

相场法探究铁电体涡旋拓扑结构与准同型相界

刘钟磊 曹津铭 王智 赵宇宏[†]

(中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051)

(2022年9月29日收到; 2022年10月31日收到修改稿)

钙钛矿晶体结构决定了铁电陶瓷铁电性的出现和极化方向的确定, 当极化方向具有一定规律的排序时, 不同电畴结构会组合形成具有特定形貌的多粒子系统, 即存在于铁电体中的拓扑结构. 本研究通过相场法, 模拟了不同迟滞电场和厚度下铌酸钾钠 ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$) 薄膜的电畴结构并进行观察, 根据电场下电畴结构的不同翻转路径将电畴翻转分为快速和慢速翻转阶段, 基于此提出先确定所需实验的电畴翻转状态再进行定向观测的手段. 通过对电畴结构结合极化矢量的分析, 首次在铌酸钾钠薄膜中观察到明显多畴组合而成的涡旋-反涡旋对拓扑结构. 对涡旋结构进一步分析其翻转过程, 观察到这种涡旋拓扑微观结构可以使电畴更容易发生翻转, 从而使更多小范围极化矢量进行排序, 以形成所需的多粒子系统拓扑结构. 这种极化矢量排序对铁电材料介电性能改善机制, 是与准同型相界两侧特定极化方向所形成的微观相界有着异曲同工之处.

关键词: 铁电陶瓷, 拓扑缺陷, 相场法**PACS:** 77.55.fj**DOI:** 10.7498/aps.72.20221898

1 引言

铁电材料拥有自发极化且这种自发极化可以在外加电场的作用下转向. 自发极化的出现的本质是材料晶格结构的正负电荷中心不重合, 从而使材料对外表现出电性. 铁电材料内部存在多种类型的晶胞, 具有相同极化方向晶胞组成的区域即电畴, 值得一提的是即使同一种晶胞也会因为对称轴的不同而具有不同极化方向, 极化方向不同对形成电畴结构的影响不弱于晶胞. 当极化取向较多时铁电体会倾向于形成更小的电畴结构, 传统认为更小的电畴结构会具有更好的压电性能^[1], 当极化方向尽可能相同则会形成更大的电畴结构, 最近亦有研究表明更大的电畴结构也可以拥有更好的压电性能^[2]. 但是电畴结构的不同尺寸更有可能是伴随着极化排序而出现, 是极化排序在压电性能中起决定作用. 可以控制极化方向令其具有一定规律性排

序, 例如多种不同极化方向构成一个环状的区域. 这种由多个小尺度极化区域形成的“缺陷结构”即拓扑缺陷^[3,4], 由于具有一定规律性也可以称之为拓扑结构, 从拓扑结构分类上来讲涡旋就是其中的一种.

涡旋拓扑结构最初在 1949 年由 Kittel^[5] 在铁磁材料中引入, 提出铁磁材料中不同自旋可能取决于各向异性 and 静电磁能之间的耦合关系. 然而由于形成拓扑结构在块体铁电陶瓷会产生很强的晶格极化偶极子, 从而使极化在翻转的过程中出现显著的能量消耗^[6], 所以直到 2003 年 Fu 和 Bellaiche^[7] 才通过第一性原理计算报道了在铁电材料量子层面点和线的钛酸钡涡旋结构的实现. 在此之后, 大家意识到可以通过降低铁电体维度增加退极化场来抑制大的极化, 从而使电偶极子可以形成闭环或者涡旋结构从而减少这种退极化能, 于是铁电涡旋结构就开始在铁电外延薄膜^[8]、纳米盘^[9]、纳米点^[10]、纳米线^[11]、纳米管^[12] 等材料中被理论预测

