山西大学学报(自然科学版)47(6):1257－1267,2024
Journal of Shanxi University(Nat. Sci. Ed.)

DOI:10.13451/j.sxu.ns.2024101

钙钛矿铁氧化物薄膜室温单相多铁性及磁电耦合效应的研究进展

张军[1*],马建春[1],王炎[1],王丽芳[1],苏天聪[2]
(1.吕梁学院 化工与材料工程系,山西 吕梁 033001;
2.山西师范大学 磁性分子与磁信息材料教育部重点实验室,山西 太原 030031)

摘　要:随着现代信息技术的不断发展,集铁电、磁性于一身的单相多铁材料因其特殊的物理性能,在电写磁读随机存储器、可调制多功能自旋电子器、自旋滤波器等领域有着广阔的应用前景。然而,目前所发现的单相多铁材料大多数磁电(magnetoelectric,ME)耦合效应较弱,而且工作温度远远低于室温,从而严重限制其在器件中的应用。作为室温单相多铁的明星材料,部分钙钛矿铁氧化物具有高的工作温度、强的ME耦合作用而引起了科学家们的广泛关注。本文首先介绍了单相多铁材料的重要应用,然后综述了4种具有代表性钙钛矿铁氧化物薄膜室温多铁性及ME耦合效应的研究进展,最后对单相多铁材料未来面临的挑战和一些亟待解决的问题进行了展望。

关键词:钙钛矿;单相多铁;磁电耦合;自旋电子学
中图分类号:TB383.2;O469　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:0253-2395(2024)06-1257-11

Advances in Room Temperature Single-phase Multiferroicity and Magnetoelectric Coupling Effect in Perovskite Iron Oxide Thin Films

ZHANG Jun[1*], MA Jianchun[1], WANG Yan[1], WANG Lifang[1], SU Tiancong[2]
(1. *Department of Chemistry & Material Engineering, Lyuliang University, Lüliang* 033001*, China;*
2. *Key Laboratory of Magnetic Molecules and Magnetic Information Materials of Ministry of Education, Shanxi Normal University, Taiyuan* 030031*, China*)

Abstract: With the development of modern information technology, single-phase multiferroic materials that combine ferroelectric and magnetic properties have broad application prospects in the fields of electric-write magnetic-read random access memory, tunable multifunctional spintronic devices, spin filters and so on, owing to their special physical properties. However, most of the single-phase multiferroic materials discovered so far have weak magnetoelectric (ME) coupling effects, and the working temperature is much lower than room temperature, which severely limit their application in devices. As the star materials in room-temperature single-phase multiferroics, some perovskite iron oxides have high working temperature and strong ME coupling effect, which has attracted wide attentions among scientists. In this paper, the important applications of single-phase multiferroic materials were introduced. Then the room temperature multiferroicity and ME coupling effect of four representative perovskite iron oxide thin films were summarized. Finally, the challenges and urgent problems to be solved in the future of single-phase multiferroic materials were prospected.

Key words: perovskite; single-phase multiferroic; magnetoelectric coupling; spintronics

收稿日期:2024-03-13;**接受日期**:2024-05-28
基金项目:国家自然科学基金(12174237);山西省自然科学基金(202203021211335);先进永磁材料与技术省部共建协同创新中心项目(2022-05);吕梁市引进高层次科技人才重点研发项目(2023RC24)
* **通信作者**:张军(1984－),男,山西大同人,副教授,博士,主要研究方向为钙钛矿复杂氧化物磁电耦合性能研究。E-mail:zhangjunclz@126.com
引文格式:张军,马建春,王炎,等.钙钛矿铁氧化物薄膜室温单相多铁性及磁电耦合效应的研究进展[J].山西大学学报(自然科学版),2024,47(6):1257-1267. DOI:10.13451/j.sxu.ns.2024101

0 引言

室温单相多铁材料由于同一个相中可以表现出多种铁性有序——铁磁性、铁电性、铁弹性或铁涡性,因而在高密度、多功能器件设计方面引起了科学家们的广泛关注[1-8]。根据铁电性的来源,单相多铁材料可分为两类:type-I型固有铁电体如$BiFeO_3$(BFO),其磁性和铁电序不相关,导致弱的磁电(ME)耦合效应[9];另一类是type-II型非常规铁电体,其磁性和铁电序关联,可能导致强的ME耦合效应[10-11]。具有强ME耦合效应的单相多铁性材料不仅能实现磁场诱导铁电极化,还可以获得电场改变磁有序,这无疑会在无磁场低功耗自旋电子学器件的构建中产生巨大的应用前景[12-14]。到目前为止,已经发现了二百多种单相多铁材料,例如$YMnO_3$[15-17],$LuMnO_3$[18],$TbMnO_3$[19-20],$DyMnO_3$[21],$SrMnO_3$[22],$GdMnO_3$[23],$HoMnO_3$[24],$DyCrO_3$[25],$ErCrO_3$[26],$LuCrO_3$[26],$GdCrO_3$[27],$HoCrO_3$[28],$BiFeO_3$[29],$GdFeO_3$[30],$GaFeO_3$[31-32],$DyFeO_3$[33],$YFeO_3$[34],$SmFeO_3$[35],$EuTiO_3$[36]。但是ME工作温度高于室温的非常罕见。笔者着重对以下4种典型钙钛矿铁氧化物薄膜的结构、室温单相多铁性和室温ME耦合效应进行综述,最后对单相多铁材料未来面临的挑战进行了讨论。

1 BFO薄膜室温多铁性与ME耦合效应

室温下的BFO如图1(a)所示,属于菱形钙钛矿结构[37],空间群为$R3c$,一个单胞的晶格常数为$a=b=c=5.63$ Å,菱形角为89.3°~89.48°,由立方结构沿(111)晶面方向拉长而成。由于6 s轨道Bi^{3+}和2p轨道O^{2-}之间的杂化导致Bi^{3+}相对于Fe-O八面体存在一定的位移,使得晶胞失去对称中心,产生沿[111]晶向方向的铁电极化。BFO呈反铁磁性[38],Fe的磁矩在(111)面内是铁磁合的,而在相邻两个(111)面内的磁矩排列却是反平行的,构成G型反铁磁序[图1(b)]。另外,由于Dzyaloshinskii-Moriy相互作用,相邻磁矩之间的夹角有所改变,使得其在测量过程中显示出微弱的铁磁性。

BFO的铁电性和磁性分别来源于Bi^{3+}和Fe^{3+},属于type-I弱ME耦合的单相多铁材料,因而通常很难实现磁电之间的交叉调控。近年来,随着科学家们的不断探索,BFO薄膜的多铁性和ME耦合效应有所改善。2016年,Yang等[29]展示了一种通过电刺激增强和控制多铁性薄膜磁化强度的新方法。为了减弱BFO薄膜中反铁磁超交换相互作用的强度,采用应变工程的方法制备了高应变相的BFO薄膜,然后通过电场控制铁电极化方向,增强了高应变相BFO薄膜中的Dzyaloshinskii-Moriya相互作用。在调制铁电性时,由于BFO中的ME耦合作用,观察到了与增强铁磁性之间存在着一定的关联性[图2(a—b)],这一方法为单相多铁薄膜的铁磁性调控提供了一种新途径。不同于铁磁材料,反铁磁材料凭借对外磁场不敏感和没有杂散磁场的特点,其存储密度可以大幅度提高;此外,反铁磁的自旋动力学响应时间比传统铁磁材料提高近一千倍,这些优良特性推动反铁磁成为自旋电子学的研究热点之一。2020年,Haykal等[39]通过应变工程的方法制备了不同类型的非共线反铁磁(块状和奇异自旋摆线)以及共线反铁磁结构[图2(c—d)]。奇异的摆线结构表明存在两种不同的应变状态:一

