

# 自支撑多铁性薄膜材料研究的机遇与挑战

聂越峰<sup>1,†</sup> 刘明<sup>2,††</sup>

(1 南京大学现代工程与应用科学学院 固体微结构物理国家重点实验室 江苏省功能材料设计原理与应用技术重点实验室 南京 210093)

(2 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)

2022-11-19 收到

† email: ynie@nju.edu.cn

†† email: mingliu@xjtu.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20230202

## Opportunities and challenges in freestanding multiferroic membranes

NIE Yue-Feng<sup>1,†</sup> LIU Ming<sup>2,††</sup>

(1 Jiangsu Key Laboratory of Artificial Functional Materials, National Laboratory of Solid State Microstructures, College of Engineering and Applied Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(2 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)

**摘要** 多铁性材料兼具铁电、铁磁等两种或两种以上铁性有序,并且通过不同铁性之间的多物理场耦合实现新奇磁电效应,在信息存储、换能、传感等方面具有广阔的应用前景。当前,在基础及应用研究方面仍存在许多亟待解决的科学技术问题,譬如寻找及制备室温以上具有强磁电耦合效应的多铁性材料,以及解决与半导体的器件集成问题等,而近年来迅速发展的自支撑薄膜制备技术为此提供了新的机遇。与块体材料及束缚在刚性衬底上的外延薄膜相比,自支撑薄膜具有极为优异的晶格调控自由度,可获得前所未有的极端一维、二维应变(应变梯度),并能够实现人工异质结的构建与器件集成等,为多铁性材料的研究提供了新的材料体系和契机。文章围绕自支撑钙钛矿氧化物(多)铁性材料及人工异质结,总结了最近的重要研究进展,并尝试初步探讨该方向未来可能面临的机遇与挑战。

**关键词** 自支撑薄膜,多铁性,铁电,铁磁,磁电耦合

**Abstract** Multiferroic materials have two or more ferroelectric orders, such as ferroelectricity and ferromagnetism, at the same time. The coupling and interaction between these ferroelectric orders can give rise to intriguing magnetoelectric effects, which can be used in information storage, energy conversion, sensing, etc. At present, there are still many important scientific questions in basic science and electronic applications, such as realizing ferroelectric/ferromagnetic multiferroic materials with strong magnetoelectric coupling above room temperature, device integration with semiconductors, etc. The rapid development of freestanding oxide membranes in recent years provides new opportunities for studies on multiferroics. Compared with bulk materials and epitaxial thin films clamped on rigid substrates, freestanding membranes have an excellent degree of freedom in lattice tuning. They can experience unprecedented extreme one-dimensional and two-dimensional strains and strain gradients, and can also be utilized to construct artificial heterostructures and devices, providing new material systems and opportunities to advance the development of multiferroic materials. In this article, we

focus on the recent progress of research on multiferroic materials based on freestanding membranes, and attempt to forecast the opportunities and challenges that may be faced in this direction in the future.

**Keywords** freestanding oxide membranes, multiferroic, ferroelectric, ferromagnetism, magnetoelectric coupling

## 1 引言

多铁性材料同时具有铁电、(反)铁磁、铁弹、铁涡等两种及两种以上的铁性有序,并且多种序参量(晶格、电荷、轨道、自旋)之间存在互相耦合作用,是一类新型多功能材料<sup>[1]</sup>。其中,铁电性与磁性的耦合(磁电耦合)无疑是最受研究者关注的重点之一,通过电与磁之间的相互调控,提供了借助不同手段实现信息“写入”和“读取”的途径,将推动低功耗电写磁读硬盘、多态存储器、新型磁电传感器、自旋逻辑器件等下一代信息功能器件的发展。

当前,多铁性材料在基础及应用研究方面仍存在许多亟待解决的科学技术问题,譬如寻找及制备室温以上铁电/铁磁且具有强磁电耦合效应的多铁性材料,以及解决与半导体的器件集成中的瓶颈问题等<sup>[2]</sup>。多铁性材料根据组成的不同,可以分为单相和复合两类。其中,单相多铁性材料以第I类多铁性物质  $\text{BiFeO}_3$ <sup>[3]</sup> 和第II类多铁性物质  $\text{TbMnO}_3$ <sup>[4]</sup> 为典型代表。第I类多铁性物质中铁电性与磁性来源于不同的结构单元,两者之间的耦合较弱;与晶格对称性破缺产生铁电极化不同,第II类多铁性物质中的铁电性来源于特定自旋有序态形成的超自旋流和电荷序形成的空间电极化,具有明确的量子调控可能性,但多数材料的居里温度或奈尔温度很低<sup>[5]</sup>,寻找具有室温以上强磁电耦合效应的单相多铁性材料仍然是多铁性材料研究所面临的重要挑战。复合多铁性材料则是将具有不同铁性的单相材料进行复合形成人工异质结,通过界面实现不同铁性之间的耦合。界面耦合的方式主要包括应变及电荷调控机制等<sup>[6]</sup>。在应变调控机制中,可以将具有强压电性的铁电材

料与具有强磁致伸缩效应的磁性材料进行复合,利用磁/电相的界面传递应变,可在室温下使材料具有较强的磁电耦合性<sup>[2, 7, 8]</sup>。在电荷调控机制中,将铁电材料与磁性材料进行复合,利用外电场翻转铁电材料的极化取向,可以改变界面处束缚电荷的积累,并通过场效应进一步影响界面处磁性材料薄层中的载流子浓度及磁性<sup>[9, 10]</sup>,在此过程中,也往往伴随着铁电畴弹性翻转诱导的应变调控效应。由于室温下存在丰富的单相铁性材料,因此利用材料复合方式制备具有强磁电耦合的室温多铁性材料具有一定优势。按照复合结构来分类,可以将复合多铁性材料分为0-3(纳米颗粒—块状基底),1-3(纳米柱—块状基底),2-2(薄膜—薄膜)等结构类型。与前两种相比,2-2型薄膜异质结可以避免由铁电/铁磁序电阻失配造成的漏电流问题,且可实现晶格应变的均匀传递,但受限于宏观刚性基片施加的晶格约束作用,难以通过界面应变机制实现室温强磁电耦合效应<sup>[11]</sup>。另外,多铁性材料主要为过渡金属氧化物陶瓷块体及薄膜体系,在实际应用层面如何解决晶格匹配以及工艺兼容性方面的限制,实现与半导体的器件集成还存在巨大的挑战<sup>[9]</sup>。

自支撑多铁性薄膜的出现及其近年来的迅猛发展为解决多铁性材料研究所面临的问题带来了新的突破契机<sup>[12]</sup>。人们通过各种特殊的方法在不破坏薄膜原子间原有化学键的同时,尝试打破薄膜与衬底之间的键合,将外延薄膜从单晶衬底上剥离出来,获得了结构稳定的自支撑薄膜。自支撑多铁性薄膜由于摆脱了衬底的晶格束缚,可以进行任意的拉伸、弯曲及堆叠,极大地释放了晶格调控自由度进而影响晶格—电荷—轨道—自旋的耦合与调控,为新型磁电功能氧化物低维材料的研究带来了众多新机遇(图1): (1)探索氧化物多

