

综述

强关联电子相变氧化物材料及多场调控*

周轩弛^{1)2)†} 李海帆³⁾

1) (山西师范大学化学与材料科学学院, 磁性分子与磁信息材料教育部重点实验室, 太原 030031)

2) (山西师范大学材料科学研究院, 先进永磁材料与技术省部共建协同创新中心, 太原 030031)

3) (香港城市大学化学系, 香港 999077)

(2024 年 2 月 25 日收到; 2024 年 4 月 2 日收到修改稿)

外场激励通过调控强关联氧化物中自由度间的关联耦合作用, 触发其发生多重莫特电子相变和轨道重构, 在强关联电子相变氧化物体系中发现丰富的新奇物性和量子转变, 为构筑新型类脑神经元逻辑器件、磁电耦合器件及能量转换器件奠定基础, 引起了凝聚态物理领域的广泛关注. 本工作系统地回顾了国内外科研团队在强关联氧化物电子相变特性多场调控领域的研究进展, 旨在凸显离子、应力场和栅极电场等新型功能调控自由度在强关联氧化物电子相变特性调控和新型功能特性设计中的关键作用, 阐明强关联氧化物中微观自由度的关联耦合作用对其宏观关联电子相变特性的基础调控规律, 为实现强关联氧化物电子相变特性的可控设计与精准调控提供理论依据, 期望利用多物理场的调控作用在强关联电子相变氧化物材料体系中发现更多的新物理、新物性、新器件和新应用.

关键词: 强关联氧化物, 电子相变, 关联物性调控, 金属-绝缘体转变**PACS:** 71.27.+a, 71.30.+h, 68.35.Rh, 83.60.Np**DOI:** 10.7498/aps.73.20240289

1 引言

强关联氧化物中电荷、轨道、晶格及自旋等多种自由度间的关联、耦合与重构, 使其材料体系中展现出丰富的新奇物理现象, 如金属-绝缘体转变、超导电性、庞磁电阻效应、自旋-轨道耦合及多铁性等. 自 1959 年 Morin^[1] 首次证实二氧化钒 (VO_2) 材料中的金属-绝缘体转变 (metal-to-insulator transition, MIT) 以来, 研究者们相继在三氧化二钒 (V_2O_3)、四氧化三铁 (Fe_3O_4)、稀土镍酸盐 (ReNiO_3) 等 d 轨道过渡族金属氧化物材料中观测到 MIT 现象^[2-4]. 不同于传统的半导体材料, 强关联电子相变氧化物体系中库仑相互作用 (U)、能带宽度 (W) 与电荷转移能 (Δ) 间的竞争效应决定其电子基态及轨道构型, 如 VO_2 中电子关联效应主

导的绝缘基态^[5]. 强关联电子相变氧化物的电子轨道构型及其关联物性可由临界温度、特征电场与光场、高压、极化电场及氢化等多种外场实现突变式可逆调控, 为智能光学窗口、突变式热敏电阻及类脑神经元逻辑器件构筑提供了广阔的设计空间, 因此一直备受凝聚态物理领域的广泛关注^[6-11].

基于外场诱导的多重电子相变不仅实现了强关联氧化物电子相变特性的有效调控, 更在强关联电子相变氧化物材料体系中发现丰富的新型功能特性和器件应用. 近年来, 利用氢化或质子化的手段实现了 ReNiO_3 从 Ni^{3+} 电子巡游基态 ($t_{2g}^6 e_g^1$) 到氢化电子局域态 ($t_{2g}^6 e_g^2$) 间的可逆轨道重构, 突破基于 Ni^{3+} 电荷歧化相关温致电子相变的局限^[12,13], 在生物质传感、人工智能及能量转换等领域有着可观的应用前景^[14-16]; 通过 CaH_2 拓扑还原的方法还在 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 等无限层镍酸盐中发现了非常规

* 国家自然科学基金 (批准号: 12174237, 52171183) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xuanchizhou@sxnu.edu.cn

镍基超导现象, 开启了超导领域的全新探索^[17-19]. 此外, 外场激励诱导强关联氧化物中的多态磁电耦合效应及源于非平衡态的新型电子相与磁基态, 为构筑新型关联电子器件提供了新方案^[20]. 这进一步表明: 通过外场激励调控强关联电子相变氧化物中自由度间的关联耦合关系, 可操控对自由度敏感的量子态及其关联物性, 并探索强关联氧化物材料体系中的新型量子转变和功能特性, 实现关联电子器件等多学科交叉的器件应用.

本文将综述近年国内外科研团队在强关联氧化物电子相变特性多场调控领域的重要研究进展, 重点回顾外场对强关联电子相变氧化物中自由度间复杂关联耦合关系及关联物性的调控作用, 旨在展现外场诱导强关联氧化物体系中的多重电子相变和丰富的新奇物性, 为进一步探索强关联电子相变氧化物中的新型功能特性及构筑关联电子器件奠定基础.

2 强关联电子相变氧化物

2.1 二氧化钒

钒氧化物属于典型的 3d 轨道强关联电子相

变氧化物材料体系, 因具有高度可调的钒离子价态, 而在其材料体系中衍生出一系列典型的电子相变材料, 如 VO, V₂O₃, VO₂ 及其缺氧态玛格奈利相 (V_nO_{2n-1}) 和富氧态沃兹利相 (V_nO_{2n+1}) 等^[21,22]. 在现有的强关联电子相变材料体系中, VO₂ 材料的本征金属-绝缘体转变温度 (T_{MIT}) 最接近于室温, 在 341 K 的相变温度处电阻率发生 5 个数量级的突变, 同时其光学、磁学及热学等丰富物性也会协同发生突变, 并在激光防护、热致变色智能窗、红外热伪装及分立式热敏电阻器件等领域展现出可观的应用价值^[23]. 在特征温度场诱导 VO₂ 发生电子相变时, 其高温金红石 R 相中的 V⁴⁺ 离子沿着 [110] 和 $[1\bar{1}0]$ 方向同时发生反铁电位移, 形成 V-V 二聚体, 使其晶体结构转变为低对称性的单斜 M1 相, 如图 1(a) 所示. 除与 MIT 相关的 M1 相和 R 相外, VO₂ 材料的相图组成极为复杂, 界面应力、高压及化学掺杂等外场激励可稳定其热力学亚稳态的 A 相、M2 相、B 相等^[24,25]. VO₂ 材料中电子自由度与晶格自由度间的复杂关联耦合关系使其 MIT 的物理起源至今仍处在争议之中, 即 VO₂ 的 MIT 是属于莫特 (Mott) 型电子相变还是莫特-

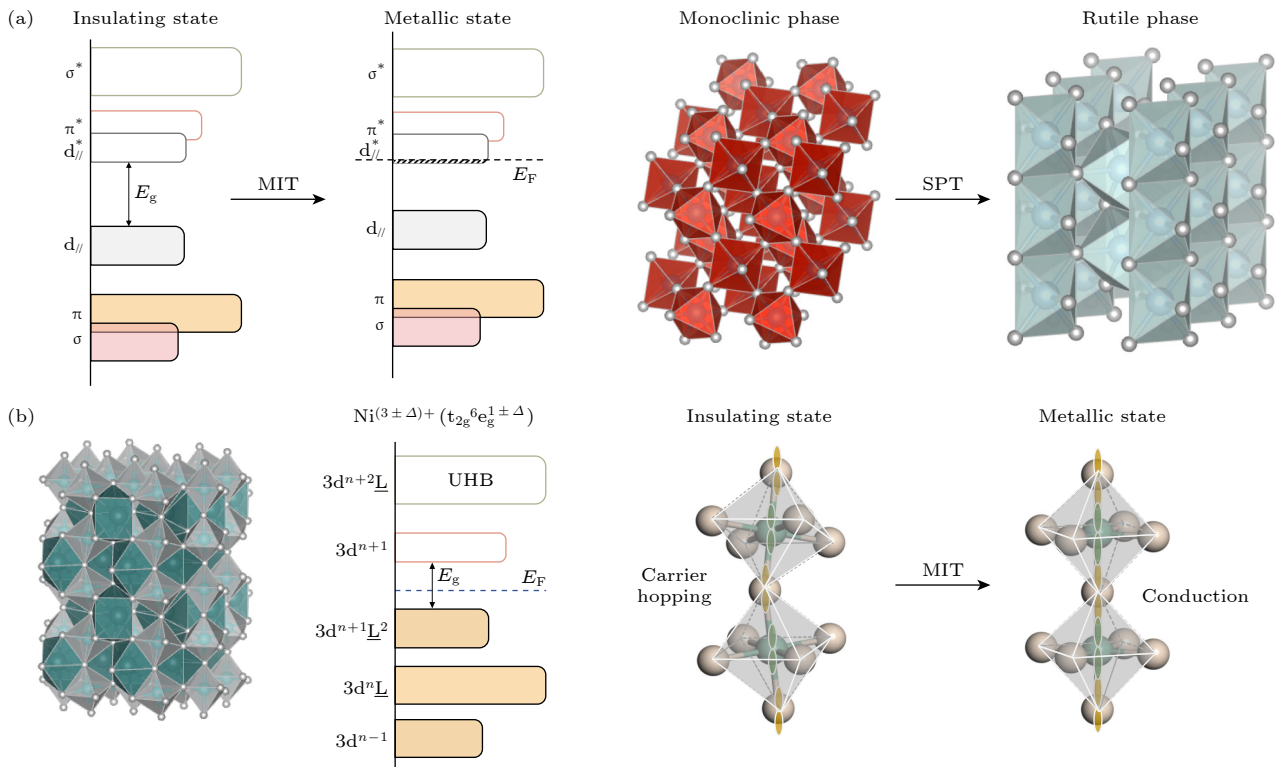


图 1 强关联氧化物金属-绝缘体转变 (MIT) 机理的示意图 (a) 二氧化钒 (VO₂); (b) 稀土镍酸盐 (ReNiO₃), 图 (a) 中标注的 SPT 为结构相变 (structure phase transition) 的缩写

Fig. 1. Schematic of the mechanism associated with the metal-to-insulator transition: (a) VO₂; (b) ReNiO₃, SPT is structure phase transition.