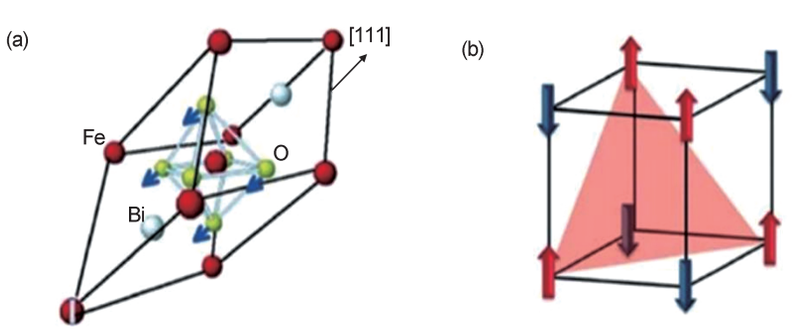

图1 菱形相钙钛矿BFO的晶体结构(a)和磁结构(b)(图片来自文献[37-38],已获授权)

Fig. 1 (a) Crystal structure and (b) magnetic structure of rhomboid phase perovskite BFO (See original pictures in Refs. [37-38], figure permissions obtained)

种处于压缩状态,另一种处于拉伸状态。此外,通过电场可以使摆线从一种状态切换到另一种状态或从共线状态切换到摆线状态。这种对BFO薄膜中反铁磁自旋的直接调控为低功耗反铁磁自旋电子学器件的设计提供了一定的指导作用。2023年,Xu等[40]使用脉冲激光沉积法制备了束缚在基片上的BFO薄膜以及自支撑BFO薄膜,并利用外加磁场的二次谐波产生(Second Harmonic Generation,SHG)技术研究了BFO薄膜中的ME耦合效应。结果发现自支撑BFO薄膜中饱和磁矩相较于束缚状态下的BFO薄膜增强了7倍以上,这主要归因于与薄膜中电子自旋-轨道耦合相关的Dzyaloshinskii-Moriya相互作用发生了变化。进一步测试发现,自支撑BFO薄膜中的ME耦合效应在室温下仍然存在,预示着其未来在柔性多功能器件中拥有巨大的应用潜力。

2 $SmFeO_3$(SFO)薄膜室温多铁性与ME耦合效应

作为一种突出的type-Ⅱ单相多铁材料,稀土正铁氧体SFO由于具有较高的反铁磁相变温度、室温铁电性和室温ME耦合效应而受到人们的广泛关注[41-43]。图3为SFO的结构示意图[44],属于*Pnma*空间群,晶格常数a=5.400 Å,b=5.597 Å,c=7.711 Å。从图中可以看出,稀土Sm离子位于FeO_6八面体的间隙位置,每个Sm离子被12个O离子包围,其中8个构成最近邻配位,其余形成下一个最近邻壳层。由于稀土离子半径比较大,

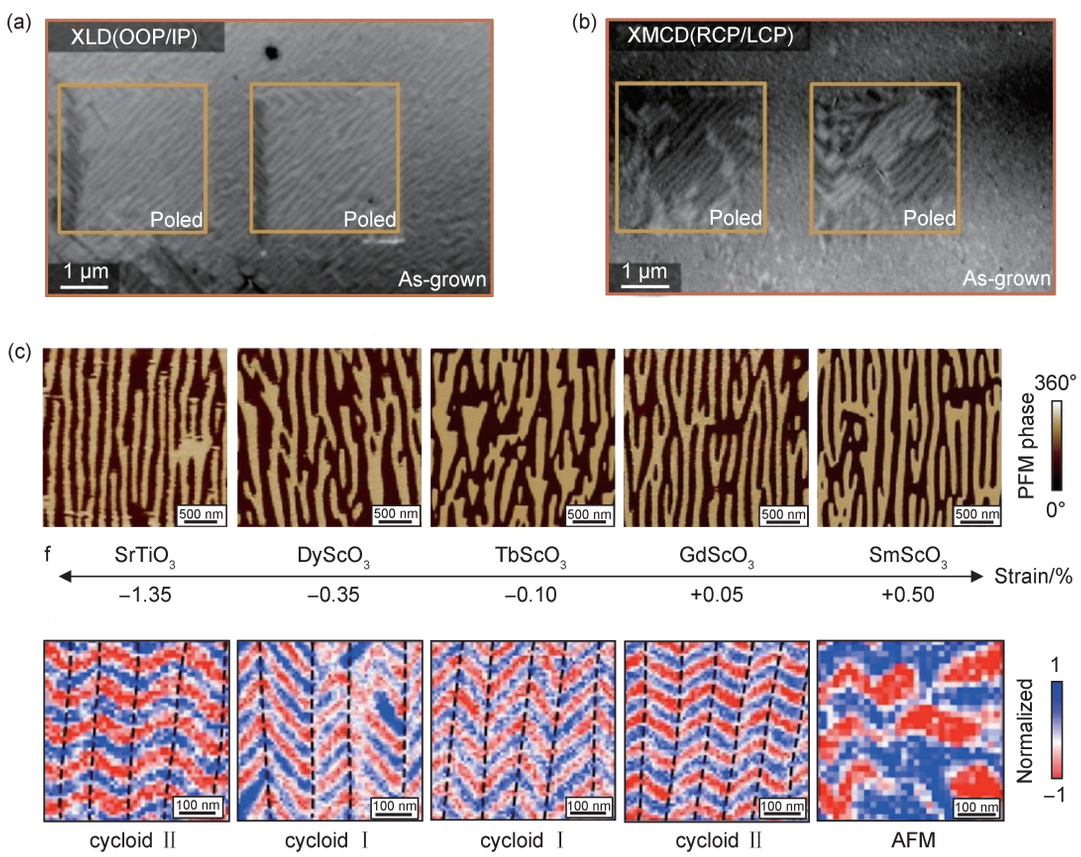

图2 高应变BFO薄膜中极化(黄色正方区域)和未极化(生长态)区域

(a) X射线线二色光电子谱图像;(b) X射线磁圆二色光电子谱图像;(c) 不同衬底BFO薄膜面内压电力显微镜(PFM)铁电畴相图(上)和对应的扫描氮空位磁力计图(下)(图片来自文献[29, 39],已获授权)。

Fig. 2 Polarized (yellow square region) and unpolarized (growth state) regions in high strain BFO thin films

(a) X-ray linear dichroism (XLD)-photoemission electron microscopy (PEEM); (b) X-ray magnetic circulardichroism (XMCD)-PEEM images for the poled (yellow-squared areas) and un-poled (as-grown) regions in a highly strained BFO thin film; (c) in-plane piezoresponse force microscopy (PFM) ferroelectric domain phase images of BFO thin films grown on different substrates (up) and corresponding Scanning Nitrogen Vacancy Magnetometry images (down) (See original pictures in Refs. [29, 39], figure permissions obtained).