铁性材料在二维极限下的新物性；(2)脱离了衬底的束缚，自支撑薄膜具有极大的应变(应变梯度)自由度，解决了2-2型复合多铁性材料的应变传递所受的限制，有望在室温以上实现强磁电耦合效应。同时，单/双轴应变、应变梯度以及周期性应变等诸多加载方式也成为可能，为探索超常应变(应变梯度)状态下的新物性创造了条件；(3)将自支撑薄膜进行堆叠，可构建具有新物性的范德瓦耳斯异质结、转角异质结等人工结构，并探索其新物性；(4)自支撑薄膜可以自由地转移到不同目标基底上，为解决多铁性材料与半导体微电子器件集成提供了新途径。目前，人们已成功制备多种(多)铁性自支撑薄膜并在其中发现了许多新颖的物理特性，已逐渐发展成多铁性材料领域的一个备受关注的研究方向。

本文的主要目的是介绍自支撑(多)铁性薄膜相关的最新研究成果，同时力图在作者的知识范围内尝试对有关自支撑(多)铁性材料研究的机遇与挑战做一些抛砖引玉的粗浅探讨。文章主要内容安排如下：首先介绍制备自支撑钙钛矿氧化物的几种主流方法，接着简述自支撑薄膜中的超常晶格调控自由度及其对基本铁性的调控，再重点介绍自支撑多铁性材料的研究与发展现状，最后展望自支撑多铁性材料的研究前景以及其在器件应用方面存在的挑战。

## 2 自支撑钙钛矿氧化物薄膜的制备

自支撑钙钛矿氧化物薄膜在样品制备方面具有一定的挑战。石墨烯等二维材料具有层状的晶体结构，可以通过简单的物理剥离方法从母相中获得二维薄膜。然而，对于大多数具有三维晶体结构的钙钛矿氧化物薄膜来说，由于不存在天然的弱层间力结合的解理面，难以通过物理剥离的方法制备出高质量的钙钛矿氧化物自支撑超薄膜及二维材料。为此，人们尝试生长—转移的方法，在单晶衬底表面生长钙钛矿氧化物薄膜，然后通过物理剥离或化学腐蚀的方法去除衬底，最终获得自支撑薄膜。

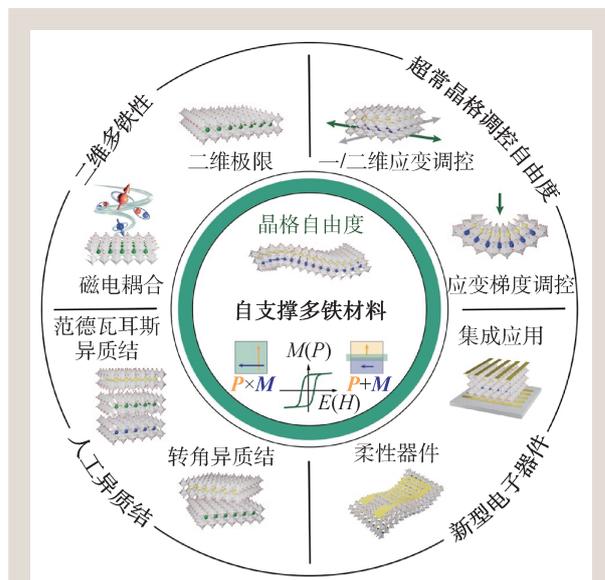


图1 晶格调控自由度为新型磁电功能氧化物低维材料的研究带来新机遇

### 2.1 物理剥离

物理方法通常难以将界面以化学键形式结合的外延薄膜与基底剥离，传统的离子刻蚀等手段对薄膜损伤极大，而从背部减薄单晶衬底所需消耗的时间、金钱成本极高，都不是制备自支撑薄膜的理想选择。近年来，研究人员发展出了以下几条行之有效的物理剥离策略。

#### 2.1.1 智能剥离

智能剥离(smart cut)技术的基本原理是向硅表层下方注入一定剂量的 $H^+$ 或 $He^+$ ，控制注入离子的能量可以在所需深度处形成一个气泡层，气泡内压强随退火温度的升高而增加，直至压强足够大使得上层硅膜与基底在气泡层处分开。通过该方法，可以获得完整且厚度可控的上层硅膜，实验制备得到的薄膜厚度通常为微米级，由于存在离子损伤，获得的自支撑薄膜的表面较为粗糙<sup>[13]</sup>。

#### 2.1.2 激光剥离

激光剥离(laser lift-off, LLO)技术，即利用激光能量和基底/薄膜禁带宽度之间的关系，进行选择性蒸发。1996年，M. K. Kelly等使用特定能量的激光照射Ga<sub>2</sub>N薄膜与蓝宝石衬底的界面，界面处吸热分解，Ga<sub>2</sub>N薄膜与衬底分离<sup>[14, 15]</sup>。此后，人们借助该方法成功制备出(Pb, La)(Zr, Ti)O<sub>3</sub><sup>[16]</sup>、

$\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ <sup>[17]</sup>等薄膜。

### 2.1.3 远程外延

远程外延(remote epitaxy)法通过在衬底上覆盖单层或少层石墨烯等二维材料来实现薄膜与衬底间的外延生长,可以有效降低薄膜与衬底间的结合力,有助于薄膜的剥离。2017年, Y. Kim等在GaAs衬底上覆盖单层石墨烯可以实现GaAs薄膜的同质外延,同样的方法也适用于制备自支撑InP、GaP薄膜<sup>[18]</sup>。2020年, H. S. Kum等将这一方法进一步拓展到氧化物中,实验证明在 $\text{SrTiO}_3$ 单晶衬底表面覆盖少层(1—2层)石墨烯仍可以实现钙钛矿氧化物薄膜的远程外延生长,从而通过物理剥离获得自支撑钙钛矿氧化物薄膜(图2(a))。他们利用该方法制备了 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  (PMN-PT)等复杂氧化物薄膜,并可推广到大量的钙钛矿铁电体系中<sup>[19]</sup>。

## 2.2 化学刻蚀

化学刻蚀法是最早应用于柔性薄膜制备的方法,即在基底与目标薄膜中首先生长一层牺牲过渡层,再通过特定刻蚀剂将牺牲层去除后获得目标薄膜。半个世纪以前, Konagai等便提出了利用刻蚀牺牲层的方法制备自支撑膜的策略<sup>[20]</sup>,这也逐步成为柔性电子领域最重要的制备手段之一。对于制备高晶格质量的自支撑薄膜,牺牲层的选择较为苛刻,需要满足以下几点要求:由于仍然基于传统外延生长法,牺牲层的晶格参数需要与

