

铁电超晶格的研究进展

林俊良¹, 王占杰²

(1. 辽宁大学 轻型产业学院, 沈阳 110036; 2. 沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110870)

摘要: 铁电超晶格是由两种或两种以上的铁电材料或非铁电材料在晶胞尺度下交替生长而形成, 并具有层状周期性结构的人工薄膜材料。铁电超晶格由于其中存在大量的异质界面, 异常显著的界面效应使其具有优异的铁电、压电、介电和热释电等性能, 甚至表现出其构成材料不具备的新功能特性。铁电超晶格不仅为研究复杂氧化物材料界面电荷和晶格之间的相互作用提供了一个理想的平台, 还将在下一代集成铁电器件中发挥不可或缺的作用。随着制备和表征手段不断进步, 研究人员能够在原子尺度上设计和调控铁电超晶格的微结构和化学成分以提高铁电超晶格的功能特性。铁电极化是铁电薄膜材料最基本的性质, 除了用于信息存储, 还在调节集成铁电器件(如压电器件、光伏器件和电热器件)的能量转换性能方面也发挥着重要作用。因此, 铁电超晶格的铁电极化强度的大小直接决定了由其构成的集成铁电器件的功能特性和实际应用价值。本文首先介绍了铁电超晶格的结构特征、分类以及几种典型的功能特性, 然后结合近期的研究结果重点阐述了影响铁电超晶格极化性能的几种因素, 包括应变效应、静电耦合效应、缺陷效应和周期厚度等, 最后展望了铁电超晶格的未来研究方向, 以期为该领域的研究提供参考。

关键词: 超晶格; 应变效应; 静电耦合效应; 界面效应; 铁电性能; 综述

中图分类号: O484 文献标志码: A

Research Progress on Ferroelectric Superlattices

LIN Junliang¹, WANG Zhanjie²

(1. College of Light Industry, Liaoning University, Shenyang 110036, China; 2. School of Materials Sciences and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

Abstract: Ferroelectric superlattices are artificial film materials with layered periodic structure formed by an alternate growth of two or more ferroelectric materials or non-ferroelectric materials at unit cell scale. Ferroelectric superlattices can exhibit excellent ferroelectric, piezoelectric, dielectric, and pyroelectric properties due to the existence of a large number of heterogeneous interfaces and the remarkable interface effect, and even show new functional properties that are not available in their constituent materials. Therefore, ferroelectric superlattices not only provide an ideal platform for studying interactions between charges and lattices at the interface of complex oxide materials, but also play an indispensable role in the next generation of integrated ferroelectric devices. With the development of preparation and characterization methods, researchers can design and control the microstructure and

收稿日期: 2022-10-13; 收到修改稿日期: 2022-11-14; 网络出版日期: 2023-02-07

基金项目: 辽宁省教育厅科学研究经费项目(LJKZ0100, LZGD2017005)

Scientific Research Fund Project of the Educational Department of Liaoning Province of China (LJKZ0100, LZGD2017005)

作者简介: 林俊良(1991-), 男, 博士, 讲师. E-mail: jllin14s@163.com

LIN Junliang (1991-), male, PhD, lecturer. E-mail: jllin14s@163.com

通信作者: 王占杰, 教授. E-mail: wangzj@imr.ac.cn

WANG Zhanjie, professor. E-mail: wangzj@imr.ac.cn

chemical composition at atomic scale to improve the functional properties of ferroelectric superlattice thin films. Ferroelectric polarization is the most basic property of ferroelectric film materials. In addition to being used for information storage devices, ferroelectric polarization also plays an important role in regulating the energy conversion performance of integrated ferroelectric devices such as piezoelectric devices, photovoltaic devices and electrocaloric devices. Therefore, the ferroelectric polarization intensity of ferroelectric superlattices directly determines their functional characteristics and practical application value of integrated ferroelectric devices composed of them. In this short review paper, we firstly introduced the structural characteristics, classification and several typical functional characteristics of ferroelectric superlattices, and then focused on several factors affecting the polarization performance of ferroelectric superlattices based on recent research results, including strain effect, electrostatic coupling effect, defect effect, and period thickness. Finally, we prospected the future research directions in ferroelectric superlattices to provide reference for the research in this field.

Key words: superlattice; strain effect; electrostatic coupling effect; interface effect; ferroelectric property; review

铁电材料是一类集铁电、压电、介电和热释电等性能于一身的功能性材料,已被广泛应用于铁电存储器、微机电系统器件、铁电场效应晶体管和微纳传感器等集成铁电器件^[1-4]。在飞速发展的信息时代,以传统的单相铁电薄膜制造的各种集成铁电器件已逐渐不能满足于应用需求。由两种或两种以上的不同化学成分的材料交替生长而形成功能特性更丰富的铁电超晶格得到了广泛的关注。在原子尺度上设计铁电超晶格的结构和化学成分,可以使其展现出更优异的电学性能,甚至表现出其构成材料所不具备的新功能特性^[5-6]。例如,在只有一个单胞厚度的铁电层中观察到铁电性^[7-8]、增强的铁电和压电性能^[9-12]、非常规铁电性^[13-14]、声子的干扰效应^[15]、界面的二维铁电金属^[16-17]和二维电子气^[18-21]、负电容^[22-24]和拓扑极化构型^[25-29]等。对于铁电超晶格的研究不仅具有重要的科学意义,而且具有广阔的应用前景。

铁电超晶格通常由交替生长的复杂过渡金属氧化物构成。在这些氧化物的界面存在着电荷、自旋、晶格和轨道自由度之间微妙的相互作用。其中存在大量的异质界面,界面效应异常显著。“界面即器件”言简意赅地指出了铁电超晶格的丰富的物理内涵。影响铁电超晶格功能特性的因素有许多,例如,应变效应、界面的静电耦合、缺陷和元素扩散以及周期厚度和组分等影响因素。通过控制这些自由度则可以调控铁电超晶格的功能特性。本文首先根据构成材料和结构对铁电超晶格进行分类,然后介绍铁电超晶格研究的最新进展及其潜在的应用,最后对铁电超晶格今后的研究进行展望。

1 铁电超晶格的分类

超晶格是由两种或两种以上化学成分不同的材料交替生长而形成的具有周期性结构的人工薄膜材料。与多层膜的结构不同,在超晶格中需要将构成材料的周期厚度严格控制在晶胞尺度。通常周期厚度从一个单胞到几十个单胞,因此在 X 射线衍射 (XRD) 图谱上可以检测到作为超晶格结构特征的卫星峰。铁电超晶格的周期厚度被限制在晶胞尺度,应变效应、静电耦合效应和缺陷效应等协同作用会使铁电超晶格展现出丰富的物理特性。

根据钙钛矿氧化物构成材料的性质,铁电超晶格一般可分为铁电/顺电、铁电/铁电和铁电/导电超晶格;另外,应变效应和缺陷效应等可以使量子顺电体 SrTiO_3 出现铁电极化^[30],因而也可以将其视为铁电材料而制备顺电基铁电超晶格。铁电超晶格的分类如图 1 所示。在结构上根据构成材料的周期厚度是否相同,又可以将铁电超晶格分为对称和非对称超晶格。此外,除了由两种构成材料交替生长而形成的铁电超晶格,还可以用三种构成材料交替生长而形成三色超晶格,对于三色超晶格的研究需要综合考虑三种构成材料之间的相互作用^[31]。

1.1 铁电/顺电超晶格

早在 1994 年,Tabata 等^[32]采用脉冲激光沉积法成功制备了 $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 铁电/顺电超晶格,并发现随着周期厚度减小,界面的应变效应逐渐增强,超晶格的介电常数可以达到 900,远大于 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 固溶体薄膜(约为 550)。这项研究工作揭示了调控

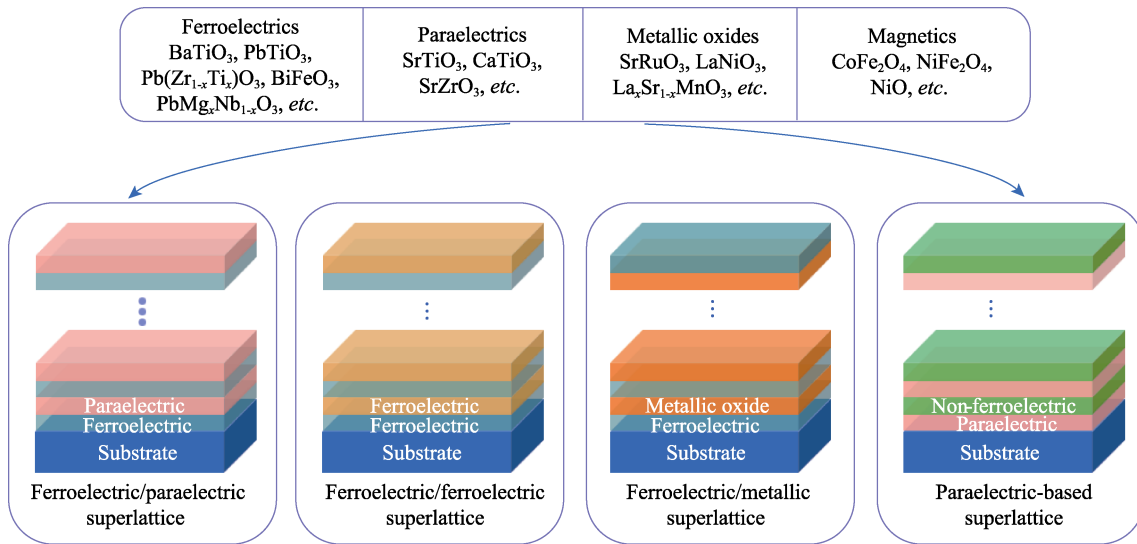


图 1 铁电超晶格的组成分类示意图

Fig. 1 Schematic diagram of composition classifications of ferroelectric superlattices