造成这些FeO_6八面体是倾斜的,形成正交畸变的钙钛矿结构。基态下的SFO为G型反铁磁结构,它的反铁磁奈尔温度高达670 K。另外,由于体系内部Fe^{3+}离子磁矩之间没有完全抵消,还表现出了微弱的铁磁性。

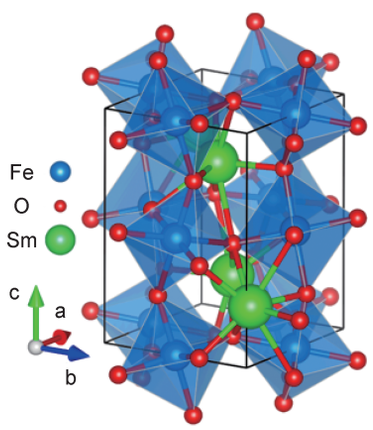

图3 稀土正铁氧体SFO的晶体结构(图片来自文献[44],已获授权)

Fig. 3 Crystal structure of rare-earth orthoferrite SFO (See original pictures in Ref. [44], figure permissions obtained)

关于SFO铁电性的起源以及确切的机理解释,至今还处于不断争论的阶段。2011年,Lee等[45]首先对SFO单晶的磁电性能进行了研究。当温度到达480 K附近,自旋发生了从[001]到[100]晶向方向的重新取向。而且,在5 K时,由于稀土Sm^{3+}离子与Fe^{3+}离子的磁矩呈现反平行排列,观察到了净磁矩为负值的现象。除此之外,为了分析铁电性的来源,他们使用第一性原理计算,将SFO中的Fe用两种不等效的反铁磁自旋对来代替,最终认为这种非常规的铁电性可能来源于$S_i \times S_j$类型的逆Dzyaloshinskii-Moriya相互作用。2012年,Johnson等[46]通过与类似钙钛矿结构的$DyFeO_3$单晶进行对比后发现,Lee等提出的铁电性解释模型与对应的磁结构相互矛盾,不能成功地解释所观察到的铁电极化现象。他们认为SFO单晶的铁电性可能和$DyFeO_3$单晶一样,来源于Sm^{3+}和Fe^{3+}磁性离子之间$S_i \times S_j$类型的交换伸缩作用。然而,2014年,Kuo等[47]通过大量的测试手段表明,SFO单晶先前报道的铁电性实际上都是被测试过程中磁弹耦合信号所误导造成的。也就是说,SFO单晶实际上根本不存在铁电性。

最早关于SFO薄膜室温铁电性的证明源于2014年,Si等[42]和Cheng等[35]分别在厚度为30 nm、450 nm的SFO薄膜中测试到了明显的室温宏观电滞(P-E)回线,表明这种材料具有室温铁电性,但是没有对它们最重要的应用指标ME耦合效应进行研究。基于以上原因,我们课题组[44]于2020年使用脉冲激光沉积法在可以提供拉应力的Nb-$SrTiO_3$基片上成功外延了厚度为30 nm、60 nm以及90 nm的SFO薄膜。磁性测量结果显示薄膜在拉应力作用下可以从反铁磁基态中诱导出明显的室温铁磁性;随着厚度的增加,薄膜的磁各向异性逐渐从面外转移到面内方向。同步辐射测试结果表明这种变化是由应力释放效应导致的O 2p-Fe 3d杂化强度和Fe 3d轨道占据变化同时引起的。同时,还观察到了剩余极化强度P_r大约为1.1 μC/cm²微弱的宏观铁电性。电压驱动同一区域磁畴/铁电畴协同可逆反转实验进一步证明SFO薄膜具有明显的室温ME耦合效应(图4)。我们认为这种明显的室温ME耦合效应来源于Sm^{3+}和Fe^{3+}之间$S_i \times S_j$类型的交换伸缩作用[46]。

2022年,Li等[48]通过应变工程和缺陷工程,不但实现了SFO薄膜中铁电性和磁性在室温下共存,还获得了当时稀土铁氧体家族中较高的室温宏观铁电性,P_r高达4.14 μC/cm²,结果如图5(a—b)所示。此外,结合原子尺度电子显微镜分析和第一性原理计算,揭示了这种强铁电性的起源,其中Fe-O层中故意引入的氧空位扭曲了FeO_6八面体,并驱使Fe离子远离其高对称位置,该方法可大幅度提高多铁材料的铁电性能[图5(c)]。

3 $LuFeO_3$(LFO)薄膜室温多铁性与ME耦合效应

过去人们一直认为,LFO的单相多铁性仅出现在空间群为$P6_3cm$的六方结构中[如图6(a—c)],其铁电性机理可能与应力诱导的Lu $5dz^2$-O $2p_z$不对称杂化有关[49]。2023年,Cho等[50]采用脉冲激光沉积法生长出了Lu/Fe比值为0.6~1.5的钙钛矿LFO正铁氧体薄膜,其晶体结构与SFO类似。测试结果显示富Lu的LFO显示反铁磁性,具有垂直于薄膜

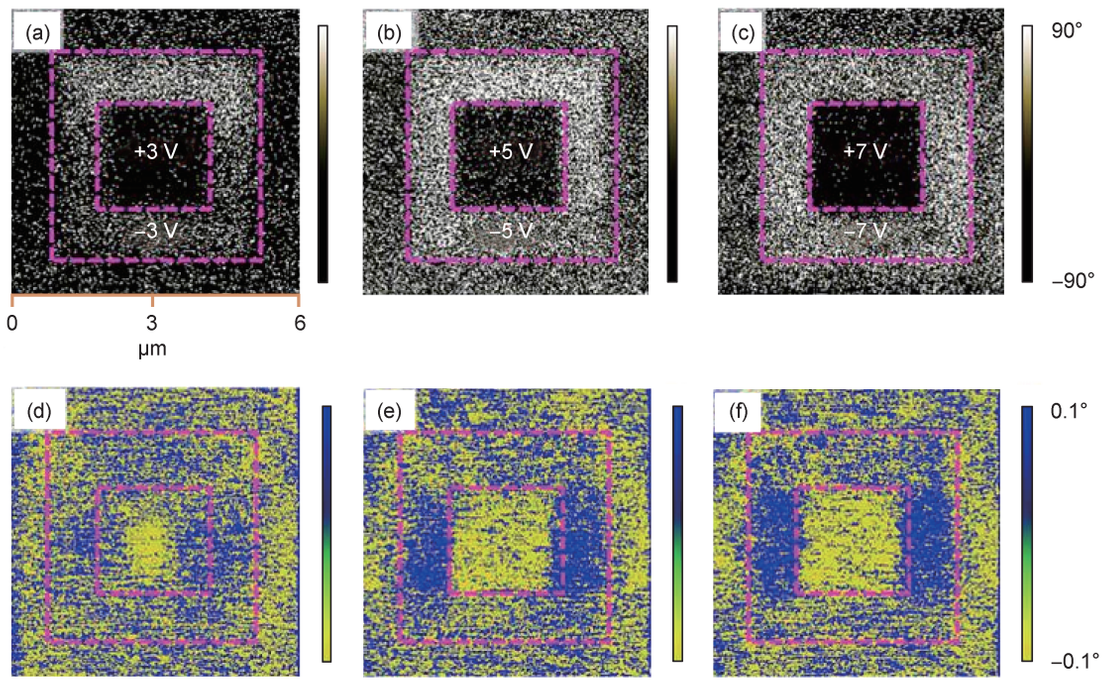

图4 SFO 90 nm 薄膜

±3 V极化电压下的面外PFM 相位图(a)和对应同一区域的磁力显微镜 (MFM) 相位图(d);±5 V极化电压下的面外PFM 相位图(b)和对应同一区域的磁力显微镜 (MFM) 相位图(e);±7 V极化电压下的面外PFM 相位图(c)和对应同一区域的磁力显微镜 (MFM) 相位图(f) (图片来自文献[44],已获授权)。