衬底/薄膜相匹配;能够在目标薄膜的生长条件下稳定存在;能够被特定溶剂高度选择性地去除;适当的刻蚀速率等。

常用的牺牲层包括 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LSMO)、 $\text{MgO}$ 、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 、 $\text{SrRuO}_3$ 、 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 、 $\text{SiO}_2$ 等。2016年, S. R. Bakaul等使用KI+HCl酸性溶液刻蚀LSMO牺牲层,制备(Pb,Zr) $\text{TiO}_3$ 自支撑薄膜、( $\text{SrRuO}_3$ /BiFeO<sub>3</sub>/CoFeB/MgO)多铁性薄膜和( $\text{CaTiO}_3$ /SrTiO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>超晶格<sup>[21]</sup>。采用类似方法,人们制备了厘米尺度的柔性尖晶石结构的单晶薄膜<sup>[22]</sup>及 $\text{SrRuO}_3$ /(Pb,Zr) $\text{TiO}_3$ /SrRuO<sub>3</sub>过渡金属氧化物异质结<sup>[23]</sup>。2017年, Y. Zhang等将MgO作为牺牲层,用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液刻蚀掉牺牲层来获得 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 薄膜<sup>[12]</sup>。2020年, Y. W. Chang等人采用 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 作为牺牲层,以0.6%浓度盐酸刻蚀牺牲层获得 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 和 $\text{SrRuO}_3$ 自支撑薄膜<sup>[24]</sup>。2022年, H. Peng等人采用钙铁石结构的 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 作为牺牲层,用醋酸作为刻蚀剂得到了自支撑的铁磁金属 $\text{SrRuO}_3$ 薄膜<sup>[25]</sup>。上述化学刻蚀方法多采用酸性刻蚀剂,要求目标薄膜对刻蚀剂有非常强的化学稳定性,限制了方法的普适性。

2016年, D. Lu等利用脉冲激光沉积的技术在水溶性材料牺牲层 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 上生长钙钛矿氧化物薄膜,制备得到自支撑 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜和自支撑 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ /SrTiO<sub>3</sub>超晶格(图2(b))<sup>[26]</sup>。 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 由于满足钙钛矿结构的晶格匹配要求,且溶剂温和、环境友好、成本较低、操作简便,极大地拓展了化学刻蚀方法在钙钛矿氧化物及其异质结的自支撑化中的应用。采用类似方法,人们获得了BiFeO<sub>3</sub><sup>[27]</sup>, BaTiO<sub>3</sub><sup>[28]</sup>, PbTiO<sub>3</sub><sup>[29]</sup>, BaTiO<sub>3</sub>/

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ <sup>[30]</sup>等铁性薄膜。由此推广,  $(\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba})_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 系列的其他氧化物作为牺牲层也被广泛用于自支撑钙钛矿薄膜的制备。通过调控Ca、Sr、Ba三种元素的比例,可以使得牺牲层晶格常数从0.382 nm ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ )<sup>[31]</sup>到0.413 nm ( $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ )<sup>[32]</sup>连续变化,进而与目标薄膜的晶格尽可能匹配,避免自支撑薄膜转移过程中由于应力释放出现褶皱与裂纹<sup>[33]</sup>,从而获得大面积平整的自支

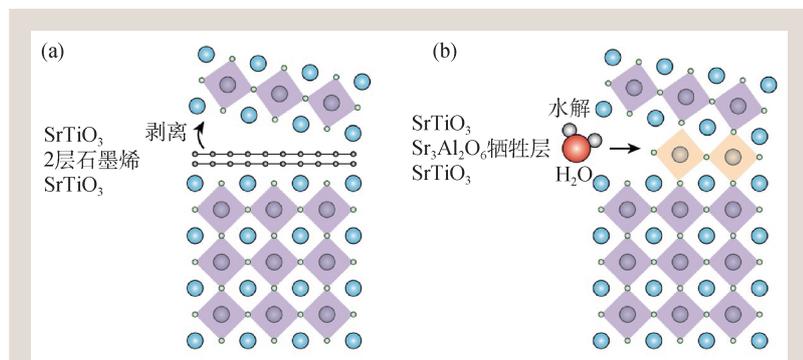


图2 自支撑钙钛矿氧化物薄膜的制备 (a) 远程外延法制备自支撑钙钛矿氧化物薄膜<sup>[19]</sup>; (b) 借助水溶性牺牲层 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 制备自支撑钙钛矿氧化物薄膜<sup>[26]</sup>

撑薄膜。除此之外，水溶性牺牲层还包括  $\text{SrVO}_3$ <sup>[34]</sup>、 $\text{BaO}$ <sup>[35]</sup>等。由于刻蚀剂为去离子水，反应温和，因此获得的大多数自支撑薄膜几乎无损，甚至可实现薄至单个晶胞层厚度的多铁性薄膜的制备<sup>[27]</sup>。水溶法制备自支撑薄膜的技术近年来发展迅猛，相关工作层出不穷，是下文介绍中采用的主要自支撑薄膜制备方法之一。

### 3 自支撑薄膜中的超常晶格调控自由度及其对基本铁性的调控

人们合成了一系列高质量的自支撑铁性薄膜，自支撑的形态使得薄膜去除了衬底的影响，一方面表现出与块体材料中相似的物性<sup>[12, 19, 36, 37]</sup>，另一方面又可以调控出块体所不具备的新颖性质<sup>[27, 38, 39]</sup>。其中，自支撑钙钛矿氧化物薄膜所展现的超常晶格自由度调控尤其引人注目。

#### 3.1 超柔超弹特性

近年来，随着柔性电子技术和产业的迅速发展，人们也将目光投向具有丰富物性的功能氧化物材料。然而，功能钙钛矿氧化物本质上是陶瓷材料，由于晶体结构、化学键性质及晶体缺陷密度等因素的影响，本征力学行为往往表现出脆性和刚性特征，限制了其在柔性电子器件中的应用。目前，获得柔性功能氧化物的方式主要为两种：一种是直接在柔性基底上生长功能氧化物，柔性基底常选择耐高温的柔性云母片或有机聚酰亚胺膜等，近几年来已有多篇综述文章总结讨论云母电子学(MICAtronics)方面的研究进展<sup>[40]</sup>；另一种则是基于自支撑薄膜，将其转移至柔性衬底上以实现功能集成。

