/aps.72.20221934



## 钙钛矿相界面插层对SrFeO<sub>x</sub>基忆阻器的性能提升

陈开辉 樊贞 董帅 李文杰 陈奕宏 田国 陈德杨 秦明辉 曾敏 陆旭兵 周国富 高兴森 刘俊明

### Perovskite-phase interfacial intercalated layer-induced performance enhancement in SrFeO<sub>x</sub>-based memristors

Chen Kai-Hui Fan Zhen Dong Shuai Li Wen-Jie Chen Yi-Hong Tian Guo Chen De-Yang Qin Ming-Hui Zeng Min Lu Xu-Bing Zhou Guo-Fu Gao Xing-Sen Liu Jun-Ming

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 72, 097301 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221934

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221934>

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

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 新型忆阻器神经形态电路的设计及其在条件反射行为中的应用

Design of novel memristor-based neuromorphic circuit and its application in classical conditioning

物理学报. 2019, 68(23): 238501 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191023>

#### 双层结构突触仿生忆阻器的时空信息传递及稳定性

Spatiotemporal signal processing and device stability based on bi-layer biomimetic memristor

物理学报. 2021, 70(17): 178504 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210274>

#### 忆阻类脑计算

Memristive brain-like computing

物理学报. 2022, 71(14): 140501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220666>

#### 基于水热法制备三氧化钼纳米片的人工突触器件

Artificial synapse based on MoO<sub>3</sub> nanosheets prepared by hydrothermal synthesis

物理学报. 2020, 69(23): 238501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200928>

#### 基于忆阻器的脉冲神经网络硬件加速器架构设计

Memristor based spiking neural network accelerator architecture

物理学报. 2022, 71(14): 148401 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220098>

#### 基于物理信息神经网络的光斑质心计算

Calculation of spot centroid based on physical informed neural networks

物理学报. 2022, 71(20): 200601 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220670>

## 专题: 功能氧化物薄膜新奇物理性质

# 基于 $\text{HfO}_2$ 插层的 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 基金属-绝缘体-半导体 结构日盲紫外光电探测器\*

董典萌 汪成 张清怡 张涛 杨永涛 夏翰驰 王月晖<sup>†</sup> 吴真平<sup>‡</sup>

(北京邮电大学理学院, 信息功能材料与器件实验室, 北京 100876)

(2022年11月20日收到; 2022年12月14日收到修改稿)

作为一种新兴的超宽带隙半导体,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  在开发高性能的日盲紫外光电探测器方面具有独特的优势。金属-半导体-金属结构因其制备方法简单、集光面积大等优点在  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  日盲紫外光电探测器中得到了广泛的应用。本文在传统的金属-半导体-金属结构  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  日盲紫外光电探测器的基础上, 利用原子层沉积技术引入高介电性和绝缘性的氧化铪 ( $\text{HfO}_2$ ) 作为绝缘层和钝化层, 制备出带有  $\text{HfO}_2$  插层的金属-绝缘体-半导体结构的  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  日盲紫外光电探测器, 显著降低了暗电流, 提升了光暗电流比, 同时提高了器件的比探测率和响应速度, 为未来  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  在高性能弱光探测器件制备提供了一种新通用策略。

**关键词:** 氧化镓, 紫外探测, 金属-绝缘体-半导体, 表面钝化**PACS:** 73.40.Qv, 73.40.Sx, 85.60.Gz**DOI:** 10.7498/aps.72.20222222

## 1 引言

日盲紫外光电探测器因其对波长处于 200—280 nm 波段(日盲区)紫外光的独特敏感性, 成为光谱探测中不可或缺的一部分, 在导弹跟踪、火灾预警、深空探测及环境监测等军事民事领域有着广泛的应用<sup>[1]</sup>。超宽带隙半导体材料, 如铝镓氮 ( $\text{AlGaN}$ )、镁锌氧 ( $\text{MgZnO}$ )、金刚石和氧化镓 ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) 等已被用于制造紫外光电探测器<sup>[2]</sup>。相对于其他的超宽带隙半导体,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  因其合适的禁带宽度 ( $\sim 4.9$  eV), 高的击穿场强 ( $\sim 8$  MV/cm), 材料制备方式便利, 对高温、高压、高辐射等极端环境耐受力高的优异物理特性, 被认为是日盲紫外光电探测器的理想材料<sup>[3]</sup>。

在过去的几年里, 人们致力于提高  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  日盲紫外光电探测器的光电性能, 广泛研究了基于不

同结构的  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  日盲紫外光电探测器, 主要包括金属-半导体-金属 (metal-semiconductor-metal, MSM) 结构的光导型光电探测器<sup>[4,5]</sup>、肖特基型光电探测器<sup>[6]</sup>以及异质结型光电探测器<sup>[7–10]</sup>等。然而, 由于  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  光电探测器的大暗电流以及与缺陷明显相关的持续光导效应所导致的低探测率和光响应延迟, 其探测性能远远达不到恶劣环境下应用的要求<sup>[11]</sup>。据报道, 许多方法被用于降低暗电流或单方面减弱持续光电导效应, 包括  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  外延薄膜内氧空位的填充<sup>[12]</sup>、热弛豫<sup>[13]</sup>和栅极调控<sup>[14]</sup>等, 但都在性能上进行权衡, 比如热退火很好地提高了器件响应速度, 却以严重降低光响应电流为代价。因此, 需要开发一种通用的基于  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  日盲紫外光电探测器提高探测率和降低延迟响应的方法以适用于恶劣的环境。传统 MSM 结构光导型光电探测器由于其制备工艺简单、集成度高、集光面积大等优点而展现出了非凡的潜力<sup>[4,15]</sup>, 虽然具有较

\* 国家自然科学基金(批准号: 12074044) 和信息光子学与光通信国家重点实验室开放基金(批准号: IPOC2021ZT05) 资助的课题。

† 通信作者。E-mail: [yuehuiwang@bupt.edu.cn](mailto:yuehuiwang@bupt.edu.cn)‡ 通信作者。E-mail: [zhenpingwu@bupt.edu.cn](mailto:zhenpingwu@bupt.edu.cn)

快的响应速度,但依然存在着漏电流较大的问题。这些漏电流的产生原因主要集中在两个方面:一方面,在金属与  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜接触界面,由于金属部分不稳定以及金属和半导体界面处发生相互扩散,导致了较大的漏电流<sup>[16,17]</sup>;另一方面,由于在蓝宝石或其他衬底上外延的  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜表面依然存在着较高的位错密度,其薄膜表面态也会导致漏电流的产生<sup>[18,19]</sup>。为了降低 MSM 型结构探测器漏电流,提高  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  基光电探测器的弱光探测性能,在金属和半导体层之间插入一层合适的绝缘层,可以提高金属半导体界面处的势垒高度,抑制金属半导体界面漏电流的产生,同时,可以在  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜表面引入钝化层用于降低表面态对于器件的影响。因此,选取合适的材料作为绝缘层和钝化层是实现高性能器件的关键。

二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ )<sup>[20]</sup>、氧化铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )<sup>[21]</sup>、氧化锆 ( $\text{ZrO}_2$ )<sup>[22]</sup>、氧化铪 ( $\text{HfO}_2$ )<sup>[15]</sup>、氮化铝 ( $\text{AlN}$ )<sup>[23]</sup> 等常作为绝缘层被用于各种光电子器件及电力电子器件中。其中,  $\text{HfO}_2$  由于具有更高的介电常数,不与  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  发生化学反应且与探测器制备工艺更为兼容的特点,成为绝缘层的首选材料<sup>[24]</sup>。本文在  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  基 MSM 结构光电探测器的基础上,利用原子层沉积技术在金属和半导体之间沉积一层致密的  $\text{HfO}_2$  薄膜作为绝缘层,设计了一种金属-绝缘体-半导体(metal-insulator-semiconductor, MIS)结构的  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  基盲紫外光电探测器,同时探究了  $\text{HfO}_2$  对于薄膜表面的钝化作用。对所制备器件的性能深入对比分析后发现,相比于传统 MSM 型光电探测器,引入  $\text{HfO}_2$  作为绝缘层制备的 MIS 型器件明显降低了器件的暗电流,显著提高了器件的光暗电流比,同时提高了探测器的比探测率和响应速度,利用  $\text{HfO}_2$  钝化  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜表面后,器件性能有着进一步的提升。

## 2 实验部分

### 2.1 器件制备

薄膜制备过程中以三乙基镓 (TEGa, 99.999%) 和  $\text{O}_2$ (99.999%) 为前驱体,载气为高纯度氩气,利用金属有机化合物化学气相沉积 (metal organic chemical vapor deposition, MOCVD) 技术在 850 °C, 25 Torr (1 Torr=1.33322×10<sup>2</sup> Pa) 气流量条件下,分别在 3 片 (0006) 取向的 *c* 面蓝宝石衬底上 (10 mm×10 mm×5 mm) 沉积 700 nm 厚的  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜。将得到的  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜标记其中一片为样品 1;另取一片采用原子层沉积 (atomic layer deposition, ALD) 技术在  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜上沉积约 10 nm 厚的叉指图形  $\text{HfO}_2$ , 标记为样品 2;最后一片同样采用 ALD 技术在  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜上沉积一层约 10 nm 厚的  $\text{HfO}_2$ , 标记为样品 3。利用磁控溅射在 3 个样品薄膜表面上沉积 30/100 nm 厚的 Ti/Au 叉指电极,电极 (长 2800  $\mu\text{m}$ , 宽 200  $\mu\text{m}$ , 间距 200  $\mu\text{m}$ , 4 对) 有效辐照面积为 0.0452 cm<sup>2</sup>。**图 1** 展示了制备的器件结构示意图,采用传统的 MSM 结构型探测器 S1,如**图 1(a)** 所示;在叉指电极下契合图形化插入一层绝缘层  $\text{HfO}_2$  的 MIS 结构器件 S2,如**图 1(b)** 所示; $\text{Ga}_2\text{O}_3$  层与金属电极层间覆盖一层  $\text{HfO}_2$  薄膜作为钝化层的 MIS-Passivation 结构的器件 S3,如**图 1(c)** 所示。

### 2.2 样品表征及测试

本文采用 X 射线衍射仪 (XRD Bruker D8 ADVANCEA25X) 分析  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的晶体结构;利用光谱椭偏仪 (SE-VE Spectroscopic Ellipsometer) 确定  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜及  $\text{HfO}_2$  薄膜的厚度;用分光光度计 (Macy UV-Vis 1900) 表征所制备薄膜的紫外-可见吸收光谱;采用 254 nm 低压紫外灯

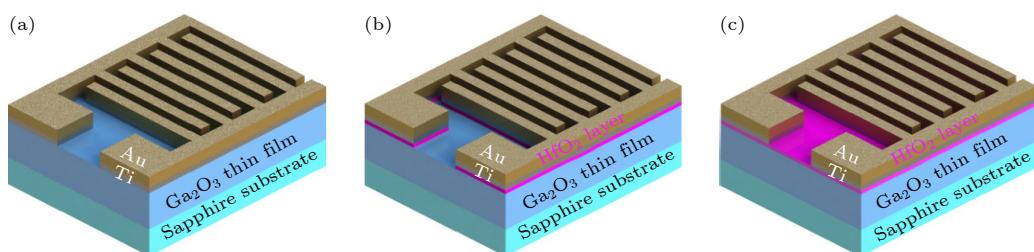


图 1 光电探测器结构示意图 (a) MSM 结构 S1; (b) MIS 结构 S2; (c) MIS-Passivation 结构 S3

Fig. 1. Schematic diagrams of the photodetector structure: (a) MSM structure S1; (b) MIS structure S2; (c) MIS-passivation structure S3.

作为光源在室温下用配备低噪音探针台的半导体测量系统(Keithley 4200-SCS)测试器件的光电性能.

### 3 结果与讨论

图2展示的是(0006)取向c面蓝宝石( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )及其外延的 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的经过 $\theta$ - $2\theta$ 扫描的XRD图, 可以发现, 除去蓝宝石的衬底峰外, 在 $18.90^\circ$ ,  $38.37^\circ$ ,  $59.08^\circ$ 处有显著的峰, 分别对应 $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 的 $(\bar{2}01)$ ,  $(\bar{4}02)$ ,  $(\bar{6}03)$ 的晶面取向, 可证明MOCVD沉积的薄膜为单一取向的 $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜.

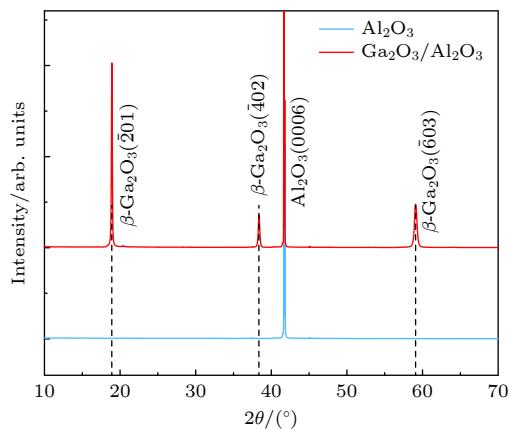


图2  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 衬底上异质外延的 $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的XRD谱图  
Fig. 2. XRD patterns of epitaxial growth of  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  film on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrate.

对不同层结构的薄膜进行了紫外-可见光吸收谱的光学表征, 如图3(a)所示, 可以看出, 在小于300 nm的日盲紫外波段, 衬底 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基本呈现光全透状态,  $\text{HfO}_2$ 薄膜在小于218 nm的波段才会有微弱的光吸收, 而 $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜在200—280 nm日盲区域展示出很强的光吸收特性, 出现了陡峭的光学吸收边, 证明在蓝宝石上外延的 $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜具有优异的日盲紫外探测性能, 且沉积一层超薄的 $\text{HfO}_2$ 薄膜并不影响 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 对于深紫外波段的光吸收. $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜的禁带宽度 $E_g$ 可利用Tauc理论计算得出, 其关系如下<sup>[25]</sup>:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = K(h\nu - E_g), \quad (1)$$

其中,  $\alpha$ 是吸收系数,  $h\nu$ 是入射光子能量,  $K$ 为常数,  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 为直接带隙半导体<sup>[25]</sup>,  $n$ 为1/2. 拟合结果如图3(b)所示,  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜禁带宽度 $E_g$ 约为4.96 eV.

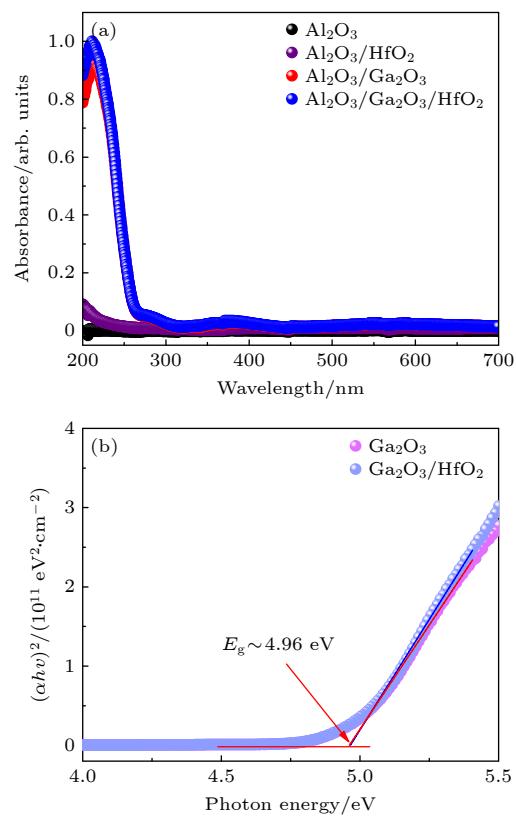


图3 所制备薄膜的紫外-可见吸收谱图 (a) 不同薄膜的光学吸收特性曲线; (b)  $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 关系曲线

Fig. 3. UV-vis absorbance spectrum: (a) Optical absorption characteristics curves of different thin films; (b) the relationship of  $(\alpha h\nu)^2$  and  $h\nu$ .

为了评估三种不同结构器件的日盲光响应性能, 测量了S1, S2, S3样品在黑暗和光照下( $500 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ , 254 nm)的电流-电压( $I$ - $V$ )特性, 如图4所示. 通过对比发现, 在黑暗条件下, MSM结构的光电探测器S1在10 V偏置电压下的暗电流为 $2.53 \times 10^{-12} \text{ A}$ , 具有 $\text{HfO}_2$ 绝缘层的MIS结构光电探测器S2有着更低的暗电流, 为 $4.23 \times 10^{-13} \text{ A}$ , 而以 $\text{HfO}_2$ 同时作为绝缘层和钝化层的MIS型光电探测器S3显示出比S2更低的暗电流, 达到了 $4.29 \times 10^{-14} \text{ A}$ . 这是由于在金属与半导体接触界面插入 $\text{HfO}_2$ 之后,  $\text{HfO}_2$ 作为金属与 $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 界面的绝缘中间层, 提高了金属半导体接触界面的势垒高度, 从而有效地降低了暗电流. 与器件S2相比, S3具有更低的暗电流, 因为 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜表面中存在的位错等缺陷会产生较大的漏电流, 而在 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜表面沉积的 $\text{HfO}_2$ 绝缘层可以作为钝化层抑制表面漏电流. 器件引入 $\text{HfO}_2$ 后, 其等效电路模型如图4插图所示, 其中MIS器件结构电容相当于绝缘层电容 $C_i$ 和半导体空间电荷层电容 $C_s$ 的串联. 在10 V偏

置电压, 光照强度为  $500 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  的紫外光照射下, 器件 S1, S2, S3 的光电流差别不明显, 分别为  $5.17 \times 10^{-9}$ ,  $3.89 \times 10^{-9}$  和  $3.85 \times 10^{-9} \text{ A}$ , 可见器件 S2 和 S3 的光电流较 S1 并无显著降低.