派尔森 (Peierls-Mott) 混合型相变^[26]. 此外, 特征电场、磁场与光场、极化电场、氢化场、缺陷工程及应力场等都可触发并调控 VO_2 电子相变特性, 极大拓宽 VO_2 材料在功能电子器件中的应用空间^[27]. 因此, VO_2 材料体系中奇特的关联物性和丰富的物理内涵使其成为凝聚态物理领域研究的热点材料.

2.2 稀土镍酸盐

稀土镍酸盐 ReNiO_3 (Re 为镧系稀土元素, 其中 $\text{Re} \neq \text{La}$) 是一类具有 MIT 特性的新型稀土功能材料, 具有扭曲的钙钛矿结构, 其中稀土元素 Re 占据 A 位、Ni 元素占据 B 位, 而其金属相则为正交结构 ($Pbnm$ 空间群). 在相变温度处, ReNiO_3 中的 Ni^{3+} 离子发生电荷歧化 ($\text{Ni}^{3+\delta} + \text{Ni}^{3-\delta} \leftrightarrow 2\text{Ni}^{3+}$), 引发其 Ni-3d 轨道与 O-2p 轨道间的库伦相互作用, 触发 ReNiO_3 发生 MIT, 形成 $3d^8L$ 的负电荷转移型基态, 其钙钛矿结构中的 NiO_6 八面体同时发生扭曲, 并伴随着 Ni—O—Ni 键角的减小^[28,29], 如图 1(b) 所示. 由此可见, ReNiO_3 的电子相变特性与其钙钛矿结构中 NiO_6 八面体的扭曲程度高度相关. 因此, 随着占据 A 位稀土元素 (从轻稀土元素 Pr 到重稀土元素 Lu) 离子半径的减小, ReNiO_3 中 NiO_6 八面体的扭曲程度加剧, 导致 Ni—O—Ni 键角减小, 进而弱化其 Ni-3d 轨道和 O-2p 轨道的重叠程度, 使其相变温度从 130 K (PrNiO_3) 到 600 K (LuNiO_3) 内连续可调^[30]. 在相变温度处, ReNiO_3 中 Ni^{3+} 离子发生电荷 (键长) 歧化 (即 $2\text{Ni}^{3+} \leftrightarrow \text{Ni}^{3+\delta} + \text{Ni}^{3-\delta}$), 引发其 Ni-3d 轨道与 O-2p 轨道间的库伦相互作用, 触发 ReNiO_3 发生 MIT, 形成 $3d^8L$ 的负电荷转移型基态. 这种电荷 (键长) 歧化源于 ReNiO_3 钙钛矿结构中两个非等效 Ni 位, 导致了不同的 Ni—O 键长, 且在不同的 Ni—O 键中键长较长和较短的 Ni—O 键分别表现出离子键和共价键的性质, 较长的 Ni—O 键具有 Jahn-Teller 效应, 而较短的 Ni—O 键并不表现出这种性质. 目前研究者们认为有关电荷歧化的本征物理机制存在三种可能: 一是由于 Ni—O 键长不同, 二是由于 Ni—O 键的性质不同, 三是两者均起到了一定的作用. 在特征温度触发 MIT 时, ReNiO_3 材料的电荷 (键长) 歧化会发生变化, 同时其钙钛矿结构中的 NiO_6 八面体也会发生扭曲, 并伴随着 Ni—O—Ni 键角的减小, 如图 1(b) 所示, 对于 MIT 过程中两者的关系同样存在争论. 对于稀土离子半径较小的重稀

土 ReNiO_3 (如 Re 为 Ho-Lu), 其绝缘相的电荷键长 (歧化) 更为显著, 两类不同的 Ni—O 键在相变时均朝着平均键长的方向变化; 而对于中等或轻稀土 ReNiO_3 则完全不同, 其绝缘相的电荷 (键长) 歧化程度相较而言是较低的, 相变过程中键长的变化并不显著. 尽管两类 ReNiO_3 相变过程中的键长变化情况是完全不同的, 但均伴随着八面体扭转 (Ni—O 键角的变化), 两者在相变过程中的耦合关系有待于进一步研究^[31,32]. 除温致电子相变外, ReNiO_3 的磁学特性在相变温度处也从低温反铁磁基态转变为高温顺磁态. 从材料热力学的角度而言, ReNiO_3 处于热力学亚稳态, 通常需要在材料制备过程中引入界面异质形核与高氧压退火过程以稳定其基于 Ni^{3+} 的扭曲钙钛矿结构^[33]. 综上所述, ReNiO_3 扭曲钙钛矿晶体结构中高度可调的容忍因子, 为实现其电子相变特性在宽温域内的灵活调控提供了广阔的设计方案, 成为强关联电子相变材料家族的新“明星”成员, 备受强关联半导体领域的广泛关注.

2.3 锰氧化物

稀土锰基钙钛矿氧化物 (ReMnO_3) 是一类传统的具有金属-绝缘体转变特性的材料体系, 具有丰富的电子结构和磁结构, 其金属-绝缘体转变特性与其过渡金属 Mn 元素 d 轨道的电子占据与能带结构高度相关^[34]. 对于 ReMnO_3 而言, 其材料中 $\text{Mn}^{3+} (t_{2g}^3 e_g^1)$ 具有未占据的 e_g 轨道, Jahn-Teller 畸变效应所引发的轨道有序触发其发生典型的金属-绝缘体转变. 更为重要的是, ReMnO_3 的金属-绝缘体转变温度可通过调节占据 A 位稀土元素的平均离子半径 (即 MnO_6 的八面体扭曲程度) 所进一步调控, 其相变温度随稀土离子半径的减小而逐渐升高^[35]. 除此之外, 进一步利用碱土 (AE) 元素取代钙钛矿结构 A 位的稀土元素, 则可以在 $\text{Re}_{1-x}\text{AE}_x\text{MnO}_3$ 中实现 Mn 元素价态在 $\text{Mn}^{3+} (t_{2g}^3 e_g^1)$ 至 $\text{Mn}^{4+} (t_{2g}^3 e_g^0)$ 间的变化. 值得注意的是, $\text{Re}_{0.5}\text{AE}_{0.5}\text{MnO}_3$ 因 Mn^{3+} 与 Mn^{4+} 离子比例相同而呈现出电荷有序, 进一步增加其 A 位碱土元素的占位比例 (即 $\text{Re}_{1-x}\text{AE}_x\text{MnO}_3 (x > 0.5)$) 则触发与超交换作用相关的金属-绝缘体转变及反铁磁-顺磁转变; 反之, $\text{Re}_{1-x}\text{AE}_x\text{MnO}_3 (x < 0.5)$ 材料可通过双交换作用破坏原有基态的反铁磁序, 从而实现低温铁磁金

属相, 触发金属-绝缘体转变及铁磁-顺磁转变^[36]. 此外, $Re_{1-x}AE_xMnO_3$ ($x < 0.5$) 体系中居里温度附近的庞磁电阻效应 (CMR) 使其在磁传感器器件、磁记录读出磁头及磁随机存储器等领域中展现出广阔的应用前景. 然而, 相比于电子相变温度宽温区可调的 VO_2 与 $ReNiO_3$ 而言, $ReMnO_3$ ($T_{MIT} > 600$ K) 和 $Re_{1-x}AE_xMnO_3$ (T_{MIT} 通常位于较低温区) 材料体系中远离室温的电子相变温度仍在一定程度上制约着其实际应用.

3 强关联氧化物电子相变特性的多场调控

外场激励通过调控强关联氧化物中电荷、晶格、轨道、自旋等量子序间的关联耦合作用, 实现对其电子相变特性的可控设计与精准调控, 并在强关联电子相变氧化物材料体系中发现了丰富的新物理、新物性、新器件和新应用, 如图 2 所示.