研究工作表明，功能氧化物在特殊的低维自支撑体系中能表现出不同于块体或外延薄膜的优异机械延展性能。2019年，D. X. Ji等在 $\text{BiFeO}_3$ 自支撑超薄膜中发现了巨大的铁电极化和晶格畸变(晶格常数 $c/a=1.25$ )，并观察到薄膜具有与其块体材料迥异的超大柔性(图3(a))<sup>[27]</sup>。同年，G. Dong等借助原位扫描电子显微镜(SEM)完美展现了自支撑 $\text{BaTiO}_3$ 薄膜中超高的弹性(最大应变达10%)和柔韧性(可近 $180^\circ$ 折叠)，并发现这种超弹性来源于铁电纳米畴的动态演化，展现了在柔性传感器、柔性存储及电子皮肤等领域的突出应用潜力(图3(b))<sup>[28]</sup>。此后，人们陆续在多铁性 $\text{BiFeO}_3$ 、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3$ 自支撑薄膜中观察到了类似现象，这为柔性电子器件的设计提供了新思路<sup>[30, 41-43]</sup>。

#### 3.2 一维/二维应变调控

应变调控被认为是调控复杂氧化物电子态的重要手段之一，特定或极端应变条件下可以获得独特的物相和性质。传统的应变调控方式包括衬底外延、金刚石压砧高压、光/电/磁外场诱导、化学掺杂诱导、热膨胀失配、利用原子力显微镜

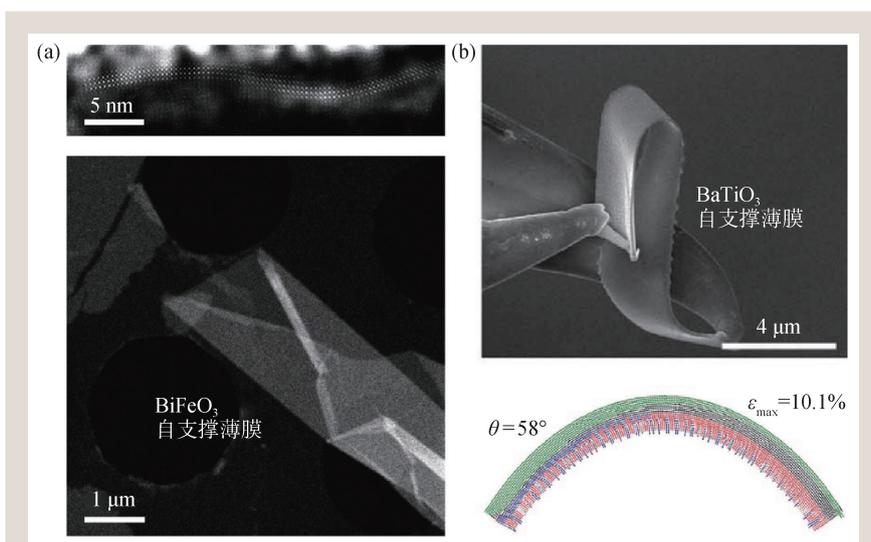


图3 自支撑铁性薄膜的超柔超弹特性 (a) 4个单胞层厚度的自支撑 $\text{BiFeO}_3$ 的截面(上)及平面(下)的扫描透射电子显微镜(STEM)图像, 自支撑超薄膜允许自由折叠体现了其超大柔性<sup>[27]</sup>; (b)自支撑 $\text{BaTiO}_3$ 薄膜在外场作用下可以实现大角度弯曲(上), 理论计算表明, 该薄膜的弹性是由纳米级的铁电畴运动导致的(下)<sup>[28]</sup>

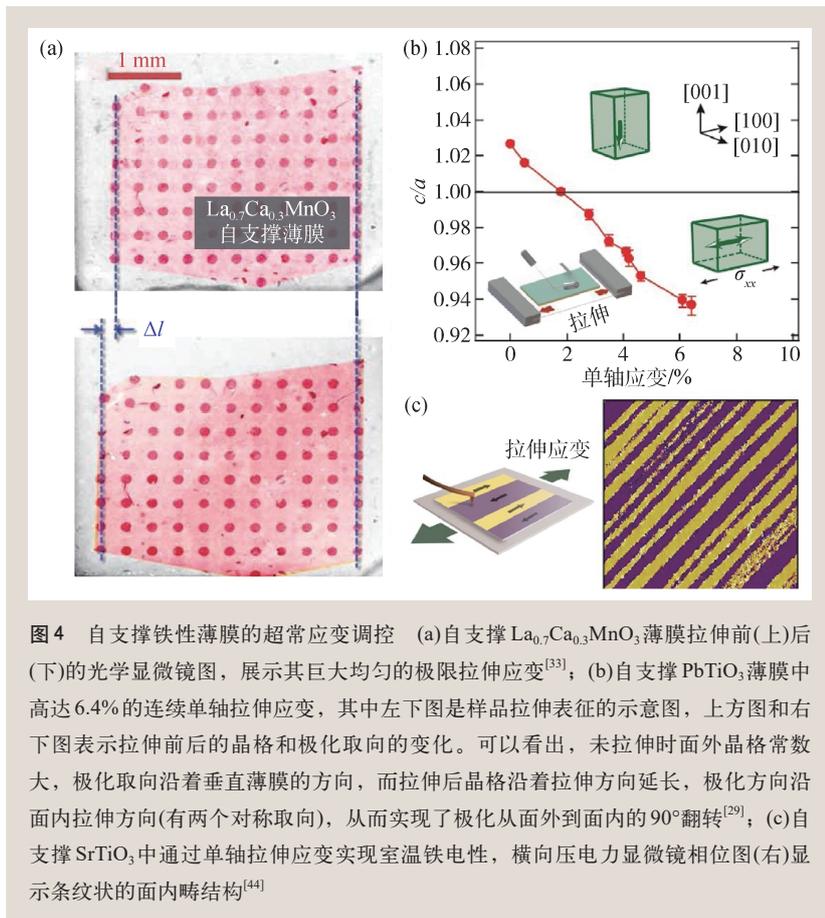


图4 自支撑铁性薄膜的超常应变调控 (a)自支撑  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜拉伸前(上)后(下)的光学显微镜图, 展示其巨大均匀的极限拉伸应变<sup>[33]</sup>; (b)自支撑  $\text{PbTiO}_3$  薄膜中高达6.4%的连续单轴拉伸应变, 其中左下图是样品拉伸表征的示意图, 上方图和右下图表示拉伸前后的晶格和极化取向的变化。可以看出, 未拉伸时面外晶格常数大, 极化取向沿着垂直薄膜的方向, 而拉伸后晶格沿着拉伸方向延长, 极化方向沿面内拉伸方向(有两个对称取向), 从而实现了极化从面外到面内的90°翻转<sup>[29]</sup>; (c)自支撑  $\text{SrTiO}_3$  中通过单轴拉伸应变实现室温铁电性, 横向压电力显微镜相位图(右)显示条纹状的面内畴结构<sup>[44]</sup>