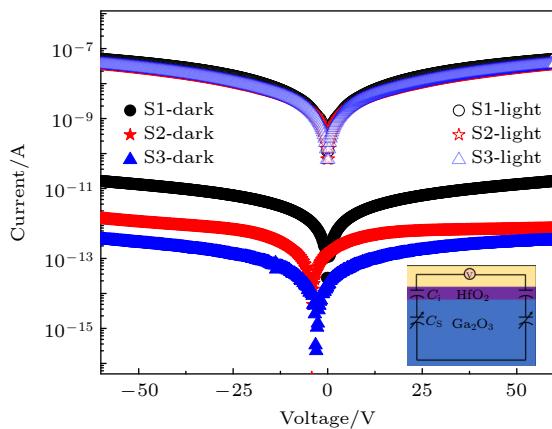


图 4 在黑暗和 254 nm 紫外光照条件下, 不同结构  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  紫外光电探测器的  $I$ - $V$  特性曲线(对数坐标)(插图为引入氧化铪后器件等效电路图)

Fig. 4.  $I$ - $V$  curves (logarithmic coordinate) of different devices with and without 254 nm UV light irradiation (Inset is the equivalent circuit of the device after the insertion of  $\text{HfO}_2$ ).

图 5 显示出测量的光电探测器 S1, S2, S3 的光谱响应, 可以发现, 三种不同结构的器件均对于 220—280 nm 波段的紫外光有响应, 且都在 250 nm 处呈现峰值响应, 截止波长约为 280 nm, 在其他波段并无响应. 紫外/可见抑制比定义为器件在紫外波段光响应度的最大值与 400 nm 光照下器件的响应度的比值, 器件 S1, S2, S3 在紫外可见光抑制比值分别为 275, 289, 245, 展现出三种不同结构  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  光电探测器都具有良好的波长选择特性.

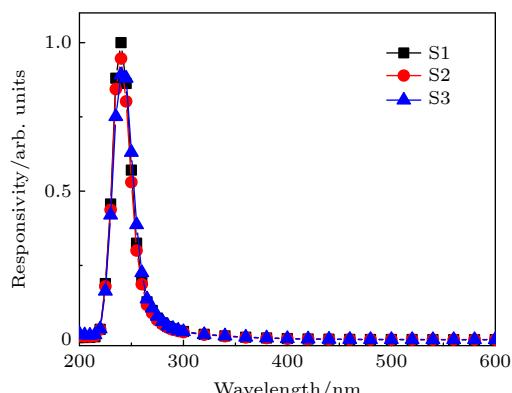


图 5 三个器件的光谱响应

Fig. 5. Spectral response of three devices.

光电流的大小与入射光的强度直接相关, 为了研究探测器对于入射光强度的依赖特性, 图 6(a) 给出了不同器件在 254 nm 光照下, 光电流与入射光强度的关系曲线, 在 1—2000  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$  范围内, 随着入射光强度的增加, 探测器内的光生载流子的数量急剧增多, 光电流随之增大. 这种光电流与光强的关系可以通过

$$I_{\text{ph}} = I_{\text{light}} - I_{\text{dark}}, \quad (2)$$

$$I_{\text{ph}} \approx \alpha P^\beta \quad (3)$$

表示<sup>[26]</sup>, 其中  $I_{\text{light}}$ ,  $I_{\text{dark}}$  分别是有无光照时的电路输出电流,  $\alpha$  是与入射光有关的比例参数,  $P$  表示入射光的强度, 而  $\beta$  是与器件内部的缺陷有关的常数, 描述了光电流与光强对应关系, 在理想情况下, 载流子在无缺陷的半导体内输运时  $\beta = 1$ , 但由于外延过程中  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  薄膜不可避免地会引入缺陷, 器件内存在着复杂的电子空穴的产生、俘获和复合损耗, 指数  $\beta$  通常小于 1, 越接近 1 器件内的缺陷

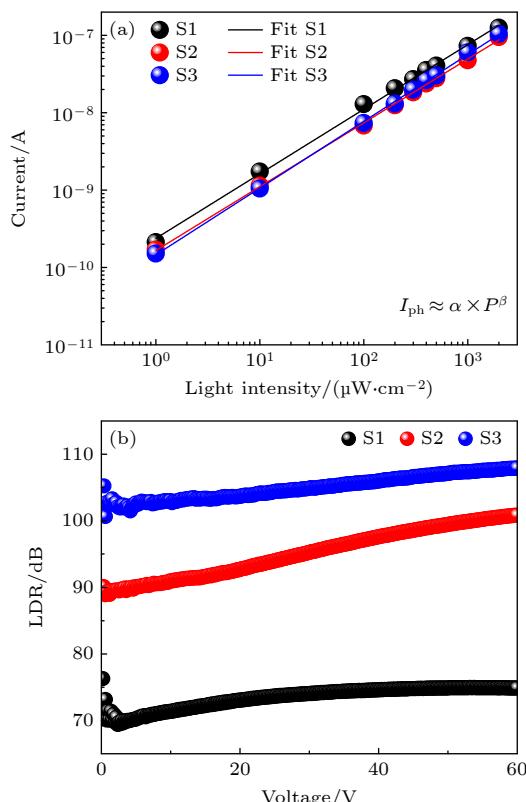


图 6 (a) 50 V 偏压下, 光电流与入射光功率强度的对应关系; (b) 1000  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$  的 254 nm 紫外光照射下, 线性动态范围与外部偏置电压的对应关系

Fig. 6. (a) Relationship of photocurrent and light intensity at 50 V bias; (b) linear dynamic range vs. external bias voltage under 254 nm light illumination with an intensity of  $1000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ .

复合越少。从图 6(a) 拟合曲线可知, 器件 S1, S2, S3 对应的指数  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$  分别为 0.83, 0.82, 0.86, 表明入射光强与光电流呈良好的线性关系。

此外, 线性动态范围 (linear dynamic range, LDR) 是描述光强与光电流的另一参数, 也是描述信号噪声比的重要因素, 可用关系式 (4)<sup>[27]</sup> 表示:

$$\text{LDR} = 20\log(I_{\text{light}}/I_{\text{dark}}). \quad (4)$$

如图 6(b) 所示, 测量得出三个器件在  $1000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  的光强, 0—60 V 电压下的 LDR 值, 器件 S1, S2, S3 在 60 V 偏置电压下的最高 LDR 值分别为 75, 101 和 108 dB。结果表明, 器件 S3 具有最高的 LDR 值, 意味着 S3 光电探测器具有较高的信噪比, 在一定范围内, 光电流随入射光强的变化而呈线性响应, 而超过这个范围, 光信号的强度就无法被精确地检测和计算出来<sup>[28]</sup>。

为了进一步定量评估制备的探测器 S1, S2, S3 的性能, 需要计算光暗电流比 (photo-to-dark current ratio, PDCR)、响应度 (responsivity, R)、外部量子效率 (external quantum efficiency, EQE) 及比探测率 (detectivity,  $D^*$ ) 等衡量探测器性能

的关键参数<sup>[29]</sup>, 其计算表达式为

$$\text{PDCR} = (I_{\text{ph}} - I_{\text{d}})/I_{\text{d}}, \quad (5)$$

$$R = (I_{\text{ph}} - I_{\text{d}})/(PS), \quad (6)$$

$$\text{EQE} = \frac{R h \nu}{e} \times 100\%, \quad (7)$$

$$D^* = \frac{R \times \sqrt{S}}{\sqrt{2eI_{\text{d}}}}. \quad (8)$$

其中  $I_{\text{ph}}$  为光电流,  $I_{\text{d}}$  为暗电流,  $S$  为探测器有效面积 (约  $0.0452 \text{ cm}^2$ ),  $h$  为普朗克常数,  $\nu$  为光的频率,  $e$  为单位电荷量。

在不同入射光强下, 三个器件在固定的 50 V 电压下的光暗电流比如图 7(a) 所示。可以看出, 随着入射光强度的增大, 器件的光暗电流比随之增大, 且与器件 S1 相比, 器件 S2, S3 的光暗电流比提升度大了 1 个数量级。图 7(b) 展示了响应度随入射光强度的变化, 在  $1$ — $2000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  范围内, 随着入射光强度增加, 响应度下降。由于  $\text{HfO}_2$  的绝缘性, 器件 S2, S3 较 S1 光电流略有降低, 因此制备的探测器 S2, S3 相对于 S1 获得了相对小的响应度, S1, S2, S3 三个器件的响应度差值维持在

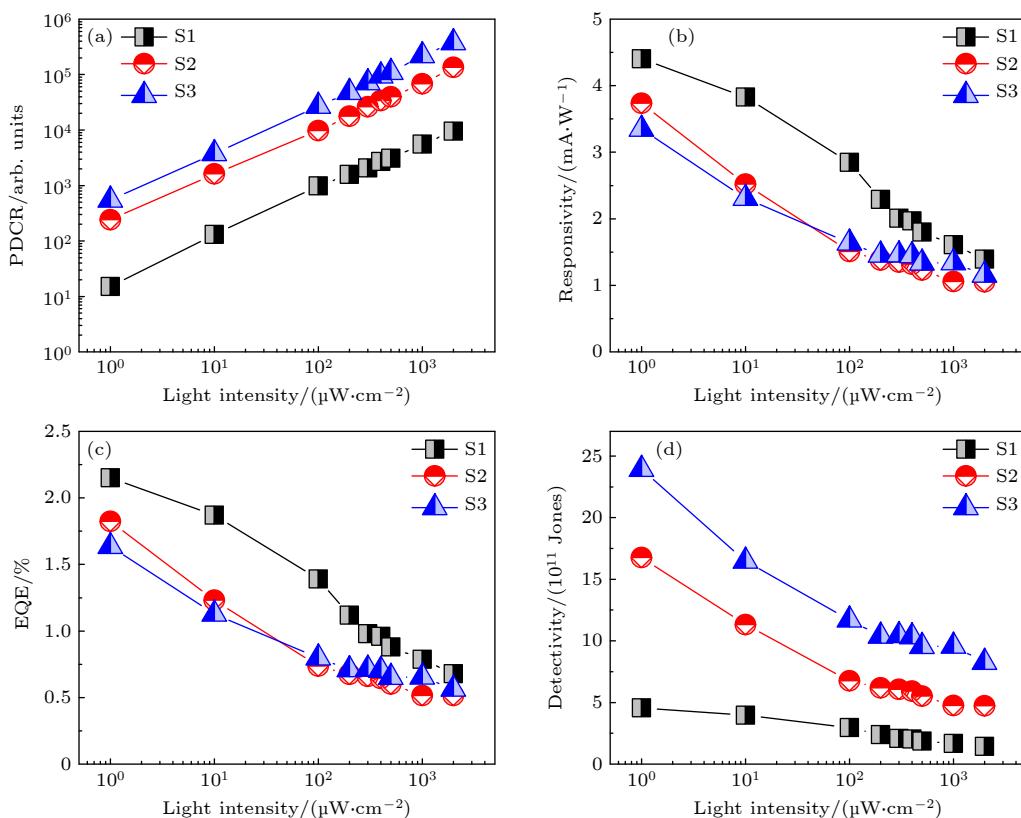


图 7 在 50 V 偏置电压下, 三种不同结构器件的性能参数 (a) PDCR, (b)  $R$ , (c) EQE 和 (d)  $D^*$  随入射光强的变化曲线  
Fig. 7. (a) PDCR and (b)  $R$  and (c) EQE and (d)  $D^*$  of the photodetectors relying on the light intensity under 50 V bias voltage.

一个较小的范围区间内,三个器件的响应性能区别不大. EQE 是收集到的电子数与入射光子数之比,其与响应度  $R$  有关<sup>[30]</sup>,因而图 7(c) 展示出和图 7(b) 较为一致的结果. 器件比探测率与入射光强的关系如图 7(d) 所示,比探测率随着入射光强度的增大也呈下降趋势,这是因为随着入射光功率的增加,自由电子数量和载流子散射率都会增加,同时,自由电子数量的增加也增加了光激发电子-空穴复合的概率,从而导致光响应性的降低. 器件 S1, S2, S3 在  $1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  的入射光强下,比探测率分别为  $4.56 \times 10^{11}$ ,  $1.68 \times 10^{12}$  和  $2.39 \times 10^{12}$  Jones,而作为衡量光电探测器接收弱信号能力的重要性能参数,显然,在弱信号探测性能方面器件,器件 S3 优于 S2 且优于 S1. 这进一步验证了  $\text{HfO}_2$  无论作为在金属半导体之间的绝缘层还是作为在  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜表面的钝化层,都对于所制备的探测器的弱信号探测能力均产生了积极的影响.

图 8 展示出当入射光强固定为  $500 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  时,三种不同结构的器件外部偏置电压与各性能参数的关系. 如图 8(a) 所示,三个器件的 PDCR 数值在 3 V 以后保持着基本平稳的状态,器件 S3 无

论在高电压还是在低压状态下都有着最大的光暗比. 由图 8(b) 和图 8(c) 可以发现,三个器件的  $R$  和 EQE 均随着偏置电压的升高而增大,器件 S1 优于 S3 且优于 S2,说明电压越高,电场强度越强,越有利于光载流子的分离和漂移,从而提高了两端电极的载流子收集效率,由于绝缘层的引入导致光电流减弱,器件 S2, S3 的响应度和外部量子效率略有降低. 图 8(d) 展示了三个器件比探测率也随电压的升高而增大,器件 S3 优于 S2 且优于 S1,值得一提的是,器件 S2, S3 比探测率随电压的上升速率也比 S1 快,这表明探测器 S2 和 S3 在大电压的工作条件下拥有比探测器 S1 更好的工作性能.

另一个评估器件实际应用的重要指标是其对于周期性激励信号的实时监测<sup>[31]</sup>. 在光连续开关的状态下得到的电流-时间 ( $I-t$ ) 特性曲线可以用来衡量器件对于紫外光信号的灵敏特征及光响应稳定性. 在  $20 \text{ V}$  的偏置电压,  $1000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  入射光强下,通过周期性的切换光源信号开关,探究三个不同结构的器件 S1, S2 和 S3 对于  $254 \text{ nm}$  紫外光的响应特性,得到的  $I-t$  特性曲线如图 9(a) 所示. 可以发现,在长时间内,器件 S1, S2 和 S3 均展现

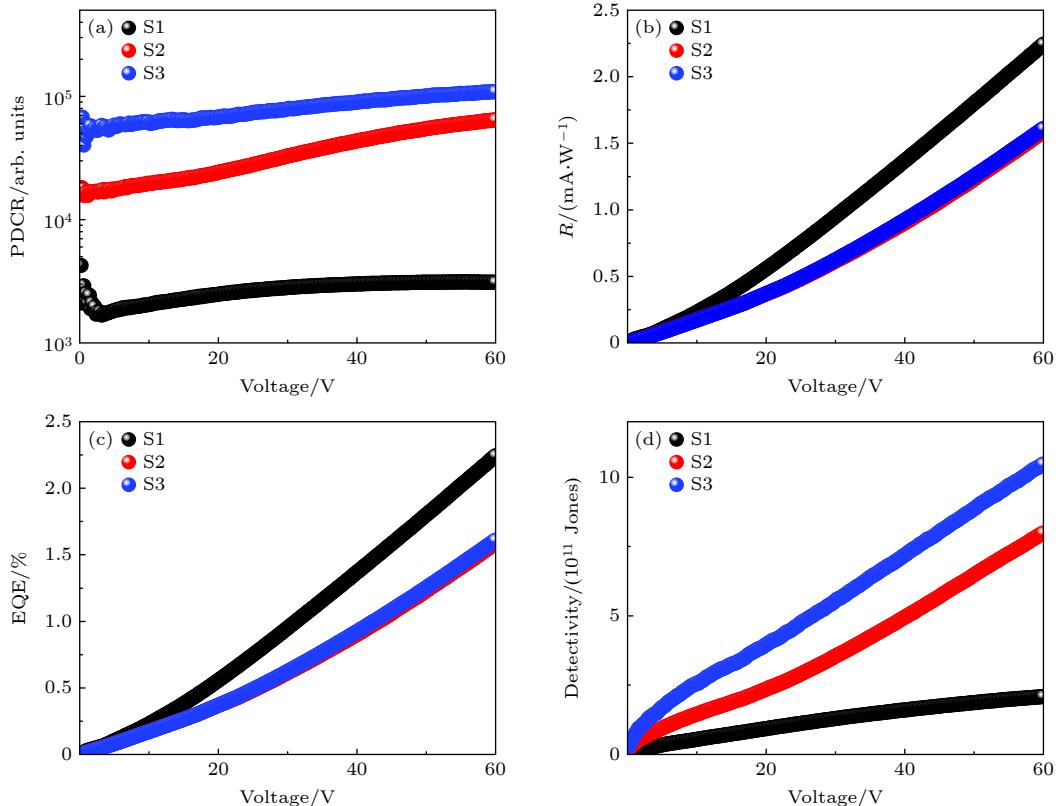


图 8 入射光强固定在  $500 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ , 三种不同结构器件的性能参数 (a) PDCR, (b)  $R$ , (c) EQE 和 (d)  $D^*$  随偏置电压的变化

Fig. 8. (a) PDCR, (b)  $R$ , (c) EQE, and (d)  $D^*$  of the photodetector varies with the bias voltage under  $500 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  illumination.