Fig. 4 SFO 90 nm thin film

(a) out-of-plane piezoresponse force microscopy (PFM) phase images of the after writing with ±3 V voltage and (d) corresponding magnetic force microscopy (MFM) phase images in the same area; (b) out-of-plane piezoresponse force microscopy (PFM) phase images of the after writing with ±5 V voltage and (e) corresponding magnetic force microscopy (MFM) phase images in the same area; (c) out-of-plane piezoresponse force microscopy (PFM) phase images of the after writing with ±7 V voltage and (f) corresponding magnetic force microscopy (MFM) phase images in the same area (See original pictures in Ref. [44], figure permissions obtained).

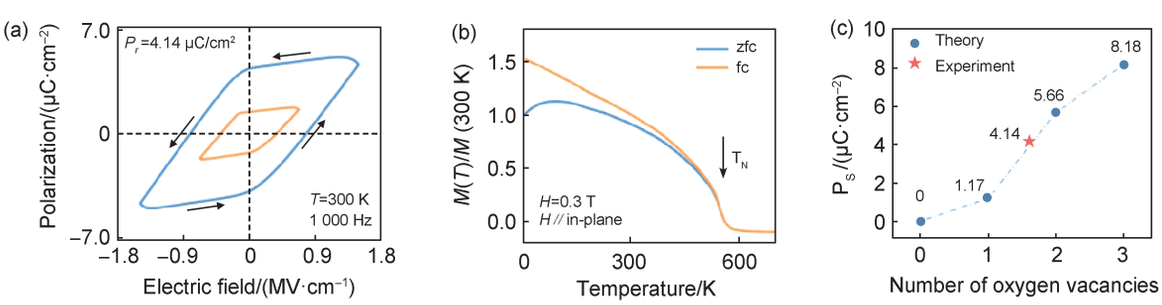

图5 SFO 薄膜

(a) 室温电滞回线;(b) 磁化强度随温度的变化曲线;(c) 自发极化强度与氧空位含量的关系曲线 (图片来自文献[48],已获授权)。

Fig. 5 SFO thin film

(a) room temperature *P-E* loop; (b) magnetization as a function of temperature; (c) spontaneous polarization as a function of the number of oxygen vacancy (See original pictures in Ref. [48], figure permissions obtained).

平面的弱倾斜磁矩[如图6(d)];富Lu和富Fe的薄膜在室温下均具有铁电性,完全符合1∶3化学计量比的薄膜则表现出非常微弱的铁电极化。即使严重漏电现象的影响下,富Lu LFO薄膜的室温 P_r 也可以达到13 μC/cm² [如图6(e)]。正铁氧体结构LFO薄膜铁电性产生的机理源于过量的Lu与Fe-O八面体上的Fe形成了反位缺陷,该缺陷给薄膜带来了非中心对称的结构畸变,最终诱导出了高于室温的铁电极化。

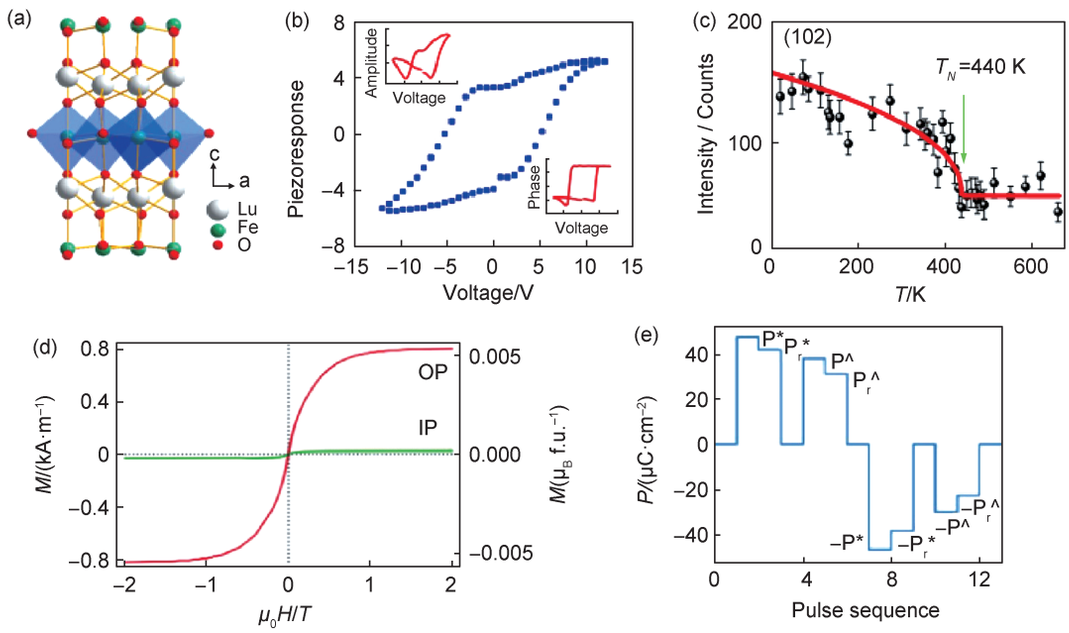

图6 六方LFO薄膜

(a) 晶体结构;(b) 压电响应回线;(c) (102) 磁布拉格衍射峰强度与温度的关系。正铁氧体结构LFO 薄膜:(d) 面外和面内磁滞回线;(e) PUND铁电测试结果 (图片来自文献[49-50],已获授权)。

Fig. 6 Hexagonal LFO thin film

(a) crystal structure; (b) piezoresponse loops; (c) temperature dependence of the (102) magnetic Bragg peak intensities. Orthogonal ferrite structure of LFO thin film: (d) out-of-plane and in-plane *M*-*H* loops; (e) positive-up-negative-down (PUND) ferroelectric test result (See original pictures in Refs. [49-50], figure permissions obtained).