探针施加局部机械力诱导应变等。以薄膜中被广泛使用的衬底外延应变为例, 该方法利用薄膜与衬底间的晶格失配产生外延应变调控薄膜性质, 但是由于商用氧化物单晶衬底种类有限且在高温生长时容易产生应变诱导的晶格缺陷以及出现晶格弛豫, 使得薄膜中施加的应变通常不连续且应变范围有限(最大面内应变通常为2%—3%)。

自支撑薄膜体系的出现完美解决了上述问题, 使得研究钙钛矿薄膜的物性时可以排除衬底的附加效应, 并大幅提高了钙钛矿薄膜晶格调控自由度, 甚至突破传统应变调控的极限。2020年, L. Han等在  $\text{PbTiO}_3$  自支撑薄膜中实现了连续的单轴机械拉伸应变, 在这种陶瓷薄膜中最大应变达到了6.4%, 证实了自支撑钙钛矿氧化物薄膜实现极大应变的可能性, 远大于利用压电效应的动态应变调控方法达到的1%拉伸应变和3%外延应变(图4(b))<sup>[29]</sup>。同年, S. S. Hong等在  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  自支撑薄膜中实现了巨大均匀的极限拉伸应变, 其中单轴应变超过8%, 双轴应变超过5%, 单

轴和双轴应变显著调控了薄膜的输运性质及顺磁—铁磁相变(图4(a))<sup>[33]</sup>。随后, R. Xu等在自支撑顺电  $\text{SrTiO}_3$  中通过施加2.5%的单轴拉伸应变实现了室温铁电性(图4(c))<sup>[44]</sup>。除此之外, 2020年, D. Pesquera等在自支撑氧化物金属/铁电/氧化物金属多层膜中借助层间应变实现了精细的应变调控<sup>[45]</sup>。

在自支撑磁性薄膜方面, 应变调控可以实现自旋—自旋相互作用的操纵, 从而对薄膜铁磁共振场进行调控。2020年, M. T. Yao等通过水溶性牺牲层技术制备了自支撑  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  薄膜并通过弯曲加载应变, 实现了2027 Oe的巨大铁磁共振场位移<sup>[46]</sup>。采用类似剥离方法, H. Wang等在弯曲的  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜中发现铁磁共振线形逐渐从单模转变为多模

叠加, 并证明只需调整外加磁场的方向, 可以在同一样品中实现在各种机械弯曲下铁磁共振场的连续调谐<sup>[47]</sup>。2021年, H. Yao等发现外延应变的释放增强了 Mn-O-Mn 超交换作用使自支撑  $\text{LaMnO}_3$  的饱和磁化强度相较于外延异质结构中增大了56%<sup>[48]</sup>。2022年, Z. Lu等通过调整牺牲层的晶胞参数, 调控  $\text{SrRuO}_3$  的晶体结构, 获得具有垂直磁各向异性的自支撑  $\text{SrRuO}_3$  柔性薄膜<sup>[49]</sup>。

自支撑钙钛矿氧化物薄膜在应变调控方面展现了独特的优势, 尤其是对于压电或磁致伸缩材料来说, 为传统多铁性薄膜材料的研究带来了新的机遇。同时, 自支撑薄膜由于易于转移的特点, 在器件的硅基化方面具有极大优势, 将会在下一代多铁信息功能器件探索中扮演重要角色。

### 3.3 应变梯度调控

挠曲效应是指材料中由于应变梯度的存在而导致的电/磁极化现象(正挠曲现象)以及序参量梯

度诱导的机械应变现象(逆挠曲现象)<sup>[50]</sup>, 典型的例子是挠曲电、挠曲磁以及它们的耦合。材料的挠曲效应具有明显的尺寸效应, 微小尺寸的材料将具有更大的应变梯度, 从而挠曲效应也更显著, 在传感、驱动等方面有潜在的应用价值。

关于自支撑材料中挠曲效应的研究起步较晚, 目前主要集中在挠曲电方面, 挠曲磁、多铁的工作涉及较少。2022年, L. Dai等实现了远程外延的单晶 $\text{BaTiO}_3$ 的制备转移, 由于自支撑薄膜没有衬底的夹持且存在大量氧空位, 在厚度方向上存在应变梯度, 具有增强的挠曲电特性<sup>[51]</sup>。S. Cai等借助STEM在厚度为5.6 nm的自支撑 $\text{BiFeO}_3$ 上发现了纳米尺度曲率半径所引起的极大应变梯度产生的显著挠曲电极化, 以及挠曲电效应与压电效应相互作用导致的非对称厚度变化<sup>[52]</sup>。

## 4 自支撑多铁性材料的研究与发展现状

自支撑薄膜在调控晶格自由度方面的显著优势, 吸引了人们广泛的关注, 也推动了多铁性材料研究的快速发展。

### 4.1 自支撑单相多铁薄膜

$\text{BiFeO}_3$ 是一种在室温下同时具备铁电性和磁性的材料,  $\text{Bi}$ 离子沿 $[111]$ 方向移动, 同时伴随氧八面体绕 $[111]$ 轴扭曲畸变, 从而形成沿 $[111]$ 方向的铁电极化, 其磁结构是一种空间调制结构的G型反铁磁结构。2019年, D. Ji等成功制备出超薄自支撑多铁性 $\text{BiFeO}_3$ 薄膜, 证实了超薄自支撑 $\text{BiFeO}_3$ 薄膜的结构演变与优异的电学特性(图5(a))<sup>[27]</sup>。2020年, B. Peng等进一步证明了在菱方相和四方相之间的可逆相变作用下 $\text{BiFeO}_3$ 薄膜能够实现大角度弯曲, 具有优异的柔性和弹性特征(图5

(b))<sup>[41]</sup>。同年R. Guo等在自支撑 $\text{BiFeO}_3$ 中通过弯曲柔性衬底引起非均匀晶格畸变, 研究了铁电光伏效应和挠曲电效应的耦合特性, 实现了应变梯度对光电导的有效调控(图5(c))<sup>[53]</sup>。

$\text{BiMnO}_3$ 也是一种单相多铁性材料, 其特点是自发磁矩和自发电极化都较大, 但铁磁转变温度约为100 K, 铁电转变温度约为800 K, 因此室温下只表现出铁电特性。2021年, C. Jin等利用水溶性牺牲层制备出自支撑多铁性 $\text{BiMnO}_3$ 薄膜, 证实了其具有超柔特性, 在应变加载下自支撑的 $\text{BiMnO}_3$ 薄膜具有稳定的铁电性, 且其铁磁性在多次力学加载后仍然保持稳定<sup>[54]</sup>。

对于单相多铁性材料而言, 磁和电的相互耦合是人们更为关注的课题, 然而目前有关自支撑单相多铁性材料的研究相对较少, 还需要进一步探索。

### 4.2 自支撑多铁性复合薄膜

多铁性复合薄膜一般指铁电性与铁磁性薄膜通过异质界面结合在一起, 根据其磁电耦合机理可以分为“磁控电”和“电控磁”, 在多态信息存储器、电磁调谐微波器、磁场探测器等领域展现