出良好的周期循环特征, 其中器件 S2 和 S3 并未因引入  $\text{HfO}_2$  绝缘层而影响器件的稳定性, 且响应区间基本维持在一定范围内。为了深入对比探究三个器件的光响应特性, 通过用

$$I = I_0 + A e^{\frac{-t}{\tau}} \quad (9)$$

类型的指数松弛方程拟合时间响应曲线, 定量研究响应和衰减时间 [31], 其中,  $I_0$  为稳态光电流,  $A$  为常数,  $t$  为时间,  $\tau$  是弛豫时间常数。图 9(b)–(d) 展示了对应器件 S1, S2, S3 的上升和衰减时间的拟合结果, 上升沿和衰减沿的时间常数分别用  $\tau_r$  和  $\tau_d$  表示。相比于器件 S1 的  $\tau_r/\tau_d$  为 0.71 s/0.26 s, 加入  $\text{HfO}_2$  绝缘层结构的 MIS 的  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  光电探测器 S2 和 S3 有着更快的响应速度,  $\tau_r/\tau_d$  分别达到 0.50 s/0.24 s 和 0.49 s/0.21 s。这是由于  $\text{HfO}_2$  层插入到  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜和金属 Ti 接触界面后, 降低了界面态的缺陷浓度, 减弱了缺陷俘获的光生载流子的过程, 提高了器件的响应速度。

图 10 展示了不同类型探测器的能带结构, 及在固定的偏置电压下它们在黑暗和紫外光照条件

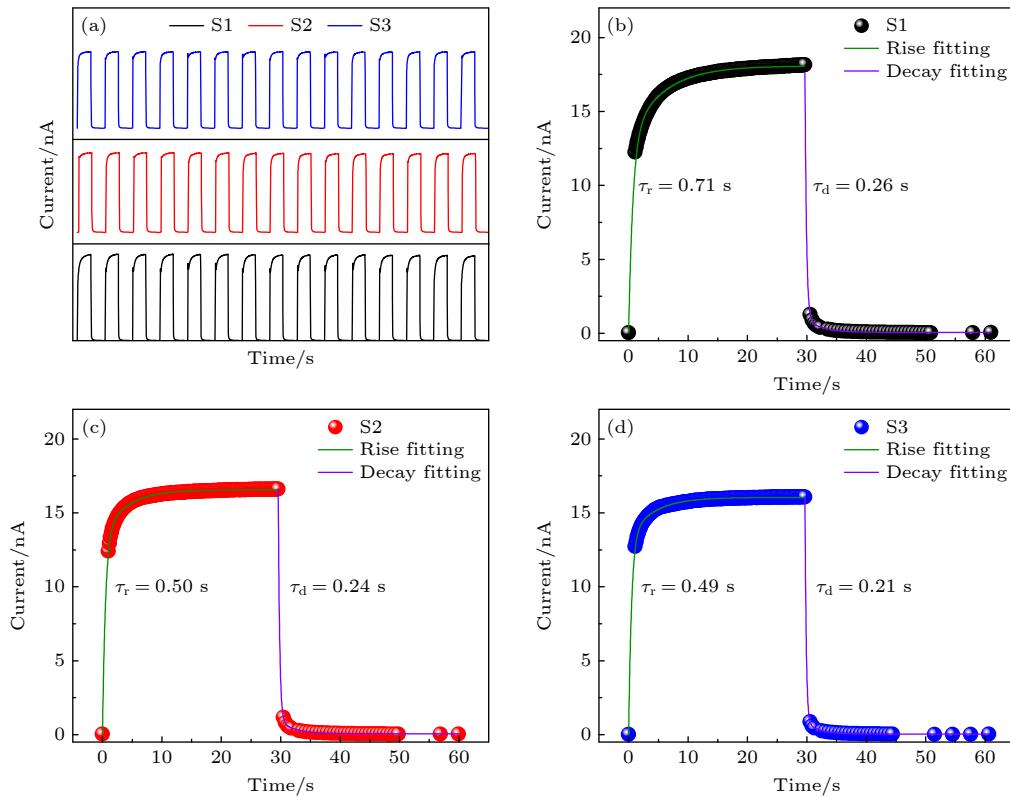


图 9 (a) 三种不同结构器件 S1, S2, S3 在 20 V 偏压下对 254 nm 紫外光的光响应  $I-t$  特征曲线; (b) S1, (c) S2 和 (d) S3 器件上升及下降沿  $I-t$  拟合曲线

Fig. 9. (a) Photoresponse of three different structural devices (S1, S2, and S3) under 254 nm light at a 20 V bias; Rise and decay  $I-t$  fitting curves of (b) S1, (c) S2, and (d) S3 photodetectors.

下的载流子的输运过程, 以便深入理解 MSM 型、MIS 型及 MIS-Passivation 型  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜日盲紫外光电探测器的工作机理。MSM 型  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜光电探测器在黑暗条件下的能带结构如图 10(a) 所示, 其中,  $E_c$  为导带底能量,  $E_v$  为价带顶能量,  $E_{Fs}$  为  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的费米能级,  $E_{Fm}$  为金属 Ti 费米能级。由于载流子的金属-半导体界面的运输受半导体表面氧空位浓度、位错等缺陷态的影响,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜中存在较高密度的氧空位, 作为施主存在于  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  中, 提高了  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  内部的载流子浓度, 降低了金属与  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜界面的势垒高度, 促进电子直接隧穿过势垒。费米面会钉扎在氧空位等缺陷能级中, 这些缺陷, 特别是深层缺陷, 可能作为有效的俘获状态, 促进陷阱辅助隧穿, 从而导致了较大的暗电流。紫外光照条件下的能带结构如图 10(b) 所示, 当器件 S1 被紫外光照射时,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜内产生大量电子-空穴对, 产生的光电子由价带直接跳跃至导带, 在电场的作用下, 电子向正极流入, 空穴流向负极, 载流子的相对运动形成光电流。MIS 型  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜光电探测器的能带

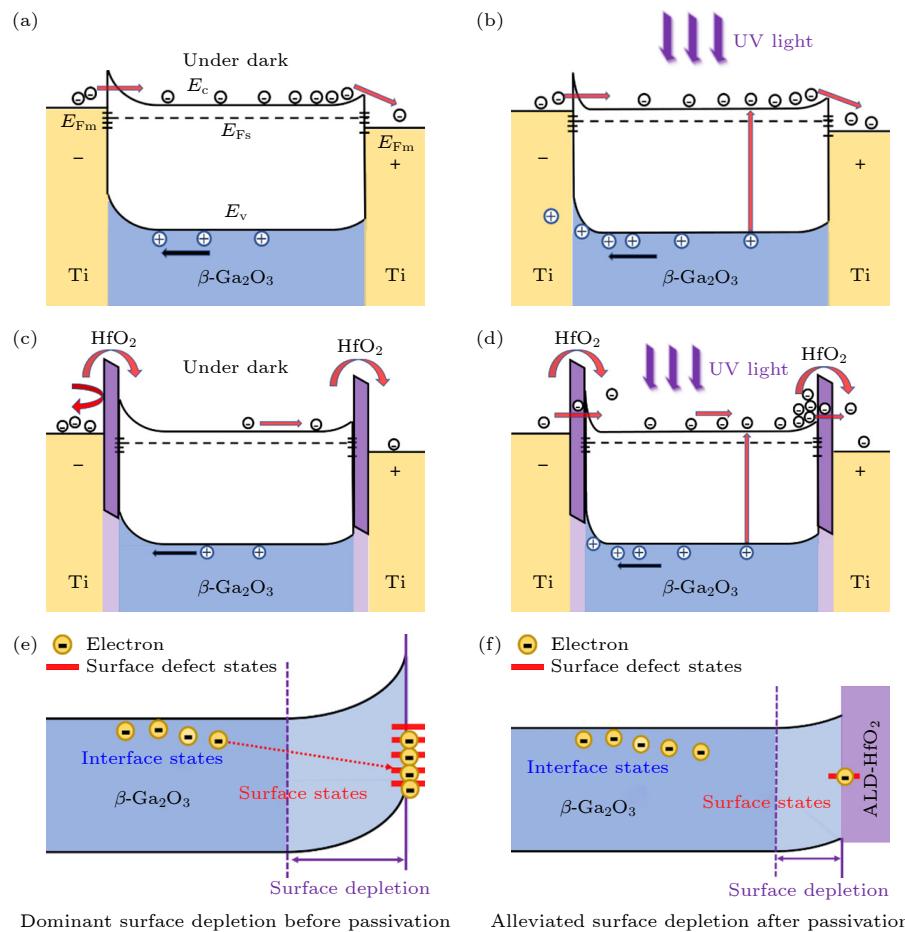


图 10 光电探测器在外加偏置电压下的能带结构及载流子转移过程 (a) 黑暗条件下的 MSM 结构探测器; (b) 254 nm 紫外光照下的 MSM 结构探测器; (c) 黑暗条件下的 MIS 结构探测器; (d) 254 nm 紫外光照下的 MIS 结构探测器. (e) 钝化前  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜表面状态示意图; (f) 钝化后  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜表面状态示意图

Fig. 10. Band structures and carriers transfer processes of photodetectors under applied bias voltage: (a) MSM photodetector in the dark; (b) MSM photodetector under 254 nm light; (c) MIS photodetector in the dark; (d) MIS photodetector under 254 nm light. The schematic diagrams in (e) and (f) show the surface states of a  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  film before and after passivation, respectively.

图如图 10(c) 和图 10(d) 所示, 在金属和  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜间引入  $\text{HfO}_2$  绝缘层后, 有效提高了金属 Ti 与  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  半导体之间的界面势垒, 在黑暗条件下, 高的势垒以及较宽的耗尽层, 限制了电子的运动, 来自负极和  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  内部的电子难以隧穿, 主要依靠热发射越过势垒, 暗电流有效降低. 当紫外光照射后,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  产生大量的电子-空穴对, 引起耗尽层内正电荷密度增加, 耗尽层宽度减小, 在外部偏置电压作用下, 从金属电极发射的电子部分可以通过隧穿的方式穿过  $\text{HfO}_2$  层, 同时  $\text{HfO}_2$  层插入到  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  和 Ti/Au 接触界面后, 降低了器件内的缺陷浓度,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  光电探测器中的俘获态引起载流子俘获/释放过程进而导致缓慢的响应过程, 使得器件内缺陷态浓度降低, 因而 MIS 型光电探测器拥有着更快的响应速度<sup>[5]</sup>.

与其他半导体材料一样,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的表面态影响着器件性能, 这是由于在  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜表面发生了载流子复合过程. 图 10(e) 和图 10(f) 展示出 MIS 器件钝化前后  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜的表面能级状态. 钝化前,  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜表面存在的悬空键、位错和晶格畸变以及周围大气中吸附的氧气和水蒸气等一些带正、负电荷的外来杂质, 都可能成为复合中心. 来自半导体内部的载流子向表面复合中心迁移, 产生较大的表面耗尽区域, 引起表面电导率的变化, 产生一定的漏电流. 在这些通道表面上通过沉积  $\text{HfO}_2$  来钝化  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜表面, 可以减少表面复合中心, 减弱表面损耗效应<sup>[19]</sup>, 抑制表面漏电流的产生, 进一步降低器件暗电流, 同时,  $\text{HfO}_2$  作为钝化层, 由于良好的紫外透过性并不影响  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜对于深紫外波段的光吸收.

## 4 结 论

本研究对基于  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  的传统 MSM 结构日盲紫外光电探测器进行了结构优化, 并对所制备的器件性能进行了深入对比探究。在传统 MSM 型探测器的基础上, 将  $\text{HfO}_2$  这种高介电性的绝缘材料插入钛/金电极和  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  之间, 制备出 MIS 型的光电探测器, 显著降低了暗电流, 获得了更大光暗电流比、更高的比探测率和更快的响应速度。此外, 在 MIS 型光电探测器的基础上, 探究了以  $\text{HfO}_2$  作为  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜表面钝化层的作用, 发现  $\text{HfO}_2$  作为钝化层可以有效地抑制  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  薄膜表面的漏电流, 从而进一步提高器件的探测性能。本研究为制备高性能  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  基的光电子器件提供了一种充满潜力的新途径。

## 参 考 文 献

- [1] Chen X, Ren F, Gu S, Ye J 2019 *Photonics Res.* **7** 381
- [2] Kan H, Zheng W, Fu C, Lin R, Luo J, Huang F 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 6030
- [3] Guo D Y, Li P G, Chen Z W, Wu Z P, Tang W H 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 078501 (in Chinese) [郭道友, 李培刚, 陈政委, 吴真平, 唐为华 2019 物理学报 **68** 078501]
- [4] Qian L X, Wu Z H, Zhang Y Y, Lai P T, Liu X Z, Li Y R 2017 *ACS Photonics* **4** 2203
- [5] Qin Y, Li L, Zhao X, Tompa G S, Dong H, Jian G, He Q, Tan P, Hou X, Zhang Z, Yu S, Sun H, Xu G, Miao X, Xue K, Long S, Liu M 2020 *ACS Photonics* **7** 812
- [6] Qin Y, Sun H, Long S, Tompa G S, Salagaj T, Dong H, He Q, Jian G, Liu Q, Lü H, Liu M 2019 *IEEE Electron Device Lett.* **40** 1475
- [7] Wang Y H, Tang Y Q, Li H R, Yang Z B, Zhang Q Y, He Z B, Huang X, Wei X H, Tang W H, Huang W, Wu Z P 2021 *ACS Photonics* **8** 2256
- [8] Hu D, Wang Y, Wang Y, Huan W, Dong X, Yin J 2022 *Mater. Lett.* **312** 131653
- [9] Liu S, Jiao S, Lu H, Nie Y, Gao S, Wang D, Wang J, Zhao L 2022 *J. Alloys Compd.* **890** 161827
- [10] Wang Y, Li H, Cao J, Shen J, Zhang Q, Yang Y, Dong Z, Zhou T, Zhang Y, Tang W, Wu Z 2021 *ACS Nano* **15** 16654
- [11] Hou X, Zhao X, Zhang Y, Zhang Z, Liu Y, Qin Y, Tan P, Chen C, Yu S, Ding M, Xu G, Hu Q, Long S 2022 *Adv. Mater.* **34** 2106923
- [12] Cui S, Mei Z, Zhang Y, Liang H, Du X 2017 *Adv. Opt. Mater.* **5** 1700454
- [13] Zhou H, Cong L, Ma J, Chen M, Song D, Wang H, Li P, Li B, Xu H, Liu Y 2020 *J. Alloys Compd.* **847** 156536
- [14] Han Z, Liang H, Huo W, Zhu X, Du X, Mei Z 2020 *Adv. Opt. Mater.* **8** 1901833
- [15] Chen C H 2013 *Jpn. J. Appl. Phys.* **52** 08JF08
- [16] Sheoran H, Kumar V, Singh R 2022 *ACS Appl. Electron. Mater.* **4** 2589
- [17] Arora K, Goel N, Kumar M, Kumar M 2018 *ACS Photonics* **5** 2391
- [18] Qian L X, Gu Z, Huang X, Liu H, Lü Y, Feng Z, Zhang W 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 40837
- [19] Ma J, Lee O, Yoo G 2019 *IEEE J. Electron Devices Society* **7** 512
- [20] Young S J, Ji L W, Chang S J, Liang S H, Lam K T, Fang T H, Chen K J, Du X L, Xue Q K 2008 *Sens. Actuators, A* **141** 225
- [21] Wang W J, Shan C X, Zhu H, Ma F Y, Shen D Z, Fan X W, Choy K L 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 045102
- [22] Seol J H, Lee G H, Hahm S H 2018 *IEEE Sens. J.* **18** 4477
- [23] Yin J, Liu L, Zang Y, Ying A, Hui W, Jiang S, Zhang C, Yang T, Chueh Y L, Li J, Kang J 2021 *Light:Sci. Appl.* **10** 113
- [24] Oshima T, Hashikawa M, Tomizawa S, Miki K, Oishi T, Sasaki K, Kuramata A 2018 *Appl. Phys. Exp.* **11** 112202
- [25] Liu Z, Li L, Zhi Y S, Du L, Fang J P, Li S, Yu J G, Zhang M L, Yang L L, Zhang S H, Guo Y F, Tang W H 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 208501 (in Chinese) [刘增, 李磊, 支钰崧, 都灵, 方君鹏, 李山, 余建刚, 张茂林, 杨莉莉, 张少辉, 郭宇锋, 唐为华 2022 物理学报 **71** 208501]
- [26] Li S, Guo D, Li P, Wang X, Wang Y, Yan Z, Liu Z, Zhi Y, Huang Y, Wu Z, Tang W 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 35105
- [27] Wang Y, Yang Z, Li H, Li S, Zhi Y, Yan Z, Huang X, Wei X, Tang W, Wu Z 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 47714
- [28] Dou L T, Yang Y (Micheal), You J B, Hong Z R, Chang W H, Li Ga, Yang Y 2014 *Nat. Commun.* **5** 5404
- [29] Lei T, Lü W M, Lü W X, Cui B Y, Hu R, Shi W H, Zeng Z M 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 027801 (in Chinese) [雷挺, 吕伟明, 吕文星, 崔博垚, 胡瑞, 时文华, 曾中明 2021 物理学报 **70** 027801]
- [30] Li X H, Zhang M, Yang J, Xing S, Gao Y, Li Y Z, Li S Y, Wang C J 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 048501 (in Chinese) [李秀华, 张敏, 杨佳, 邢爽, 高悦, 李亚泽, 李思雨, 王崇杰 2022 物理学报 **71** 048501]
- [31] Zhou S R, Zhang H, Mo H L, Liu H W, Xiong Y Q, Li H L, Kong C Y, Ye L J, Li W J 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 178503 (in Chinese) [周树仁, 张红, 莫慧兰, 刘浩文, 熊元强, 李泓霖, 孔春阳, 叶利娟, 李万俊 2021 物理学报 **70** 178503]

## SPECIAL TOPIC—Novel physical properties of functional oxide thin films

**Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based metal-insulator-semiconductor solar-blind ultraviolet photodetector with HfO<sub>2</sub> inserting layer\***

Dong Dian-Meng Wang Cheng Zhang Qing-Yi Zhang Tao Yang Yong-Tao  
 Xia Han-Chi Wang Yue-Hui<sup>†</sup> Wu Zhen-Ping<sup>‡</sup>

(*Laboratory of Information Functional Materials and Devices, School of Science, Beijing University of Posts and Telecommunications, Beijing 100876, China*)

(Received 20 November 2022; revised manuscript received 14 December 2022)

**Abstract**

Solar-blind photodetector (PD) converts 200–280 nm ultraviolet (UV) light into electrical signals, thereby expanding application range from security communication to missile or fire alarms detections. As an emerging ultra-wide bandgap semiconductor, gallium oxide (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) has sprung to the forefront of solar blind detection activity due to its key attributes, including suitable optical bandgap, convenient growth procedure, highly temperature/chemical/radiation tolerance, and thus becoming a promising candidate to break the current bottleneck of photomultiplier tubes. The Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based solar blind PDs based on various architectures have been realized in the past decade, including photoconductive PDs, Schottky barrier PDs, and avalanche PDs. Till now, the metal-semiconductor-metal (MSM) structure has been widely used in developing photoconductive Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solar-blind PDs because of its simple preparation method and large light collection area. Unfortunately, despite unremitting efforts, the performance metric of reported MSM-type Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solar-blind PDs still lags behind the benchmark of commercial PMTs. Apparently, lack of solution to the problem has greatly hindered further research and practical applications in this field. One effective strategy for further enhancing the device performance such as detectivity, external quantum efficiency (EQE), and light-to-dark ratio heavily relies on blocking the dark current. In this work, high-quality single crystalline  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with a uniform thickness of 700 nm is grown by using a metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) technique. Then atomic layer deposition (ALD) fabricated ultrathin hafnium oxide (HfO<sub>2</sub>) films ( $\sim 10$  nm) are introduced as inserted insulators and passivation layers. The 30 nm/100 nm Ti/Au interdigital electrodes (length: 2800  $\mu$ m, width: 200  $\mu$ m, spacing: 200  $\mu$ m, 4 pairs) are fabricated by sputtering on the top of the film as the Ohmic contacts. Taking advantage of its novel dielectric and insulating properties, the leakage current on Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film can be effectively inhibited by the inserted ultrathin HfO<sub>2</sub> layer, and thus further improving the performance of PDs. Compared with simple MSM structured Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PD, the resulting metal-insulator-semiconductor (MIS) device significantly reduces dark current, and thus improving specific detectivity, enhancing light-to-dark current ratio, and increasing response speed. These findings advance a significant step toward the suppressing of dark current in MSM structured photoconductive PDs and provide great opportunities for developing high-performance weak UV signal sensing in the future.