3.1 化学掺杂

化学掺杂通过在强关联氧化物材料中引入载流子掺杂及晶格应力, 可有效地调控其电子轨道构

型及电子相变特性^[37]. 总体而言, 高价过渡族金属元素的化学掺杂会诱导电子载流子掺杂效应, 提升强关联电子相变氧化物中金属相电子轨道构型的相对稳定性, 进而倾向于降低其相变温度, 如利用 W^{6+} , Mo^{6+} 和 Nb^{5+} 离子的化学掺杂可将 VO_2 的相变温度调控至室温附近, 反之亦然^[24,38]. 除化学掺杂引入的载流子外, 掺杂离子与母相离子间离子半径的差异不可避免地触发强关联氧化物晶格中局部的晶格扭曲和有序, 也会对强关联氧化物的电子相变特性产生影响^[39,40]. 这种由化学掺杂引发强关联氧化物中电子自由度与晶格自由度的耦合作用在等价过渡族金属元素的化学掺杂中最为凸显, 如 Ti^{4+} 掺杂调控 VO_2 相变温度的物理机制尚处于争议之中^[41]. 与传统半导体中电子 (空穴) 载流子的施主 (受主) 掺杂不同, 强关联电子相变氧化物中由化学掺杂诱导的载流子掺杂效应不仅可以调控材料的载流子浓度, 更会诱导其发生轨道重构及电子结构的变化, 引发其电子相变特性的关联响应. 有必要指出的是, 上述化学掺杂调控强关联电子相变氧化物相变温度的规律并不完全具有普适性, 如低价过渡族金属元素的化学掺杂难以有效地提高 $ReNiO_3$ 的相变温度. 这与 $ReNiO_3$ 中更为扭

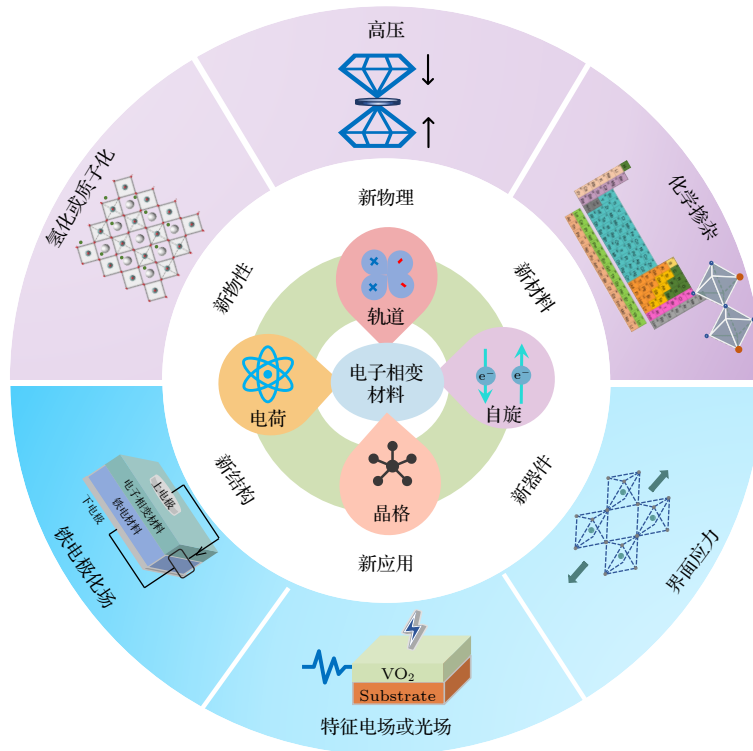


图 2 多场调控强关联氧化物电子相变特性的示意图

Fig. 2. Schematic of regulating the electronic phase transitions for correlated oxides via multiple fields.

曲的 NiO_6 八面体结构难以稳定存在有关. 此外, 利用碱土 (AE) 元素在钙钛矿锰氧化物 A 位取代稀土元素, 可在宽温域内实现对 $\text{Re}_{1-x}\text{AE}_x\text{MnO}_3$ 材料金属-绝缘体转变特性的有效调控^[36]. 除化学掺杂相关的丰富物理内涵外, 如何实现强关联氧化物中替代式掺杂离子的均匀分布及其掺杂含量的精准控制, 对实现其电子相变特性的可控设计与精准调控也极为重要, 尤其是针对 VO_2 敏感电子相变材料. 近期, 周轩弛等^[42] 提出一种放电等离子体辅助的反应掺杂策略, 利用放电等离子体相关的非平衡反应过程突破热力学平衡相图的限制, 实现掺杂 VO_2 电子相变陶瓷材料的可控制备及其电子相变特性在宽温域内的灵活设计与精准调控, 如图 3 所示. 基于前驱体熔点依赖的放电等离子体过程, 通过将母相 VO_2 与高熔点、高电阻的过渡族金属氧化物进行复合, 抑制其沿晶界裂纹方向的漏电流, 同时提升 VO_2 电子相变陶瓷材料的相变尖锐度和力学强度, 为构筑 VO_2 基宽温域敏感电阻元器件提供了广阔的设计空间^[43].

3.2 氢化或质子化

近年来, 氢化或质子化通过引入离子这一全新的功能调控自由度, 在强关联电子相变氧化物材料体系中触发多种新型电子相和多重电子相变特性, 并在关联电子器件、人工智能、能量转换器件和生物传感等领域展现出可观的应用前景^[4]. 目前基于氢溢出法^[44]、电场控制的离子液体门控法^[20]、拓扑还原法^[17]及电子-质子协同掺杂法^[45]等均可实现强关联电子相变氧化物的氢化或质子化过程. 更为重要的是, 利用氢化相关的电子掺杂效应可以直接操控过渡族金属元素 d 轨道的电子占据态和电子轨道构型, 进而在强关联氧化物氢相关的相图中发现了多种源于非平衡态的新奇物性. 氢化或质子化过程中引入的氢元素会占据在强关联氧化物晶格的间隙位置, 突破替代式化学掺杂中固溶度极限的局限性, 进而引起较大的晶格膨胀及扭曲, 而关联氧化物中电子自由度和晶格自由度的耦合关系会引发多种物性的关联响应. 不同于传统物性的调控方法, 氢化或质子化调控强关联氧化物电子相变

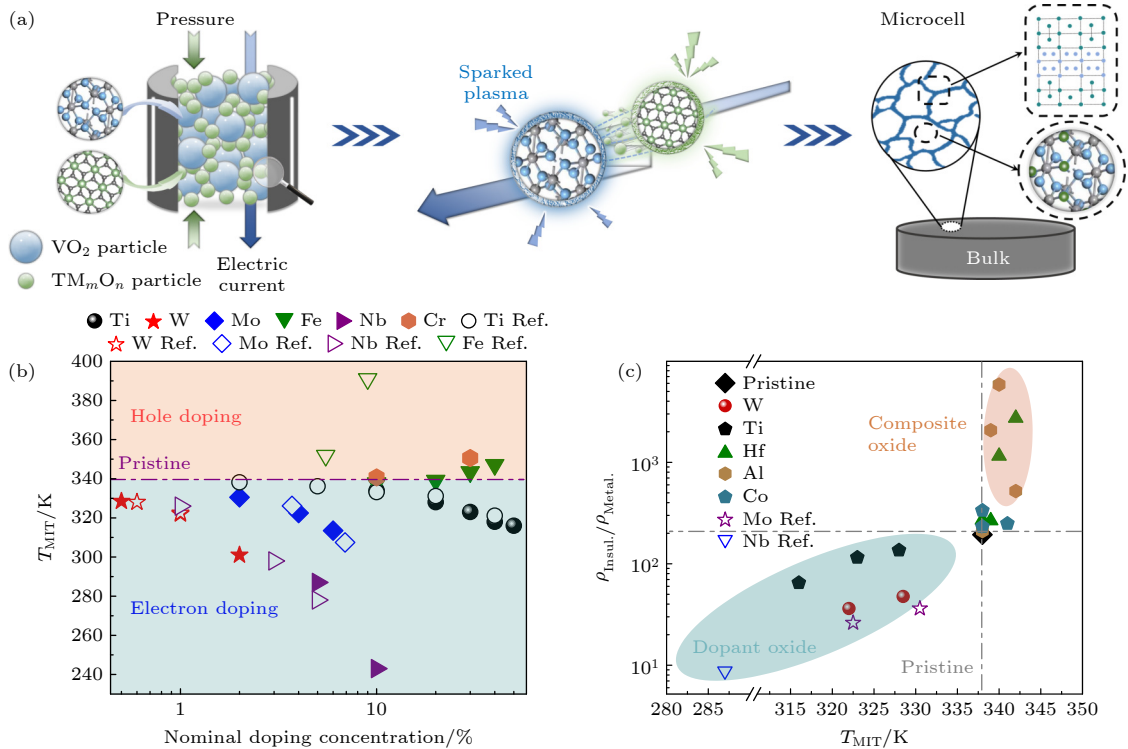


图 3 化学掺杂调控强关联氧化物的电子相变特性 (a) 放电等离子体辅助的反应掺杂策略示意图^[42]; (b) 掺杂 VO_2 的相变温度随掺杂量的变化关系图^[42]; (c) 掺杂 VO_2 的相变尖锐度随相变温度的变化关系图^[43]

Fig. 3. Regulating the electronic phase transition for correlated oxides via chemical doping: (a) Schematic of spark plasma assisted reactive doping strategy^[42]; (b) the transition temperature for doped VO_2 plotted as a function of doping concentration^[42]; (c) the transition sharpness for doped VO_2 plotted as a function of doping concentration^[43].