4 $Ga_xFe_{2-x}O_3$薄膜室温多铁性与ME耦合效应

图7显示了空间群为$Pna2_1$,类钙钛矿型$Ga_xFe_{2-x}O_3$的晶体结构[32]。一个晶胞中含有4种不同的阳离子位,分别标记为Ga1、Ga2、Fe1、Fe2位。其中Ga1四面体和Ga2八面体位点的离子半径比Fe离子小,优先被Ga^{3+}占据,空间较大的Fe1和Fe2氧八面体位点主要被Fe^{3+}占据。Fe^{3+}离子在Ga2和Fe2位置的磁矩与Ga1和Fe1位置的磁矩是反平行的,由于部分抵消了Fe^{3+}磁矩,最终沿a轴出现室温亚铁磁性。另外,大量实验结果发现,当$Ga_xFe_{2-x}O_3$的Ga/Fe比例发生变化时,体系的磁性和结构都会发生改变。对于Ga:Fe为1:1的单晶薄膜,它的铁磁相转变温度低于室温,而对于Ga:Fe为0.6:1.4的单晶薄膜,其磁转变温度最高,可以达到400 K。

关于$Ga_xFe_{2-x}O_3$薄膜多铁性研究方面实质性的进展可以追溯到2018年,Katayama等[51]制备了不同Fe含量的$Ga_xFe_{2-x}O_3$($0\leqslant x\leqslant 1$)外延薄膜,并发现该体系同时具有面外铁电性和面内铁磁性。在$0\leqslant x\leqslant 0.6$范围内,随$x$增大铁电矫顽力$E_c$和磁矫顽力$H_c$单调减小,饱和磁化强度$M_s$增大。当$0.6\leqslant x\leqslant 1$时,$H_c$基本不再变化,$M_s$随$x$的增加而减小。随后,Zhong等[52]采用双靶材的脉冲激光沉积工艺,成功制备了具有不同Fe含量的单相$Ga_xFe_{2-x}O_3$薄膜。研究发现当过量的Fe分布在$Ga_xFe_{2-x}O_3$晶胞内合适的阳离子

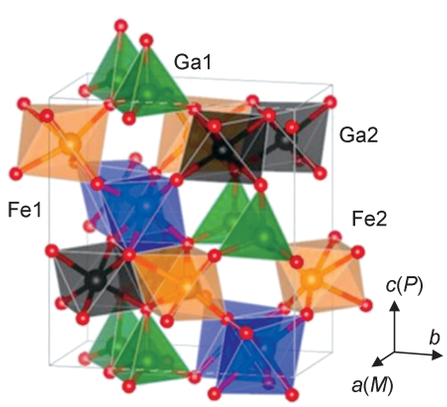

图7 $Ga_xFe_{2-x}O_3$的晶体结构(图片来自文献[32],已获授权)

Fig. 7 Crystal structure of $Ga_xFe_{2-x}O_3$ (See original pictures in Ref. [32], figure permissions obtained)

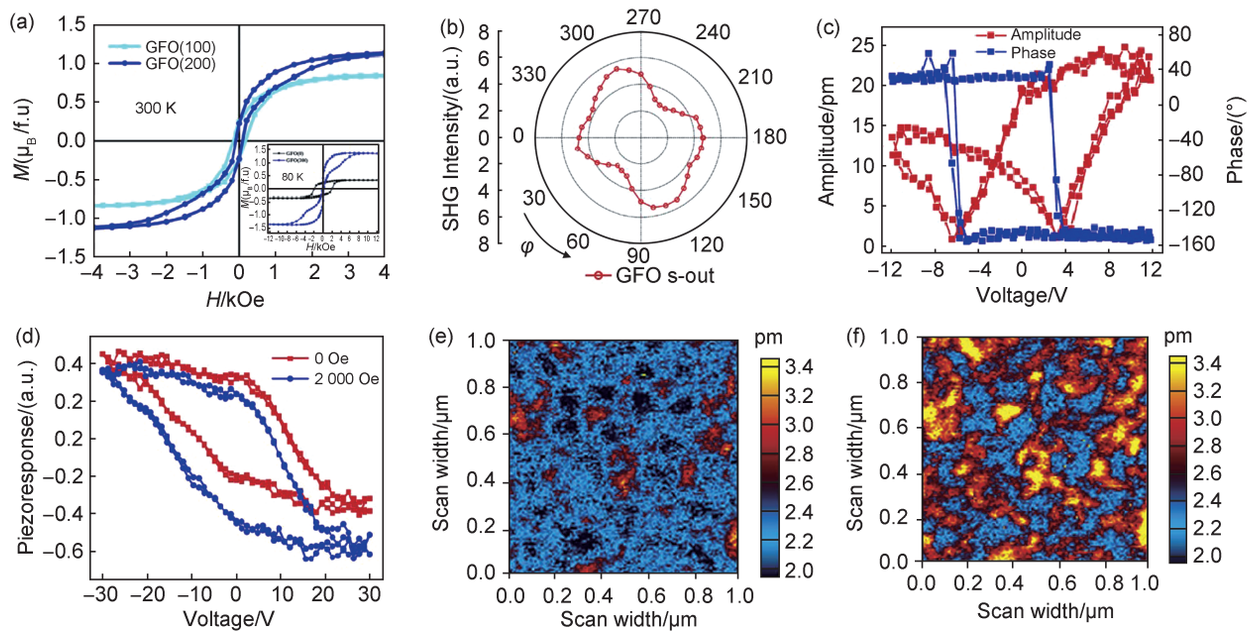

图8 $Ga_xFe_{2-x}O_3$薄膜

(a) 300 K下的*M*—*H*回线;(b)室温SHG极化图;(c)室温局部相-电压以及振幅-电压回线;(d)零磁场与外加2 000 Oe磁场下的压电响应回线;(e)零磁场的压电力显微镜振幅图;(f) 2 000 Oe磁场下的压电力显微镜振幅图(图片来自文献[52],已获授权)。

Fig. 8 $Ga_xFe_{2-x}O_3$ thin film

(a) *M-H* loops measured at 300 K; (b) polar plot of s-out polarized SHG intensity at room temperature; (c) local phase and amplitude hysteresis loops at room temperature; (d) piezoresponse hysteresis loops measured under 0 and 2000 Oe , respectively; (e) PFM amplitude mappings under 0 Oe; (f) PFM amplitude mappings under 2000 Oe (See original pictures in Ref. [52], figure permissions obtained).

位点时,如图8(a—c)所示,薄膜的铁磁居里温度和铁电居里温度都高于室温。此外,磁场作用下的SHG技术[图8(d)]、压电响应回线[图8(e)]以及压电力显微镜[图8(f)]测试进一步证明这种材料还具有明显的室温ME耦合效应。GFO薄膜的ME耦合现象解释为:$Ga_xFe_{2-x}O_3$的磁性来源于Fe1—O—Fe2链的超交换相互作用,而过量的Fe原子可以在$Ga_xFe_{2-x}O_3$晶格内形成额外的Fe1—O—Fe*键,当面内(沿*c*轴)磁场从0 Oe增加到2 000 Oe时,Fe2和Fe*位点处的磁矩增大而Fe1位点处的磁矩减小,并且这些磁矩的变化导致Fe2和Fe*位点处的扭曲八面体沿面外*b*轴的变形增大,从而增强了GFO薄膜的压电响应。这一系列研究进一步证实了室温下过饱和Fe含量的$Ga_xFe_{2-x}O_3$薄膜为具有室温ME耦合效应的单相多铁材料。

2021年,我们课题组对$Ga_{0.6}Fe_{1.4}O_3$单相多铁薄膜在室温下的磁电耦合效应进行了详细研究[53]。图9(b—c)分别展示了1.5 μm×1.5 μm微区内薄膜的表面形貌和对应于0 V极化电压下的MFM相位图。MFM相位图测试结果表明未施加极化电压前该区域内的铁磁畴取向呈现随机排列。当极化电压由0 V增加到−3 V时,图9(d)中红色虚线包围的铁磁畴几乎全部变成黄色,表明此时的磁畴磁化方向向下。当极化电压从−3 V调整至+3 V时,如图9(e)所示,同一区域内的铁磁畴又变为蓝色,说明随着极化电压的改变,原本向下的磁化态反转为向上的磁化态。继续切换极化电压的正负值,铁磁畴的磁化方向也随之同步发生变化[图9(f)]。图9(g)展示了去除外部极化电压,经过4.5 h静置后同一区域重复测试得到的MFM相位图。结果显示,搁置前后的磁畴结构几乎没有变化,这表明该样品经过电控微区磁化反转实验后具有较好的非易失性。众所周知,电控磁实验测试过程中,由于Co/Cr探针也具有微弱的磁性,所以很容易对样品实验数据的真实性形成干扰。为了解决这一问题,本实验将探针与薄膜之间的高度从90 nm逐步提高到120 nm乃至150 nm,并且重复测试了同一区域