**Keywords:** gallium oxide, ultraviolet detection, metal-insulator-semiconductor, surface passivation

**PACS:** 73.40.Qv, 73.40.Sx, 85.60.Gz

**DOI:** 10.7498/aps.72.20222222

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12074044) and the Open Fund of State Key Laboratory of Information Photonics and Optical Communications, China (Grant No. IPOC2021ZT05).

† Corresponding author. E-mail: [yuehuiwang@bupt.edu.cn](mailto:yuehuiwang@bupt.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [zhenpingwu@bupt.edu.cn](mailto:zhenpingwu@bupt.edu.cn)



## 基于 $\text{HfO}_2$ 插层的 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 基金属-绝缘体-半导体结构日盲紫外光电探测器

董典萌 汪成 张清怡 张涛 杨永涛 夏翰驰 王月晖 吴真平

## $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -based metal-insulator-semiconductor solar-blind ultraviolet photodetector with $\text{HfO}_2$ inserting layer

Dong Dian-Meng Wang Cheng Zhang Qing-Yi Zhang Tao Yang Yong-Tao Xia Han-Chi Wang Yue-Hui Wu Zhen-Ping

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 72, 097302 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20222222

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222222>

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

---

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

##### 超宽禁带半导体 $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 及深紫外透明电极、日盲探测器的研究进展

Ultra-wide bandgap semiconductor of  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  and its research progress of deep ultraviolet transparent electrode and solar-blind photodetector

物理学报. 2019, 68(7): 078501 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181845>

##### 具有大光电导增益的氧化镓薄膜基深紫外探测器阵列

Gallium oxide thin film-based deep ultraviolet photodetector array with large photoconductive gain

物理学报. 2022, 71(20): 208501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220859>

##### 基于云母衬底生长的非晶 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 柔性透明日盲紫外光探测器研究

Flexible transparent solar blind ultraviolet photodetector based on amorphous  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  grown on mica substrate

物理学报. 2021, 70(23): 238502 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211039>

##### 高分辨紫外电子轰击互补金属氧化物半导体器件的实验研究

High resolution electron bombarded complementary metal oxide semiconductor sensor for ultraviolet detection

物理学报. 2018, 67(1): 014209 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171729>

##### N掺杂对 $\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜日盲紫外探测器性能的影响

Effect of N-doping on performance of  $\text{-Ga}_2\text{O}_3$  thin film solar-blind ultraviolet detector

物理学报. 2021, 70(17): 178503 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210434>

##### 基于机械剥离 $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 的Ni/Au垂直结构肖特基器件的温度特性

Temperature dependent characteristics of Ni/Au vertical Schottky diode based on mechanically exfoliated beta- $\text{Ga}_2\text{O}_3$  single crystal

物理学报. 2020, 69(13): 138501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200424>

## 专题: 功能氧化物薄膜新奇物理性质

**Pt/La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> 异质结中的反常霍尔效应\***扈仕林<sup>1)</sup> 刘均华<sup>1)</sup> 邓志雄<sup>1)</sup> 肖文<sup>1)</sup> 杨瞻<sup>2)</sup> 陈凯<sup>1)</sup> 廖昭亮<sup>1)†</sup>

1) (中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

2) (郑州大学物理学院, 郑州 450001)

(2022年9月22日收到; 2022年10月17日收到修改稿)

非磁/铁磁异质结构中存在很多有趣的演生现象, 特别是, 铂/铁磁异质结构中的反常霍尔效应是一个研究热点。采用脉冲激光沉积技术和射频磁控溅射技术制备出具有原子级接触界面的铂/锰酸锶镧异质结, 并对异质结的电输运性能进行了系统的研究。实验发现, 铂/锰酸锶镧异质结中存在由铂贡献的反常霍尔效应, 这是由磁近邻效应诱导铂表现出铁磁性造成的。反常霍尔电阻随着温度的降低而急剧增加, 并且在低于40 K时改变符号。反常霍尔电阻随铂厚度的增加而急剧降低, 证实了铂的铁磁性起源于异质结界面。此外, 异质结在低外加磁场下可能产生了拓扑霍尔效应, 这是由异质结界面处的Dzyaloshinskii-Moriya相互作用诱导产生手性磁畴壁结构引起的。上述研究结果为进一步理解非磁/铁磁异质结构中的电子自旋和电荷输运之间的相互作用提供了实验基础。

**关键词:** 反常霍尔效应, 磁近邻效应, 拓扑霍尔效应, 外延生长

**PACS:** 75.70.Cn, 75.25.Dk, 76.30.He

**DOI:** 10.7498/aps.72.20221852

**1 引言**

非磁/铁磁异质结构中电子自旋和电荷输运之间的相互作用产生了很多有趣的现象, 例如自旋注入效应 (spin injection effect)<sup>[1,2]</sup>、自旋抽运效应 (spin pumping effect)<sup>[3–6]</sup>、自旋塞贝克效应 (spin seebeck effect)<sup>[7,8]</sup>、拓扑霍尔效应 (topological Hall effect, THE)<sup>[9,10]</sup>、反常霍尔效应 (anomalous Hall effect, AHE)<sup>[11–15]</sup>。因此, 非磁/铁磁异质结构在过去数十年一直被广泛关注。

重金属铂 (Platinum, Pt) 因为5d电子的存在, 具有较强的自旋-轨道耦合, 可以将自旋流转换为电荷流。于是, Pt常被用来制备非磁/铁磁异质结, 例如Pt/Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YIG)<sup>[11–13]</sup>, Pt/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>[14]</sup>, Pt/LaCoO<sub>3</sub> (LCO)<sup>[15]</sup>。在这些异质结中都发现了

显著的AHE。当前研究普遍认为AHE是由于磁近邻效应 (magnetic proximity effect, MPE) 引起的。铁磁材料与Pt界面处电子发生交换相互作用, 使Pt界面处电子产生自旋极化, 所以, Pt显示出铁磁性, 从而诱导产生AHE<sup>[13]</sup>。然而, 现有的理论仍有不足, 例如反常霍尔电阻 (anomalous Hall resistance, R<sub>AHR</sub>) 的符号及大小具有异常的温度依赖性<sup>[11]</sup>。这说明非磁/铁磁异质结构的输运性质还远未被完全理解, 迫切希望发现新的非磁/铁磁异质结构为理论发展提供实验基础。锰酸锶镧 (La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>, LSMO) 薄膜作为性质优良的铁磁材料, 可以在大多数晶格失配小于3%的衬底上外延生长<sup>[16]</sup>, 其居里温度 T<sub>C</sub>≈350 K, 与表现出极高居里温度 (T<sub>C</sub>≈540 K) 的YIG薄膜相比<sup>[17]</sup>, 更易研究异质结中顺磁态和铁磁态之间的自旋输运特性的差异。因此, 本文对Pt/LSMO异质结的输运性质进行了系统的研究。

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11974325) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: WK2030000035) 资助的课题。

† 通信作者。E-mail: zliaoj@ustc.edu.cn

基于已报道的非磁/铁磁异质结构的相关研究,发现异质结的界面质量对 AHE 的幅值至关重要<sup>[18]</sup>. 本文制备了具有原子级接触界面的高质量 Pt/LSMO 异质结,在其中发现了由 Pt 贡献的显著 AHE. Pt/LSMO 异质结和 LSMO 薄膜的  $R_{\text{AHE}}$  具有明显差异,证实了 Pt 由于 MPE 显示出铁磁性. Pt/LSMO 异质结的  $R_{\text{AHE}}$  随着温度的降低而急剧增加,在低于 40 K 时改变符号,与其他非磁/铁磁异质结构中的  $R_{\text{AHE}}$  具有相似行为<sup>[11,15]</sup>. Pt/LSMO 异质结的  $R_{\text{AHE}}$  随 Pt 厚度的增加而急剧降低,证实了 Pt 的铁磁性起源于异质结界面. 并且,在 Pt/LSMO 异质结中发现了可能由 Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用 (Dzyaloshinskii-Moriya interaction, DMI) 引起的 THE. 本文为理解非磁/铁磁异质结构中电子自旋和电荷输运之间的相互作用提供了基础.

## 2 实验

使用 KrF 准分子激光器,通过脉冲激光沉积技术,以高纯 (99.99%) LSMO 为靶材,在 (001) 取向的钛酸锶 ( $\text{SrTiO}_3$ , STO) 衬底 ( $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ ) 上外延生长 LSMO 薄膜. 通过化学腐蚀和高温退火的方法使衬底形成“台阶状”表面<sup>[19]</sup>. 在此基础上,使用原位反射式高能电子衍射 (reflection high-energy electron diffraction, RHEED) 监控薄膜的逐层生长情况,通过调控激光脉冲数目和 RHEED 振荡精确控制薄膜厚度. 沉积时衬底温度为 650 °C, 氧压为 0.1 mbar( $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ ), 激光能量密度为  $1 \text{ J/cm}^2$ , 激光频率为 3 Hz. 为了避免氧空位对样品的影响,所有样品在生长之后原位退火 20 min, 退火氧压为 180 mbar. 室温下,采用射频磁控溅射法在 LSMO 薄膜上沉积 Pt 薄膜,在压力达到  $3 \times 10^{-5} \text{ mbar}$  以上的高真空环境中后,逐步通入氩气,使压力稳定保持在 0.01 mbar, 进行预溅射之后,通过沉积功率和沉积时间来调控 Pt 厚度.

使用脉冲激光沉积技术和射频磁控溅射技术制备样品; 使用原子力显微镜 (atomic force microscopy, AFM) 测试样品的表面形貌和粗糙度; 使用 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 测试样品的晶体结构、外延情况和厚度; 使用综合物性测量系统测试样品的磁学和电学性能.

## 3 结果与分析

图 1(a) 展示了 50 个单胞 (unit cell, u.c.) 厚度的 LSMO 薄膜在生长过程中的 RHEED 振荡, 连续的振荡周期表明了 LSMO 薄膜的层状生长模式, 这确保了 LSMO 薄膜厚度的原子级控制. 图 1(b) 和图 1(c) 分别是衬底和薄膜的 RHEED 衍射图, 明锐的衍射斑表明 LSMO 薄膜具有良好的结晶性以及与衬底相类似的原子级平整的表面. 这保证了 Pt/LSMO 异质界面的原子级接触, 有利于界面的 MPE<sup>[18]</sup>.

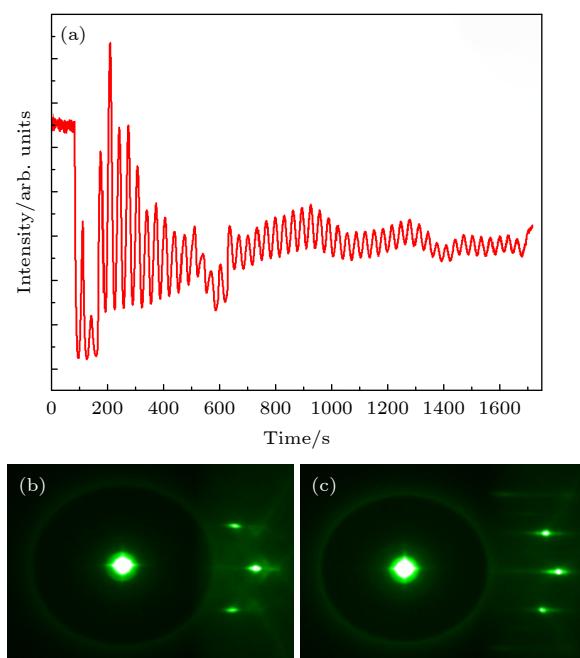


图 1 LSMO 薄膜生长 (a) RHEED 周期振荡; (b) 薄膜生长前的 RHEED 衍射图; (c) 薄膜生长后的 RHEED 衍射图  
Fig. 1. The LSMO thin film growth: (a) RHEED oscillation; (b) RHEED pattern before film growth; (c) RHEED pattern after film growth.

图 2(a)–(c) 为衬底和薄膜的 AFM 图, 皆呈现“台阶状”表面, 均方根粗糙度均小于 0.5 nm, 表明样品具有原子级平整的表面. 图 2(b) 和图 2(c) 中表面的线扫描图如图 2(d) 和图 2(e) 所示, 红色虚线代表了每一个“台阶”的位置, 表明样品具有严格周期性的等高度“台阶”. 每一个“台阶”的高度约为 0.4 nm, 正好对应 STO (001) 晶面的晶面间距.

为进一步证明 Pt/LSMO/STO 样品的质量,还进行了 XRD 测试. 图 3(a) 和图 3(b) 为样品的室温  $2\theta-\omega$  ( $20^\circ$ — $110^\circ$ ) 扫描, 其中箭头标注了 LSMO

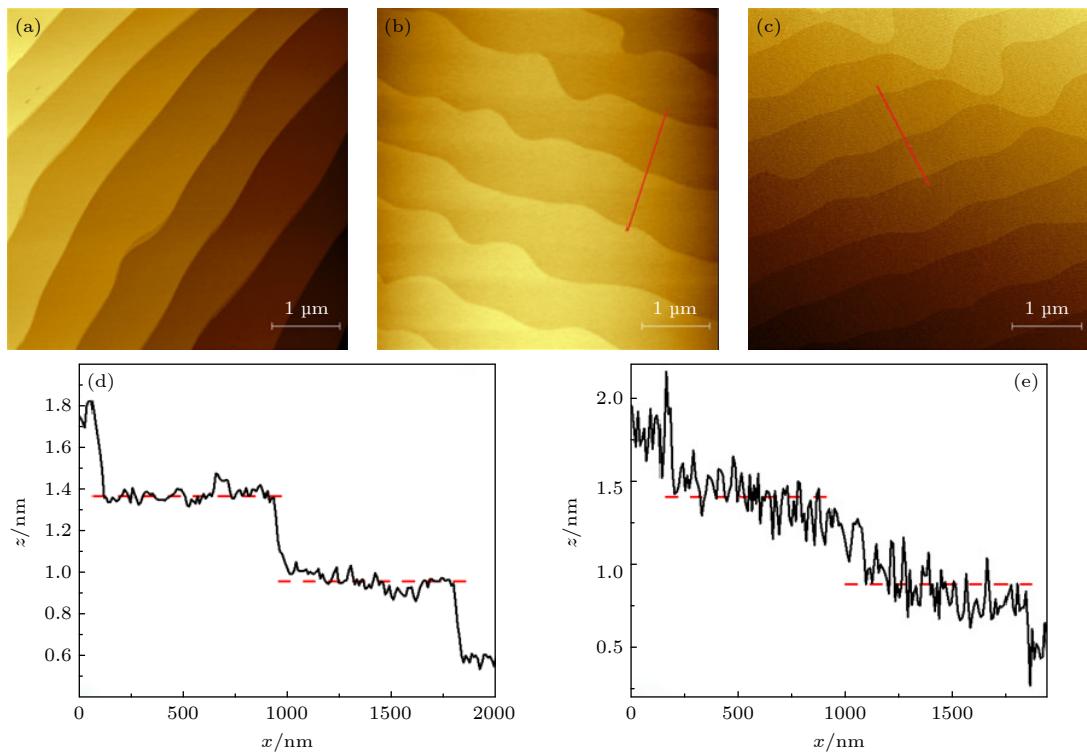


图 2 形貌表征 (a) STO (001) 衬底 AFM 图; (b) LSMO (40 u.c.) 薄膜 AFM 图; (c) Pt(2 nm)/LSMO(40 u.c.) 薄膜 AFM 图; (d) 和 (e) 分别为 (b) 和 (c) 中薄膜表面线扫描图

Fig. 2. Morphology characterization: (a) AFM image of STO (001) substrate; (b) AFM image of LSMO (40 u.c.) film; (c) AFM image of Pt(2 nm)/LSMO(40 u.c.) film; (d) line-scan of the LSMO film in (b); (e) line-scan of the Pt/LSMO film in (c).

的衍射峰, 连续的劳厄振荡表明薄膜的高外延质量和均匀性. LSMO (002) 衍射峰的摇摆曲线半峰宽仅有  $0.021^\circ$ , 再次验证了薄膜具有良好的结晶性. 图 3(c) 展示了样品在 (103) 晶面的倒易空间图, 薄膜和衬底的衍射峰具有相同的  $Q_x$  值, 表明薄膜与衬底晶格常数匹配且未发生应力松弛. 再通过拟合 X 射线反射 (X-ray reflection, XRR) 谱确定薄膜厚度, 如图 3(d) 所示, 从 XRR 谱中拟合得出的实际厚度与标称厚度几乎相同. RHEED, AFM 和 XRD 结果表明样品实现了高质量的可控生长.