特性, 具有可逆调控、可实现较大的能量尺度操控及可实现多自由度体效应调控等特点, 进而在强关联氧化物电子相变调控领域展现出独特的优势. 例如, 通过氢化调控 VO_2 材料的电子关联效应, 研究者们相继在 VO_2 氢相关的电子相图中发现了氢化金属态和氢化电子局域态等多种新型电子相和多重电子相变特性^[2,46]. 与 Ni^{3+} 电荷歧化引发 ReNiO_3 的温致电子相变不同, 氢化或质子化触发 ReNiO_3 在电子巡游基态、氢化电子局域态和超导态等量子态间发生多重轨道重构, 进而在镍酸盐材料体系中发现了丰富的功能特性和器件应用^[12,18]. Scherwitzl 等^[47] 利用基于离子液体的双电层实现对 NdNiO_3 材料导电性和相变温度的有效调控. 随后, Shi 等^[48] 利用离子液体作为场效应晶体管的栅介质替代传统栅极电介质绝缘体, 通过栅极电场将质子嵌入 (或抽出) 到晶体管沟道层 SmNiO_3 材料中, 诱导 SmNiO_3 材料的可逆非易失电阻开关效应, 并构筑出电场控制的质子基突触晶体管. Jeong 等^[49] 利用电场控制的离子液体门控法通过调节沟道层 VO_2 的氧化化学计量比, 实现 VO_2 材料的金属化. Lu 等^[20] 和 Li 等^[50] 利用电场控制的离子液体门控法, 基于质子和氧离子的双离子调控在 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 材料体系中实现了可逆的多态相变, 为构筑电场控制的新型质子基磁电耦合器件提供了新思路. 此外, 基于栅极电场调控离子液体和固态质子电解质等富质子源中质子的空间分布, 也可触发 VO_2 发生氢致多态相变, 为构筑新型质子基电化学晶体管奠定基础^[51]. 基于电场控制的离子液体方法还诱导 $\text{SrCoO}_{2.5}/\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 异质结从反铁磁/铁磁耦合到铁磁/铁磁耦合的转变^[52]. 利用氢化相关的电子掺杂效应, 周轩弛等^[53] 在氢化 NiO 材料体系中发现了基于 $t_{2g}^6 e_g^3$ 电子游离态构型的新型氢化电子相, 实现了 NiO 材料中高达 10^{10} 量级的电阻突变效应及新型氢致电子相变. 氢化或质子化方法还在 NiCo_2O_4 ^[54], CoFe_2O_4 ^[55] 及 $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{MnO}_3$ ^[56] 等材料体系中, 实现了对其磁性能和磁结构的有效调控. 然而, 氢化关联氧化物中电荷-晶格-自旋-离子间复杂的耦合机制, 使其氢致电子相变的物理起源一直备受凝聚态物理领域的广泛关注. 近年来, 随着核反应分析和飞行时间二次离子质谱技术的迅速发展, 使得氢化强关联氧化物中氢含量的定量化表征成为可能, 有助于进一步理清氢元素在强关联氧化物氢致相变中的作用. 借助核反应分析对氢

化 VO_2 晶格中氢元素深度分布的定量化表征进一步证实了: 氢化 VO_2 晶格中高氢含量所引发 $\text{V-d}^*/$ 轨道的全满占据是触发氢化 VO_2 电子局域化效应的关键因素; 阐明了多晶 VO_2 薄膜材料中质子在晶界处的聚集效应, 反而会抑制氢化 VO_2 高度电子局域态的形成^[5]; 并从氢化动力学的角度厘清了高价过渡族金属元素掺杂所引发 VO_2 的晶格无序或扭曲, 会抑制相同氢化条件下 VO_2 晶格中的氢含量, 进而稳定氢化 VO_2 电子游离态的轨道构型^[57], 如图 4 所示. 因此, 氢化或质子化通过调控强关联电子相变氧化物中电荷、晶格、轨道和自旋间的关联耦合关系, 在氢化关联氧化物材料体系中发现了丰富的新奇物性和器件应用, 成为调控强关联氧化物电子相变特性的有力手段.

3.3 应力场

强关联氧化物材料体系中晶格自由度与轨道自由度的关联耦合作用使应力场对其电子相变特性的调控成为可能. 应力场可进一步分为外延应力、动态压电产生的电控应力和静水压力等, 在本节中将分别对三种典型的应力场调控强关联氧化物的电子相变特性进行简要介绍. 利用外延异质结体系中衬底与薄膜间晶格参数的差异构筑出不同的界面应力状态已在 VO_2 , ReNiO_3 和 NiO 等材料体系中实现对其电子相变特性的有效调控. 例如, 通过在 VO_2 金红石相 c 轴方向施加界面应力, 可有效调控其 V-3d 轨道的重叠程度, 进而调控 VO_2 的相变温度, 如 $\text{VO}_2/\text{TiO}_2(001)$ 异质结 c 轴方向上的压缩应力使其相变温度可降至 280 K^[58]. 与之类似, 界面应力通过调控 ReNiO_3 中 NiO_6 八面体结构的扭曲程度, 影响其 O-2p 轨道与 Ni-3d 轨道间的重叠程度, 操控 ReNiO_3 电子轨道构型的相对稳定性^[59]. 基于 NiO 与 ReNiO_3 具有极为相似的 NiO_6 八面体晶体场的核心思路, 利用界面应力可有效地调控 NiO 材料的载流子输运激活能及其 a_{1g} 轨道的电子占据态^[53]. 近年来, 研究者们还利用具有优异压电和铁电特性的 PMN-PT 衬底, 通过构筑关联氧化物/PMN-PT 外延异质结, 利用垂直方向外加电场诱导 PMN-PT 衬底产生电控应力作用, 进而有效地调控上层关联氧化物的电子相变特性, 如 VO_2 , ReNiO_3 , $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$ 等^[60-62]. 基于 NiO 材料中对应力场高度敏感的 NiO_6 八面体, 可在 $\text{NiO}/\text{PMNPT}(001)$ 异质结中实现约 82%

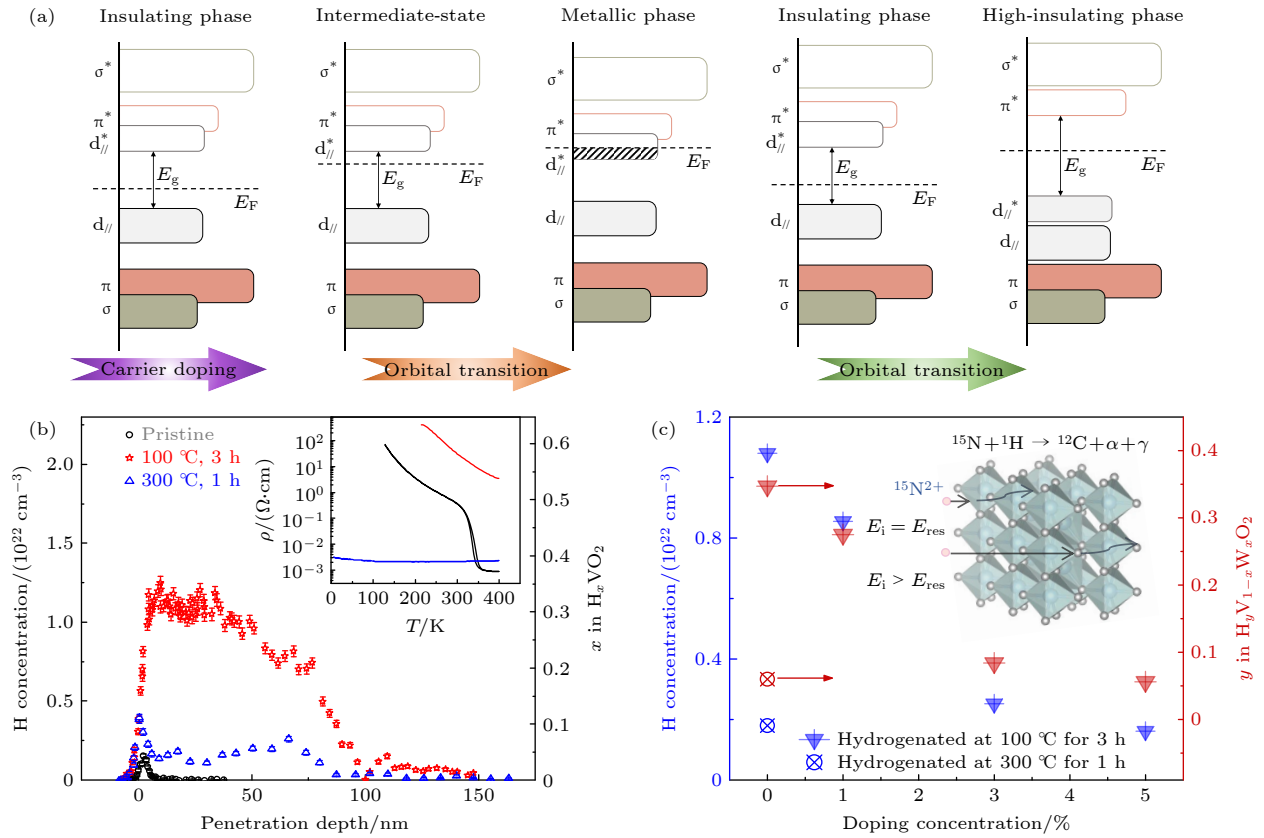


图4 质子化调控强关联氧化物的电子相变特性 (a) 质子化触发 VO_2 发生多重轨道重构的示意图[5]; (b) 氢化 VO_2 的氢含量深度分布图及其阻温特性[5]; (c) VO_2 中氢含量随 W^{6+} 掺杂含量的变化关系图[57]

Fig. 4. Regulating the electronic phase transition for correlated oxides via protonation: (a) Schematic of hydrogen-induced multiple orbital reconstructions within VO_2 [5]; (b) the depth profile of the hydrogen concentration and the temperature dependence of the resistivity for hydrogenated VO_2 [5]; (c) the hydrogen content for W^{6+} -substituted VO_2 plotted as a function of W^{6+} doping concentration[57].