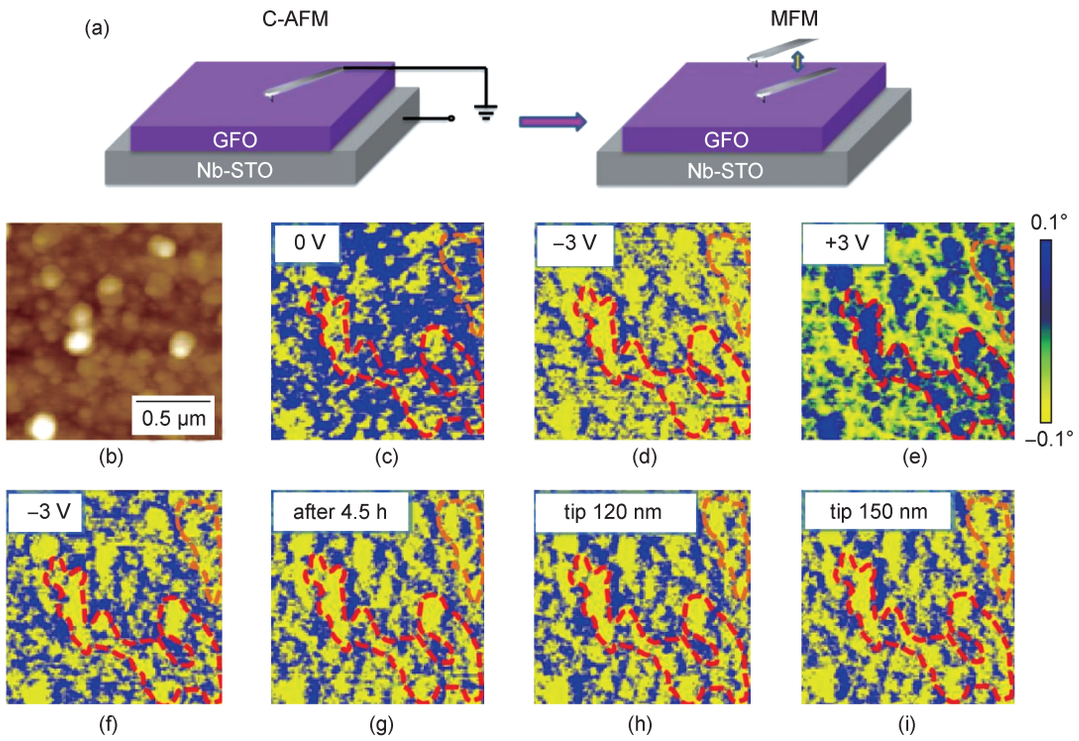

图 9 $Nb-SrTiO_3/Ga_{0.6}Fe_{1.4}O_3$ 90 nm薄膜

(a) 测试电控磁畴反转实验流程图,C-AFM 代表导电原子力显微镜模块;(b) 1.5 μm × 1.5 μm表面形貌图;(c) 0 V测试电压下的MFM相位图;(d) −3 V测试电压下的MFM 相位图;(e) +3 V测试电压下的MFM相位图;(f) −3 V测试电压下的 MFM 相位图;(g) 撤掉外电压4.5 h以后的MFM相位图;(h) 抬高Co/C 磁性探针120 nm后测得的MFM相位图;(i) 抬高Co/Cr磁性探针150 nm后测得的 MFM 相位图(图片来自文献[53],已获授权)。

Fig. 9 $Nb-SrTiO_3/Ga_{0.6}Fe_{1.4}O_3$ 90 nm thin film

(a) simple schematic diagram for the C-AFM and MFM measurement processes; (b) surface topography of 1.5 μm × 1.5 μm area; (c) MFM phase mapping of the thin film after electric writing by 0 V voltage; (d) MFM phase mapping of the thin film after electric writing by −3 V voltage; (e) MFM phase mapping of the thin film after electric writing by +3 V voltage; (f) MFM phase mapping of the thin film after electric writing by −3 V voltage; (g) MFM phase mapping after shelving 4.5 h; (h) MFM phase mapping after lifting the tip height to 120 nm; (i) MFM phase mapping after lifting the tip height to 150 nm (See original pictures in Ref. [53], figure permissions obtained).

的MFM相位图[图9(h—i)]。三种不同高度探针测试所得的结果几乎一致,这表明整个实验过程中铁磁畴取向的改变主要是由于样品本身的ME耦合效应,而不是源于Co/Cr探针与薄膜之间的磁相互作用。上述一系列的实验数据有力地证明了在$Ga_{0.6}Fe_{1.4}O_3$亚铁磁单相多铁体系中,通过自身的室温ME耦合效应,可以实现长期以来一直梦寐以求的室温电控磁现象,对未来单相多铁类器件的设计和应用起到了一定的指导作用。

5 结论与展望

在罕见的室温单相多铁材料中,BFO、SFO、LFO、$Ga_xFe_{2-x}O_3$薄膜都表现出了非常出色的室温铁电性、磁性以及ME耦合效应,这将鼓励更多研究人员开发和利用廉价无毒的钙钛矿铁氧化物单相多铁材料。但是,这些材料在设计成器件、进入工业化应用的过程中还存在着诸多挑战。首先,目前发现的单相多铁性材料大多数ME耦合强度还是比较低,不利于多铁性器件的应用。因此,开发具有强ME耦合的单相多铁材料是非常重要和紧迫的。其次,铁电性测试结果表明,大多数单相多铁材料由于漏电严重而导致其铁电性较弱。因此,如何澄清漏电现象的机制,降低体系的漏电流,进而提高多铁薄膜的铁电性还有待科学家们进行

深入研究。第三,单相多铁性的物理机制尚不明确,澄清多铁性和ME耦合的机理对进一步提高薄膜的整体性能具有重要意义。第四,目前大多数的单相多铁薄膜属于钙钛矿结构,此结构的薄膜大多都是在晶格匹配的氧化物基片上制备的。沉积后的薄膜与基片之间由于退火作用而形成了较强的化学键,因而很难将其大面积剥落下来转移到集成电路所需的基底上,这也是目前多铁薄膜应用过程中遇到的难题之一。通过解决上述问题,室温单相多铁材料在未来新型多功能器件的设计与应用方面发挥出重要的应用价值。

参考文献:

[1] ZHANG J, MA J C. Electric-field Control of Magnetization Reversal at Room Temperature in $SmFeO_3$ Single-phase Multiferroic Thin Film[J]. *J Alloys Compd*, 2023, **934**: 167935. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.167935.

[2] SHEN J N, BARNARD J P, WANG H Y. A New Class of Single-phase Multiferroics: Bismuth-based Layered Supercell Oxide Thin Films: Current Progress and Future Perspectives[J]. *APL Mater*, 2024, **12**(4): 040601. DOI: 10.1063/5.0201790.