[†] 通信作者. E-mail: zhaoyuhong@nuc.edu.cn

出来. 与此同时, 研究者们也进一步通过实验来对拓扑结构进行观测. 通过在畴壁上施加局部尖端脉冲电压可以观察到相应位置拓扑缺陷的形成^[13]; 通过负球面相差成像技术确定原子种类和位置, 然后进一步计算单个晶胞的相对离子位移和电偶极矩, 从而确定了在锆钛酸铅薄膜中的一个近似三角形的三种电畴组成区域^[14]; 在多铁性材料单晶 YMnO_3 薄膜中有研究通过暗场下透射电子显微镜 (TEM) 对涡旋结构进行了观察, 并且提出这种涡旋结构的稳定性与组成涡旋的畴壁方向是否沿 c 轴有关^[15]; 而后在多层钛酸铅/钛酸锶薄膜中通过像差校正高角度环形暗场像 (HAADF) 和扫描透射电子显微镜 (STEM) 成像进行对比, 对原子位移进行测量从而确定极化矢量^[16], 该研究观察到在应变梯度下电畴结构旋转, 由原来的条纹畴结构形成通量闭合的电畴结构; 之后有研究通过基于多个横向压电力显微镜 (LPFM) 图像的高分辨率横向压电力显微镜技术^[17], 进而使用尖端感应脉冲在菱面体铁酸铋薄膜中实现了涡旋和反涡旋对的形成及移动^[18]; 最近有研究通过调整脉冲宽度和幅度来精确稳定地控制铁电拓扑畴结构的尺寸, 并通过垂直压电力显微镜 (VPFM) 和横向压电力显微镜 (LPFM) 对其进行观测^[19]. 通过以上理论预测以及实验可以看到, 已有多种极化矢量排序形成的拓扑结构在铁电体中被观察到. 研究者通过各种手段观察预测形成的拓扑结构, 但是对这种丰富的拓扑结构相关分类以及具体翻转过程方面的研究仍有不足.

拓扑结构由多种极化方向的电畴构成, 而在两相转变之间铁电体则具有更多极化选择方向. 其中包括相图中的温度、成分等导致的多相交界处, 以及在铁电体中因为存在机电耦合效应, 所以施加应力场、应变场也会导致极化方向转变, 使电畴翻转过程有更多的相可以参与. 准同型相界 (morphotropic phase boundary, MPB) 附近就是由这种多极化方向的电畴结构组成, 已经有许多研究者观察到在准同型相界处存在单斜相^[20–24], 这种相多形成于外加失配应变下, 并且在多相交界处单斜相的位置具有更好的压电、介电等性能, 同样有研究观察到的超畴结构也与此类似^[25,26]. 单斜相与其他相的点阵结构同属于极性点阵, 可以看做是极化分量在某一个方向改变极化强度, 即在某个方向上离子移动距离与原点阵结构不同, 这种现象很有可能是因

为施加失配应变导致离子无法到达原来位置从而形成新相. 外界条件可以使这种多相形成的结构存在, 甚至整体涡旋拓扑结构可以在外加电场的电畴结构翻转下保持稳定存在.

综上所述, 本文以极化排序为核心, 通过相场法模拟电畴结构, 从多粒子系统的角度跳过准同型相界和超畴等结构, 直接对形成的拓扑结构进行研究. 为了研究这种拓扑结构的形成转化对极化翻转和介电常数等铁电性能的改善机制, 首先明确了极化翻转过程中电畴的具体转化关系. 然后根据电畴的形貌去进行更加细致的极化矢量分析, 从而确定由具有一定规律性排序的极化矢量所组成的涡旋拓扑结构, 对不同厚度薄膜中涡旋拓扑结构形成的电滞回线以及介电、储能等相关性能进行了分析. 结果表明, 这种多畴组成的涡旋结构具有优秀的翻转动性, 更多分布的涡旋结构使得薄膜电滞回线变“瘦”, 提高了薄膜的最大极化和剩余极化等电学性能. 这将为二维薄膜铁电材料高密信息存储以及无铅储能应用提供一定指导作用.