的阻态翻转(图5),为构筑新型逻辑电子器件提供了广阔的设计方案[53].与之类似,通过在 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{PMN-PT}$ 异质结上施加电场可利用 PMN-PT 材料的动态压电效应触发 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 磁学性能的改变,并基于 PMN-PT 的极化效应调控其发生阻态翻转[63].除上述讨论外延异质结体系中的界面应力外,高压为设计强关联氧化物的电子相变特性引入了一个新的功能调控自由度,通过调控强关联氧化物中电子关联效应与带宽间的竞争关系,触发强关联氧化物电输运性质和晶体结构的突变.例如,通过金刚石对顶砧在 VO_2 材料上施加 10 GPa 的高压会触发其金属化效应[64],而 240 GPa 的高压会触发 NiO 的绝缘体-金属转变[65].陈吉堃等[66]还利用高压的手段在 ReNiO_3 材料体系中发现了高压诱导源于非平衡态的新型电子相和奇异的关联电子输运行为.如何利用高压等手段进一步探索强关联电子相变氧化物中的新型电子相和新奇物

性,以及进一步完善亚稳相 ReNiO_3 中压力-稀土离子半径-电子相变特性的相图仍值得研究者进一步探索.

3.4 特征电场

基于特征电场(指可触发强关联氧化物发生电致相变的临界阈值电场)触发强关联氧化物发生电致相变,因具有开关效应显著、纳秒级超快响应时间等显著优势,为发展后摩尔时代新型功能电子器件提供了广阔的设计空间[67,68].通过构筑强关联电子相变氧化物场效应晶体管或三明治结构,施加大于临界阈值电场(约 1 MV/m)的栅极偏压触发其发生 MIT,其电致相变的响应时间通常可小于 1 ns,而电阻的开关比高达 10^3 — 10^5 ,维持性能稳定的循环次数不低于 10^{10} 次.利用化学掺杂及温度场等多物理场的综合作用,可以进一步降低触发强关联氧化物电致相变的临界阈值电场,为实现强

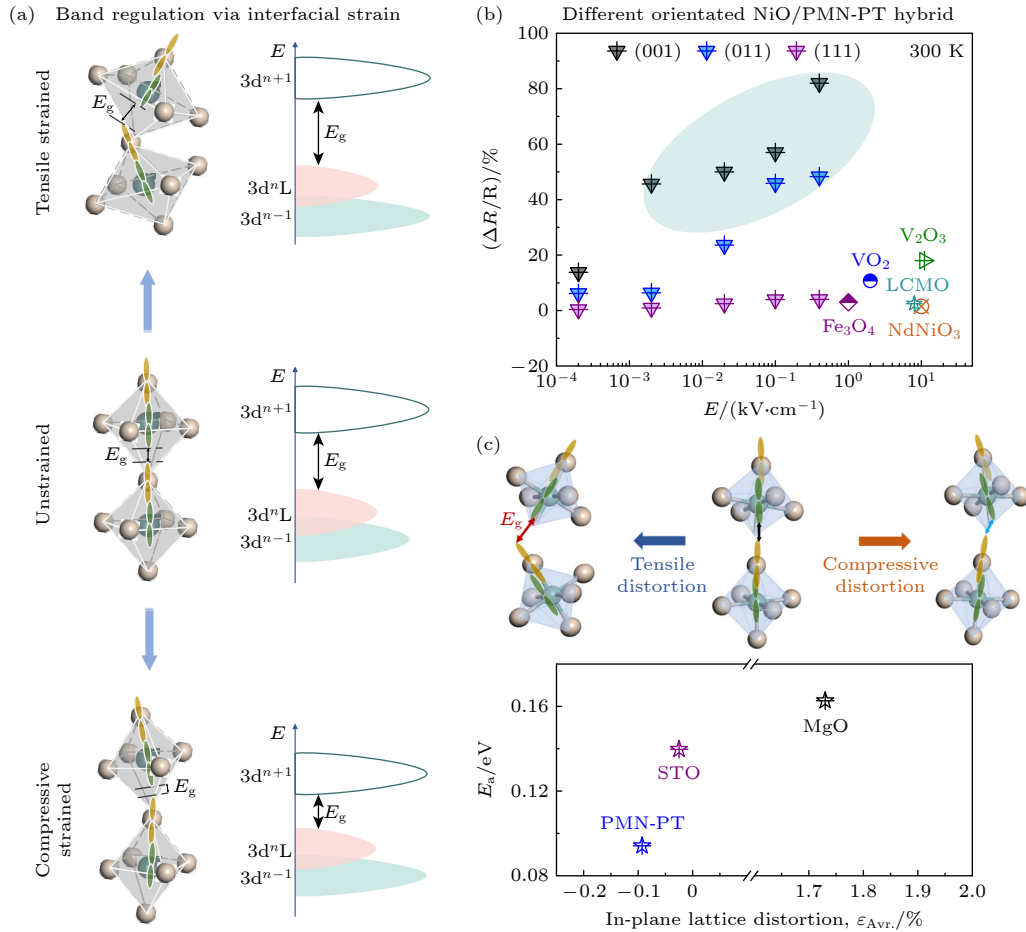


图 5 界面应力调控强关联氧化物的电子相变特性 (a) 质子化触发 NiO 发生多重电子相变示意图^[53]; (b) NiO/PMN-PT 异质结的阻态翻转^[53]; (c) 界面应力调控 NiO 的载流子跃迁激活能^[53]

Fig. 5. Regulating the electronic phase transition for correlated oxides via interfacial strain: (a) Schematic of hydrogen-triggered multiple electronic phase transitions^[53]; (b) the resistive switching of NiO/PMN-PT heterostructure^[53]; (c) manipulating the carrier hopping energy of NiO by using interfacial strain^[53].

关联氧化物电致相变功能特性的器件化奠定了基础^[68]. 然而强关联氧化物中电荷自由度与晶格自由度间的强关联耦合效应, 使其电致相变的机理仍处于较大的争议之中. 一方面, 施加栅极电场诱导的焦耳热可能会引发强关联氧化物的温致电子相变, 即利用临界温度触发电子相变材料金属相导电细丝的形成, 进而形成导电回路, 触发其电阻的开关效应^[69]; 另一方面, 外加电场可在强关联氧化物中注入电子载流子, 进而调控材料的电子关联效应, 诱导强关联氧化物发生电致相变^[49]. 此外, 研究者们将强关联电子相变氧化物材料作为场效应晶体管 (FET) 的沟道层, 利用栅极偏压注入电子、质子及氧空位等, 可利用电场控制的离子调控方法在关联氧化物中实现比传统静电门控更大的载流子密度 (约 10^{15} cm^{-2}), 触发可逆非易失的电阻开关效应 (图 6(a)), 构筑出新型关联电子原型器件^[51],

探索强关联电子相变氧化物材料体系中源于非平衡态的新型电子相和关联输运行为 (图 6(b))^[70]. Zhang 等^[14] 基于模拟鲨鱼洛伦兹壶腹的核心思想, 利用弱电场调控海洋环境中质子空间分布诱导 SmNiO_3 电阻变化的原理, 构筑出海洋弱电场传感原型器件; 李海帆等^[71] 进一步证实由于 SmNiO_3 不同晶体学取向间氧原子致密度的差异, 弱电场触发海洋化境中 SmNiO_3 材料电阻的变化值具有明显的各向异性, 如图 6(c) 和图 6(d) 所示. Hu 和 Gao^[72] 利用静电效应也触发场效应晶体管沟道层 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 材料发生 32% 的阻态翻转. 如何从新器件构型、新结构、新材料和新方法的角度, 进一步利用外加电场在强关联电子相变氧化物体系中实现更大能量尺度的物性调控, 进而构筑出电场控制的新型功能电子原型器件亟需研究者们进一步探索.