[3] LU C L, WU M H, LIN L, *et al*. Single-phase Multiferroics: New Materials, Phenomena, and Physics[J]. *Natl Sci Rev*, 2019, **6**(4): 653−668. DOI: 10.1093/nsr/nwz091.

[4] SONG Q, OCCHIALINI C A, ERGEÇEN E, *et al*. Evidence for a Single-layer van der Waals Multiferroic[J]. *Nature*, 2022, **602**(7898): 601−605. DOI: 10.1038/s41586-021-04337-x.

[5] WANG X L, SHANG Z X, ZHANG C, *et al*. Electrical and Magnetic Anisotropies in van der Waals Multiferroic $CuCrP_2S_6$[J]. *Nat Commun*, 2023, **14**(1): 840. DOI: 10.1038/s41467-023-36512-1.

[6] DU R F, WANG Y Z, CHENG M, *et al*. Two-dimensional Multiferroic Material of Metallic P-doped SnSe[J]. *Nat Commun*, 2022, **13**(1): 6130. DOI: 10.1038/s41467-022-33917-2.

[7] LI X Y, XU C S, LIU B Y, *et al*. Realistic Spin Model for Multiferroic NiI_2[J]. *Phys Rev Lett*, 2023, **131**(3): 036701. DOI: 10.1103/physrevlett.131.036701.

[8] KUMAR R, SUNDARESAN A. Unveiling a Hidden Multiferroic State Under Magnetic Fields in $BaHoFeO_4$[J]. *Phys Rev B*, 2023, **107**(18): 184420. DOI: 10.1103/physrevb.107.184420.

[9] WANG J, NEATON J B, ZHENG H, *et al*. Epitaxial $BiFeO_3$ Multiferroic Thin Film Heterostructures[J]. *Science*, 2003, **299**(5613): 1719−1722. DOI: 10.1126/science.1080615.

[10] TERADA N, KHALYAVIN D D, MANUEL P, *et al*. Room-temperature Type-II Multiferroic Phase Induced by Pressure in Cupric Oxide[J]. *Phys Rev Lett*, 2022, **129**(21): 217601. DOI: 10.1103/physrevlett.129.217601.

[11] ADNANI M, GOOCH M, DENG L Z, *et al*. Magnetocapacitance Effect and Magnetoelectric Coupling in Type-II Multiferroic $HoFeWO_6$[J]. *Phys Rev B*, 2021, **103**(9): 094110. DOI: 10.1103/physrevb.103.094110.

[12] CHATTERJEE A, KUMAR A, MANNA P K, *et al*. Linear Magnetoelectric Coupling and Type-II Multiferroic Order in $NiMn_2O4$[J]. *J Appl Phys*, 2023, **134**(10): 104103. DOI: 10.1063/5.0149744.

[13] BIESENKAMP S, SCHMALZL K, BECKER P, *et al*. Multiferroic Domain Relaxation in $(NH_4)_2[FeCl_5(H_2O)]$[J]. *Phys Rev B*, 2023, **108**(9): 094417. DOI: 10.1103/physrevb.108.094417.

[14] PILI L, BORZI R A, CABRA D C, *et al*. Simple Microscopic Model for Magnetoelectric Coupling in Type-II Antiferromagnetic Multiferroics[J]. *Phys Rev B*, 2022, **105**(9): 094428. DOI: 10.1103/physrevb.105.094428.

[15] RAMAKRISHNAN M, JOLY Y, MEIER Q N, *et al*. Antiferromagnetic Spin Canting and Magnetoelectric Multipoles in *h*-$YMnO_3$[J]. *Phys Rev Research*, 2023, **5**: 013203. DOI: 10.1103/physrevresearch.5.013203.

[16] OKUYAMA D, ISHIWATA S, TAKAHASHI Y, *et al*. Magnetically Driven Ferroelectric Atomic Displacements in Orthorhombic $YMnO_3$[J]. *Phys Rev B*, 2011, **84**(5): 054440. DOI: 10.1103/physrevb.84.054440.

[17] VAN AKEN B B, PALSTRA T T M, FILIPPETTI A, *et al*. The Origin of Ferroelectricity in Magnetoelectric YMnO3[J]. *Nat Mater*, 2004, **3**(3): 164−170. DOI: 10.1038/nmat1080.

[18] GHOSH A, SAHU J R, BHAT S V, *et al*. A Raman Study of Multiferroic $LuMnO_3$[J]. *Solid State Sci*, 2009, **11**(9): 1639−1642. DOI: 10.1016/j. solidstatesciences.2009.06.002.

[19] MAIA A, VILARINHO R, KADLEC C, *et al*. Modifying the Magnetoelectric Coupling in $TbMnO_3$ by Low-level Fe^{3+} Substitution[J]. *Phys Rev B*, 2023, **107**(10): 104410. DOI: 10.1103/physrevb.107.104410.

[20] MATSUBARA M, MANZ S, MOCHIZUKI M, *et al*. Multiferroics. Magnetoelectric Domain Control in Multiferroic $TbMnO_3$[J]. *Science*, 2015, **348**(6239): 1112−1115. DOI: 10.1126/science.1260561.

[21] LU C L, DENIZ H, LI X, *et al*. Continuous Magneto-

electric Control in Multiferroic $DyMnO_3$ Films with Twin-like Domains[J]. *Sci Rep*, 2016, **6**: 20175. DOI: 10.1038/srep20175.

[22] GUZMÁN R, MAUREL L, LANGENBERG E, *et al*. Polar-graded Multiferroic $SrMnO_3$ Thin Films[J]. *Nano Lett*, 2016, **16**(4): 2221−2227. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b04455.

[23] WANG X L, LI D, CUI T Y, *et al*. Magnetic and Optical Properties of Multiferroic $GdMnO_3$ Nanoparticles [J]. *J Appl Phys*, 2010, **107**(9): 09B510. DOI: 10.1063/1.3358007.

[24] ROUT P P, PRADHAN S K, DAS S K, *et al*. Room Temperature Ferroelectricity in Multiferroic $HoMnO_3$ Ceramics[J]. *Phys B Condens Matter*, 2012, **407**(12): 2072−2077. DOI: 10.1016/j.physb.2012.02.007.

[25] MISHRA S, KEERTHANA, RUDRAPAL K, *et al*. Structural Origin of Room-temperature Ferroelectricity in Spark-plasma Sintered $DyCrO_3$ and $LaCrO_3$[J]. *Phys Rev B*, 2023, **107**(21): 214104. DOI: 10.1103/physrevb.107.214104.

[26] MEHER K R S P, MARTIN C, CAIGNAERT V, *et al*. Multiferroics and Magnetoelectrics: A Comparison between some Chromites and Cobaltites[J]. *Chem Mater*, 2014, **26**(1): 830−836. DOI: 10.1021/cm4020546.

[27] KHAN H, LOFLAND S E, RAMANUJACHARY K V, *et al*. Bifunctional Multiferroic $GdCrO_3$ Nanoassemblies for Sustainable H_2 Production Using Electro- and Photocatalysis[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2023, **6**(15): 8102−8110. DOI: 10.1021/acsaem.3c01210.

[28] KOMĘDERA K, CHOGONDAHALLI MUNIRAJU N K. Magnetoelastic Effect in Perovskite Orthochromite $HoCrO_3$[J]. *Acta Phys Pol A*, 2024, **145**(2): 128−132. DOI: 10.12693/aphyspola.145.128.