图 4(a) 展示了 LSMO 薄膜磁化强度的温度依赖性, 测试时外加面内磁场  $\mu_0 H = 100$  Oe ( $1 \text{ Oe} = 10^3/(4\pi) \text{ A/m}$ ), 插图为磁化强度对温度的一阶微分. 场冷 (FC) 和零场冷 (ZFC) 曲线都在 250 K 附近有个小峰, 这是测试仪器信噪比的问题. 磁化强度在 350 K 时急剧增加, 表明 LSMO 薄膜的铁磁转变温度  $T_C \approx 350$  K, 这与 LSMO 块体 ( $T_C \approx 370$  K) 十分接近<sup>[20]</sup>. LSMO 薄膜的铁磁基态可以通过  $M(H)$  曲线中的磁滞回线进一步证实. 图 4(b) 展示了 LSMO 薄膜在不同温度下磁化强度的场依赖性, 插图为 3 K 时曲线的中心放大图, 具有明显

的磁滞回线, 饱和场约为 600 Oe, 饱和磁化强度约为  $3.2 \mu_B/\text{Mn}$ . 而 LSMO 块体饱和磁化强度约为  $3.6 \mu_B/\text{Mn}$ <sup>[21]</sup>, 薄膜与块体仅相差 11%. 这证明了所生长的 LSMO 薄膜具有能与 LSMO 块体相媲美的高质量.

为表征 Pt 在 Pt/LSMO 异质结的电输运中贡献的大小, 分别测量了 LSMO 薄膜和 Pt/LSMO 薄膜电阻随温度的变化, 如图 5 所示. 两条曲线都表现出典型的金属行为, 随着温度的升高, 电阻逐渐增加. 然而, 温度高于 200 K 后, 两条曲线的差值大于一个量级, 说明在 Pt/LSMO 薄膜中, 电输运主要由 Pt 贡献, 这为通过霍尔电阻来研究 Pt 的磁特性提供了可能性.

测量霍尔电阻时使用完整的薄膜进行 van der Pauw 方法测试, 施加的垂直磁场最大为 90 kOe, 温度范围为 2—120 K. 从测量的横向霍尔电阻 (transverse Hall resistance,  $R_{xy}$ ) 中减去与外加磁场成正比的普通霍尔电阻 (ordinary Hall resistance,  $R_{OHR}$ ), 即可得到  $R_{AHR}$ :

$$R_{AHR} = R_{xy} - R_{OHR} \times \mu_0 H. \quad (1)$$

在铁磁金属中,  $R_{AHR}$  与平面外磁化强度成正比.

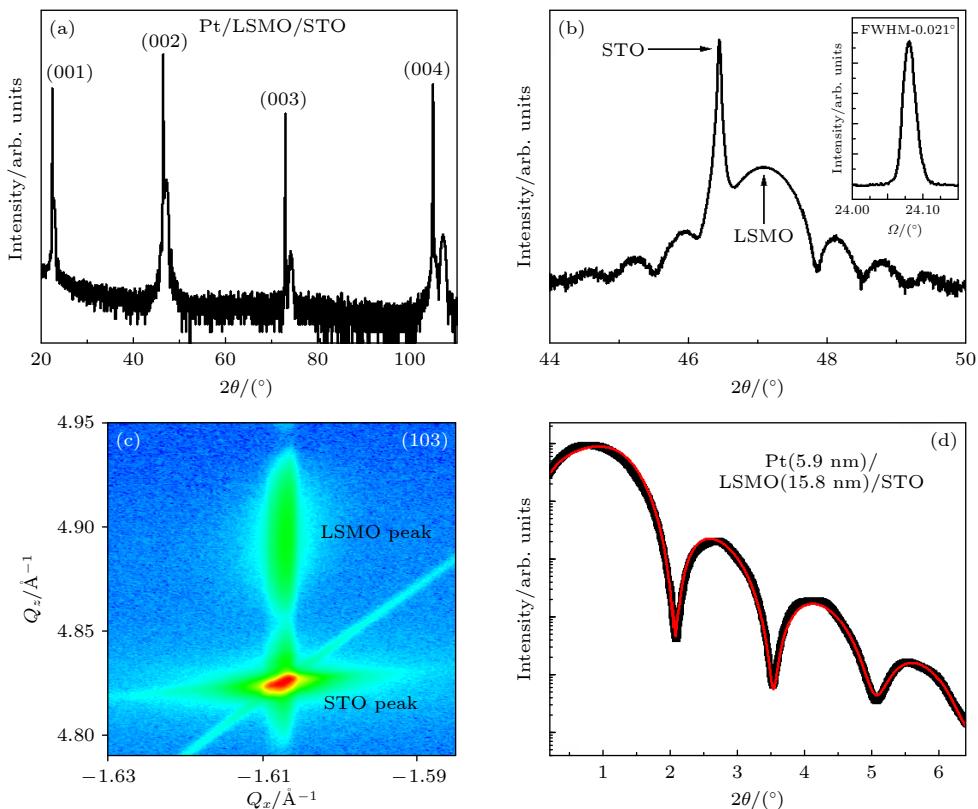


图 3 结构表征 (a) Pt(6 nm)/LSMO(40 u.c.) 薄膜的  $2\theta$ - $\omega$  扫描; (b) 为 (a) 中 (002) 衍射峰的放大图, 插图为 LSMO 薄膜 (002) 衍射峰的摇摆曲线; (c) Pt/LSMO 薄膜在 (103) 衍射峰附近的倒易空间图; (d) Pt/LSMO 薄膜的 XRR 谱, 拟合的红线与实验数据相符

Fig. 3. Structure characterization: (a)  $2\theta$ - $\omega$  scan of Pt(6 nm)/LSMO(40 u.c.) thin films; (b) enlarged view of the (002) diffraction peak in panel (a), and the inset is a rocking curve of LSMO film around (002) diffraction peak; (c) reciprocal space map of Pt/LSMO film around (103) diffraction peak; (d) XRR spectrum of Pt/LSMO film, and the red line is a fit to the experimental data.

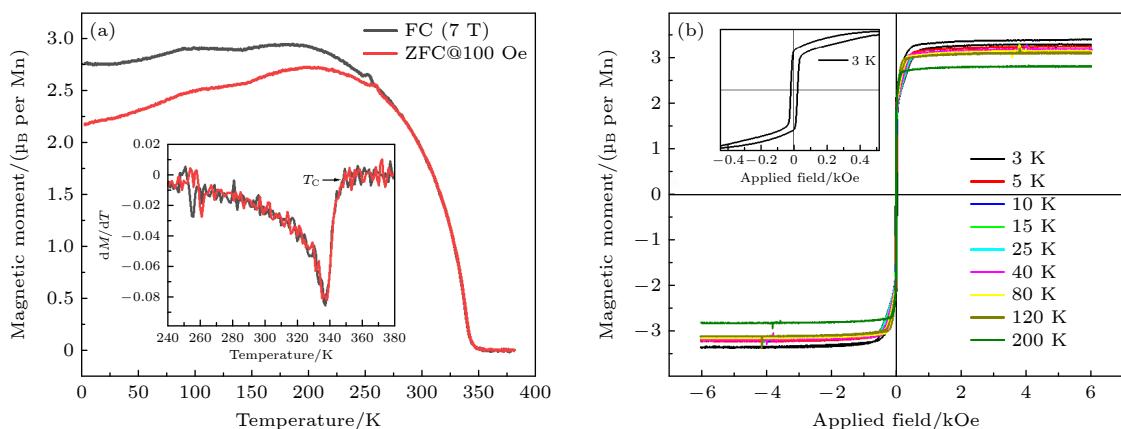


图 4 (a) LSMO (40 u.c.) 薄膜的磁化强度的温度依赖性, 插图为磁化强度对温度的一阶微分; (b) LSMO (40 u.c.) 薄膜不同温度下的磁化强度的场依赖性, 插图为 3 K 时曲线的中心放大图

Fig. 4. (a) Temperature dependence of magnetization of LSMO (40 u.c.) films, the inset is the first derivative of magnetization versus temperature; (b) field dependence of the magnetization of LSMO (40 u.c.) films at different temperatures, and the inset is an enlarged view of the curve at 3 K.

图 6(a) 展示了测得的 LSMO 薄膜的  $R_{AHR}$ , 它具有一定的温度依赖性, 一直存在于二四象限, 并未发生符号的改变. 图 6(b) 展示了测得的 Pt/LSMO 薄膜的  $R_{AHR}$ , 在  $\mu_0 H > 40$  kOe 后  $R_{AHR}$  达到饱和.

并且, Pt/LSMO 薄膜的  $R_{AHR}$  显著依赖于温度, 在 40 K 以下随着温度的降低而急剧增加, 在 40 K 时改变符号. 之前在 Pt/YIG 体系中也报道了类似的行为<sup>[11,22]</sup>. LSMO 薄膜与 Pt/LSMO 薄膜的  $R_{AHR}$

的明显差异，证明了 Pt/LSMO 异质结中 Pt 由于 MPE 显示出铁磁性，进而引起  $R_{\text{AHR}}$  的显著变化。

图 7(a) 展示了 2 K 下不同 Pt 厚度的 Pt/LSMO 薄膜的  $R_{\text{AHR}}$ 。随着 Pt 厚度的增加， $R_{\text{AHR}}$  显著降低。当 Pt 厚度大于 6 nm 后， $R_{\text{AHR}}$  几乎可以忽略不计，之前在 Pt/LCO 体系中也报道了类似的行为<sup>[15]</sup>。 $R_{\text{AHR}}$  随 Pt 厚度增加而快速下降的趋势清楚地表明了引起 AHE 的磁矩起源于界面。LSMO 与 Pt 界面处电子由于交换相互作用发生自旋极化，自旋极化产生位于界面层的磁矩，使得界面层贡献反常霍尔信号。因此，当 Pt 厚度远大于界面层时，测得的反常霍尔电压因 Pt 薄膜的平面电阻减小而迅速降低。

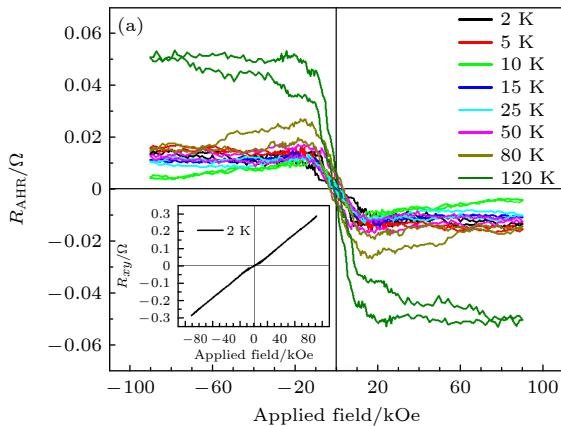


图 6 (a) LSMO(40 u.c.) 薄膜和 (b) Pt(2 nm)/LSMO(40 u.c.) 薄膜在不同温度下的  $R_{\text{AHR}}$ ，图 (a) 插图为 2 K 时测量的 LSMO 薄膜的  $R_{xy}$

Fig. 6.  $R_{\text{AHR}}$  of (a) LSMO (40 u.c.) film and (b) Pt(2 nm)/LSMO(40 u.c.) film at different temperatures. The inset in panel (a) is  $R_{xy}$  of the LSMO film measured at 2 K.

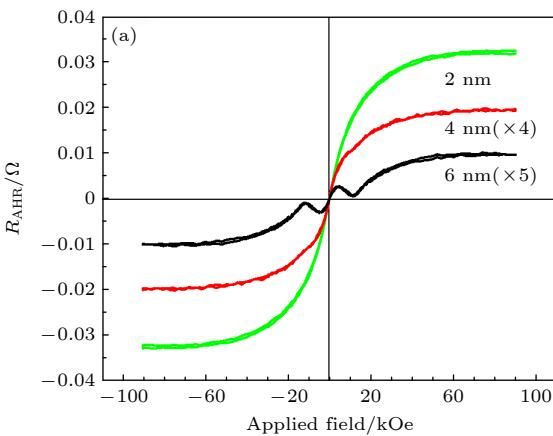


图 7 (a) 在 2 K 时不同 Pt 厚度的 Pt/LSMO(40 u.c.) 薄膜的  $R_{\text{AHR}}$ ，其中 4 和 6 nm 曲线的  $R_{\text{AHR}}$  分别扩大了 4 倍和 5 倍；(b) Pt(6 nm)/LSMO(40 u.c.) 薄膜在不同温度下的  $R_{\text{AHR}}$

Fig. 7. (a)  $R_{\text{AHR}}$  of Pt/LSMO(40 u.c.) film with different Pt thickness, which were measured at 2 K.  $R_{\text{AHR}}$  of the 4 and 6 nm curves are enlarged by a factor of four and five, respectively; (b)  $R_{\text{AHR}}$  of Pt(6 nm)/LSMO(40 u.c.) films at different temperatures.

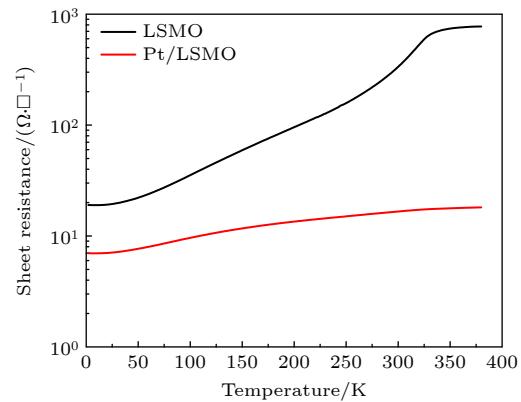
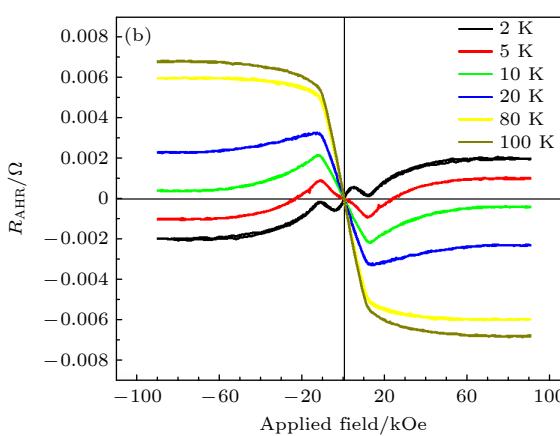
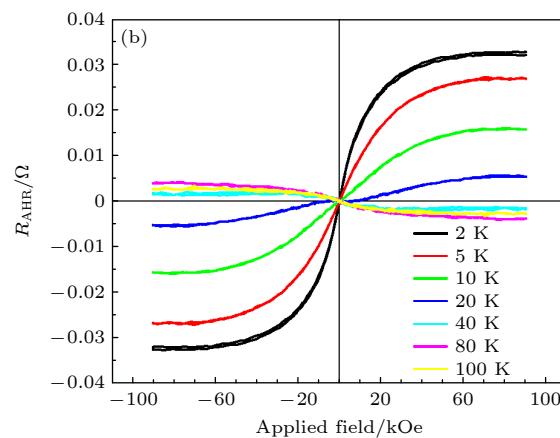


图 5 LSMO(40 u.c.) 薄膜与 Pt(2 nm)/LSMO(40 u.c.) 薄膜电阻的温度依赖性

Fig. 5. Temperature dependence of resistance of LSMO (40 u.c.) film and Pt(2 nm)/LSMO(40 u.c.) film.



有趣的是,当Pt为6 nm时,  $R_{\text{AHR}}$  存在两个驼峰,这可能是THE参与贡献的结果<sup>[23]</sup>. 在非磁/铁磁异质结构中,界面处的DMI会诱导诸如磁性斯格明子等手性磁畴壁结构的形成. 当巡游电子通过手性磁畴壁结构时,会获得一个贝里相位<sup>[24]</sup>,相应的贝里曲率则等效于一个外加磁场,它将诱导额外的霍尔效应,即THE. 图7(b)展示了此样品2—100 K的  $R_{\text{AHR}}$ ,外加磁场高于20 kOe后,THE完全消失. 因为当外加磁场足够大时,手性磁畴壁结构将会消失<sup>[25]</sup>,此时  $R_{\text{AHR}}$  完全来源于材料的铁磁性质. 此外,在3d过渡族金属和5d过渡族金属组成的异质结中,DMI的大小和符号由界面处的轨道杂化直接决定<sup>[26]</sup>. Mn原子3d壳层电子是半满状态,电子占据态和非占据态之间所有可能的跃迁都将贡献于DMI,因此Mn原子与5d过渡族金属界面处的DMI很强. 在Pt/MnGa异质结中已经发现了显著的THE<sup>[27]</sup>,这为Pt/LSMO异质结中产生THE提供了合理解释.

## 4 结 论

本文使用脉冲激光沉积技术和射频磁控溅射技术制备出高质量的Pt/LSMO异质结,AFM结果表明异质结具有原子级平整的“台阶状”表面,XRD结果表明异质结具有确定的外延取向和未松弛的面内应力. 磁性测试结果表明LSMO薄膜具有和LSMO块体媲美的铁磁基态. 实验发现,Pt/LSMO异质结中Pt由于MPE显示出铁磁性. $R_{\text{AHE}}$ 随Pt厚度的增加而急剧降低,证实了Pt的铁磁性起源于异质结界面. 此外,在Pt/LSMO异质结中发现了可能由DMI引起的THE. 这些实验结果可对相关理论提供一些支撑,也对进一步理解非磁/铁磁异质结构中电子自旋和电荷输运之间的相互作用提供了实验基础.