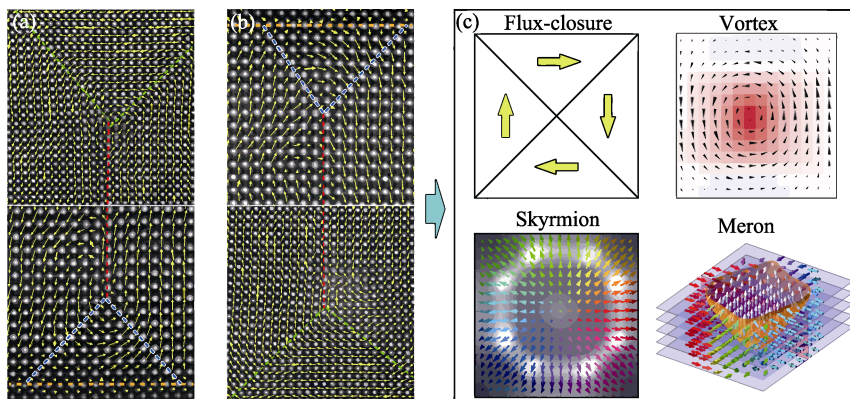
周期厚度对于研究和开发高性能的介电、铁电材料超晶格的重要意义。

由于铁电超晶格中存在弹性能、静电能和能量梯度之间的竞争关系,薄膜中可能会出现复杂的电畴结构。目前,在铁电/顺电超晶格体系中已经观察到多种极化拓扑结构,例如涡旋畴(vortex)、通量闭合畴(flux-closure)、半子(meron)和斯格明子(skyrmion)等^[25-29, 33-34](图 2)。这些特殊的极化拓扑结构有望应用于制备新一代非易失性超高密度信息存储器件。

此外,在铁电/顺电超晶格中还发现了许多其他优异的功能特性,例如二维电子气^[18]、负电容^[22-24]、储能性能^[35-37]、光伏性能^[38]和负电卡效应^[39]等。这些优异的功能特性预示着铁电超晶格在下一代集成铁电器件中将扮演不可或缺的重要角色。

1.2 铁电/铁电超晶格

铁电超晶格的研究工作大部分都集中在上述的铁电/顺电超晶格上。对于由两种铁电材料构成的铁电/铁电超晶格的研究,在结构设计和材料选择上主要围绕着可以形成近似于准同型相界(Morphotropic Phase Boundary, MPB)成分的组分展开,例如, $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3/\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ^[40-44]、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3/\text{PbTiO}_3$ ^[45]和 $\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3/\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ ^[36, 46]等体系。通过调控超晶格的组分和周期厚度使超晶格在名义成分上达到或接近 MPB 组成,以期获得优异的铁电、介电和压电等性能。研究表明,铁电/铁电超晶格表现出优异的介电性能^[41, 47],但是铁电性能与 MPB 组成的单层薄膜对比并没有明显提高。一方面可能受超晶格中应变效应的影响,在超晶格中不能像 MPB 组成的相结构那样出现两相共存的

图 2 铁电/顺电超晶格中发现的极化拓扑结构示意图^[28]Fig. 2 Schematic diagrams of topological polar structures found in ferroelectric/paraelectric superlattices^[28]

(a, b) Maps of the polar atomic displacement vectors showing the flux-closure array in the PbTiO_3 layer;

(c) Schematics of four newly identified topological polar structures in ferroelectric films

情况。例如, 在 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})\text{O}_3$ 超晶格中^[43], 由于应变作用, 原为菱方相的 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})\text{O}_3$ 转变为四方相, 未出现两相共存的情况。另一方面, 在超晶格中还必须考虑构成材料界面的静电相互作用。在具有不同自发极化强度的材料之间存在的极化耦合作用使超晶格整体的极化强度往往介于两种构成材料之间。

1.3 铁电/导电氧化物超晶格

近年来, 由铁电钙钛矿氧化物与导电钙钛矿氧化物构成的铁电/导电超晶格成为新的研究热点。导电氧化物由于本身具有良好的电导性, 通常被用于铁电薄膜的电极材料, 而作为超晶格的构成材料有可能导致漏电流过大, 因而无法表征超晶格的铁电极化性能。例如, Liang 等和 Tseng 等^[48-49]制备了一系列 $\text{BaTiO}_3/\text{LaNiO}_3$ 超晶格, 发现通过控制超晶格的周期厚度可以增强介电性能, 并未报道其铁电性能。Ye 等^[17]在 SrRuO_3 周期厚度为 1 个单胞的 $\text{BaTiO}_3/\text{SrRuO}_3$ 超晶格中观察到了面内二维金属性与面外铁电性共存的现象, 称其为“铁电金属”。已有研究结果表明, 以 SrRuO_3 、 LaNiO_3 和 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 等为代表的金属导电性氧化物薄膜在其厚度小于 3~5 个单胞时将出现金属-绝缘转变, 导致其电导率大幅度降低^[50-52]。Callori 等^[53]制备了 SrRuO_3 周期厚度为 1 个单胞的 $(\text{PbTiO}_3)_n/(\text{SrRuO}_3)_1$ 超晶格, 获得了宏观可测的铁电极化性能, 并且发现极化强度随着 PbTiO_3 的周期厚度的变化而变化。第一性原理计算结果表明, $(\text{PbTiO}_3)_n/(\text{SrRuO}_3)_1$ 超晶格的电阻具有明显的各向异性。载流子由于被局限于 SrRuO_3 层中, 超晶格在面内方向具有较高的导电性, 而在面外方向其导电性随着 PbTiO_3 厚度增加而减小。厚度为几个单胞的导电氧化物层也有可能被用作铁电超晶格的构成材料。

1.4 顺电基超晶格

钙钛矿氧化物的铁电性源自于空间反演对称性破缺。在量子顺电体(例如 SrTiO_3 、 KTaO_3 、 CaTiO_3 和 DyCrO_3)中^[54-55], 量子涨落抑制了电偶极子的长程有序, 即使在绝对零度也无法形成铁电有序态。特定的外部扰动作用(例如应变、掺杂、引入缺陷和光辐照等)可以促使其产生对称性破缺而呈现铁电性。在以 SrTiO_3 为构成材料的顺电基铁电超晶格中, 显著的界面效应可以使量子顺电体 SrTiO_3 形成铁电有序态, 从而使超晶格展现出铁电性。

在早期的研究中, 研究人员在 $\text{SrTiO}_3/\text{SrZrO}_3$ 顺电超晶格中观察到一定的铁电响应, 并将其归因于界面的应变效应。通过应变效应调控的铁电极化并

不容易发生翻转^[57-58]。 $\text{SrTiO}_3/\text{SrRuO}_3$ 超晶格的第一性原理密度泛函理论计算结果表明^[56], 在 $\text{SrTiO}_3/\text{SrRuO}_3$ 界面聚集的氧空位可以随外加电场方向的变化而迁移, 从而有效地打破了 SrTiO_3 的反演对称性(图 3)。

有关 $\text{SrTiO}_3/\text{SrRuO}_3$ 超晶格的实验结果表明^[59], 将 SrTiO_3 周期厚度控制在 2 个单胞时, 在室温下可以获得巨大的铁电极化, 并且用 HAADF-STEM 可以直接观察到氧空位在界面处的聚集(图 4)。 $\text{SrTiO}_3/\text{SrRuO}_3$ 超晶格之所以呈现铁电极化行为主要归因于 $\text{SrTiO}_3/\text{SrRuO}_3$ 界面聚集的氧空位导致了 SrTiO_3 晶格的对称性破缺和离子极化位移。在外电场作用下, $\text{SrTiO}_3/\text{SrRuO}_3$ 超晶格出现了类似于 HfO_2 基材料的极化“唤醒效应”^[60], 实现了铁电极化翻转。

2 铁电超晶格的性能

2.1 铁电性能

铁电性是铁电材料的最基本的本征性质, 即在一定的温度区间内具有自发极化, 并且极化方向可以随着外加电场方向的变化而发生翻转的性质。在各种集成铁电器件中, 除了信息存储, 铁电极化也扮演着调控器件的压电、光伏和电卡等能量转换性能的重要角色, 铁电极化强度决定了铁电器件的功能特性。在铁电超晶格中, 应变效应、静电耦合效应和缺陷效应等的协同作用可以大幅度提高铁电极化强度。例如, $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{CaTiO}_3$ 三色铁电超晶格的剩余极化强度与纯 BTO 薄膜相比提高了 50%

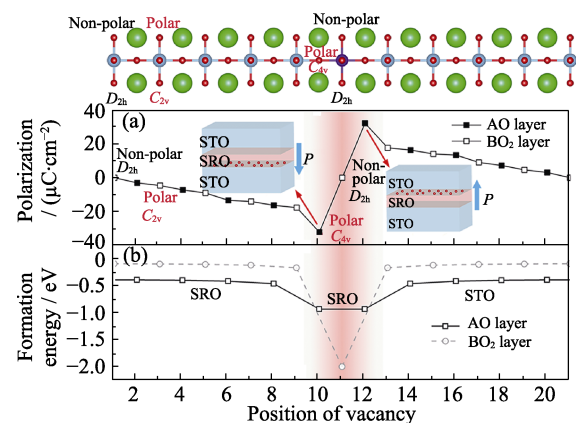


图 3 $(\text{SrTiO}_3)_9/(\text{SrRuO}_3)_1$ 超晶格中氧空位存在时不同位置的极化强度和氧空位形成能的第一性原理计算结果^[56]

Fig. 3 Position dependence of average net polarization and oxygen vacancy formation energy calculated from the first principles when an oxygen vacancy is introduced into the $(\text{SrTiO}_3)_9/(\text{SrRuO}_3)_1$ superlattice^[56]