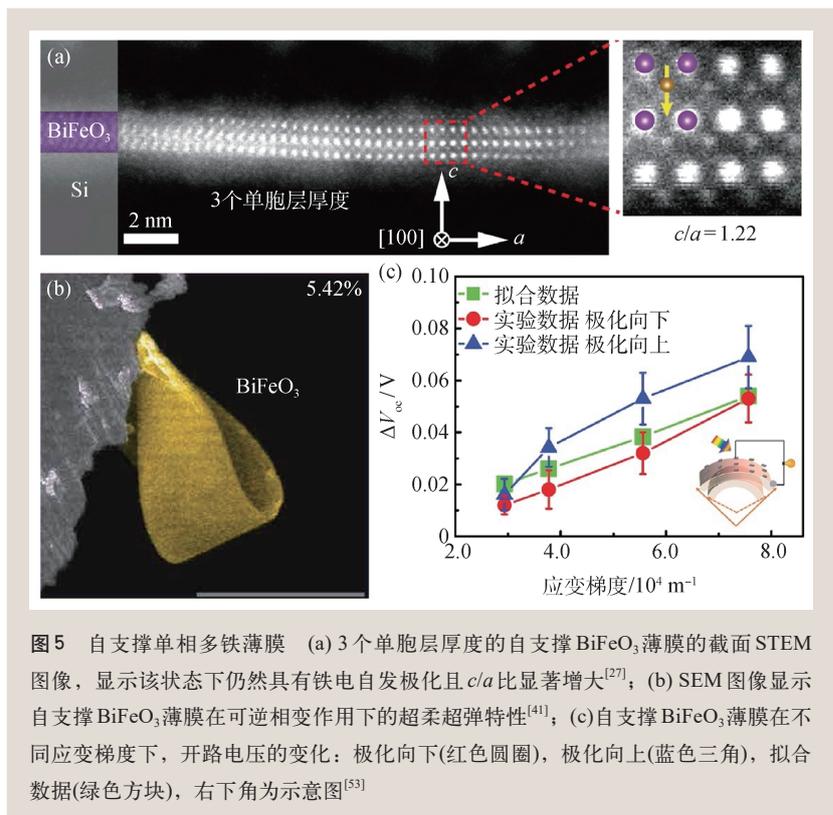


图5 自支撑单相多铁薄膜 (a) 3个单层厚度的自支撑 $\text{BiFeO}_3$ 薄膜的截面STEM图像, 显示该状态下仍然具有铁电自发极化且 $c/a$ 比显著增大<sup>[27]</sup>; (b) SEM图像显示自支撑 $\text{BiFeO}_3$ 薄膜在可逆相变作用下的超柔超弹性<sup>[41]</sup>; (c) 自支撑 $\text{BiFeO}_3$ 薄膜在不同应变梯度下, 开路电压的变化: 极化向下(红色圆圈), 极化向上(蓝色三角), 拟合数据(绿色方块), 右下角为示意图<sup>[53]</sup>

了诱人的应用前景。多铁性复合薄膜根据结构组成不同,又可以分为0-3、1-3、2-2型。相较于其他两种类型,2-2型结构中低电阻的磁性层在面外方向被绝缘的铁电层所隔离,可以避免漏电流的问题,且可实现晶格应变的均匀传递,具有结构实用、制备工艺简单的优点。特别地,自支撑2-2型多铁复合薄膜脱离了衬底的束缚,具有极大的应变(应变梯度)自由度,有望在室温以上实现强磁电耦合效应。与此同时,还可以借助界面电荷调控机制实现磁电耦合,通过铁电极化翻转时界面处正(负)电荷积累,影响磁性材料中的载流子浓度,进而导致铁磁性的变化。此外,自支撑多铁性复合薄膜还具备柔性特征,可应用于各类新型可穿戴柔性磁电器件中。

铁磁金属与铁电氧化物构成的多铁性复合薄膜是一种具有强磁电耦合效应的组合体系。Y. Zhao等制备了超柔性自支撑Fe/BaTiO<sub>3</sub>多铁性异质结,通过改变温度引起BaTiO<sub>3</sub>结构相变,再借助界面耦合传递应变调控Fe的磁性,磁电耦合系

数达120 Oe/°C,并利用弯曲应变场的不均匀特性实现面外磁共振场调控范围达690 Oe<sup>[55]</sup>。Y. Cheng等构建了具有垂直磁各向异性的自支撑(Co/Pt)<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub>结构,铁磁共振场在弯曲应力的作用下面外方向调控量可达272 Oe,且热致结构相变引起的磁电耦合系数最高可达68 Oe/°C<sup>[56]</sup>。S. Lindemann等人利用水溶性牺牲层技术制备了(011)取向的PMN-PT单晶薄膜,并覆盖金属Ni构成自支撑多铁性复合薄膜,在压电PMN-PT上施加3 V偏压,借助界面应变传递驱动Ni发生90°磁化旋转<sup>[57]</sup>。

在全氧化物的自支撑多铁性复合薄膜方面,2020年C. Jin等人实现了柔性自支撑La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>/BiFeO<sub>3</sub>异质薄膜的强交换偏置效应,经过1000个弯曲加载循环,该复合薄膜仍能保持良好的交换偏置强度<sup>[58]</sup>。2022年,G. K. Zhong等制备了自支撑BaTiO<sub>3</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>多铁异质结,构筑了高度有序的CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>纳米柱嵌入单晶BaTiO<sub>3</sub>中的1-3型复合结构,并证实了室温多铁性特征,该复合薄膜同时具有优异的柔性特征<sup>[59]</sup>。G. Dong等剥离出了自支撑La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub>外延复合薄膜,在外延应变的作用下复合薄膜可发生自卷曲,自组装形成微纳弹簧结构,实验结果表明该氧化物弹簧结构拥有巨大的可伸缩机械特性(结构形变量达500%),且在伸缩过程中轴向应变和剪切应变共同作用产生晶格扭转,促使铁电极化随之演变(图6(a))<sup>[60]</sup>。

除了通过外延异质结界面来实现磁电耦合之外,还可以单独制备自支撑铁电薄膜和铁磁薄膜,再把两者贴合形成人工多铁性异质结。这种方法同样可以实现有效的界面耦合,且有助于提高铁磁相和铁电相的晶体质量,更易于集成和柔性化。2020年,H. S. Kum等通过机械剥离手段分别获得自支撑的PMN-PT和CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>单晶薄膜,并组装成复合多铁结构,在不超过10 V的电压驱动下获得高达2675 mV·cm<sup>-1</sup>·Oe<sup>-1</sup>的磁电耦合系数(图6(b))<sup>[18]</sup>。同年,D. Pesquera等采用SrRuO<sub>3</sub>作为牺牲层转移出自支撑LSMO(001)<sub>pc</sub>单晶薄膜,贴合在PMN-PT(011)压电单晶衬底上,通过非外延界面应变传递来实现磁各向异性的显著调控<sup>[61]</sup>。