## 参考文献

- [1] Ohno Y, Young D K, Beschoten B, Matsukura F, Ohno H, Awschalom D D 1999 *Nature* **402** 790
- [2] Jedema F J, Filip A T, Wees B J V 2001 *Nature* **410** 345
- [3] Heinrich B, Tserkovnyak Y, Woltersdorf G, Brataas A, Urban R, Bauer G E W 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 187601

- [4] Kajiwara Y, Harii K, Takahashi S, Ohe J, Uchida K, Mizuguchi M, Umezawa H, Kawai H, Ando K, Takanashi K, Maekawa S, Saitoh E 2010 *Nature* **464** 262
- [5] Heinrich B, Burrowes C, Montoya E, Kardasz B, Girt E, Song Y Y, Sun Y Y, Wu M Z 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 066604
- [6] Rezende S M, Rodriguez S R L, Soares M M, Vilela L L H, Ley D D, Azevedo A 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 012402
- [7] Uchida K, Takahashi S, Harii K, Ieda J, Koshiaba W, Ando K, Maekawa S, Saitoh E 2008 *Nature* **455** 778
- [8] Uchida K, Xiao J, Adachi H, Ohe J, Takahashi S, Ieda J, Ota T, Kajiwara Y, Umezawa H, Kawai H, Bauer G E W, Maekawa S, Saitoh E 2010 *Nat. Mater.* **9** 894
- [9] Weng H M, Yu R, Hu X, Dai X, Fang Z 2015 *Adv. Phys.* **64** 03227
- [10] Takahashi S, Maekawa S 2008 *Sci. Technol. Adv. Mater.* **9** 014105
- [11] Miao B F, Huang S Y, Qu D, Chien C L 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 236601
- [12] Althammer M, Meyer S, Nakayama H, Schreier M, Altmannshofer S, Weiler M, Huebl H, Geprags S, Opel M, Gross R, Meier D, Klewe C, Kuschel T, Schmalhorst J M, Reiss G, Shen L M, Gupta A, Chen Y T, Bauer G E W, Saitoh E, Goennenwein S T B 2013 *Phys. Rev. B* **87** 224401
- [13] Lu Y M, Choi Y, Ortega C M, Cheng X M, Cai J W, Huang S Y, Sun L, Chien C L 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 147207
- [14] Isasa M, Pinto A B, Velez S, Golmar F, Sanchez F, Hueso L E, Fontcuberta J, Casanova F 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 142402
- [15] Shang T, Zhan Q F, Yang H L, Zuo Z H, Xie Y L, Zhang Y, Liu L P, Wang B M, Wu Y H, Zhang S, Li R W 2015 *Phys. Rev. B* **92** 165114
- [16] Liao Z L, Li F M, Gao P, Li L, Guo J D, Pan X Q, Jin R, Plummer E W, Zhang J D 2015 *Phys. Rev. B* **92** 125123
- [17] Uchida K, Qiu Z Y, Kikkawa T, Iguchi R L, Saitoh E 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 052405
- [18] Putter S, Geprags S, Schlitz R, Althammer M, Erb A, Gross R, Goennenwein S T B 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 012403
- [19] Biswas A, Yang C H, Ramesh R, Jeong M H 2017 *Prog. Surf. Sci.* **92** 02117
- [20] Peng R, Xu H C, Xia M, Zhao J F, Xie X, Xu D F, Xie B P, Feng D L 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 081606
- [21] Snyder G J, Hiskes R, DiCarolis S, Beasley M R, Geballe T H 1996 *Phys. Rev. B* **53** 14434
- [22] Huang S Y, Fan X, Qu D, Chen Y P, Wang W G, Wu J, Chen T Y, Xiao J Q, Chien C L 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 107204
- [23] Soumyanarayanan A, Raju M, Oyarce A L G, Tan A K C, Im M Y, Petrovi A P, Ho P, Khoo K H, Tran M, Gan C K, Ernult F, Panagopoulos C 2017 *Nat. Mater.* **16** 898
- [24] Zhang S, Zhang S S L 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 086601
- [25] Li Y, Kanazawa N, Yu X Z, Tsukazaki A, Kawasaki M, Ichikawa M, Jin X F, Kagawa F, Tokura Y 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 117202
- [26] Belabbes A, Bihlmayer G, Bechstedt F, Blügel S, Manchon A 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 247202
- [27] Meng K K, Zhao X P, Liu P F, Liu Q, Wu Y, Li Z P, Chen J K, Miao J, Xu X G, Zhao J H, Jiang Y 2018 *Phys. Rev. B* **97** 060407

SPECIAL TOPIC—Novel physical properties of functional oxide thin films

Anomalous Hall effect in Pt/La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> heterojunctions\*

Hu Shi-Lin<sup>1)</sup> Liu Jun-Hua<sup>1)</sup> Deng Zhi-Xiong<sup>1)</sup> Xiao Wen<sup>1)</sup>

Yang Zhan<sup>2)</sup> Chen Kai<sup>1)</sup> Liao Zhao-Liang<sup>1)</sup>†

1) (National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China)

2) (School of Physics and Microelectronics, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

(Received 22 September 2022; revised manuscript received 17 October 2022)

**Abstract**

Many emergent and novel phenomena occur in nonmagnetic/ferromagnet heterostructures. In particular, Pt/ferromagnet heterostructures where the Pt has strong spin-orbit coupling and thus can convert spin current into charge current, has attracted a great attention recently. The anomalous Hall effect (AHE) has been found in many Pt/ferromagnet heterostructures. However, the underlying physics remains elusive, so it is necessary to find more heterostructures in order to provide more experimental data. In this work, we investigate anomalous Hall resistances (AHRs) in Pt thin films sputtered on epitaxial La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> (LSMO) ferromagnetic films. High-quality Pt/LSMO heterojunctions are fabricated by pulsed laser deposition and RF-magnetron sputtering. The physical properties of LSMO films are characterized by the measurements of magnetic and transport properties. The AHR mainly contributed by Pt in the Pt/LSMO heterojunction increases sharply with temperature decreasing and changes its sign below 40 K. Furthermore, the AHR decreases sharply with the increase of Pt thickness. Those facts suggest that the ferromagnetism of Pt originates from interface due to magnetic proximity effect. Interestingly, this heterojunction can exhibit possible signal of topological Hall effect under low applied magnetic field. The above results provide an experimental basis for further understanding the interactions between electron spin and charge transport in nonmagnetic/ferromagnetic heterostructures.

**Keywords:** anomalous Hall effect, magnetic proximity effect, topological Hall effect, epitaxial growth

**PACS:** 75.70.Cn, 75.25.Dk, 76.30.He

**DOI:** 10.7498/aps.72.20221852

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11974325) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant No. WK2030000035).

† Corresponding author. E-mail: [zliao@ustc.edu.cn](mailto:zliao@ustc.edu.cn)



## Pt/La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>异质结中的反常霍尔效应

扈仕林 刘均华 邓志雄 肖文 杨瞻 陈凯 廖昭亮

## Anomalous Hall effect in Pt/La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> heterojunctions

Hu Shi-Lin Liu Jun-Hua Deng Zhi-Xiong Xiao Wen Yang Zhan Chen Kai Liao Zhao-Liang

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 72, 097503 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221852

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221852>

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

---

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

##### 铁磁/非磁金属异质结中的拓扑霍尔效应

Topological Hall effect in ferromagnetic/non-ferromagnetic metals heterojunctions

物理学报. 2018, 67(13): 131202 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180369>

##### 具有大磁晶各向异性能的单层BaPb的室温量子反常霍尔效应

Room-temperature quantum anomalous Hall effect in monolayer BaPb with large magnetocrystalline anisotropy energies

物理学报. 2021, 70(15): 157502 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210014>

##### 拓扑半金属ZrSiSe器件中面内霍尔效应的观测

Observation of planar Hall effect in topological semimetal ZrSiSe device

物理学报. 2019, 68(22): 227203 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191501>

##### 掺铌SrTiO<sub>3</sub>中的逆自旋霍尔效应

Inverse spin Hall effect in Nb doped SrTiO<sub>3</sub>

物理学报. 2019, 68(10): 106101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190118>

##### 高超声速磁流体力学控制霍尔效应影响

Influence of Hall effect on hypersonic magnetohydrodynamic control

物理学报. 2020, 69(21): 214703 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200630>

##### 自旋轨道耦合系统中的整数量子霍尔效应

Integer quantum Hall effect in a spin-orbital coupling system

物理学报. 2019, 68(11): 117101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190037>

专题: 功能氧化物薄膜新奇物理性质

# 面向宽温域功能器件的连续组分外延铁电薄膜\*

熊沛雨<sup>1)2)</sup> 倪壮<sup>2)</sup> 林泽丰<sup>2)</sup> 柏欣博<sup>2)</sup> 刘天想<sup>2)</sup>

张翔宇<sup>2)</sup> 袁洁<sup>2)</sup> 王旭<sup>2)†</sup> 石競<sup>1)‡</sup> 金魁<sup>2)</sup>

1) (武汉大学物理科学与技术学院, 武汉 430072)

2) (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)

(2023 年 2 月 7 日收到; 2023 年 3 月 3 日收到修改稿)

$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  (BST) 铁电薄膜因为拥有高介电常数、强电场调谐性和较低的微波频段介电损耗可应用于微波可调谐器件。然而铁电材料中普遍存在的介电常数-温度依赖性使得常规单组分铁电薄膜的高可调率温区受制于相变温度, 难以满足宽温域适用性的需求。为研究可用于宽温域功能器件的铁电薄膜, 采用脉冲激光沉积 (PLD) 技术制备了单组分  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  薄膜、 $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$  薄膜以及  $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3/\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  异质结构薄膜。通过对比其介电性能, 发现垂直方向上 Ba/Sr 组分分布可有效改善 BST 薄膜的温度依赖性, 然而异质结构的构建可能带来界面问题, 同时也使其品质因子难以提升。本文提出采用独特的水平方向连续组分薄膜制备技术制备 BST 组合薄膜, 有望在拓宽 BST 薄膜相变温区的同时避免界面控制的难题。

**关键词:**  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  薄膜, 可调谐微波器件, 连续组分薄膜, 温度依赖性

**PACS:** 77.55.fe, 85.5.-n, 81.05.Zx, 07.89.+b

**DOI:** 10.7498/aps.72.20230154

## 1 引言

1920 年, Valasek<sup>[1]</sup> 在美国物理学会会议上提出罗息盐中极化强度  $\mathbf{P}$  与电场强度  $\mathbf{E}$  之间存在与磁滞回线类似的关系, 标志着铁电材料的概念正式诞生<sup>[2,3]</sup>。很快, 研究人员发现, 随着温度的升高, 铁电材料经历从铁电相到顺电相的转变, 这一相变的特征温度被称为居里温度。铁电相存在自发极化, 且自发极化可在电场作用下转向<sup>[4]</sup>; 而在居里温度以上的顺电相, 自发极化消失。铁电材料因具有压电、热释电、铁电、介电可调性等丰富的物性而广受研究界关注。虽然从 20 世纪 30 年代起,  $\text{BaTiO}_3$  材料就已被应用于制作电容器、声表面波换能器等器件, 但当时使用的是块体材料, 使其应

用范围受限<sup>[5,6]</sup>。功能器件的发展和应用往往离不开材料制备技术的变革。20 世纪 80 年代, 薄膜制备技术取得突破性进展, 微波元件小型化且与单片微波集成电路 (monolithic microwave integrated circuits, MMICs) 的集成成为可能, 铁电材料及器件也逐渐向薄膜化、集成化发展<sup>[7–12]</sup>。当时铁电薄膜的主要应用需求是非易失性铁电存储器, 它利用铁电相固有的双稳态极化状态 (即电滞回线) 分别代表“0”和“1”两个状态, 因而断电不会丢失信息<sup>[13,14]</sup>。此外, 在顺电相, 铁电材料具有高达  $10^2$ — $10^3$  量级且由电场调控的介电常数, 因而可用于构建微波可调谐器件。相比于半导体、射频微机电 (MEMS) 等调谐技术, 铁电材料具有调谐速度极快 (ns 级)、功率消耗低等优势, 有望用于构建新一代可重构通信系统, 实现工作频率或工作模式的灵活切换、雷达

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2021YFA0718700) 资助的课题。

† 通信作者. E-mail: [risingsunwx@iphy.ac.cn](mailto:risingsunwx@iphy.ac.cn)

‡ 通信作者. E-mail: [jshi@whu.edu.cn](mailto:jshi@whu.edu.cn)

波束方向的快速扫描等 [15–18].

铁电材料的介电常数与偏置电场的依赖性常用相对可调率  $n_r$  来描述, 定义为外加电场时相对介电常数的变化量与零电场下相对介电常数的比值, 即  $n_r = (\varepsilon_0 - \varepsilon_E)/\varepsilon_0 \times 100\%$ . 介电损耗 ( $\tan\delta$ ) 来源于电介质中微弱导电、转向极化等所引起的热能耗散, 一般定义为复介电常数的虚部与实部之比,  $\tan\delta$  的倒数即为品质因子  $Q$ . 此外, 材料介电性能的温度依赖性也是应用中一个相当重要的参数, 常用电容温度系数 (temperature of coefficient of capacitance, TCC) 来描述, 定义为某温度范围内电容值的相对变化再比上与其温差的比值, 即:  $TCC = (C_{MAX} - C_{MIN})/(C_{MAX} \cdot \Delta T)$ . 对于微波可调谐应用, 铁电材料的介电可调率越高,  $Q$  值越大, 温度依赖性越低, 调谐单元的性能就越好. 在铁电材料中, 钙钛矿型铁电材料钛酸锶钡  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  (BST) 具有高介电常数、强的电场可调性和微波频率下相对较低的介电损耗, 自 1990 年代起, 在微波可调谐应用研究领域获得广泛关注 [15–19]. 经过多年的发展, 目前, 一些大型半导体公司已开发出商用铁电薄膜可变电容产品, 可在室温附近 200 K 温区内使用.

不过, BST 材料的介电常数具有强烈的温度依赖性, 通常其介电常数  $\varepsilon$  和相对可调率  $n_r$  在居里温度点附近达到峰值, 偏离居里温度后, 介电常数及可调率迅速下降. 因此, 常规的 BST 基铁电薄膜器件的性能受环境温度影响很大, 最佳适用温区严重受制于铁电薄膜的相变温度, 难以满足微波器件的宽温域适用性需求.

针对温度稳定性问题, 研究人员们也提出了一些解决方法. 例如在远离居里温度点的工作温区来降低器件的介电温度敏感性, 但这无疑会带来介电可调率的大幅降低 [19]. 通过对器件进行严密封装也可以减轻外部温度变化带来的影响, 但设备整体尺寸增大、成本更高的问题也随之产生 [20]. 除此之外, 很多研究提出可以通过使体系不同区域对应的居里温度不同, 进而拓宽整个体系的铁电-顺电相变温区, 降低其温度依赖性 [21–23]. 引入多个居里点最常见的方式是人工形成化学成分不均匀, 如额外引入其他元素或化合物的掺杂等 [24,25], 而在 BST 体系中, 简单地改变 Ba/Sr 比, 即可大范围改变居里温度 [26]. 总之, 实现兼具高可调率、高品质因子和高温度稳定性的 BST 薄膜是推动其真正走向应

用的关键.

针对上述背景, 本文分别生长了单组分铁电薄膜和垂直组分铁电薄膜异质结, 对其进行介电性能表征并对比其介电性能的温度稳定性. 此外发展了独特的水平方向连续组分薄膜制备技术制备了 BST 组合薄膜 [21], 尝试通过水平方向的组分区间降低样品温度敏感性, 同时提升薄膜的品质因子.

## 2 实验方法

### 2.1 单组分 BST 薄膜生长

使用脉冲激光沉积 (pulsed laser deposition, PLD) 方法, 在 (001) 取向 MgO 单晶衬底上生长  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  单组分薄膜. MgO 衬底与  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  薄膜之间的晶格失配度稍大 (约 5%), 但其介电常数适中 (约 9.65), 介电损耗也非常低 ( $\tan\delta \leq 10^{-3}$  @77 K, 1 GHz), 因此被视为一种微波器件的理想衬底. 此前文献 [27, 28] 展示过在 MgO 衬底上制备出高质量 BST 薄膜. 同时, MgO 衬底成本低廉, 也适合实验室镀膜工艺的细致优化和实用化器件的批量生产. 薄膜生长时, 将基片温度设置为 700 °C, 靶材分别是  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$  和  $Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO_3$  两种组分, 靶基距约为 50 mm, 使用 248 nm KrF 准分子激光器, 激光频率和能量分别设置为 5 Hz 和 400 mJ. 在沉积过程中, 探索了 0.02–0.15 Torr (1 Torr =  $1.33322 \times 10^2$  Pa) 区间内几个不同大小的生长氧压对薄膜性能的影响, 通过合适的条件控制, 实现薄膜沉积过程中溅射辉光明亮、均匀, 呈饱满的烛焰状. 沉积结束后立即关闭氧气进气口, 把真空度恢复到  $10^{-6}$  Torr 量级, 然后快速降温到室温附近.

### 2.2 介电性能测试

本文主要关注 BST 薄膜的介电性能, 即相对可调率  $n_r$ 、品质因子  $Q$  和电容温度系数 TCC. 通过磁控溅射的方式在 BST 薄膜样品上生长一层薄的 Ti 过渡层与约 200 nm 厚的 Pt 电极. 采用 lift-off 的方式制作出叉指电极进行测试 (电极手指长度为 350 μm, 手指之间间隙为 5 μm, 手指数为 20). 介电性能测试使用的仪器为阻抗分析仪 (Agilent 4294A), 它采用自动平衡电桥法, 测试频率范围为 40 Hz–110 MHz, 可以提供 40 V 的偏置电压. 由低温探针台 (Lakeshore CRX-4K) 提供

变温环境(4—350 K)和测试平台.本文中的相对可调率 $n_r$ 和品质因子 $Q$ 的数据都取自频率为1 MHz处.

### 2.3 BST 组合薄膜生长

组合激光分子束外延技术是利用可连续移动的掩膜板进行组分分布控制<sup>[29]</sup>.首先,将10 mm×10 mm大小,取向为(001)的MgO单晶衬底加热到700 °C,并通入氧气使气压维持在0.1 Torr.衬底与靶材之间的距离约为50 mm. KrF准分子激光(波长 $\lambda=248$  nm)的能量密度和频率分别为3 J/cm<sup>2</sup>和6 Hz.具体的生长过程如下:第1步溅射SrTiO<sub>3</sub>靶材,同时掩膜板从左向右以恒定的速度连续移动,逐渐遮挡整个衬底,从而在衬底表面形成SrTiO<sub>3</sub>成分的厚度梯度分布;第2步溅射BaTiO<sub>3</sub>靶材,同时使掩膜板从右向左以恒定的速度连续移动,逐渐遮挡整个衬底,从而BaTiO<sub>3</sub>成分也会形成厚度梯度分布.这两个成分的厚度梯

度分布的“楔形”的组合形成了Ba含量 $x$ 的梯度分布,即Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>组合薄膜.为了避免超晶格结构的形成,一个周期内的薄膜厚度应限制在一个原胞之内.通过重复110个生长周期,在一片衬底上获得了相应厚度的、Ba含量 $x$ 从0至1的Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>组合薄膜.