(a) Average net polarization; (b) Oxygen vacancy formation energy

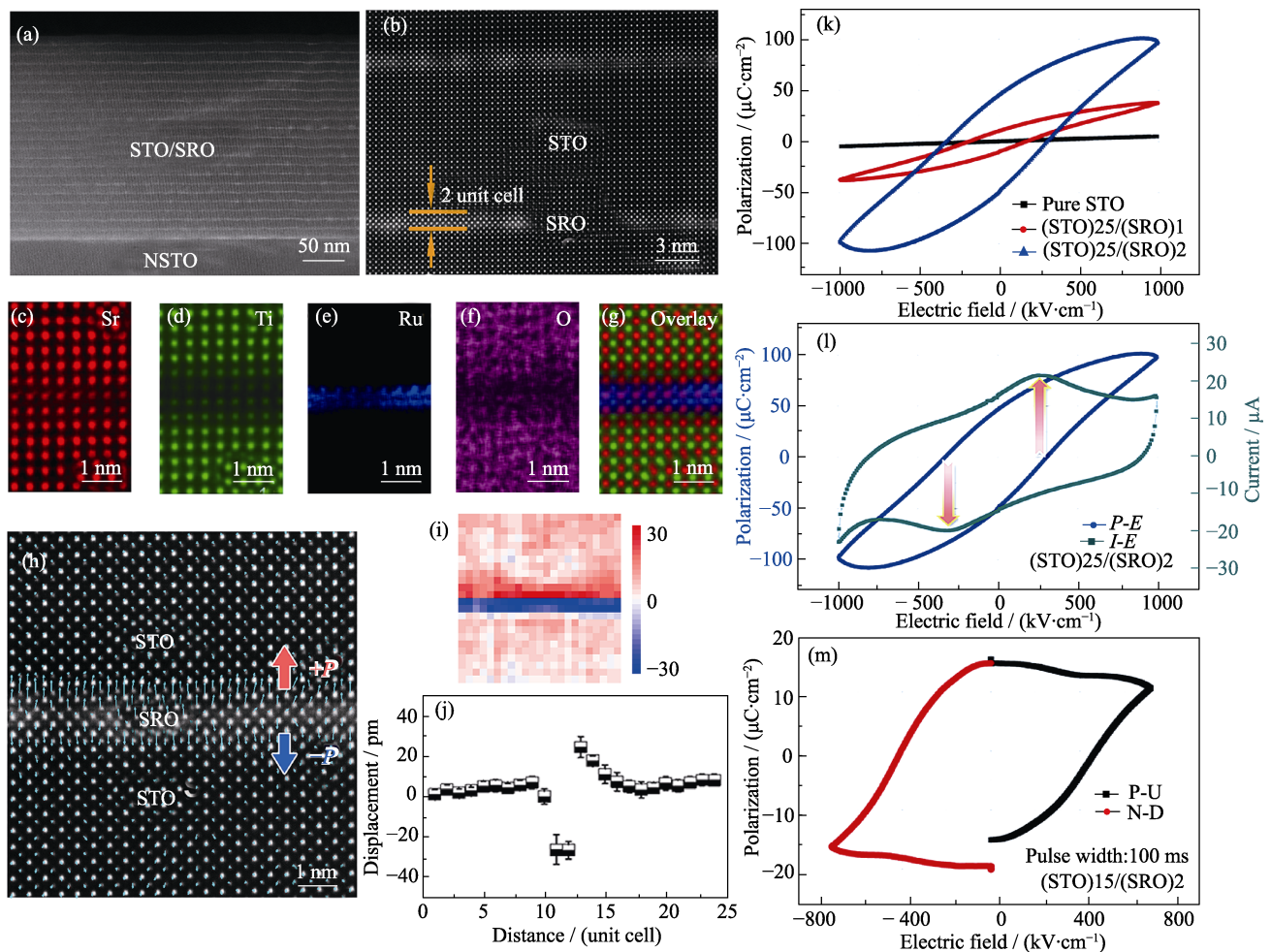


图 4 $(\text{SrTiO}_3)_{25}/(\text{SrRuO}_3)_2$ 超晶格的 STEM 图像和铁电性能表征结果^[59]

Fig. 4 STEM images and ferroelectric properties of the $(\text{SrTiO}_3)_{25}/(\text{SrRuO}_3)_2$ superlattice^[59]
 (a, b) Low-magnification and high-magnification HAADF-STEM images; (c-g) Atomically resolved EDS mappings;
 (h-j) Polar vector distribution; (k-m) Ferroelectric properties

(达到 $\sim 15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)^[10]。在 $\text{BaTiO}_3/\text{LaNiO}_3$ 和 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3/\text{SrRuO}_3$ 铁电/导电超晶格中^[61-62]，通过控制 LaNiO_3 和 SrRuO_3 的周期厚度小于 3 个单胞，获得了增强铁电性能，剩余极化强度分别达到 13.04 和 $55.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。这与超晶格界面上聚集的氧空位对于退极化场的补偿和界面晶格畸变等作用密切相关。关于影响铁电超晶格极化性能的因素，将在第 3 节详细讨论。

2.2 介电性能

铁电薄膜具有比较高的介电常数，被广泛用于制造薄膜电容器等电子元器件。电容与介电常数成正比，提高介电常数有利于器件的小型化。对于铁电超晶格，利用 Maxwell-Wagner 效应^[63]、应变效应^[47, 64]以及调控界面缺陷分布^[9, 65-66]和电畴形态^[67]可以显著地提高其介电性能。Bousquet 等^[13]通过减小 $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 超晶格的周期厚度，发现 $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面附近存在氧八面体的反铁畸变，表现出非常规

铁电性和大的介电常数(~ 600)。 $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 超晶格的介电常数高达 900，远大于 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 固溶体薄膜^[32]。在 $\text{BaTiO}_3/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 铁电超晶格中^[9]，聚集在 $\text{BaTiO}_3/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 界面的空间电荷降低了其对于畴壁运动的钉扎，使超晶格的介电常数远大于在相同条件下制备的纯 BaTiO_3 和 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 薄膜。Chen 等^[65]在 $\text{BaTiO}_3/\text{NiO}$ 铁电超晶格内也观察到了类似的现象，并且认为 Maxwell-Wagner 效应和界面聚集的空间电荷是介电性能增加的主要原因。大量的研究表明，铁电超晶格的介电性能与周期厚度密切相关^[32, 35, 47, 64, 67-68]，通过减小周期厚度，增强界面效应的作用，可以显著地提高超晶格的介电常数。

2.3 压电性能

铁电薄膜的压电效应在微机电系统(Micro-electro-mechanical system, MEMS)中有着广泛的应用^[69]。目前，传统的铁电薄膜已经不能满足电子元器件对于小

型化、多功能化和智能化等的要求,研究开发具有丰富的功能特性,尤其具有大压电系数的铁电超晶格备受关注^[11,46,70]。Cooper等^[71]利用密度泛函理论研究了短周期厚度下 $\text{PbTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ 超晶格的四方度和极化性能等与 PTO 体积分数的关系,结果表明,两种自发强度不同的铁电材料之间存在应变-极化耦合作用,通过调控构成材料组分的比例,可以有效调控薄膜的压电性能。Lin等^[46]制备了不同周期厚度 $\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3/\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 超晶格,研究表明,构成材料间内建电场的强度随着周期厚度减小而降低,在短周期厚度下,可以获得高于相似成分固溶体薄膜的压电性能。Hong等^[11]利用相场朗道理论研究了 $\text{PbTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ 超晶格的畴结构和压电性能,发现在不同的应变状态下,薄膜可以呈现出不同的晶体结构和电畴结构,而且出现了混合的 Bloch-Néel-Ising 畴壁和稳定的单斜相,获得了高于单相铁电薄膜的压电性能。另外,理论计算表明,调控超晶格的界面边界条件,甚至可以使由非压电材料构成的超晶格呈现出压电性能^[72]。

2.4 其他性能

除了铁电、介电和压电等性能,在铁电超晶格中还发现了许多其他优异的功能特性。例如, $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{CaTiO}_3$ 三色超晶格表现出增强的光伏性能^[38],与相同厚度的 BaTiO_3 薄膜相比,虽然超晶格中的 BaTiO_3 所占的体积减小了近 2/3,但是光电流密度却提高了 10^3 倍,这与其高的介电常数和变窄的带隙密切相关。在 $\text{BiFeO}_3/\text{BiMnO}_3$ 和 $\text{BiFeO}_3/\text{NdFeO}_3$ 等超晶格中发现了优异的多铁性能^[14,73]。通过调控周期厚度,这些铁电超晶格在保持比较强的铁磁性的同时,可以表现出增强的铁电极化。此外,研究人员在具有涡旋畴结构的 $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 超晶格中发现了受界面屏蔽效应调控的负电卡效应^[39];在 $\text{LaAlO}_3/\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ 和 $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 超晶格中发现了来源于应变和畴壁移动的负电容^[22-23];在 $\text{BaTiO}_3/\text{BaZrO}_3$ 和 $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 等超晶格中发现了受周期厚度调制的储能性能^[35-37];在多种元素共同掺杂的 BiFeO_3 基超晶格中观察到受应变效应调控的阻变性能^[74];在 SrTiO_3 基超晶格中发现了受周期厚度调制的八重磁各向异性^[75]、增强的磁电性质^[76]、磁性有序化和结构相变^[77]、热电性质^[78]以及自旋极化二维电子气^[19]等。