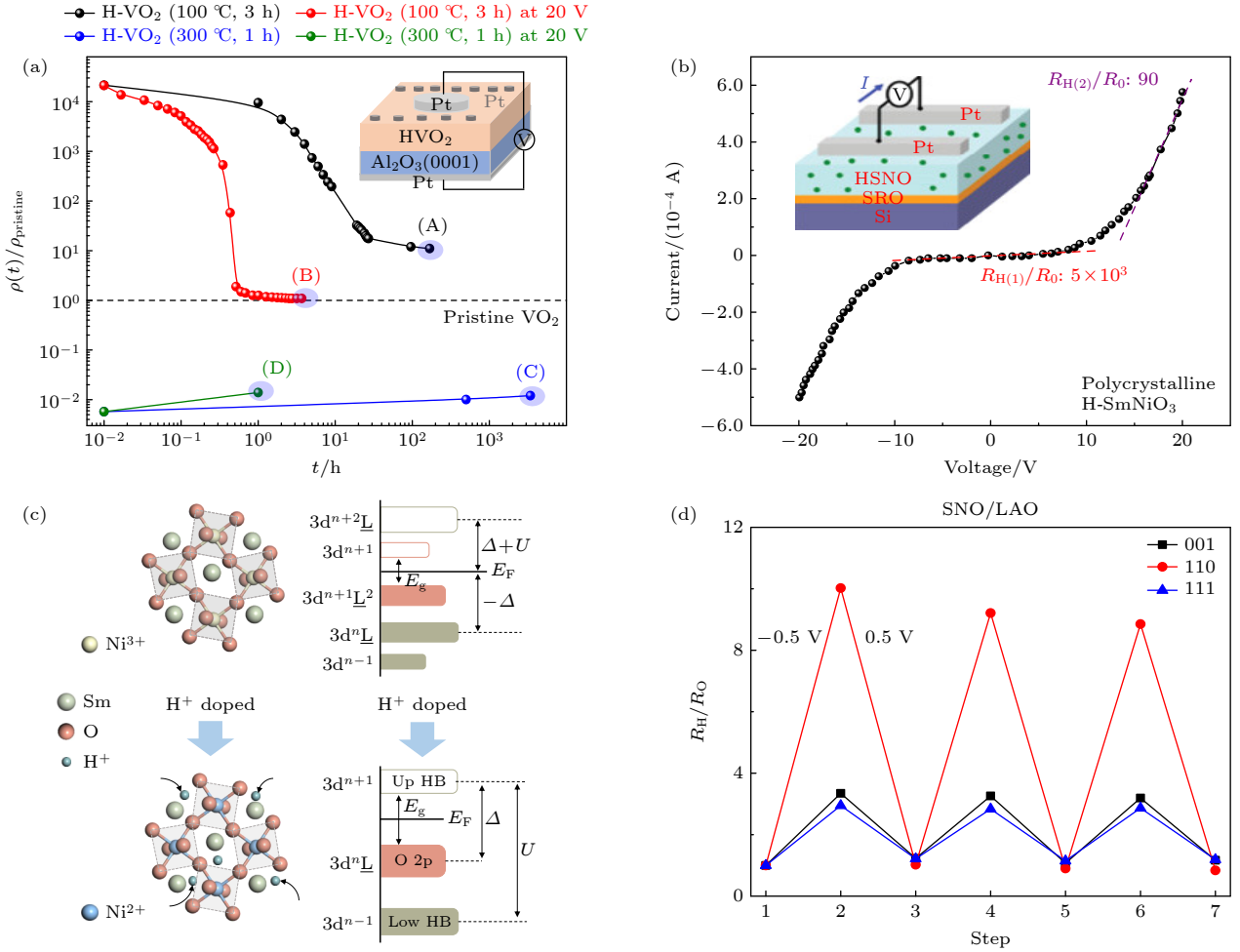


图6 特征电场调控氢化强关联氧化物的电子相变特性 (a) 特征电场触发 VO_2 可逆的氢致电子相变^[6]; (b) 特征电场诱导氢化 SmNiO_3 中类二极管的奇异输运行为^[70]; (c) SmNiO_3 基海洋电场传感器原理图^[71]; (d) SmNiO_3 海洋电场传感的晶体学各向异性^[71]

Fig. 6. Regulating the electronic phase transition for hydrogenated correlated oxides via imparting a critical electric field: (a) Voltage-actuated reversible hydrogen-associated electronic phase transition of VO_2 ^[6]; (b) electrically tunable diode-like transport behavior of hydrogenated SmNiO_3 ^[70]; (c) schematic of SmNiO_3 -based ocean electric field sensor^[71]; (d) the crystallographic anisotropy in the ocean electric field sensing of SmNiO_3 ^[71].

3.5 其他外场激励

除上述详细讨论的化学掺杂、氢化或质子化、应力场及特征电场外,在强关联氧化物中构筑缺陷工程也可有效调控其电子相变特性.氧空位通过引入电子掺杂效应,调控强关联电子相变氧化物的电子轨道构型和占据态,触发 VO_2 , ReNiO_3 和 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 等材料电输运特性的突变^[73,74].基于扫描隧道显微镜 (SPM) 针尖引入的应力场和缺陷工程等多物理场的综合作用, Schrecongost 等^[75] 在纳米尺度可逆地触发 VO_2 在单斜绝缘相、单斜金属态和层状绝缘相等量子态间发生多态相变. Lee 等^[76] 还构筑了 $\text{VO}_2/\text{BiFeO}_3/\text{SrRuO}_3$ 强关联电子相变氧化物/铁电材料异质结,基于垂直方向的栅极电场调控 BiFeO_3 材料中铁电极化电荷的空间分布,实现

了铁电极化电荷与关联电子间的耦合作用及对 VO_2 电子相变特性的可逆非易失的调控,其阻态翻转的开关比可高达 10^2 .此外,利用特征光场、外磁场等外场激励均可进一步实现对强关联氧化物电子相变特性的可控设计与精准调控^[77,78].由此可见,利用多种外场调控强关联电子相变氧化物中多种自由度的关联耦合关系,可探索材料体系中源于非平衡态的新奇物性和多重电子相变特性.

4 总结和展望

本文回顾了强关联氧化物电子相变特性多场调控方面的研究进展,旨在阐述基于化学掺杂、氢化或质子化、应力场及特征电场等多种外场对强关

联氧化物量子序间的关联耦合关系的调控作用,可在强关联电子相变氧化物材料体系中实现多种新型电子相变和丰富的功能特性,为进一步构筑关联电子器件、类脑神经元逻辑器件、生物传感、能量转换器件等多学科交叉的器件应用奠定了基础.值得注意的是,强关联氧化物发生金属-绝缘体转变的物理图像不尽相同,VO₂的电子轨道构型由其V-3d轨道所决定,相变温度前后d_{||}轨道的劈裂触发其发生电子相变,为典型的Mott-Hubbard型绝缘体;ReNiO₃属于负电荷转移型绝缘体,NiO₆八面体旋转和Ni³⁺电荷歧化协同触发其发生电子相变,并且其电子相变特性与Ni-3d和O-2p轨道间的杂化程度高度相关;而锰氧化物的金属-绝缘体转变特性则与过渡金属元素轨道的电子占据与能带结构高度相关,轨道/电荷有序在其中发挥重要的作用.氢化与化学掺杂通过引入载流子调控过渡金属元素d轨道的电子占据态和轨道构型,进而实现对其电子相变特性的有效调控.值得注意的是,氢化引入的氢离子占据在强关联氧化物晶格的间隙位置,可以突破传统化学掺杂固溶度极限的限制,实现更高能量尺度的物性调控,因而在强关联氧化物氢相关的相图中发现了丰富的新型电子相和功能特性.应力场通过操控强关联电子相变氧化物的晶格自由度,影响其d轨道的杂化程度,进而调控强关联氧化物的电子相变特性.然而,在强关联氧化物电致相变的研究中,电流触发焦耳热效应和电场诱导电子关联效应的耦合作用使其本征的物理机制仍处于争议之中.尽管目前国内外科研团队已在外场调控强关联氧化物电子相变特性领域取得了重要的研究进展,但关联氧化物体系中多种自由度间复杂的关联耦合作用,使其本征的物理起源及更为丰富的物理内涵和物理现象值得被进一步探索.

1) 基于氢化或质子化调控强关联氧化物的电子相变特性中,如何进一步厘清电荷-轨道-晶格-离子间的耦合关系及其物理机制?基于核反应分析和飞行时间二次离子质谱技术对氢化强关联氧化物中氢含量深度分布进行定量化表征,并结合第一性原理密度泛函理论计算与分子动力学模拟,建立氢离子在关联氧化物晶格中的扩散方程,有望通过阐明氢元素在氢致相变中的作用,揭示氢致多态相变本征的物理图像.进一步将氢化的方法拓展到Re₂NiO₄, Re_xAE_{2-x}NiO₄, V_xO_y, Ti_xO_y, ReAEMnO₃

及Re₂FeO₄等材料体系中,探索氢化对材料物性调控的共性规律.

2) 如何进一步借助电控应力和铁电极化场等多物理场进一步探索强关联电子相变氧化物材料体系中源于非平衡态的新奇物性,触发更大能量尺度的关联物性调控,并从新材料、新方法和新结构的角度进一步实现强关联氧化物电子相变特性的可控设计与精准调控?值得注意的是,外延异质结中衬底和电子相变氧化物薄膜间晶体结构的匹配性对于提升基于电控应力和铁电极化场相关的物性调控的能量尺度具有重要意义.

3) 亟需突破制备VO₂与亚稳相ReNiO₃等敏感材料的技术壁垒,并探索强关联电子相变氧化物与传统硅基半导体工艺兼容的方法,这对实现外场诱导功能特性的器件化和探索多学科交叉的新器件应用具有重要意义.在ReNiO₃的制备中引入高氧压退火和界面异质形核是稳定ReNiO₃中扭曲钙钛矿结构的关键,而如何进一步精准控制VO₂中位于中间价态的V⁴⁺离子价态是实现其电子相变特性可控设计的有效途径.从材料的角度变革现有的牺牲层材料(如Sr₄Al₂O₇)并进一步降低电子相变材料的生长温度,对构筑与硅基衬底兼容的强关联电子相变氧化物具有重要意义.

4) 此外,仍需进一步厘清不同稀土元素组分对ReNiO₃的电阻率-温度-压力关系的调控规律,阐明ReNiO₃材料体系中高压触发电子相变的共性规律,构建稀土离子半径与高压触发电子相变的基础关系,探索源于高压触发非平衡态的新奇电输运特性和新型高压相.

因此,结合原子尺度的晶格表征及电子自由度的定性表征,阐明离子、应力及电场等功能调控自由度与关联氧化物中电子自由度和晶格自由度的微观耦合机制及与宏观电子相变特性间的构效关系,有望进一步借助外场激励的手段在强关联电子相变氧化物体系中实现更为丰富的功能特性和器件应用.