## 3 结果与讨论

### 3.1 单组分 BST 薄膜

使用PLD生长了Ba<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.8</sub>TiO<sub>3</sub>和Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>两种不同组分的BST薄膜,通过调节生长氧压来调控其中的氧含量.生长出的薄膜均呈单一取向((001)取向),厚度均匀(约为350 nm),结晶性和外延性良好,如图1(a)—(c)所示(分别为X射线衍射(XRD)面外θ—2θ扫描、(031)峰倒易空间衍射(RSM)和XRD面内φ扫描).其中,如图1(d)所示,Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>叉指电容样品(0.1 Torr生长

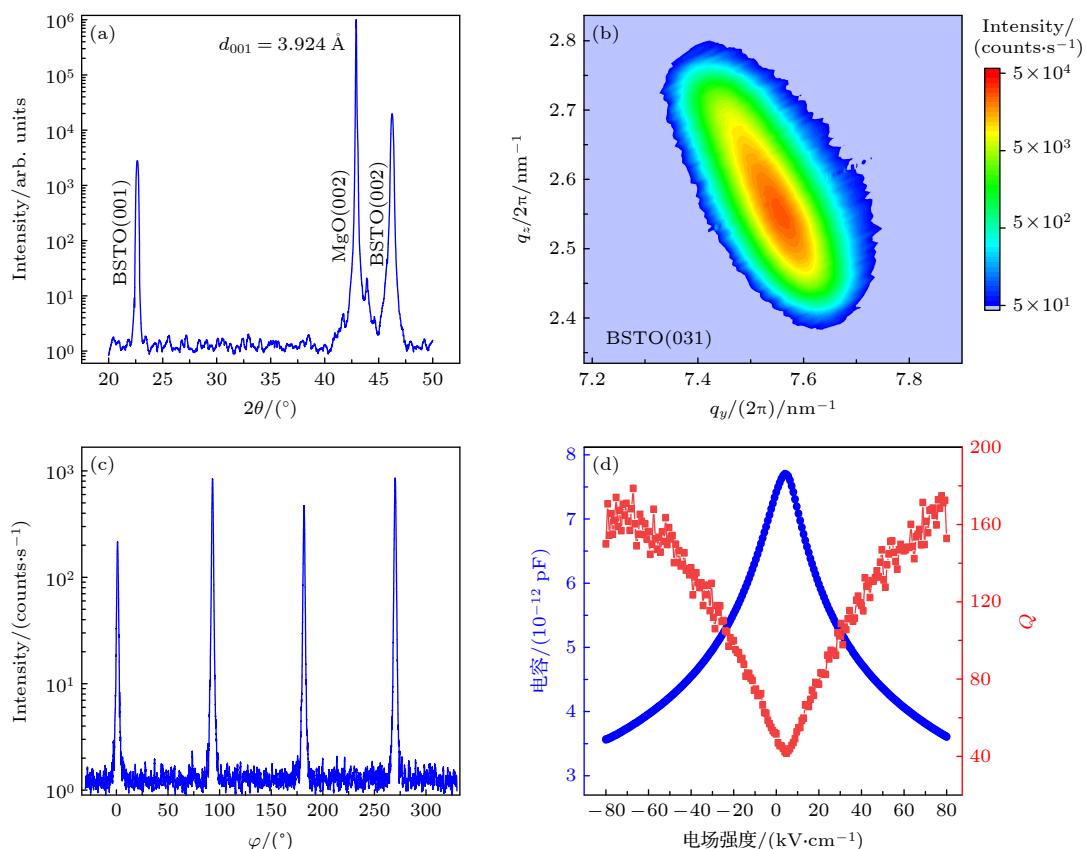


图1 Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>样品的(a)面外X射线θ—2θ扫描,(b)(031)峰倒易空间衍射(RSM),(c)X射线面内φ扫描,(d)室温下电容值与品质因子随外加电场的变化

Fig. 1. (a) Out of plane XRD spectra of θ—2θ scanning for Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> film; (b) RSM of (031) diffraction peak for Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> film; (c) XRD spectra of φ scanning for Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> film; (d) dependence of capacitance and  $Q$  with electric field at room temperature.

氧压) 在室温下外加电场后, 展现了比较典型的介电常数-电场依赖关系, 在 1 MHz 频率、80 kV/cm 电场下电容值从 7.7 pF 变到了 3.6 pF, 电容可调率达到 53.8%, 零场下  $Q$  值约为 40.

完成基本的室温测量之后, 对该系列样品进行了变温介电性能表征, 结果如图 2 所示, 图 2(a), (b) 和图 2(c), (d) 分别为不同生长氧压的  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  组分样品和  $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$  组分样品零偏压下的电容值 ( $C_0$ ) 和  $Q$  随温度的依赖关系.  $C_0$  可反映样品的介电常数, 对于 BST 样品, 其介电常数与可调率往往呈正相关, 而与对应的  $Q$  值往往呈相互制约关系 [30,31]. 由图 2 可见, 当氧压过小(如 0.02 Torr) 或过大(如 0.15 Torr) 时, 样品的  $C_0$  都较小(相应的  $Q$  值较高), 分析认为这两种生长氧压都与最佳条件相差较大. 从中提取  $C_0$  峰值对应的温度, 记为  $T_M$ ,  $T_M$  处于居里温度附近, 将  $T < T_M$  时视为铁电相,  $T > T_M$  时视为顺电相. 通过图 2 可以看到, 该系列样品在温度远离  $T_M$  时, 都出现  $C_0$  的下降和  $Q$  值的上升. 在铁电相, 品质因

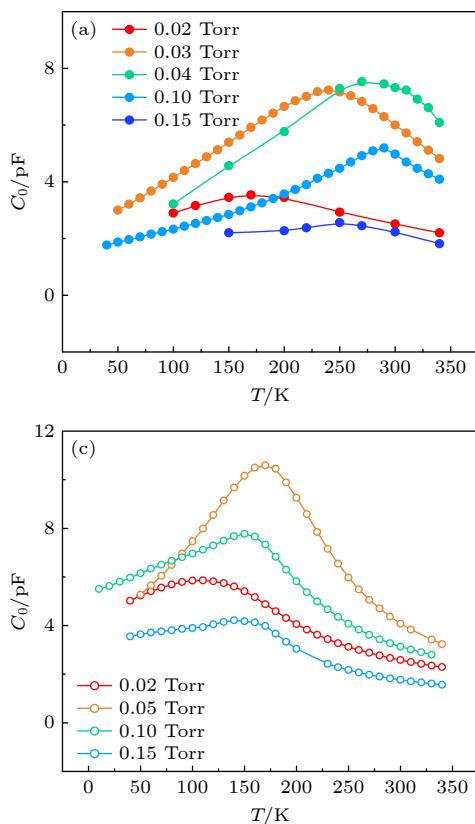


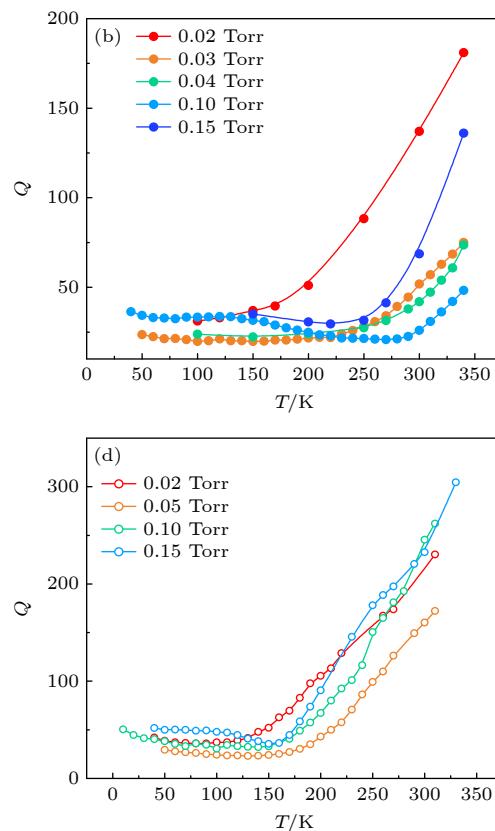
图 2 不同生长氧压的  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  薄膜的 (a)  $C_0$  和 (b) 品质因子随温度变化; 不同生长氧压的  $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$  薄膜的 (c)  $C_0$  和 (d) 品质因子随温度变化

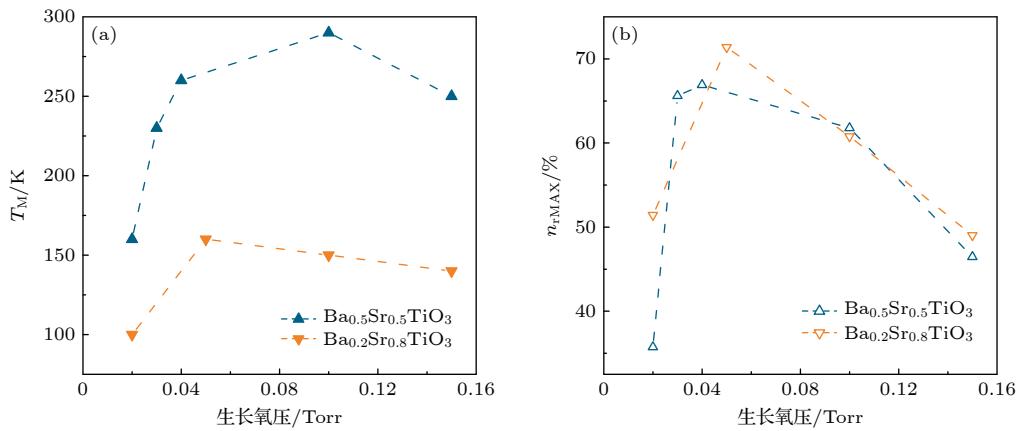
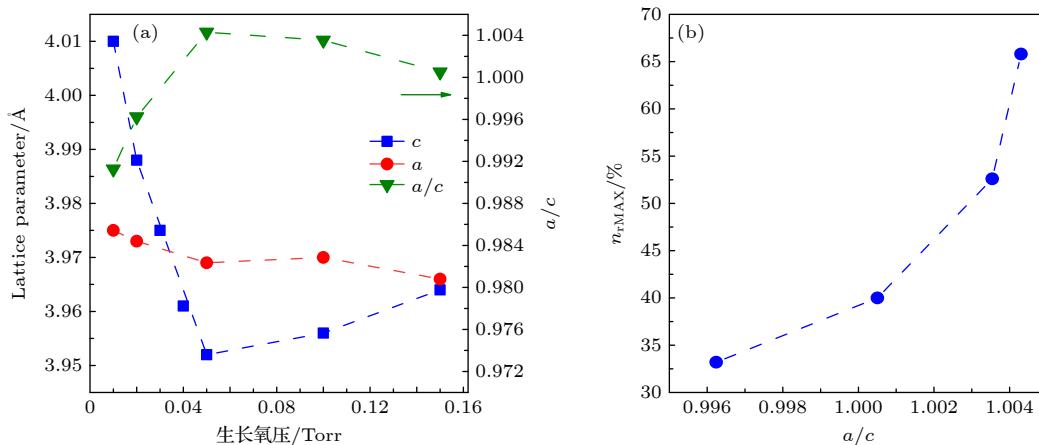
Fig. 2. Temperature dependence of  $C_0$  (a) and  $Q$  (b) for  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  films deposited at different oxygen pressures; the temperature dependence of  $C_0$  (c) and  $Q$  (d) for  $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$  films deposited at different oxygen pressures.

子  $Q$  整体较低, 可能是由于较多不同取向的铁电畴的存在, 畴壁处的介电损耗较大导致的 [32,33]. 而在顺电相, 当温度远离  $T_M$  时,  $C_0$  下降, 而  $Q$  值则升高, 与大量相关研究中报道的可调率和  $Q$  值的反向制约关系一致, 暗示了某些本征的耦合机制 [30,31].

图 3 展示了该系列样品的  $T_M$  (图 3(a)) 和可调率峰值  $n_{\text{rMAX}}$  (图 3(b)) 随生长氧压的增加都呈现先增大后减小的非单调行为. 从而证明了对于不同组分的 BST 薄膜, 生长氧压等生长条件能够在很大的范围内调控薄膜的介电性能 [34,35]. 由图 3(a) 可见,  $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$  组分样品的  $T_M$  整体明显低于  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  组分样品, 这是由于在  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  材料中, 其居里温度随 Ba 含量  $x$  的增大而升高 [26].

对不同氧压下生长的  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  系列样品进行了面内面外 XRD 表征, 并提取面内晶格常数  $a$  和面外晶格常数  $c$  随生长氧压的变化, 如图 4(a) 所示, 可以看到随生长氧压的增大, 氧空位逐渐填充, 面外晶格常数  $c$  迅速下降进而饱和, 面内晶格常数  $a$  也有下降的趋势, 但整体对于生长氧压的依



图 3  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  和  $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$  薄膜的 (a)  $T_M$  和 (b)  $n_{r\text{MAX}}$  随生长氧压的变化Fig. 3. Relationship between  $T_M$  (a) and  $n_{r\text{MAX}}$  (b) for the  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  and  $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$  films and their growth oxygen pressure.图 4 (a)  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  组分样品的面内 ( $a$ )、面外晶格常数 ( $c$ ) 及四方畸变比 ( $a/c$ ) 随生长氧压的变化; (b)  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  组分样品的可调率随四方畸变比  $a/c$  的变化Fig. 4. (a) Relationship between the in-plane lattice constant ( $a$ ), out-of-plane lattice constant ( $c$ ), the ratio of in-plane lattice constant/ out-of-plane lattice constant ( $a/c$ ) of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  films and their growth oxygen pressure; (b) the relationship between the  $n_{r\text{MAX}}$  and  $a/c$  of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  films.

依赖性低, 这与文献 [27] 报道情况类似. 通过面内/面外晶格常数之比 ( $a/c$ ) 随着氧压的变化可以看出, 随着氧压增大, 该系列 BST 薄膜的应变状态逐渐从面内压缩转化为面内拉伸. 据此尝试建立薄膜微结构-介电性能之间的构效关系, 即将该系列样品的面内面外比 ( $a/c$ ) 和介电性能 (可调率) 联系起来. 如图 4(b) 所示, 可调率随  $a/c$  增大而增大,  $a/c$  略大于 1 时展示了最大可调率, 说明在一定的范围内, 适度的面内拉伸应变对可调率的优化是有利的 [28,36].

通过以上生长氧压调控  $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$  和  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  两种不同组分 BST 薄膜的结果可以看到, 对于不同 Ba/Sr 组分或不同生长条件的 BST 薄膜, 可调率和  $Q$  值都严重依赖于温度. 即单组

分 BST 薄膜的介电性能在  $T_c$  附近随温度显著变化, 这意味着温度稍有偏离, 器件性能就会显著下滑. 因此, 单组分薄膜样品难以适用于温差较大的应用场景, 需要使用其他方法来增强其温度稳定性.

### 3.2 垂直组分梯度 BST 异质结构薄膜

将以上两种组分的 BST 薄膜在垂直方向上叠加, 生长了  $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3/\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  异质结构样品. 选取居里温度不同的两种组分, 在工作温度在二者居里温度之间时,  $T_C$  较低的组分处于顺电相,  $T_C$  较高的组分处于铁电相. 在这个温度区间内, 处于铁电相的可调率将随温度的升高而升高, 处于顺电相的可调率将随温度的升高而降低, 二者相互补偿, 因此整体温度依赖性降低. 对于平面电

容(如叉指电容), 可近似认为两种组分处于并联关系, 即理论上其可调率由两种组分薄膜共同贡献得到<sup>[37]</sup>. 对于 BST 材料, 还可以通过不同的 Ba/Sr 组分搭配来调节平台的温度范围, 用以满足不同温度环境下的使用需求. 根据上述单组分 BST 薄膜的生长经验, 通过综合考虑可调率与  $Q$  值的表现, 对  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  和  $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$  分别选取了 0.04 Torr 和 0.10 Torr 的生长氧压来进行异质结对应组分的生长. 同样对异质结样品进行介电性能测试, 将得到的结果与其两种单组分样品的测试结果进行对比, 如图 5(a) 所示. 可以看出, 相比两个单组分样品, 异质结构样品的可调率随温度变化较为平缓. 为了定量化, 使用 TCC 来描述其温度稳定性. 通过计算 100—260 K 温区内的电容值相对变化, 可以得到它们的 TCC 分别为

$$\begin{aligned} \text{TCC}_{0.5/0.5} &= (7.53 \text{ pF} - 3.22 \text{ pF}) / (7.53 \text{ pF} \times 160 \text{ K}) \\ &= 3.58 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{TCC}_{0.2/0.8} &= (7.77 \text{ pF} - 3.83 \text{ pF}) / (7.77 \text{ pF} \times 160 \text{ K}) \\ &= 3.17 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{TCC}_{\text{hetero}} &= (11.45 \text{ pF} - 7.47 \text{ pF}) / (11.45 \text{ pF} \times 160 \text{ K}) \\ &= 2.17 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}, \end{aligned}$$

可以看到, 异质结样品的电容温度系数 TCC 相对两种单组分薄膜分别降低了约 40% 和 30%, 证明通过构建垂直方向上的异质结构可以有效地改善 BST 薄膜的温度稳定性, 为生产宽温区适用的微波器件提供了可能. 其他文献也通过类似的组分异质结获得了温度依赖性的降低<sup>[37–40]</sup>. 如东南大学

的 Zhu 等<sup>[39]</sup> 在硅衬底上生长了  $(1-x)\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  (BZT-BCT) 多组分异质结薄膜, 成功地将 250—390 K 温区内的 TCC 降低到  $10^{-4}(\text{K}^{-1})$  量级. 目前安森美半导体和意法半导体已分别推出可在−55—125 °C 和−55—150 °C 温区内使用的商业化 BST 铁电变容器, 而国内目前还未有公司推出相关商业器件.