综上所述,一方面,铁电超晶格在铁电、介电、压电、多铁以及光电、电卡、储能、阻变等方面都表现出优异的功能特性,具有广阔的应用前景。

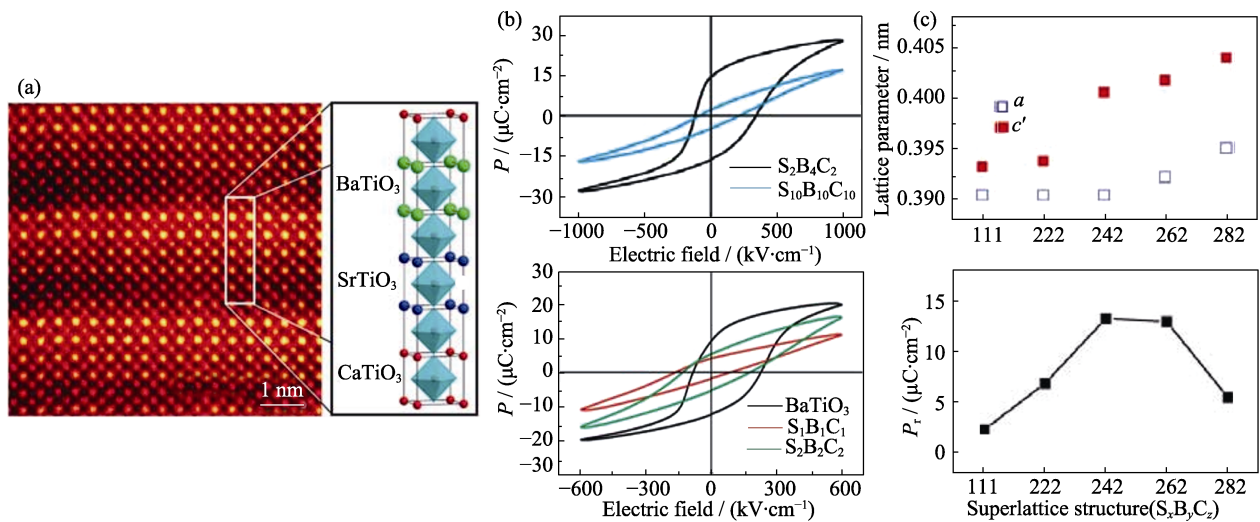
另一方面,铁电超晶格提供了一个研究复杂氧化物材料界面之间自旋、电荷、轨道和晶格自由度耦合作用的平台,通过调控这些物理量可以发现新的功能特性,铁电超晶格的研究具有非常重要的科学意义。

3 影响铁电超晶格极化性能的因素

3.1 应变效应

应变工程是提高铁电薄膜极化性能的有效方法之一。通常利用薄膜与衬底之间的晶格失配或者热膨胀失配在薄膜中引入应变^[79-80]。然而,薄膜中的应变由于膜厚的增加而松弛。在铁电超晶格中,应变不只存在于薄膜与衬底的界面,也存在于构成材料之间的界面,在超薄的周期厚度的条件下,构成材料处于完全应变的状态,即铁电超晶格薄膜可以摆脱通常薄膜厚度对于应变工程的限制。

利用界面的晶格失配所产生的应变可以调控构成材料的晶格畸变(四方度 c/a)、诱发空间对称性破缺、改变铁电畴结构以及诱发相变,从而调控超晶格的铁电极化性能^[81-85]。Lee等^[10]利用脉冲激光沉积法制备了 $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{CaTiO}_3$ 三色铁电超晶格(图5),通过调控构成材料的周期厚度,提高了其中铁电相 BaTiO_3 的四方度,从而显著提高超晶格的剩余极化强度。计算结果表明,通过调控 $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{CaTiO}_3$ 超晶格各构成材料的周期厚度可以调控界面结构的反演对称性破缺程度^[86]。Chen等^[87]在 Si 基板上制备了 $\text{LaMnO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 非对称三色超晶格,通过调控超晶格的周期厚度克服了来自 Si 基板的双轴张力,稳定了 BaTiO_3 层的 c 轴取向,使晶格的四方度明显增加。Ortega等^[88]研究结果表明,在不改变周期厚度和超晶格薄膜的总厚度的情况下,通过改变 Ba/Sr 比例可以调控 $\text{BaTiO}_3/\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 超晶格的层间和层内的应变状态,从而有效地调控超晶格的介电和铁电性能。Vrejoiu等^[43]在 SrTiO_3 单晶基板上制备了两种周期厚度不同的 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})\text{O}_3$ 超晶格,结果表明,随着周期厚度减小, 90° 电畴贯穿整个超晶格薄膜,说明在应变效应作用下, $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})\text{O}_3$ 层的晶体结构发生了由菱方相向四方相的结构转变。Bousquet等^[13]结合实验和第一性原理计算发现 $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 超晶格界面处的氧八面体发生了旋转和扭曲,产生了非常规的铁电性。Boldyreva等^[89]发现,随着周期厚度减小, $\text{PbZrO}_3/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_3$ 超晶格因应变效应发生了从反铁电性到铁电性的转变^[89]。

图 5 BaTiO₃/SrTiO₃/CaTiO₃ 三色铁电超晶格^[10]Fig. 5 BaTiO₃/SrTiO₃/CaTiO₃ tricolor superlattices^[10]

(a) Cross-sectional atomic number (Z)-contrast scanning transmission electron microscopy (Z-STEM) image and atomic structure diagram; (b, c) P - E hysteresis loops, lattice constants and polarizations with different period thicknesses
Colorful figures are available on website

总之, 利用应变效应可以有效地调控铁电超晶格的晶体结构和电畴结构。铁电极化在界面的不连续所引起的退极化场又必然会降低薄膜的极化性能。目前已经报道的关于应变效应对铁电/铁电超晶格的极化性能的调控效果并不理想, 即应变效应是调控铁电极化性能的主要因素, 但是必须同时考虑界面静电耦合效应的作用^[90]。

3.2 静电耦合效应

在铁电超晶格中, 构成材料的自发极化强度不同, 在界面附近会形成比较大的退极化场从而影响超晶格薄膜的整体极化强度。为减小构成材料之间的退极化场, 在界面会发生静电耦合效应, 即在内建电场的驱动下氧空位等带电缺陷会聚集在界面附近以补偿因极化不连续所产生的极化电荷^[91-92]。如果界面的极化电荷不能被完全屏蔽, 薄膜中也可能形成 180° 条形铁电畴。

理论研究结果预测, (BaTiO₃)_n/(SrTiO₃)_n 和 (BaTiO₃)_n/(CaTiO₃)_n 超晶格^[86, 93]的极化性能随各层晶胞数 n 的增加而增大, 但是实验结果却显示 (BaTiO₃)_n/(CaTiO₃)_n 超晶格的极化性能随周期厚度增加而降低^[94]。静电耦合效应和应变效应的作用难以区分, 极化性能随周期厚度增加而减小的变化趋势可能主要起因于应变松弛。Khestanova 等^[90]制备了 ((BaTiO₃)_n/(SrTiO₃)_n)_m 超晶格, 发现铁电极化性能依赖于周期厚度 n (图 6), 而极化强度与 c 轴的晶格常数的相关性比较小。他们认为在周期厚度比较小时 ($n < 10$), 应变和静电耦合之间存在着竞争关系, 共同影响铁电极化性能。当 $n=2$ 时, 界面静电作用将诱发顺电层产生铁电极化,

致使整个超晶格呈现均一的电畴。在周期厚度比较大时 ($n > 10$), 应变的作用比较小, 铁电性能主要取决于界面的静电边界条件, 此时铁电层无法诱导顺电层极化。这些研究结果表明, 周期厚度是调控铁电超晶格性能的一个关键参数。

Dawber 等^[6]在铁电/介电超晶格中建立了简单的静电模型以分析铁电/介电界面的静电耦合效应, 并认为在界面附近没有自由电荷时, 界面两边的电位移 (D) 是连续的, 并且超晶格中每一层的静电势变化应等于零, 从而得到了下列公式:

$$D = \varepsilon_0 E + P \quad (1)$$

$$\varepsilon_0 E_F + P_F^0 = \varepsilon_0 E_D + P_D^0 \quad (2)$$

$$t_F E_F = -t_D E_D \quad (3)$$

其中, ε_0 为真空介电常数; E_F 和 E_D 分别为铁电层和介电层的电场; P_F^0 和 P_D^0 分别为零场下的极化; t_F 和 t_D 分别为铁电层和介电层的厚度。利用上述公式, 可以计算出铁电层和介电层的总能量 $E(P_F^0, P_D^0)$:

$$E(P_F^0, P_D^0) = xU_F P_F^0 + (1-x)U_D P_D^0 + E_{\text{Elec}}(P_F^0, P_D^0) \quad (4)$$

其中, $x = t_F / (t_F + t_D)$ 为铁电层所占的体积分数; U_F 和 U_D 分别为铁电层和介电层的 Helmholtz 自由能; $E_{\text{Elec}}(P_F^0, P_D^0)$ 为铁电层和介电层之间由极化不连续产生的静电能。另外, 单层材料的静电能 $E_{\text{Elec}} = -t\varepsilon P^0$ 和 $E_{\text{Elec}}(P_F^0, P_D^0)$ 可以由如下公式进行计算:

$$E_{\text{Elec}}(P_F^0, P_D^0) = \frac{t_F t_D}{\varepsilon_0 (t_F + t_D)} (P_D^0 - P_F^0)^2 \quad (5)$$

根据上述公式, 当铁电层和介电层的极化相等时 ($P_F^0 = P_D^0$), 体系的静电能最小, 当两个极化不连续的材料复合在一起时, 介电层被极化, 界面的极化

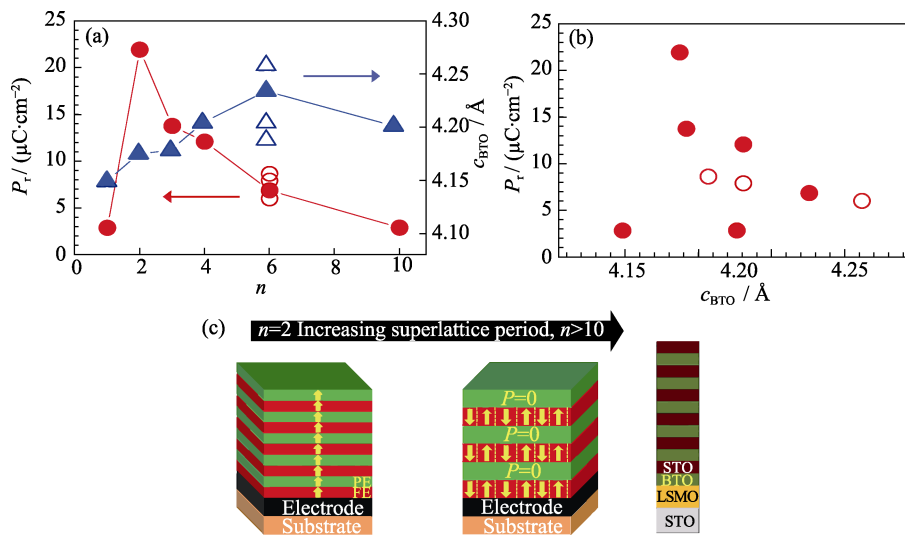


图 6 (BaTiO₃)_n/(SrTiO₃)_n 超晶格的周期厚度与极化性能的关系^[90]