参考文献

- [1] Morin F J 1959 *Phys. Rev. Lett.* **3** 34
- [2] 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
- [3] Lu N, Zhang Z, Wang Y, Li H B, Qiao S, Zhao B, He Q, Lu

- S, Li C, Wu Y, Zhu M, Lyu X, Chen X, Li Z, Wang M, Zhang J, Tsang S C, Guo J, Yang S, Zhang J, Deng K, Zhang D, Ma J, Ren J, Wu Y, Zhu J, Zhou S, Tokura Y, Nan C W, Wu J, Yu P 2022 *Nat. Energy* **7** 1208
- [4] Zhou X, Li H, Jiao Y, Zhou G, Ji H, Jiang Y, Xu X 2024 *Adv. Funct. Mater.* 2316536
- [5] Zhou X, Li H, Meng F, Mao W, Wang J, Jiang Y, Fukutani K, Wilde M, Fugetsu B, Sakata I, Chen N, Chen J 2022 *J. Phys. Chem. Lett.* **13** 8078
- [6] Wang S, Jiang T, Meng Y, Yang R, Tan G, Long Y 2021 *Science* **374** 1501
- [7] Tang K, Dong K, Li J, Gordon M P, Reichertz F G, Kim H, Rho Y, Wang Q, Lin C Y, Grigoropoulos C P, Javey A, Urban J J, Yao J, Levinson R, Wu J 2021 *Science* **374** 1504
- [8] Zhang H T, Park T J, Islam A, et al. 2022 *Science* **375** 533
- [9] Lee D, Chung B, Shi Y, et al. 2018 *Science* **362** 1037
- [10] Lao B, Zheng X, Li S, Wang Z M 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 097702 (in Chinese) [劳斌, 郑轩, 李晟, 汪志明 2023 物理学报 **72** 097702]
- [11] Zhou X, Wu Y, Yan F, Zhang T, Ke X, Meng K, Xu X, Li Z, Miao J, Chen J, Jiang Y 2021 *Ceram. Int.* **47** 25574
- [12] Gao L, Wang H, Meng F, Peng H, Lyu X, Zhu M, Wang Y, Lu C, Liu J, Lin T, Ji A, Zhang Q, Gu L, Yu P, Meng S, Cao Z, Lu N 2023 *Adv. Mater.* 2300617
- [13] Chen J K, Mao W, Ge B, Wang J, Ke X Y, Wang V, Wang Y P, Dobeli M, Geng W T, Matsuzaki H, Shi J, Jiang Y 2019 *Nat. Commun.* **10** 694
- [14] Zhang Z, Schwanz D, Narayanan B, et al. 2018 *Nature* **553** 68
- [15] Zhou Y, Guan X F, Zhou H, Ramadoss K, Adam S, Liu H J, Lee S, Shi J, Tsuchiya M, Fong D D, Ramanathan S 2016 *Nature* **534** 231
- [16] Deng S, Yu H, Park T J, Islam A N M N, Manna S, Pofelski A, Wang Q, Zhu Y, Sankaranarayanan S K R S, Sengupta A, Ramanathan S 2023 *Sci. Adv.* **9** eade4838
- [17] 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
- [18] Ding X, Tam C C, Sui X, Zhao Y, Xu M, Choi J, Leng H, Zhang J, Wu M, Xiao H, Zu X, Garcia-Fernandez M, Agrestini S, Wu X, Wang Q, Gao P, Li S, Huang B, Zhou K J, Qiao L 2023 *Nature* **615** 50
- [19] Sun H, Huo M, Hu X, Li J, Liu Z, Han Y, Tang L, Mao Z, Yang P, Wang B, Cheng J, Yao D X, Zhang G M, Wang M 2023 *Nature* **621** 493
- [20] 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
- [21] Aetukuri N B, Gray A X, Drouard M, Cossale M, Gao L, Reid A H, Kukreja R, Ohldag H, Jenkins C A, Arenholz E, Roche K P, Dürr H A, Samant M G, Parkin S S P 2013 *Nat. Phys.* **9** 661
- [22] Zhang Z, Zhang L, Zhou Y, Cui Y, Chen Z, Liu Y, Li J, Long Y, Gao Y 2023 *Chem. Rev.* **123** 7025
- [23] Yajima T, Nishimura T, Toriumi A 2015 *Nat. Commun.* **6** 10104
- [24] Victor J L, Gaudon M, Salvatori G, Toulemonde O, Penin N, Rougier A 2021 *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 7792
- [25] Suleiman A O, Mansouri S, Margot J, Chaker M 2022 *Appl. Surf. Sci.* **571** 151267
- [26] Sakai E, Yoshimatsu K, Shibuya K, Kumigashira H, Ikenaga E, Kawasaki M, Tokura Y, Oshima M 2011 *Phys. Rev. B* **84** 195132
- [27] Liu K, Lee S, Yang S, Delaire O, Wu J 2018 *Mater. Today* **21** 875
- [28] Li H F, Meng F Q, Bian Y, Zhou X C, Wang J U, Xu X G, Jiang Y, Chen N F, Chen J K 2023 *J. Mater. Sci. Technol.* **148** 235
- [29] Li H F, Wang Y Z, Zhang H, Fang X H, Zhou X C, Nie K Q, Xu X G, Jiang Y, Chen N F, Chen J K 2022 *Appl. Phys. Lett.* **121** 253901
- [30] Chen J, Li H, Wang J, Ke X, Ge B, Chen J, Dong H, Jiang Y, Chen N 2020 *J. Mater. Chem. A* **8** 13630
- [31] Catalano S, Gibert M, Fowlie J, Iñiguez J, Triscone J M, Kreisel J 2018 *Rep. Prog. Phys.* **81** 046501
- [32] Catalan G 2008 *Phase Transitions* **81** 729
- [33] Chen J 2023 *Chin. Sci. Bull.* **68** 100
- [34] Markiewicz E, Bujakiewicz-Koronska R, Budziak A, Kalvane A, Nalecz D M 2014 *Phase Transitions* **87** 1060
- [35] Kozlenko D P, Belik A A, Kichanov S E, Mirebeau I, Sheptyakov D V, Strässle T, Makarova O L, Belushkin A V, Savenko B N, Takayama-Muromachi E 2010 *Phys. Rev. B* **82** 014401
- [36] Schiffer P, Ramirez A P, Bao W, Cheong S W 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 3336
- [37] Song Q, Doyle S, Pan G A, et al. 2023 *Nat. Phys.* **19** 522
- [38] Yajima T, Nishimura T, Toriumi A 2017 *Small* **13** 1603113
- [39] Asayesh-Ardakani H, Nie A M, Marley P M, et al. 2015 *Nano Lett.* **15** 7179
- [40] Zhou J Y, Xie M Z, Cui A Y, Zhou B, Jiang K, Shang L Y, Hu Z G, Chu J H 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 30548
- [41] Rao C N R, Natarajan M, Subba Rao G V, Loehman R E 1971 *J. Phys. Chem. Solids* **32** 1147
- [42] Zhou X, Cui Y, Shang Y, Li H, Wang J, Meng Y, Xu X, Jiang Y, Chen N, Chen J 2023 *J. Phys. Chem. C* **127** 2639
- [43] Zhou X, Li H, Shang Y, Meng F, Li Z, Meng K, Wu Y, Xu X, Jiang Y, Chen N, Chen J 2023 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25** 21908
- [44] Pofelski A, Jia H, Deng S, Yu H, Park T J, Manna S, Chan M K Y, Sankaranarayanan S K R S, Ramanathan S, Zhu Y 2024 *Nano Lett.* **24** 1974
- [45] Chen Y L, Wang Z W, Chen S, Ren H, Wang L X, Zhang G B, Lu Y L, Jiang J, Zou C W, Luo Y 2018 *Nat. Commun.* **9** 818
- [46] Yoon H, Choi M, Lim T W, Kwon H, Ihm K, Kim J K, Choi S Y, Son J 2016 *Nat. Mater.* **15** 1113
- [47] Scherwitzl R, Zubko P, Lezama I G, Ono S, Morpurgo A F, Catalan G, Triscone J-M 2010 *Adv. Mater.* **22** 5517
- [48] Shi J, Zhou Y, Ramanathan S 2014 *Nat. Commun.* **5** 4860
- [49] Jeong J, Aetukuri N, Graf T, Schladt T D, Samant M G, Parkin S S 2013 *Science* **339** 1402
- [50] Li H B, Lou F, Wang Y J, et al. 2019 *Adv. Sci.* **6** 1901432
- [51] Park J, Yoon H, Sim H, Choi S Y, Son J 2020 *ACS Nano* **14** 2533
- [52] Ji H, Wang S, Zhou G, Zhou X, Dou J, Kang P, Chen J, Xu X 2024 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **26** 5907
- [53] Zhou X C, Mao W, Cui Y C, Zhang H, Liu Q, Nie K Q, Xu X G, Jiang Y, Chen N F, Chen J K 2023 *Adv. Funct. Mater.* **33** 2303416
- [54] Wang M, Sui X L, Wang Y J, et al. 2019 *Adv. Mater.* **31** 1900458
- [55] Li Z, Lyu Y, Ran Z, et al. 2023 *Adv. Funct. Mater.* **33** 2212298
- [56] Wang Q, Gu Y, Chen C, Han L, Fayaz M U, Pan F, Song C 2024 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **16** 3726
- [57] Zhou X, Shang Y, Gu Z, Jiang G, Ozawa T, Mao W, Fukutani K, Matsuzaki H, Jiang Y, Chen N, Chen J 2024