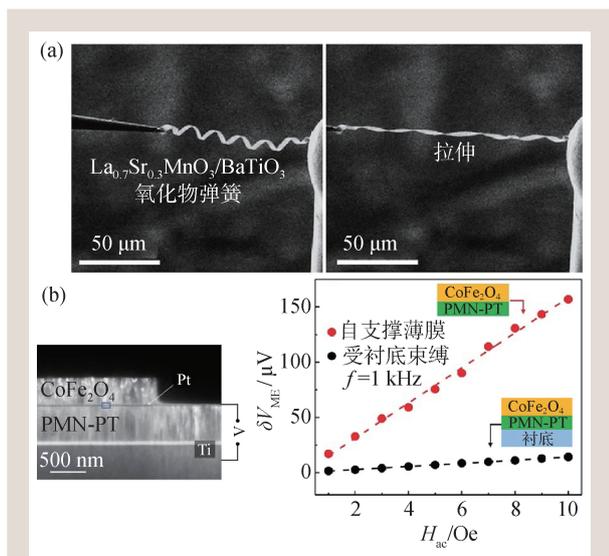


图6 自支撑多铁性复合薄膜 (a)自支撑La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub>微纳弹簧结构的力学特性。将微纳弹簧的一端固定,另一端借助探针进行拉伸(左),原位TEM图像显示氧化物弹簧可以承受巨大的拉伸形变(右)<sup>[60]</sup>; (b)自支撑的PMN-PT/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>薄膜中增强的磁电耦合效应,左图为该结构的截面TEM图像,右图则显示了在1 kHz不同大小的交变磁场作用下,PMN-PT层上产生的电压,小图代表自支撑薄膜和受衬底束缚的薄膜<sup>[18]</sup>

## 5 总结与展望

如前所述, 自支撑钙钛矿氧化物薄膜材料制备技术的发展及其性能优势为多铁性材料的研究带来了新的机遇, 在近几年展现出了迅猛发展的积极态势, 已经逐渐成为凝聚态物理和材料科学领域的一个研究热点。下面我们就自支撑钙钛矿氧化物薄膜在多铁材料的研究中存在的机遇与挑战做一些粗浅的探讨。

自支撑钙钛矿氧化物薄膜为多铁性材料研究带来了许多新的机遇, 部分列举如下。

(1) 脱离了单晶衬底的刚性束缚, 2-2型自支撑复合多铁异质结中可实现高效的界面应变传递以增强界面磁电耦合效应。目前已经取得了初步进展, 未来可以尝试在更多自支撑铁磁/铁电复合多铁性体系中展开探索。同时, 自支撑2-2型多铁性复合薄膜中还可以利用界面电荷调控机制实现磁电耦合, 如能通过巧妙设计, 实现界面应变和界面电荷两种机制的正向叠加, 将进一步助力实现室温以上具有强磁电耦合效应的复合多铁性体系。

(2) 自支撑薄膜可以实现超常的一维/二维应变以及应变梯度, 可探索多铁性材料在极端条件下的铁电、铁磁、挠曲电、挠曲磁等效应以及它们之间的耦合作用。这些应变和应变梯度远超块体和外延薄膜中所能达到的范围, 通过自支撑薄膜可以大幅拓展可探索的相图空间, 有望发现新的多铁性材料及多铁多场性耦合机制。

(3) 自支撑薄膜实现了铁性氧化物薄膜的功能基元化, 可以通过不同铁性自支撑薄膜的自由组合、堆叠获得常规外延薄膜制备技术难以或无法实现的自支撑复合多铁性异质结, 包括氧化物/氧化物以及氧化物/非氧化物二维材料等体系。进一步地, 还可以探究不同转角堆叠摩尔周期势对界面磁电耦合效应的影响, 这也是值得尝试的新方向。

(4) 探究多铁性材料在二维极限下的铁性及其磁电耦合效应在基础研究和微纳器件应用方面都具有重要的研究意义。自支撑超薄膜中具有两个临近的自由表面, 具有与块体材料及受衬底束缚的外延薄膜迥异的表面/界面自由度。伴随关联长度的显著减小, 相关物理和器件行为将显著不同

于传统块体或外延薄膜材料。

(5) 钙钛矿氧化物由于存在与传统半导体材料(Si、Ge等)之间的晶格失配以及界面氧化等问题, 除了极少例子之外, 一直以来难以通过直接外延生长的方式与半导体基片进行器件集成。通过自支撑薄膜可以实现高质量的集成, 目前已有铁电隧道结<sup>[62]</sup>、极性拓扑畴<sup>[63]</sup>、导电畴壁<sup>[63]</sup>等与硅集成的成功案例。近期还有研究人员将自支撑高介电材料SrTiO<sub>3</sub>用于二维场效应晶体管的研究工作实现了优异器件性能<sup>[64, 65]</sup>, 进一步的研究工作可以将自支撑钙钛矿铁电氧化物作为介质层, 利用其负电容效应以实现性能的提升。这些新进展显示了自支撑薄膜在器件集成方面的优势, 拓宽了其应用前景。

(6) 由于自支撑多铁复合薄膜具备优异柔性特征, 在受到外界刺激(应力、电场、磁场)时体系中的各种序参量会被显著调控, 从而在开发高性能传感及新型柔性电子器件方面提供更多的材料选择。

(7) 另外, 自支撑氧化物铁电材料中可以存在极性拓扑结构, 通过堆叠等方式可以实现极性拓扑结构与磁性拓扑结构的共存。已有研究表明通过应变可以调控磁性斯格明子, 通过自支撑复合薄膜高效界面应变传递的优势, 有望实现铁电斯格明子与磁性斯格明子的耦合与操控, 在高密度多态新型存储等方面有重要的研究意义。

上面简要列举了一些自支撑薄膜在多铁性研究方面的机遇, 自支撑氧化物多铁性体系的研究也存在众多的挑战, 仍有一系列重要的科学问题亟需解决, 主要包括以下几个方面。

(1) 当前的生长—转移技术对自支撑薄膜的表/界面的构型仍缺乏精确控制, 转移过程中悬挂键的形成、演化以及表/界面的重组过程都缺乏深入系统的研究。这些都限制了对自支撑铁性薄膜低维效应以及复合多铁人工异质结的物性调控等研究。

(2) 过渡金属氧化物通常具有强关联效应, 细微的化学计量比偏差、晶格畸变、载流子浓度、缺陷分布等都会显著影响其物性。自支撑薄膜具有高调控自由度的同时, 对其物性的稳定性以及可重复性带来了挑战。比如钙钛矿氧化物的氧空位的形成及分布是一个难以控制的变量, 使得同一种氧化物薄膜在不同课题组报道中出现截然不