Fig. 6 Polarization properties of the (BaTiO₃)_n/(SrTiO₃)_n superlattices under different period thicknesses^[90]
 (a) BaTiO₃ *c*-axis parameter and remnant polarization as a function of the number (*n*) of unit cells in (BaTiO₃)_n/(SrTiO₃)_n superlattice;
 (b) Remnant polarization as a function of the *c*-axis parameter of BaTiO₃; (c) Sketch of possible ferroelectric domains with different superlattice period thicknesses
 1 Å = 0.1 nm

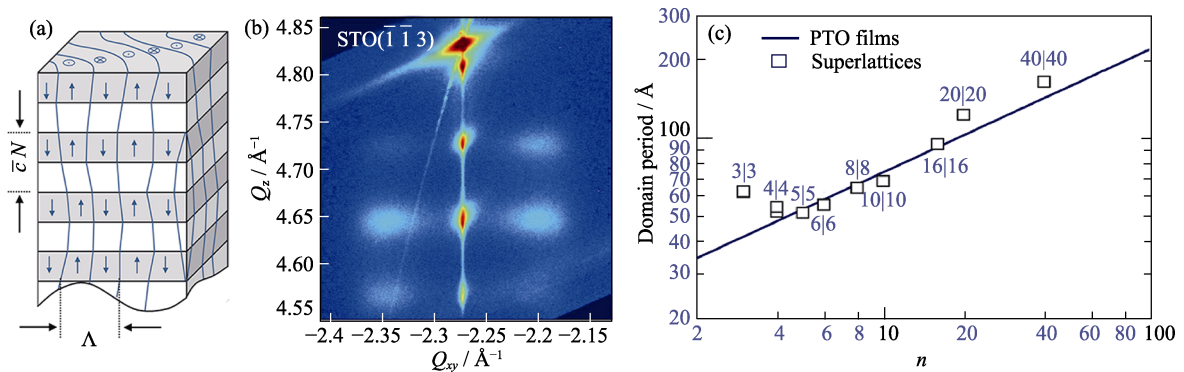


图 7 (PbTiO₃)_n/(SrTiO₃)_n 超晶格中的 180° 铁电畴结构^[95]

Fig. 7 180° domain structures in the (PbTiO₃)_n/(SrTiO₃)_n superlattices^[95]
 (a) Schematic diagram of the 180° domain structure; (b) Reciprocal space map; (c) Domain periodicities along the [100] direction as a function of PbTiO₃ layer thickness
 1 Å = 0.1 nm

电荷被完全屏蔽而出现贯穿界面的电畴。介电层通常不能被完全极化, 界面多余的极化电荷不能被有效屏蔽, 此时可能会形成 180° 铁电畴^[95]。如图 7 所示, Zubko 等^[95]制备了一系列不同周期厚度的 PbTiO₃/SrTiO₃ 铁电超晶格, 并且利用高分辨 X 射线衍射技术检测出周期性的 180° 条纹纳米铁电畴, 而且畴的周期宽度随着超晶格周期厚度的减小而减小。

如图 8 所示, He 等^[9]利用脉冲激光沉积法制备了 BaTiO₃/Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ 铁电超晶格, 认为空间电荷在 BaTiO₃/Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ 界面聚集可以减少 BaTiO₃ 和 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ 层内的缺陷以及超晶格/电极界面的缺陷, 减弱印记效应以及畴壁移动的钉扎效应, 增强了介电性能, 同时降低了漏电流。因

BaTiO₃/Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ 界面的静电耦合作用, 超晶格的铁电极化强度则处于纯 BaTiO₃ 和 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ 薄膜之间。

上述结果说明两种不同材料组成的界面间存在的电荷补偿以及形成的 180° 条形铁电畴都可以减弱界面退极化场。为有效屏蔽界面极化电荷且不削弱铁电层极化强度, 制备新型铁电/导电超晶格体系可能是有效的解决方法(见 1.3 节)。通过精细调控铁电层和导电氧化物层的周期厚度和界面缺陷分布能够实现退极化场的屏蔽, 再结合应变效应, 有望增强铁电极化性能。

3.3 界面氧空位

铁电超晶格具有大量的异质界面, 在制备过程

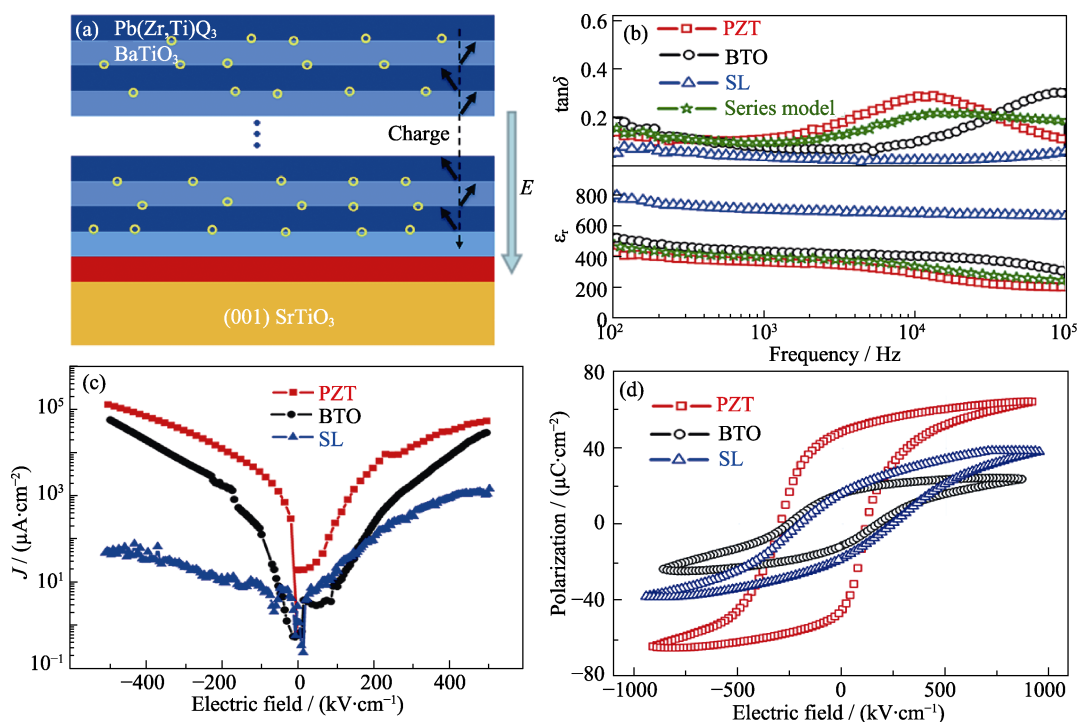


图 8 BaTiO₃/Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ 铁电超晶格的电学性能^[9]

Fig. 8 Electrical properties of the BaTiO₃/Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ ferroelectric superlattice^[9]

(a) Schematic diagram of space charges accumulation; (b) Dielectric properties; (c) Leakage current curves; (d) *P-E* hysteresis loops

中构成材料之间的结构、极化不连续等因素将会使界面处存在较多的氧空位缺陷^[96-97]。Liu 等^[98]发现在两种自发极化强度不同的 PbTiO₃/BiFeO₃ 异质结界面有大量的氧空位聚集,从而显著提高了 PbTiO₃/BiFeO₃ 界面附近的四方度和极化性能,达到与应变效应相似的效果。在超晶格中,由于界面氧空位形成能比较低以及内建电场对于氧空位的驱动,这使氧空位聚集到界面,增强了四方度,降低了退极化场^[99]。

本课题组制备了一系列不同周期厚度的 BaTiO₃/LaNiO₃ 和 PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃/SrRuO₃ 铁电/导电超晶格^[61-62],如图 9 所示。在固定铁电层周期厚度的情况下,通过精确控制导电层的周期厚度小于 3 个单胞,获得了增强的铁电和介电性能,同时,漏电流又非常低。结合漏电流机制拟合和 XPS 测试结果,发现铁电/导电层界面处存在氧空位聚集。氧空位在界面的聚集一方面有助于降低退极化场,另一方面捕获了自由载流子使漏电流降低。氧空位与应变效应相结合,从而显著提高了铁电和介电性能。后续的研究表明,在超晶格中异质界面引入氧空位可以使量子顺电体 SrTiO₃ 发生对称性破缺,诱导了可随外电场变化而翻转的铁电极化^[56,59]。

聚集在界面的氧空位除了可以减弱退极化场,还可以导致界面附近的晶格发生畸变和对称性破缺。通过调控铁电超晶格内的氧空位分布可以有效

调控其铁电性能的表现。

3.4 界面元素扩散

在铁电超晶格中,随着周期厚度降低,界面效应增强,超晶格的许多物理性能,例如铁电极化和介电性能可以得到明显提高。在超薄周期厚度下也可能出现界面的元素扩散问题。Cooper 等^[100]对 PbTiO₃/SrTiO₃ 超晶格中的界面阳离子扩散进行计算,结果表明界面扩散会增大 Pb 和 Sr 离子的位移而增强薄膜的铁电极化性能。Pertsev 等^[101]发现在铁电超晶格中,减小周期厚度会增强构成材料之间的相互作用,界面的元素扩散可以导致在界面出现过渡层,而其物理性质则与构成材料不同。此外,在 PbZrO₃/BaZrO₃ 超晶格^[102]、BaTiO₃/SrTiO₃ 超晶格^[103]和 PbTiO₃/PbZrO₃ 超晶格^[40]中出现的界面的元素扩散现象影响了超晶格的电学性能。在铁电超晶格的研究中,无论选择构成材料还是制备方法和工艺制度,如何避免发生界面的元素扩散现象都是必须考虑的问题。