[29] YANG J C, KUO C Y, LIU H J, *et al*. Electrically Enhanced Magnetization in Highly Strained $BiFeO_3$ Films [J]. *NPG Asia Mater*, 2016, **8**: e269. DOI: 10.1038/am.2016.55.

[30] SHAH J, KOTNALA R K. Room Temperature Magnetoelectric Coupling Enhancement in Mg-substituted Polycrystalline $GdFeO_3$[J]. *Scr Mater*, 2012, **67**(4): 316−319. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2012.05.003.

[31] BAHOOSH S G, WESSELINOWA J M. Origin of the Different Multiferroism in $BiFeO_3$ and $GaFeO_3$[J]. *J Appl Phys*, 2013, **113**(6): 063905. DOI: 10.1063/1.4791586.

[32] KATAYAMA T, YASUI S, OSAKABE T, *et al*. Ferrimagnetism and Ferroelectricity in Cr-substituted $GaFeO_3$ Epitaxial Films[J]. *Chem Mater*, 2018, **30**(4): 1436−1441. DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b00144.

[33] TOKUNAGA Y, IGUCHI S, ARIMA T, *et al*. Magnetic-field-induced Ferroelectric State in $DyFeO_3$[J]. *Phys Rev Lett*, 2008, **101**(9): 097205. DOI: 10.1103/physrevlett.101.097205.

[34] ZHANG R L, CHEN C L, ZHANG Y J, *et al*. Ferroelectricity in Hexagonal $YFeO_3$ Film at Room Temperature [J]. *Chin Phys B*, 2015, **24**(1): 017701. DOI: 10.1088/1674-1056/24/1/017701.

[35] CHENG Z X, HONG F, WANG Y X, *et al*. Interface Strain-induced Multiferroicity in a $SmFeO_3$ Film[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, **6**(10): 7356−7362. DOI: 10.1021/am500762c.

[36] LEE J H, FANG L, VLAHOS E, *et al*. A Strong Ferroelectric Ferromagnet Created by Means of Spin-lattice Coupling[J]. *Nature*, 2010, **466**(7309): 954−958. DOI: 10.1038/nature09331.

[37] SOSNOWSKA I, SCHÄFER W, KOCKELMANN W, *et al*. Crystal Structure and Spiral Magnetic Ordering of $BiFeO_3$ Doped with Manganese[J]. *Appl Phys A*, 2002, **74**(1): s1040−s1042. DOI: 10.1007/s003390201604.

[38] HERON J T, SCHLOM D G, RAMESH R. Electric Field Control of Magnetism Using $BiFeO_3$-based Heterostructures[J]. *Appl Phys Rev*, 2014, **1**(2): 021303. DOI: 10.1063/1.4870957.

[39] HAYKAL A, FISCHER J, AKHTAR W, *et al*. Antiferromagnetic Textures in $BiFeO_3$ Controlled by Strain and Electric Field[J]. *Nat Commun*, 2020, **11**(1): 1704. DOI: 10.1038/s41467-020-15501-8.

[40] XU S, WANG J S, CHEN P, *et al*. Magnetoelectric Coupling in Multiferroics Probed by Optical Second Harmonic Generation[J]. *Nat Commun*, 2023, **14**(1): 2274. DOI: 10.1038/s41467-023-38055-x.

[41] YANG Y L, XIANG H J, ZHAO H J, *et al*. Improper Ferroelectricity at Antiferromagnetic Domain Walls of Perovskite Oxides[J]. *Phys Rev B*, 2017, **96**(10): 104431. DOI: 10.1103/physrevb.96.104431.

[42] SI W Z, HUANG K K, WU X F, *et al*. Epitaxial Thin Film of $SmFeO_3$ Ferroelectric Heterostructures[J]. *Sci China Chem*, 2014, **57**(6): 803−806. DOI: 10.1007/s11426-014-5099-6.

[43] CAO S X, ZHAO H Z, KANG B J, *et al*. Temperature Induced Spin Switching in $SmFeO_3$ Single Crystal[J]. *Sci Rep*, 2014, **4**: 5960. DOI: 10.1038/srep05960.

[44] ZHANG J, XUE W H, SU T C, *et al*. Strain-induced Robust Magnetic Anisotropy and Room Temperature Magnetoelectric Coupling Effect in Epitaxial $SmFeO_3$ Film[J]. *Sci China Mater*, 2020, **63**(10): 2062−2070. DOI: 10.1007/s40843-020-1391-3.

[45] LEE J H, JEONG Y K, PARK J H, *et al*. Spin-canting-induced Improper Ferroelectricity and Spontaneous Magnetization Reversal in $SmFeO_3$[J]. *Phys Rev Lett*, 2011, **107**(11): 117201. DOI: 10.1103/physrevlett.107.117201.

[46] JOHNSON R D, TERADA N, RADAELLI P G. Comment on "Spin-canting-induced Improper Ferroelectricity and Spontaneous Magnetization Reversal in $SmFeO_3$"[J]. *Phys Rev Lett*, 2012, **108**(21): 219701. DOI: 10.1103/physrevlett.108.219701.

[47] KUO C Y, DREES Y, FERNÁNDEZ-DÍAZ M T, *et al*. k=0 Magnetic Structure and Absence of Ferroelectricity in $SmFeO_3$[J]. *Phys Rev Lett*, 2014, **113**(21): 217203. DOI: 10.1103/physrevlett.113.217203.

[48] LI H, YANG Y L, DENG S Q, *et al*. Role of Oxygen Vacancies in Colossal Polarization in $SmFeO_{3-\delta}$ Thin Films[J]. *Sci Adv*, 2022, **8**(13): eabm8550. DOI: 10.1126/sciadv.abm8550.

[49] WANG W B, ZHAO J, WANG W B, *et al*. Room-temperature Multiferroic Hexagonal $LuFeO_3$ Films[J]. *Phys Rev Lett*, 2013, **110**(23): 237601. DOI: 10.1103/physrevlett.110.237601.

[50] CHO E, KLYUKIN K, SU T Y, *et al*. Composition-dependent Ferroelectricity of $LuFeO_3$ Orthoferrite Thin Films[J]. *Adv Elect Materials*, 2023, **9**(7): 2300059. DOI: 10.1002/aelm.202300059.

[51] KATAYAMA T, YASUI S, HAMASAKI Y, *et al*. Ferroelectric and Magnetic Properties in Room-temperature Multiferroic $Ga_xFe_{2-x}O_3$ Epitaxial Thin Films[J]. *Adv Funct Materials*, 2018, **28**(2): 1704789. DOI: 10.1002/adfm.201704789.

[52] ZHONG G K, BITLA Y, WANG J B, *et al*. Tuning Fe Concentration in Epitaxial Gallium Ferrite Thin Films for Room Temperature Multiferroic Properties[J]. *Acta Mater*, 2018, **145**: 488−495. DOI: 10.1016/j.actamat.2017.12.041.

[53] ZHANG J, XUE W H, SU T C, *et al*. Nanoscale Magnetization Reversal by Magnetoelectric Coupling Effect in $Ga_{0.6}Fe_{1.4}O_3$ Multiferroic Thin Films[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, **13**(15): 18194−18201. DOI: 10.1021/acsami.0c21659.