同甚至相互矛盾的现象,这种情况在自支撑薄膜经过生长、转移以及器件集成加工等过程后将更难以控制。

(3) 当前还难以制备晶格完美的大尺寸自支撑氧化物薄膜,已报道的最大尺寸是  $5\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ <sup>[23, 66]</sup>,要真正实现大规模器件应用还需要进一步克服自支撑氧化物薄膜在生长和转移方面的巨大挑战。比如,目前通过溶解牺牲层的方式难以高效转移晶圆级别大面积晶格完好的自支撑薄膜。另外,生长高质量自支撑钙钛矿氧化物薄膜需要有钙钛矿单晶衬底,相对于成熟的半导体产业的硅单晶材料,还需要研制大尺寸的钙钛矿

氧化物单晶衬底。

总而言之,自支撑氧化物薄膜体系为多铁性材料的研究带来了独特的重要机遇与挑战,吸引了人们的广泛关注,已经成为了凝聚态物理和材料科学方面的热点研究领域。随着更多研究人员的加入及研究的进一步深入,我们有理由期待未来在自支撑氧化物薄膜体系中发现更多丰富的多铁性物理现象和出现更多的电子器件方面的应用!

**致谢** 感谢韩露博士、浩波以及董国华博士、杨冠南在本文写作中的付出。

## 参考文献

- [1] Fiebig M. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2005, 38: R123
- [2] 段纯刚. *物理学进展*, 2009, 3: 24
- [3] Wang J *et al. Science*, 2003, 299: 1719
- [4] Kimura T *et al. Nature*, 2003, 426: 55
- [5] 刘俊明, 南策文. *物理*, 2014, 43(2): 88
- [6] Leufke P M, Kruk R, Brand R A *et al. Phys. Rev. B*, 2013, 87: 094416
- [7] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F. *Nature*, 2006, 442: 759
- [8] Ma J, Hu J, Li Z *et al. Adv. Mater.*, 2011, 23: 1061
- [9] 郑仁奎, 李晓光. *物理学进展*, 2013, 33: 359
- [10] 安明, 董帅. *物理学报*, 2020, 69: 217502
- [11] Zheng R K *et al. Phys. Rev. B*, 2006, 74: 094427
- [12] Zhang Y *et al. ACS Nano*, 2017, 11: 8002
- [13] Izuhara T *et al. Appl. Phys. Lett.*, 2003, 82: 616
- [14] Kelly M K *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1996, 69: 1749
- [15] Wong W S, Sands T, Cheung N W. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72: 599
- [16] Tsakalacos L, Sands T. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 76: 227
- [17] Jeong C K *et al. Nano Res.*, 2017, 10: 437
- [18] Kim Y *et al. Nature*, 2017, 544: 340
- [19] Kum H S *et al. Nature*, 2020, 578: 75
- [20] Konagai M, Sugimoto M, Takahashi K. *J. Cryst. Growth*, 1978, 45: 277
- [21] Bakaul S R *et al. Nat. Commun.*, 2016, 7: 10547
- [22] Shen L K *et al. Adv. Mater.*, 2017, 29: 1702411
- [23] Bakaul S R *et al. Adv. Mater.*, 2017, 29: 1605699
- [24] Chang Y W *et al. Nanoscale Res. Lett.*, 2020, 15: 172
- [25] Peng H *et al. Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32: 2111907
- [26] Lu D *et al. Nat. Mater.*, 2016, 15: 1255
- [27] Ji D X *et al. Nature*, 2019, 570: 87
- [28] Dong G *et al. Science*, 2019, 366: 475
- [29] Han L *et al. Adv. Mater. Interfaces*, 2020, 7: 1901604
- [30] Dong G H *et al. Adv. Mater.*, 2022, 34: 2108419
- [31] Prodjosantoso A K, Kennedy B J, Hunter B A. *Aust. J. Chem.*, 2000, 53: 195
- [32] Singh P *et al. ACS Appl. Electron. Mater.*, 2019, 1: 1269
- [33] Hong S S *et al. Science*, 2020, 368: 71
- [34] Bourlier Y *et al. ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12: 8466
- [35] Takahashi R, Lippmaa M. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12: 25042
- [36] Le P T P, ten Elshof J E, Koster G. *Sci. Rep.*, 2021, 11: 12435
- [37] An F *et al. Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(31): 3003495
- [38] Bakaul S R *et al. Adv. Mater.*, 2020, 32: 1907036
- [39] Shi Q *et al. Nat. Commun.*, 2022, 13: 1110
- [40] Chu Y H. *npj Quantum Mater.*, 2017, 2: 67
- [41] Peng B *et al. Sci. Adv.*, 2020, 6: eaba5847
- [42] Elangovan H *et al. ACS Nano*, 2020, 14: 5053
- [43] Dong G *et al. Adv. Mater.*, 2020, 32: 2004477
- [44] Xu R *et al. Nat. Commun.*, 2020, 11: 3141
- [45] Pesquera D *et al. Adv. Mater.*, 2020, 32: 2003780
- [46] Yao M T *et al. J. Mater. Chem. C*, 2020, 8: 17099
- [47] Wang H *et al. ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11: 22677
- [48] Yao H *et al. Adv. Mater. Interfaces*, 2021, 8: 2101499
- [49] Lu Z *et al. npj Flex. Electron.*, 2022, 6: 1
- [50] Eliseev E A, Morozovska A N, Glinchuk M D *et al. Phys. Rev. B*, 2009, 79: 165433
- [51] Dai L *et al. Nat. Commun.*, 2022, 13: 2990
- [52] Cai S *et al. Nat. Commun.*, 2022, 13: 5116
- [53] Guo R *et al. Nat. Commun.*, 2020, 11: 2571
- [54] Jin C *et al. Adv. Sci.*, 2021, 8: 2102178
- [55] Zhao Y *et al. Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31: 2009376
- [56] Cheng Y *et al. ACS Nano*, 2022, 16: 11291
- [57] Lindemann S *et al. Sci. Adv.*, 2021, 7: eabh2294
- [58] Jin C *et al. Appl. Phys. Lett.*, 2020, 117: 252902
- [59] Zhong G K *et al. Small*, 2022, 18: 2104213
- [60] Dong G *et al. Adv. Mater.*, 2022, 34: 2108419
- [61] Pesquera D *et al. Nat. Commun.*, 2020, 11: 3190
- [62] Lu D, Crossley S, Xu R *et al. Nano Lett.*, 2019, 19: 3999
- [63] Han L *et al. Nature*, 2022, 603: 63
- [64] Yang A J *et al. Nat. Electron.*, 2022, 5: 233
- [65] Huang J K *et al. Nature*, 2022, 605: 262
- [66] Zhang B W, Yun C, MacManus-Driscoll J L. *Nano-micro Lett.*, 2021, 13: 363