3.5 周期厚度

铁电超晶格中存在显著的尺寸效应。研究发现,超晶格在总厚度一定的情况下,各层的周期厚度越小,上述影响超晶格性能的各种因素所起的作用会越来越明显,对于构成材料的体积分数(或厚度比)和周期厚度的设计是控制超晶格性能的关键因素。一些

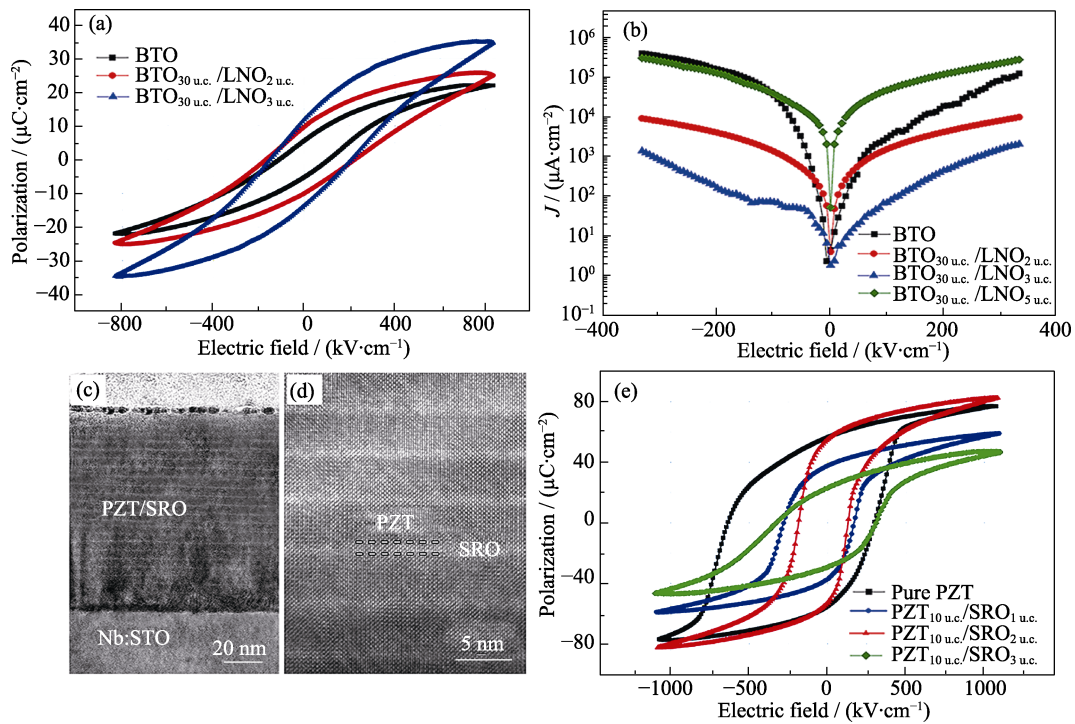


图 9 具有不同导电层厚度的 $\text{BaTiO}_3/\text{LaNiO}_3$ 超晶格^[61]和 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3/\text{SrRuO}_3$ 超晶格^[62]
 Fig. 9 $\text{BaTiO}_3/\text{LaNiO}_3$ ^[61] and $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3/\text{SrRuO}_3$ ^[62] superlattices with different metallic layer thicknesses
 (a, b) P - E hysteresis loops and leakage current curves of the $\text{BaTiO}_3/\text{LaNiO}_3$ superlattices with different LaNiO_3 thicknesses;
 (c) TEM, (d) HRTEM images and (e) P - E hysteresis loops of the $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3/\text{SrRuO}_3$ superlattices with different SrRuO_3 thicknesses
 Colorful figures are available on website

导电氧化物, 例如 SrRuO_3 、 LaNiO_3 和 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 等, 在厚度降低到几纳米以下时, 其导电性质会发生金属-绝缘转变^[50-52], 也可以被用作铁电超晶格的构成材料, 研究结果表明导电氧化物作为构成材料有助于降低界面的退极化场。此外, 在异质界面, 氧八面体会发生倾斜和扭转, 而在界面附近 4 个单胞之内较为强烈, 周期厚度小有助于界面的晶体结构耦合^[93,104]。通过减小超晶格的周期厚度, 可以使薄膜受界面间的应变效应影响更为明显, 同时也会增加退极化场的作用, 需要考虑退极化场的屏蔽问题。另外, 如 3.4 节的讨论, 在制备超低周期厚度的铁电超晶格时, 需要注意构成材料之间是否发生界面的元素扩散, 以避免在界面生成扩散层而引起性能变化。

4 总结与展望

经过科技人员近三十年的努力, 铁电超晶格的研究已经取得了巨大进展。材料体系逐步完善, 已经由最初的铁电/顺电超晶格发展到铁电/铁电超晶格、铁电/导电超晶格和顺电基铁电超晶格, 从两种材料构成的铁电超晶格发展到三种材料构成的三色铁电超晶格。随着制备和表征手段不断进步, 研究

人员已经能够在原子尺度上设计和调控铁电超晶格的微结构和化学成分, 使铁电超晶格表现出优异的铁电、介电、压电和多铁等性能, 还在铁电超晶格中发现了许多新的功能特性, 例如二维电子气、负电容、负电卡效应、优异的储能和光伏性能等, 甚至在由非传统铁电材料构成的超晶格中发现了巨大的铁电极化。这些优异的功能特性, 可以预期铁电超晶格将在下一代集成铁电器件中扮演重要角色, 在信息存储、能量存储与转换等领域具有广阔的应用前景。

另一方面, 研究人员对影响铁电超晶格极化性能的因素的认识也在不断深入。在构成材料的界面, 同时存在应变效应、静电耦合效应、缺陷效应以及不同程度的元素相互扩散等现象。必须考虑应变效应、静电耦合效应、缺陷效应以及界面元素相互扩散等因素对铁电超晶格极化性能的影响。已有研究表明: 1) 应变效应可以调控超晶格构成材料的晶体结构、氧八面体扭转和对称性破缺, 改变电畴结构以及诱发相转变; 2) 自发极化在界面的不连续性将在界面形成内建电场, 驱使带电缺陷聚集到界面附近以补偿极化电荷, 从而形成贯穿超晶格薄膜的电畴。如果界面的极化电荷不能被有效地屏蔽, 则在薄膜中形成 180° 条纹纳米畴或更复杂的极化组

态; 3)氧空位易于聚集在界面以补偿界面的极化电荷, 使构成材料产生晶格畸变, 导致晶格对称性破缺, 进而影响铁电极化; 4)在铁电超晶格中, 周期厚度是调控应变效应、静电耦合效应、缺陷效应等的主要参数。随着周期厚度降低, 上述效应的作用将增强, 对超晶格功能特性的影响也随之增强; 5)界面的元素扩散会导致构成材料的化学成分、晶体结构和物理性质发生变化, 在铁电超晶格的制备过程中, 必须避免发生界面的元素扩散现象。

基于上述认识, 为了进一步提高铁电极化性能以及其他功能特性, 在铁电超晶格今后的研究中, 需要综合考虑并权衡应变效应、静电耦合效应和缺陷效应等的作用。随着对这些复杂的界面作用机制的更深入理解, 探索新的材料体系, 开展构成材料多于两种的铁电超晶格和凸显主要构成材料作用的非对称铁电超晶格的研究, 有可能进一步提高铁电超晶格的铁电、介电、压电和多铁性能, 甚至发现新的功能特性。另外, 目前在铁电/顺电超晶格体系中观察到的涡旋畴(vortex)、通量闭合畴(flux-closure)、半子(Meron)和斯格明子(skyrmion)等多种极化拓扑结构有望应用于制备新一代非易失性超高密度信息存储器件。如何在外场下实现对局域极化组态和拓扑相变的精细调控是实现器件应用的基础, 尚需要面对许多挑战性的工作。

参考文献:

- [1] MARTIN L W, RAPPE A M. Thin-film ferroelectric materials and their applications. *Nature Reviews Materials*, 2016, **2(2)**: 16087.
- [2] WANG Z J, BAI Y. Resistive switching behavior in ferroelectric heterostructures. *Small*, 2019, **15(32)**: 1805088.
- [3] KIM J Y, CHOI M J, JANG H W. Ferroelectric field effect transistors: progress and perspective. *APL Materials*, 2021, **9(2)**: 021102.
- [4] LEE Y C, TSAI C C, LI C Y, *et al.* Fabrication and function examination of PZT-based MEMS accelerometers. *Ceramics International*, 2021, **47(17)**: 24458.
- [5] RAMESH R, SCHLOM D G. Creating emergent phenomena in oxide superlattices. *Nature Reviews Materials*, 2019, **4**: 257.
- [6] DAWBER M, BOUSQUET E. New developments in artificially layered ferroelectric oxide superlattices. *MRS Bulletin*, 2013, **38(12)**: 1048.
- [7] TENNE D A, BRUCHHAUSEN A, LANZILLOTTI-KIMURA N D, *et al.* Probing nanoscale ferroelectricity by ultraviolet Raman spectroscopy. *Science*, 2006, **313(5793)**: 1614.
- [8] SEO S S A, LEE J H, LEE H N, *et al.* Ferroelectricity in artificial bicolor oxide superlattices. *Advanced Materials*, 2007, **19(18)**: 2460.
- [9] HE B, WANG Z. Enhancement of the electrical properties in BaTiO₃/PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃ ferroelectric superlattices. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8(10)**: 6736.
- [10] LEE H N, CHRISTEN H M, CHISHOLM M F, *et al.* Strong polarization enhancement in asymmetric three-component ferroelectric superlattices. *Nature*, 2005, **433(7024)**: 395.
- [11] HONG L, WU P, LI Y, *et al.* Piezoelectric enhancement of (PbTiO₃)_m/(BaTiO₃)_n ferroelectric superlattices through domain engineering. *Physical Review B*, 2014, **90(17)**: 174111.
- [12] WANG Z, CAO H, LIU Q, *et al.* The enhanced ferroelectricity in Sr_{1-x}TiO₃/BaTiO₃ superlattices with Sr deficiency. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2020, **53(31)**: 314004.
- [13] BOUSQUET E, DAWBER M, STUCKI N, *et al.* Improper ferroelectricity in perovskite oxide artificial superlattices. *Nature*, 2008, **452(7188)**: 732.
- [14] XU B, WANG D, ZHAO H J, *et al.* Hybrid improper ferroelectricity in multiferroic superlattices: finite-temperature properties and electric-field-driven switching of polarization and magnetization. *Advanced Functional Materials*, 2015, **25(24)**: 3626.
- [15] RAVICHANDRAN J, YADAV A K, CHEAITO R, *et al.* Crossover from incoherent to coherent phonon scattering in epitaxial oxide superlattices. *Nature Materials*, 2014, **13(2)**: 168.
- [16] CAO Y, WANG Z, PARK S Y, *et al.* Artificial two-dimensional polar metal at room temperature. *Nature Communications*, 2018, **9(1)**: 1547.
- [17] YE M, HU S, ZHU Y, *et al.* Electric polarization switching on an atomically thin metallic oxide. *Nano Letters*, 2021, **21(1)**: 144.
- [18] NIRANJAN M K, WANG Y, JASWAL S S, *et al.* Prediction of a switchable two-dimensional electron gas at ferroelectric oxide interfaces. *Physical Review Letters*, 2009, **103(1)**: 016804.
- [19] VERISSIMO-ALVES M, GARCIA-FERNANDEZ P, BILC D I, *et al.* Highly confined spin-polarized two-dimensional electron gas in SrTiO₃/SrRuO₃ superlattices. *Physical Review Letters*, 2012, **108(10)**: 107003.
- [20] OHTA H, KIM S, MUNE Y, *et al.* Giant thermoelectric Seebeck coefficient of a two-dimensional electron gas in SrTiO₃. *Nature Materials*, 2007, **6(2)**: 129.
- [21] ZHOU P X, LIU H M, YAN Z B, *et al.* Magnetic properties and electronic structures of (YTiO₃)₂/(BaTiO₃)_n superlattices. *Journal of Applied Physics*, 2014, **115(17)**: 17D710.
- [22] ZUBKO P, WOJDEŁ J C, HADJIMICHAEL M, *et al.* Negative capacitance in multidomain ferroelectric superlattices. *Nature*, 2016, **534(7608)**: 524.
- [23] GAO W, KHAN A, MARTI X, *et al.* Room-temperature negative capacitance in a ferroelectric-dielectric superlattice heterostructure. *Nano Letters*, 2014, **14(10)**: 5814.
- [24] GRAF M, ARAMBERRI H, ZUBKO P, *et al.* Giant voltage amplification from electrostatically induced incipient ferroelectric states. *Nature Materials*, 2022, **21(11)**: 1252.
- [25] YADAV A K, NELSON C T, HSU S L, *et al.* Observation of polar vortices in oxide superlattices. *Nature*, 2016, **530(7589)**: 198.
- [26] HONG Z, CHEN L Q. Switchable polar spirals in tricolor oxide superlattices. *Acta Materialia*, 2019, **164**: 493.
- [27] DAS S, TANG Y L, HONG Z, *et al.* Observation of room-temperature polar skyrmions. *Nature*, 2019, **568(7752)**: 368.
- [28] TANG Y L, ZHU Y L, MA X L. Topological polar structures in ferroelectric oxide films. *Journal of Applied Physics*, 2021, **129(20)**: 200904.
- [29] HONG Z, DAMODARAN A R, XUE F, *et al.* Stability of polar vortex lattice in ferroelectric superlattices. *Nano Letters*, 2017, **17(4)**: 2246.
- [30] JANG H W, KUMAR A, DENEV S, *et al.* Ferroelectricity in strain-free SrTiO₃ thin films. *Physical Review Letters*, 2010, **104(19)**: 197601.
- [31] LUO B, WANG X, TIAN E, *et al.* Electronic structure, optical and dielectric properties of BaTiO₃/CaTiO₃/SrTiO₃ ferroelectric superlattices from first-principles calculations. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, **3(33)**: 8625.
- [32] TABATA H, TANAKA H, KAWAI T. Formation of artificial

- BaTiO₃/SrTiO₃ superlattices using pulsed laser deposition and their dielectric properties. *Applied Physics Letters*, 1994, **65(15)**: 1970.
- [33] DAS S, HONG Z, MCCARTER M, *et al.* A new era in ferroelectrics. *APL Materials*, 2020, **8(12)**: 120902.
- [34] DAS S, GHOSH A, MCCARTER M R, *et al.* Perspective: emergent topologies in oxide superlattices. *APL Materials*, 2018, **6(10)**: 100901.
- [35] BENYOUSSEF M, BELHADI J, LAHMAR A, *et al.* Tailoring the dielectric and energy storage properties in BaTiO₃/BaZrO₃ superlattices. *Materials Letters*, 2019, **234**: 279.
- [36] SUN Z, MA C, LIU M, *et al.* Ultrahigh energy storage performance of lead-free oxide multilayer film capacitors via interface engineering. *Advanced Materials*, 2017, **29(5)**: 1604427.
- [37] ARAMBERRI H, FEDOROVA N S, INIGUEZ J. Ferroelectric/paraelectric superlattices for energy storage. *Science Advances*, 2022, **8(31)**: eabn4880.
- [38] YUN Y, MUHLENBEIN L, KNOCHÉ D S, *et al.* Strongly enhanced and tunable photovoltaic effect in ferroelectric-paraelectric superlattices. *Science Advances*, 2021, **7(23)**: eabe4206.
- [39] JI Y, CHEN W J, ZHENG Y. The emergence of tunable negative electrocaloric effect in ferroelectric/paraelectric superlattices. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2020, **53(50)**: 505302.
- [40] LIN J L, WANG Z J, ZHAO X, *et al.* Microstructures and ferroelectric properties of PbTiO₃/PbZrO₃ superlattices deposited by pulse laser deposition. *Ceramics International*, 2018, **44(17)**: 20664.
- [41] CHOI T, LEE J. Structural and dielectric properties of artificial PbZrO₃/PbTiO₃ superlattices grown by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 2005, **475(1/2)**: 283.
- [42] BASTANI Y, BASSIRI-GHARB N. Enhanced dielectric and piezoelectric response in PZT superlattice-like films by leveraging spontaneous Zr/Ti gradient formation. *Acta Materialia*, 2012, **60(3)**: 1346.
- [43] VREJOIU I, ZHU Y, LE RHUN G, *et al.* Structure and properties of epitaxial ferroelectric PbZr_{0.4}Ti_{0.6}O₃/PbZr_{0.6}Ti_{0.4}O₃ superlattices grown on SrTiO₃ (001) by pulsed laser deposition. *Applied Physics Letters*, 2007, **90(7)**: 072909.
- [44] LUPI E, GHOSH A, SAREMI S, *et al.* Large polarization and susceptibilities in artificial morphotropic phase boundary PbZr_{1-x}Ti_xO₃ superlattices. *Advanced Electronic Materials*, 2020, **6(3)**: 1901395.
- [45] LU Y. Dielectric and ferroelectric behaviors in Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ rhombohedral/tetragonal superlattices. *Applied Physics Letters*, 2004, **85(6)**: 979.
- [46] LIN Q, WANG D, CHEN Z, *et al.* Periodicity dependence of the built-in electric field in (Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃/Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ ferroelectric superlattices. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7(47)**: 26301.
- [47] KANNO I, HAYASHI S, TAKAYAMA R, *et al.* Superlattices of PbZrO₃ and PbTiO₃ prepared by multi-ion-beam sputtering. *Applied Physics Letters*, 1996, **68(3)**: 328.
- [48] LIANG Y C, LIANG Y C. Effects of substrate temperature on the physical properties of strained BaTiO₃/LaNiO₃ artificial superlattices. *Journal of Crystal Growth*, 2005, **285(3)**: 345.
- [49] TSENG J Y, WU T B. Dielectric enhancement in (001)-textured BaTiO₃/LaNiO₃ superlattice. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, **88(2/3)**: 433.
- [50] XIA J, SIEMONS W, KOSTER G, *et al.* Critical thickness for itinerant ferromagnetism in ultrathin films of SrRuO₃. *Physical Review B*, 2009, **79(14)**: 140407(R).
- [51] SCHERWITZL R, GARIGLIO S, GABAY M, *et al.* Metal-insulator transition in ultrathin LaNiO₃ films. *Physical Review Letters*, 2011, **106(24)**: 246403.
- [52] LIAO Z, LI F, GAO P, *et al.* Origin of the metal-insulator transition in ultrathin films of La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃. *Physical Review B*, 2015, **92(11)**: 125123.
- [53] CALLORI S J, GABEL J, SU D, *et al.* Ferroelectric PbTiO₃/SrRuO₃ superlattices with broken inversion symmetry. *Physical Review Letters*, 2012, **109(6)**: 067601.
- [54] ROWLEY S E, SPALEK L J, SMITH R P, *et al.* Ferroelectric quantum criticality. *Nature Physics*, 2014, **10(5)**: 367.
- [55] YIN L H, SHI T F, ZHANG R R, *et al.* Electric dipoles via Cr³⁺(d³) ion off-center displacement in perovskite DyCrO₃. *Physical Review B*, 2018, **98(5)**: 054301.
- [56] HE R, LIN J L, LIU Q, *et al.* Emergent ferroelectricity in otherwise nonferroelectric oxides by oxygen vacancy design at heterointerfaces. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12(40)**: 45602.
- [57] TSURUMI T, HARIGAI T, TANAKA D, *et al.* Artificial ferroelectricity in perovskite superlattices. *Applied Physics Letters*, 2004, **85(21)**: 5016.
- [58] YANG K, WANG C, LI J, *et al.* Structural and polarization properties of short-period SrZrO₃/SrTiO₃ superlattices. *Physical Review B*, 2007, **75(22)**: 224117.
- [59] LIN J L, SUN Y, HE R, *et al.* Colossal room-temperature ferroelectric polarizations in SrTiO₃/SrRuO₃ superlattices induced by oxygen vacancies. *Nano Letters*, 2022, **22(17)**: 7104.
- [60] STARSCHICH S, MENZEL S, BÖTTGER U. Evidence for oxygen vacancies movement during wake-up in ferroelectric hafnium oxide. *Applied Physics Letters*, 2016, **108(3)**: 032903.
- [61] LIN J L, WANG Z J, ZHAO X, *et al.* Significantly enhanced ferroelectric and dielectric properties in BaTiO₃/LaNiO₃ superlattices. *Scripta Materialia*, 2020, **179**: 102.
- [62] LIN J L, WANG Z J, ZHAO X, *et al.* Effect of SrRuO₃ layer thickness on electrical properties of Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃/SrRuO₃ superlattices. *Ceramics International*, 2020, **46(7)**: 9328.
- [63] O'NEILL D, BOWMAN R M, GREGG J M. Dielectric enhancement and Maxwell-Wagner effects in ferroelectric superlattice structures. *Applied Physics Letters*, 2000, **77(10)**: 1520.
- [64] DARINSKII B M, SIDORKIN A S, SIGOV A S. Influence of misfit stresses on the dielectric permeability of ferroelectric superlattices BaTiO₃/BaZrO₃. *Nanocomposites*, 2021, **7(1)**: 154.
- [65] CHEN M J, NING X K, WANG S F, *et al.* Enhanced polarization and dielectricity in BaTiO₃:NiO nanocomposite films modulated by the microstructure. *RSC Advances*, 2017, **7(61)**: 38231.
- [66] OKATAN M B, MISIRLIOGLU I B, ALPAY S P. Contribution of space charges to the polarization of ferroelectric superlattices and its effect on dielectric properties. *Physical Review B*, 2010, **82(9)**: 094115.
- [67] HADJIMICHAEL M, LI Y, YEDRA L, *et al.* Domain structure and dielectric properties of metal-ferroelectric superlattices with asymmetric interfaces. *Physical Review Materials*, 2020, **4(9)**: 094415.
- [68] PETROV P K, ZOU B, WANG Y, *et al.* STO/BTO modulated superlattice multilayer structures with atomically sharp interfaces. *Advanced Materials Interfaces*, 2014, **1(3)**: 1300116.
- [69] KANNO I. Piezoelectric MEMS: ferroelectric thin films for MEMS applications. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2018, **57(4)**: 040101.
- [70] SINSHEIMER J, CALLORI S J, BEIN B, *et al.* Engineering polarization rotation in a ferroelectric superlattice. *Physical Review Letters*, 2012, **109(16)**: 167601.
- [71] COOPER V R, RABE K M. Enhancing piezoelectricity through polarization-strain coupling in ferroelectric superlattices. *Physical Review B*, 2009, **79(18)**: 180101(R).
- [72] SHARMA N D, LANDIS C M, SHARMA P. Piezoelectric thin-film superlattices without using piezoelectric materials. *Journal of Applied Physics*, 2010, **108(2)**: 024304.
- [73] JIN C, GENG W, WANG L, *et al.* Tuning ferroelectricity and