虽然构建异质结的方式在一定程度上降低了温度依赖性, 但我们也注意到, 异质结样品的品质因子  $Q$  在可调率较高的温区都较低(小于 30), 如图 5(b) 所示. 3.1 节中提到铁电相中存在的铁电畴壁可导致额外的损耗, 而在异质结样品中, 在低于 260 K 时, 两种组分至少其一处于铁电相, 因此在此范围内的  $Q$  值偏低, 高于 260 K 后逐渐进入顺电相, 可调率出现明显下降, 同时  $Q$  值出现明显上升. 除此之外, 不同组分 BST 层之间存在应力和元素扩散, 甚至可能出现电荷转移, 因此组分之间界面的存在不可避免地会引入额外的损耗, 造成  $Q$  值的降低. 因此, 对于异质结样品, 在提高材料温度稳定性的同时, 如何实现良好的界面控制是当前面临的难题.

### 3.3 水平方向连续组分 BST 薄膜

在以上工作的基础上, 提出采用组合激光分子束外延技术制备水平方向连续组分  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  薄膜. 该技术可通过掩模板周期性高速移动在晶胞厚度完成水平方向组分区间设计, 即一个生长周期内的厚度控制在一个原胞高度内, 避免了超晶格的形成, 得到组分连续变化的薄膜.

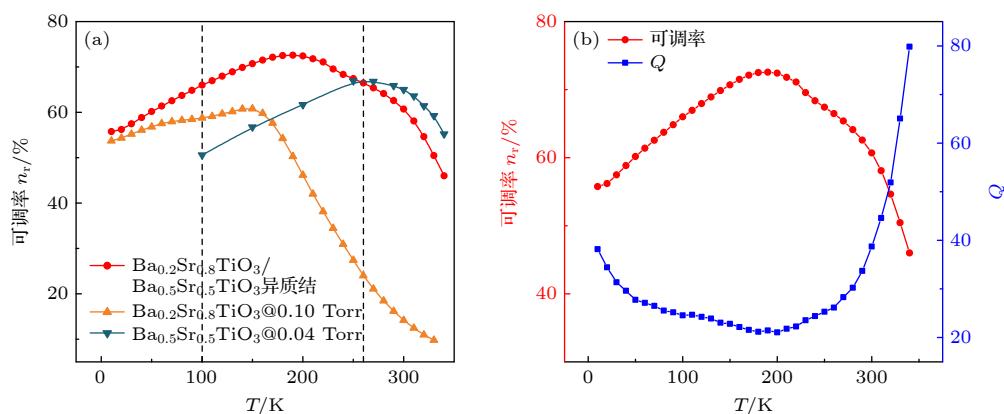


图 5 (a)  $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3/\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  异质结构样品介电可调率的温度依赖性与单组分样品对比; (b) 异质结构样品的介电可调率与品质因子随温度的变化

Fig. 5. (a) Temperature dependence of  $n_r$  of the BST heterostructure film compared with BST single component films; (b) temperature dependence of  $n_r$  and  $Q$  of the BST heterostructure film.

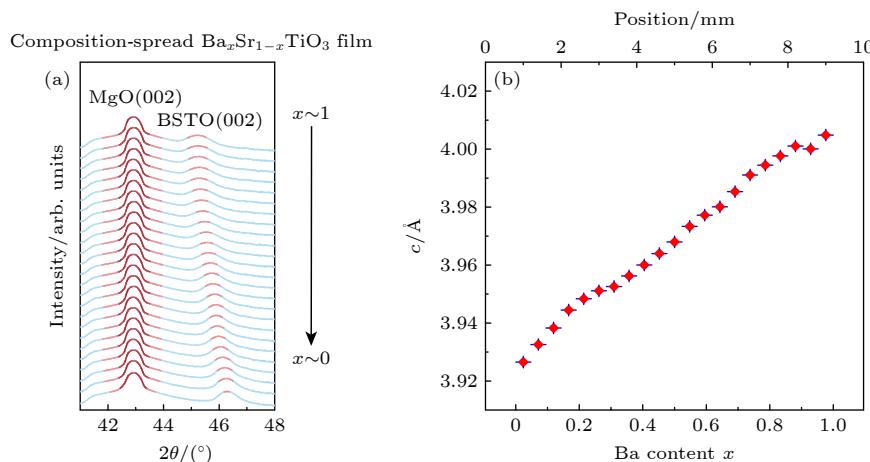


图 6 连续组分  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  薄膜的 (a) 微区 XRD  $\theta$ - $2\theta$  扫描, (b)  $c$  轴晶格常数随 Ba 掺杂量  $x$  的演化

Fig. 6. (a) Micro-region  $\theta$ - $2\theta$  X-ray patterns of composition-spread  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  thin film; (b) Ba content  $x$  dependence of the  $c$ -axis lattice constants for a composition-spread  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  thin film.

对连续组分  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3/\text{MgO}$  薄膜进行了 X 射线反射率 (X-ray reflectivity, XRR) 和微区 XRD 测试。XRR 曲线拟合出的薄膜厚度约为 43 nm, 根据该样品重复了 110 个生长周期, 计算得到单周期生长厚度为 0.39 nm, 约为一个原胞层厚度。微区 XRD 的光斑宽度为 0.4 mm。在  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  组合薄膜上每间隔 0.4 mm 测试一条  $\theta$ - $2\theta$  曲线, 结果如图 6(a) 所示。随着  $x$  的减小,  $\text{MgO}(002)$  衍射峰位置不变, 而  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3(002)$  衍射峰位向高角度移动。在所有掺杂区域,  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  组合薄膜没有出现衍射峰劈裂的现象, 表明薄膜在所有掺杂处的面外晶格排布良好。此外, XRD 数据中未观测到卫星峰, 表明该组合薄膜中不存在超晶格结构。图 6(b) 展示了由  $2\theta$  值计算出的  $c$  轴晶格常数随空间位置连续平滑地变化, 而  $c$  轴晶格常数的相对变化可对应 Ba 的相对掺杂量变化, 说明 Ba 掺杂量  $x$  随空间位置连续变化, 证明本文生长出了连续组分外延  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  薄膜, 组分从  $\text{BaTiO}_3$  到  $\text{SrTiO}_3$  连续变化, 初步具备了外延铁电组合薄膜生长能力。

计划将连续组分  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  薄膜制成叉指电容, 如图 7 所示, 手指方向平行于组分变化方向, 可认为不同组分之间在电极中以并联关系为主, 因此其介电可调性由不同组分的共同作用得到, 相比单组分 BST, 其温度稳定性可得到显著提升 (和垂直方向异质结构薄膜类似)。而且, 由于其组分在水平方向连续平滑的变化, 不存在不同组分间的界面。因此, 水平连续组分 BST 薄膜有望在实现组分

变化、降低温度依赖性的同时避免了垂直方向异质结带来的界面额外损耗问题。此外, 组分的连续变化可能带来新奇的物理特性, Marksza 等 [41] 通过对 BST 组合薄膜的生长和关键物理参量的拟合, 已经指出了局域有序态 (或者极化微区) 的存在对薄膜介电性质的影响。可以推测, 这种局域有序态如果实现了不同组分的跨越, 那么是否可能引起铁电畴的改变? 因此发展制备水平方向连续组分  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  薄膜或将给 BST 材料带来更加光明的前景。

不过, 目前生长的  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  组合薄膜厚度和结晶质量都还需要进一步提高。接下来计划通过调节生长温度、衬底等条件, 结合微区 XRD 结构表征与能量色散 X 射线光谱 (EDX) 成分表征, 优化不同组分下的成相质量。随后将对其介电性能进行变温测试, 以验证其可调率与品质因子随温度的变化。

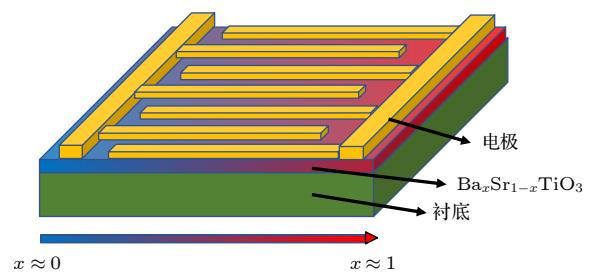


图 7 连续组分  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  薄膜叉指电容示意图

Fig. 7. Schematic diagram of composition-spread  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  thin film interdigital capacitor.

## 4 结 论

通过调控单组分铁电薄膜的生长氧压实现了其可调率和  $Q$  值的分别优化, 但发现单组分铁电薄膜的温度依赖性强, 且可调率与  $Q$  值难以同时提升。针对温度依赖性问题, 生长了垂直组分异质结样品, 成功提升了其温度稳定性, 但由于界面问题难以以此方式生长出高  $Q$  值样品。因此进一步发展水平方向连续组分薄膜制备技术成功制备了连续组分 BST 薄膜, 有望在提升温度稳定性的同时进一步优化薄膜  $Q$  值。接下来将对其进行介电性能测试以验证我们的观点。

本工作受到了综合极端条件实验装置的支持。

## 参考文献

- [1] Valasek J 1921 *Phys. Rev.* **17** 475
- [2] Busch G 1987 *Ferroelectrics* **74** 267
- [3] Fousek J 1994 *Proceedings of 1994 IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics* PA, USA, Augest 7–10, 1994 pp1–5
- [4] Xu Y 1991 *Ferroelectric Materials and their Applications* (Amsterdam: Elsevier) pp1–36
- [5] Mikami N 1997 *Thin Film Ferroelectric Materials and Devices* (Boston, MA: Springer US) pp43–70
- [6] Acosta M, Novak N, Rojas V, Patel S, Vaish R, Koruza J, Rossetti Jr G A, Rödel J 2017 *Appl. Phys. Rev.* **4** 041305
- [7] Tagantsev A K, Sherman V O, Astafiev K F, Venkatesh J, Setter N 2003 *J. Electroceramics* **11** 5
- [8] Lancaster M J, Powell J, Porch A 1998 *Supercond. Sci. and Technol.* **11** 1323
- [9] Vendik O G, Hollmann E K, Kozyrev A B, Prudan A M 1999 *J. Supercond.* **12** 325
- [10] Xi X X, Li H, Si W, Sirenko A A, Akimov I A, Fox J R, Clark A M, Hao J 2000 *J. Electroceram.* **4** 393
- [11] Baik S, Setter N, Auciello O 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 051501
- [12] Korn D S, Wu H D 1999 *Integr. Ferroelectr.* **24** 215
- [13] Setter N, Damjanovic D, Eng L, Fox G, Gevorgian S, Hong S, Kingon A, Kohlstedt H, Park N Y, Stephenson G B, Stolitchnov I, Taganstev A K, Taylor D V, Yamada T, Streiffer S 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 051606
- [14] Scott J F 2000 *Ferroelectric Memories* (Berlin, Heidelberg: Springer) pp1–22
- [15] Scheele P, Goelden F, Giere A, Mueller S, Jakoby R 2005 *IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest* Long Beach, CA, USA, June 17, 2005 pp603–606
- [16] Deleniv A, Abadei S, Gevorgian S 2003 *IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest* (Vol. 2), Philadelphia, PA, USA, June 8–13, 2003 p1267
- [17] Kyulenstierna D, Vorobiev A, Linner P, Gevorgian S 2006 *IEEE Microw. Wirel. Compon. Lett.* **16** 167
- [18] Mahmud A, Kalkur T S, Jamil A, Cramer N 2006 *IEEE Microw. Wirel. Compon. Lett.* **16** 261
- [19] Bao P, Jackson T J, Wang X, Lancaster M J 2008 *J. Phys. D Appl. Phys.* **41** 063001
- [20] Cole M W, Ngo E, Hirsch S, Demaree J D, Zhong S, Alpay S P 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 034104
- [21] Li F, Zhang S, Damjanovic D, Chen L-Q, Shrout T R 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1801504
- [22] Setter N, Cross L E 1980 *J. Appl. Phys.* **51** 4356
- [23] Jeong I K, Darling T W, Lee J K, Proffen T, Heffner R H, Park J S, Hong K S, Dmowski W, Egami T 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 147602
- [24] Yao G, Wang X, Wu Y, Li L 2012 *J. Am. Ceram. Soc.* **95** 614
- [25] Wang S F, Li J H, Hsu Y F, Wu Y C, Lai Y C, Chen M H 2013 *J. Eur. Ceram. Soc.* **33** 1793
- [26] Vendik O G, Zubko S P 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 5343
- [27] Zhu X H, Meng Q D, Yong L P, He Y S, Cheng B L, Zheng D N 2006 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** 2282
- [28] Kim W J, Chang W, Qadri S B, Pond J M, Kirchofer S W, Chrisey D B, Horwitz J S 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 1185
- [29] Jin K, Wu J 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 017403 (in Chinese) [金魁, 吴颉 2021 物理学报 **70** 017403]
- [30] Chang W, Horwitz J S, Carter A C, Pond J M, Kirchofer S W, Gilmore C M, Chrisey D B 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 1033
- [31] Chang W, Kirchofer S W, Pond J M, Horwitz J S, Sengupta L 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 1528
- [32] Boikov Y A, Claeson T 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2052
- [33] Wang H Z, Dong Y X, Zhu R J, Wang Z M, Guo X L, Zhang T, Yuan G L, Kimura H 2019 *Ceram. Int.* **45** 8300
- [34] Kim W J, Wu H D, Chang W, Qadri S B, Pond J M, Kirchofer S W, Chrisey D B, Horwitz J S 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 5448
- [35] Ding Y P, Wu J S, Meng Z Y, Chan H L, Choy Z L 2002 *Mater. Chem. Phys.* **75** 220
- [36] Schimizu T 1997 *Solid State Commun.* **102** 523
- [37] Gevorgian S, Petrov P K, Ivanov Z, Wikborg E 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1861
- [38] Dong H T, Lu G P, Jin D P, Chen J G, Cheng J R 2016 *J. Mater. Sci.* **51** 8414
- [39] Zhu R J, Wang Z M, Cheng Z X, Guo X L, Zhang T, Cai Z L, Kimura H, Matsumoto T, Shibata N, Ikuhara Y 2020 *Ceram. Int.* **46** 20284
- [40] Cole M W, Ngo E, Hirsch S, Okatan M B, Alpay S P 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 072906
- [41] Marks E J, Hagerstrom A M, Zhang X, Al Hasan N, Pearson J, Drisko J A, Booth J C, Long C J, Takeuchi I, Orloff N D 2021 *Phys. Rev. Appl.* **15** 064061

SPECIAL TOPIC—Novel physical properties of functional oxide thin films

## Composition-spread epitaxial ferroelectric thin films for temperature-insensitive functional devices\*

Xiong Pei-Yu<sup>1,2)</sup> Ni Zhuang<sup>2)</sup> Lin Ze-Feng<sup>2)</sup> Bai Xin-Bo<sup>2)</sup> Liu Tian-Xiang<sup>2)</sup>  
Zhang Xiang-Yu<sup>2)</sup> Yuan Jie<sup>2)</sup> Wang Xu<sup>2)</sup>† Shi Jing<sup>1)</sup>‡ Jin Kui<sup>2)</sup>

1) (*School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, China*)

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

(Received 7 February 2023; revised manuscript received 3 March 2023)

### Abstract

$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  (BST) ferroelectric thin films are widely used in microwave tunable devices due to their high dielectric constants, strong electric field tunabilities and low microwave losses. However, because of the temperature dependence of dielectric constant in ferroelectric material, the high-tunability for conventional single component ferroelectric thin film can only be achieved in the vicinity of Curie Temperature ( $T_C$ ) which leads the ferroelectric thin films to be difficult to operate in a wide temperature range. To obtain ferroelectric thin films for temperature stable functional devices, single composition  $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$  thin films,  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  thin films, and  $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3/\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  heterostructure thin films are deposited by pulsed laser deposition (PLD). By comparing their dielectric properties in a wide temperature range, it is found that the temperature sensitivity of BST film can be effectively reduced by introducing a composition gradient along the epitaxial direction. However, the heterostructure engineering may bring extra troubles caused by interfaces, which may limit the quality factor  $Q$ . In this paper, we extend our combinatorial film deposition technique to ferroelectric materials, and we successfully fabricate in-plane composition-spread  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  thin films, which are expected to broaden the phase transition temperature ranges of BST films while avoiding the problem of interface control.

**Keywords:**  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  films, tunable microwave devices, composition-spread films, temperature stability

**PACS:** 77.55.fe, 85.5.-n, 81.05.Zx, 07.89.+b

**DOI:** 10.7498/aps.72.20230154

\* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2021YFA0718700).

† Corresponding author. E-mail: [risingsunwx@iphy.ac.cn](mailto:risingsunwx@iphy.ac.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [jshi@whu.edu.cn](mailto:jshi@whu.edu.cn)



## 面向宽温域功能器件的连续组分外延铁电薄膜

熊沛雨 倪壮 林泽丰 柏欣博 刘天想 张翔宇 袁洁 王旭 石兢 金魁

### Composition-spread epitaxial ferroelectric thin films for temperature-insensitive functional devices

Xiong Pei-Yu Ni Zhuang Lin Ze-Feng Bai Xin-Bo Liu Tian-Xiang Zhang Xiang-Yu Yuan Jie  
Wang Xu Shi Jing Jin Kui

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 72, 097701 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230154

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230154>

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

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

CaZrO<sub>3</sub>改性(Na, K)NbO<sub>3</sub>基无铅陶瓷电学性能的温度稳定性

Temperature-stable electrical properties of CaZrO<sub>3</sub>-modified (Na, K)NbO<sub>3</sub>-based lead-free piezoceramics

物理学报. 2021, 70(19): 197701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210440>

BixBa<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>电子及能带结构的第一性原理研究

First principle study of electron and band structure of BixBa<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>

物理学报. 2018, 67(11): 117101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172644>

柔性无机铁电薄膜的制备及其应用

Fabrication and applications of flexible inorganic ferroelectric thin films

物理学报. 2020, 69(21): 217708 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201365>

宽温域跨室温磁斯格明子材料的发现及器件研究

Observation of new-type magnetic skyrmions with extremely high temperature stability and fabrication of skyrmion-based race-track memory device

物理学报. 2018, 67(13): 137509 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180419>

稀土发光铁电薄膜的研究进展

Research progress in rare earth doping photoluminescent ferroelectric thin films

物理学报. 2020, 69(12): 127712 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200738>

相场模拟应变调控PbZr<sub>(1x)</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>薄膜微观畴结构和宏观铁电性能

Phase field simulation of misfit strain manipulating domain structure and ferroelectric properties in PbZr<sub>(1x)</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> thin films

物理学报. 2020, 69(12): 127801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200310>