- Appl. Phys. Lett.* **124** 082103
- [58] Hong B, Yang Y, Hu K, Dong Y, Zhou J, Zhang Y, Zhao W, Luo Z, Gao C **2019** *Appl. Phys. Lett.* **115** 251605
- [59] Zhang Z, Sun Y, Zhang H-T **2022** *J. Appl. Phys.* **131** 120901
- [60] Zhi B, Gao G, Xu H, Chen F, Tan X, Chen P, Wang L, Wu W **2014** *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 4603
- [61] Salev P, del Valle J, Kalcheim Y, Schuller I K **2019** *PNAS* **116** 8798
- [62] Heo S, Oh C, Eom M J, Kim J S, Ryu J, Son J, Jang H M **2016** *Sci. Rep.* **6** 22228
- [63] Sheng Z G, Gao J, Sun Y P **2009** *Phys. Rev. B* **79** 174437
- [64] Baldini M, Postorino P, Malavasi L, Marini C, Chapman K W, Mao H K **2016** *Phys. Rev. B* **93** 245137
- [65] Gavriliuk A G, Trojan I A, Struzhkin V V **2012** *Phys. Rev. Lett.* **109** 086402
- [66] Chen J, Li Z, Dong H, Xu J, Wang V, Feng Z, Chen Z, Chen B, Chen N, Mao H-K **2020** *Adv. Funct. Mater.* **30** 2000987
- [67] Xue W H, Liu G, Zhong Z C, Dai Y H, Shang J, Liu Y W, Yang H L, Yi X H, Tan H W, Pan L, Gao S, Ding J, Xu X H, Li R W **2017** *Adv. Mater.* **29** 1702162
- [68] Sun X N, Qu Z M, Wang Q G, Yuan Y, Liu S H **2019** *Acta Phys. Sin.* **68** 107201 (in Chinese) [孙肖宁, 曲兆明, 王庆国, 袁扬, 刘尚合 **2019** 物理学报 **68** 107201]
- [69] Freeman E, Stone G, Shukla N, Paik H, Moyer J A, Cai Z, Wen H, Engel-Herbert R, Schlom D G, Gopalan V, Datta S **2013** *Appl. Phys. Lett.* **103** 263109
- [70] Chen J K, Mao W, Gao L, Yan F B, Yajima T, Chen N F, Chen Z Z, Dong H L, Ge B H, Zhang P, Cao X Z, Wilde M, Jiang Y, Terai T, Shi J **2020** *Adv. Mater.* **32** 1905060
- [71] Li H, Wang Y, Li H, Yan F, Ge B, Zhang J, Chen N, Chen J **2022** *ACS Appl. Electron. Mater.* **4** 4873
- [72] Hu F X, Gao J **2006** *Appl. Phys. Lett.* **88** 132502
- [73] Sharma Y, Balachandran J, Sohn C, Krogel J T, Ganesh P, Collins L, Ievlev A V, Li Q, Gao X, Balke N, Ovchinnikova O S, Kalinin S V, Heinonen O, Lee H N **2018** *ACS Nano* **12** 7159
- [74] Zhang Z, Mondal S, Mandal S, et al. **2021** *PNAS* **118** e2017239118
- [75] Schrecongost D, Aziziha M, Zhang H T, et al. **2019** *Adv. Funct. Mater.* **29** 1905585
- [76] Lee Y J, Hong K, Na K, Yang J, Lee T H, Kim B, Bark C W, Kim J Y, Park S H, Lee S, Jang H W **2022** *Adv. Mater.* **34** 2203097
- [77] Matsuda Y H, Nakamura D, Ikeda A, Takeyama S, Suga Y, Nakahara H, Muraoka Y **2020** *Nat. Commun.* **11** 3591
- [78] Li G, Xie D, Zhong H, Zhang Z, Fu X, Zhou Q, Li Q, Ni H, Wang J, Guo E J, He M, Wang C, Yang G, Jin K, Ge C **2022** *Nat. Commun.* **13** 1729

REVIEW

Research on the electronic phase transitions in strongly correlated oxides and multi-field regulation*

Zhou Xuan-Chi^{1)2)†} Li Hai-Fan³⁾

1) (Key Laboratory of Magnetic Molecules and Magnetic Information Materials of Ministry of Education, School of Chemistry and Materials Science, Shanxi Normal University, Taiyuan 030031, China)

2) (Collaborative Innovation Center for Shanxi Advanced Permanent Magnetic Materials and Technology, Research Institute of Materials Science, Shanxi Normal University, Taiyuan 030031, China)

3) (Department of Chemistry, City University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China)

(Received 25 February 2024; revised manuscript received 2 April 2024)

Abstract

External-field-triggered multiple electronic phase transitions within correlated oxides open up a new paradigm to explore exotic physical functionalities and new quantum transitions via regulating the electron correlations and the interplay in the degrees of freedom, which makes the multidisciplinary fields have the promising application prospects, such as neuromorphic computing, magnetoelectric coupling, smart windows, bio-sensing, and energy conversion. This review presents a comprehensive picture of regulating the electronic phase transitions for correlated oxides via multi-field covering the VO₂ and ReNiO₃, thus highlighting the critical role of external field in exploring the exotic physical property and designing new quantum states.

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12174237, 52171183).

† Corresponding author. E-mail: xuanchizhou@sxnu.edu.cn

Beyond conventional semiconductors, the complex interplay in the charge, lattice, orbital and spin degrees of freedom within correlated oxides triggers abundant correlated physical functionalities that are rather susceptible to the external field. For example, hydrogen-related electron-doping Mottronics makes it possible to discover new electronic phase and magnetic ground states in the hydrogen-related phase diagram of correlated oxides. In addition, filling-controlled Mottronics by using hydrogenation triggers multiple orbital reconfigurations for correlated oxides away from the correlated electronic ground state that results in new quantum transitions via directly manipulating the d-orbital configuration and occupation, such as unconventional Ni-based superconductivity. The transition metals of correlated oxides are generally substituted by dopants to effectively adjust the electronic phase transitions via introducing the carrier doping and/or lattice strain. Imparting an interfacial strain to correlated oxides introduces an additional freedom to manipulate the electronic phase transition via distorting the lattice framework, owing to the interplay between charge and lattice degrees of freedom. In recent years, the polarization field associated with BiFeO₃ or PMN-PT material triggered by a cross-plane electric field has been used to adjust the electronic phase transition of correlated oxides that enriches the promising correlated electronic devices. The exotic physical phenomenon as discovered in the correlated oxides originates from the non-equilibrium states that are triggered by imparting external fields. Nevertheless, the underneath mechanism as associated with the regulation in the electronic phase transitions of correlated oxides is still in a long-standing puzzle, owing to the strong correlation effect. As a representative case, hydrogen-associated Mottronic transition introduces an additional ion degree of freedom into the correlated oxides that is rather difficult to decouple from the correlated system. In addition, from the perspective of material synthesis, the above-mentioned correlated oxides are expected to be compatible with conventional semiconducting process, by which the prototypical correlated electronic devices can be largely developed. The key point that accurately adjusts and designs the electronic phase transitions for correlated oxides via external fields is presented to clarify the basic relationship between the microscopic degrees of freedom and macroscopic correlated physical properties. On the basis, the multiple electronic phase transitions as triggered by external field within correlated oxides provide new guidance for designing new functionality and interdisciplinary device applications.

Keywords: strongly correlated oxides, electronic phase transition, correlated physical property regulation, metal-to-insulator transition

PACS: 71.27.+a, 71.30.+h, 68.35.Rh, 83.60.Np

DOI: [10.7498/aps.73.20240289](https://doi.org/10.7498/aps.73.20240289)



强关联电子相变氧化物材料及多场调控

周轩弛 李海帆

Research on the electronic phase transitions in strongly correlated oxides and multi-field regulation

Zhou Xuan-Chi Li Hai-Fan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 117102 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240289

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240289>

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

掺杂维度和浓度调控的 δ 掺杂的 La:SrTiO_3 超晶格结构金属-绝缘体转变

Tuning metal-insulator transition in δ -doped La:SrTiO_3 superlattice by varying doping dimensionality and concentration

物理学报. 2021, 70(22): 227102 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210830>

$(\text{SrVO}_3)_5/(\text{SrTiO}_3)_1$ (111) 异质结金属-绝缘体转变和磁性调控的第一性原理研究

First principle study of tuning metal-insulator transition and magnetic properties of $(\text{SrVO}_3)_5/(\text{SrTiO}_3)_1$ (111) heterostructures

物理学报. 2022, 71(18): 187301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220627>

间隔层调控 $\text{SrVO}_3/\text{SrTiO}_3$ 超晶格铁磁半金属-铁磁绝缘体转变

Spacer-layer-tunable ferromagnetic half-metal-ferromagnetic insulator transition in $\text{SrVO}_3/\text{SrTiO}_3$ superlattice

物理学报. 2022, 71(23): 237301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221765>

外场对拓扑相变氧化物薄膜物性的调控研究进展

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

物理学报. 2023, 72(9): 096801 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222266>

钴氧化物中晶格与自旋的关联耦合效应研究

Strong spin-lattice entanglement in cobaltites

物理学报. 2023, 72(9): 097502 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230206>

强关联电子体系的量子蒙特卡罗计算

Quantum Monte Carlo study of strongly correlated electrons

物理学报. 2022, 71(12): 127101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220079>