- ferromagnetism in BiFeO₃/BiMnO₃ superlattices. *Nanoscale*, 2020, **12(17)**: 9810.
- [74] GUO M, TAN G, YANG W, *et al.* Resistive switching and ferroelectric properties in BiFeO₃ superlattice films. *Materials Letters*, 2018, **228**: 13.
- [75] CUI Z, GRUTTER A J, ZHOU H, *et al.* Correlation-driven eight-fold magnetic anisotropy in a two-dimensional oxide monolayer. *Science Advances*, 2020, **6(15)**: eaay0114.
- [76] JEONG S G, HAN G, SONG S, *et al.* Propagation control of octahedral tilt in SrRuO₃ via artificial heterostructuring. *Advanced Science*, 2020: 2001643.
- [77] GU M, XIE Q, SHEN X, *et al.* Magnetic ordering and structural phase transitions in a strained ultrathin SrRuO₃/SrTiO₃ superlattice. *Physical Review Letters*, 2012, **109(15)**: 157003.
- [78] GARCÍA-FERNÁNDEZ P, VERISSIMO-ALVES M, BILC D I, *et al.* First-principles modeling of the thermoelectric properties of SrTiO₃/SrRuO₃ superlattices. *Physical Review B*, 2012, **86(8)**: 085305.
- [79] CHOI K J. Enhancement of ferroelectricity in strained BaTiO₃ thin films. *Science*, 2004, **306(5698)**: 1005.
- [80] SCHLOM D G, CHEN L Q, EOM C B, *et al.* Strain tuning of ferroelectric thin films. *Annual Review of Materials Research*, 2007, **37(1)**: 589.
- [81] WARUSAWITHANA M P, KENGLE C S, ZHAN X, *et al.* Asymmetric ferroelectricity by design in atomic-layer superlattices with broken inversion symmetry. *Physical Review B*, 2021, **104(8)**: 085103.
- [82] HWANG J, FENG Z, CHARLES N, *et al.* Tuning perovskite oxides by strain: electronic structure, properties, and functions in (electro)catalysis and ferroelectricity. *Materials Today*, 2019, **31**: 100.
- [83] ZHU Z Y, WANG S Q, FU Y M. First-principles study of properties of strained PbTiO₃/KTaO₃ superlattice. *Chinese Physics Letters*, 2016, **33(2)**: 026302.
- [84] RONDINELLI J M, FENNIE C J. Octahedral rotation-induced ferroelectricity in cation ordered perovskites. *Advanced Materials*, 2012, **24(15)**: 1961.
- [85] AGUADO-PUENTE P, GARCIA-FERNANDEZ P, JUNQUERA J. Interplay of couplings between antiferrodistortive, ferroelectric, and strain degrees of freedom in monodomain PbTiO₃/SrTiO₃ superlattices. *Physical Review Letters*, 2011, **107(21)**: 217601.
- [86] NAKHMANSON S M, RABE K M, VANDERBILT D. Polarization enhancement in two- and three-component ferroelectric superlattices. *Applied Physics Letters*, 2005, **87(10)**: 102906.
- [87] CHEN B, GAUQUELIN N, STRKALJ N, *et al.* Signatures of enhanced out-of-plane polarization in asymmetric BaTiO₃ superlattices integrated on silicon. *Nature Communications*, 2022, **13(1)**: 265.
- [88] ORTEGA N, KUMAR A, RESTO O, *et al.* Compositional engineering of BaTiO₃/(Ba,Sr)TiO₃ ferroelectric superlattices. *Journal of Applied Physics*, 2013, **114(10)**: 104102.
- [89] BOLDYREVA K, PINTILIE L, LOTNYK A, *et al.* Thickness-driven antiferroelectric-to-ferroelectric phase transition of thin PbZrO₃ layers in epitaxial PbZrO₃/Pb(Zr_{0.8}Ti_{0.2})O₃ multilayers. *Applied Physics Letters*, 2007, **91(12)**: 122915.
- [90] KHESTANOVA E, DIX N, FINA I, *et al.* Untangling electrostatic and strain effects on the polarization of ferroelectric superlattices. *Advanced Functional Materials*, 2016, **26(35)**: 6446.
- [91] LIM K G, CHEW K H, WANG D Y, *et al.* Charge compensation phenomena for polarization discontinuities in ferroelectric superlattices. *Europhysics Letters*, 2014, **108(6)**: 67011.
- [92] CHEW K H, LIM K G, ONG L H. Polarization discontinuity and interface charges in ferroelectric superlattices. *Ferroelectrics*, 2016, **490(1)**: 149.
- [93] WU X, RABE K M, VANDERBILT D. Interfacial enhancement of ferroelectricity in CaTiO₃/BaTiO₃ superlattices. *Physical Review B*, 2011, **83(2)**: 020104(R).
- [94] SEO S S A, LEE H N. Strain-coupled ferroelectric polarization in BaTiO₃-CaTiO₃ superlattices. *Applied Physics Letters*, 2009, **94(23)**: 232904.
- [95] ZUBKO P, JECKLIN N, TORRES-PARDO A, *et al.* Electrostatic coupling and local structural distortions at interfaces in ferroelectric/paraelectric superlattices. *Nano Letters*, 2012, **12(6)**: 2846.
- [96] AIDHY D S, RAWAT K. Coupling between interfacial strain and oxygen vacancies at complex-oxides interfaces. *Journal of Applied Physics*, 2021, **129(17)**: 171102.
- [97] LI W, ZHAO R, TANG R, *et al.* Vertical-interface-manipulated conduction behavior in nanocomposite oxide thin films. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6(8)**: 5356.
- [98] LIU Y, ZHU Y L, TANG Y L, *et al.* Local enhancement of polarization at PbTiO₃/BiFeO₃ interfaces mediated by charge transfer. *Nano Letters*, 2017, **17(6)**: 3619.
- [99] LIN J L, HE R, LU Z, *et al.* Oxygen vacancy enhanced ferroelectricity in BTO:SRO nanocomposite films. *Acta Materialia*, 2020, **199**: 9.
- [100] COOPER V R, JOHNSTON K, RABE K M. Polarization enhancement in short period superlattices via interfacial intermixing. *Physical Review B*, 2007, **76(2)**: 020103(R).
- [101] PERTSEV N A, TYUNINA M. Interfacial nanolayers and permittivity of ferroelectric superlattices. *Journal of Applied Physics*, 2011, **109(12)**: 126101.
- [102] HUNG C L, CHUEH Y L, WU T B, *et al.* Characteristics of constrained ferroelectricity in PbZrO₃/BaZrO₃ superlattice films. *Journal of Applied Physics*, 2005, **97(3)**: 034105.
- [103] ISHIBASHI Y, OHASHI N, TSURUMI T. Structural refinement of X-ray diffraction profile for artificial superlattices. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2000, **39(1)**: 186.
- [104] KAN D, ASO R, SATO R, *et al.* Tuning magnetic anisotropy by interfacially engineering the oxygen coordination environment in a transition metal oxide. *Nature Materials*, 2016, **15(4)**: 432.