2 方法

2.1 相场法

在铁电相场模型序参量为自发极化 $P(P_1, P_2, P_3)$, 通过 (1) 式的含时朗道-金兹堡方程^[27] 求解给出极化随时间的演化以及空间极化的分布, 对不同极化矢量分类即可得到空间内电畴结构的分布:

$$\frac{\partial P_i(r, t)}{\partial t} = -L \frac{\partial F}{\partial P_i(r, t)}, \quad (1)$$

其中 t 和 r 分别表示时间和空间上的坐标, L 为与畴壁迁移率有关的系数, F 代表体系总能量. 在模型中体系总能量密度分别由朗道能密度 (f_{Land})、电场能密度 (f_{elec})、梯度能密度 (f_{grad}) 和弹性能密度 (f_{elas}) 组成, 这些项的局部能量密度对体积分求和即可得到总能量:

$$F = \int_V (f_{\text{Land}} + f_{\text{elec}} + f_{\text{grad}} + f_{\text{elas}}) dV, \quad (2)$$

其中朗道能系数只有一项与温度相关, 其余只和成分有关^[28], $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ 中相关朗道能系数由参考文献^[14] 给出. 模型采用薄膜结构, 这有利于使极化翻转电压减小到 5 V 甚至更低, 从而更容易与先进微电子进行集成化设计^[29], 相场模型离散网

格空间为 $128\Delta x \times 128\Delta y \times 36\Delta z$, 实际尺寸 $\Delta x = \Delta y = \Delta z = 1 \text{ nm}$, 包括 z 轴方向尺寸基底厚度为 12 nm , 薄膜厚度为 20 nm , 空气层厚度为 10 nm , 在无失配应变情况下薄膜面内晶格参数与基底晶格参数相等, 模型示意图如图 1 所示. 薄膜顶部和底部均采用短路边界条件以求解静电平衡方程, 取相对介电常数为 $45^{[30]}$. 求解机械方程对外延薄膜采用混合边界条件, 其中弹性常数^[31] 为 $c_{11} = 2.3 \times 10^{11} \text{ Pa}$, $c_{12} = 0.9 \times 10^{11} \text{ Pa}$, $c_{44} = 7.6 \times 10^{10} \text{ Pa}$. 在系统的面内方向上采用周期性边界条件. 电场能相关的电致伸缩系数^[32] 取 $Q_{11} = 2x \times 0.166 + (1 - 2x) \times 0.13$, $Q_{12} = 2x \times -0.072 + (1 - 2x) \times 0.052$ 和 $Q_{44} = 2x \times 0.029 + (1 - 2x) \times 0.052$. 通过 mupro 相场综合仿真软件包^[33] 进行计算求解.

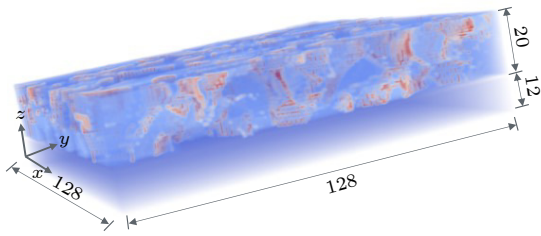


图 1 薄膜模型示意图

Fig. 1. Schematic diagram of the thin film model.

2.2 拓扑结构

铁电材料中极化作为序参量, 其不同的排序会形成特殊的微观结构, 当具有一定规则的排列时, 可以组合成一种特殊图案即拓扑结构. 拓扑结构分类也就是序参量排列方式的分类就变得很重要, 从物理学角度进行区分主要与拓扑学中一个圆到另一个圆的映射有关^[3,4]. 当这些序参量可以组成一个完整的圆时就拥有一圈的缠绕数, 二维平面内的缠绕数 w 可以通过以下公式进行表征^[3]:

$$w = \frac{1}{4\pi} \iint d^2n(\mathbf{r}) \cdot \left(\frac{\partial \mathbf{n}}{\partial x} \times \frac{\partial \mathbf{n}}{\partial y} \right), \quad (3)$$

其中 \mathbf{n} 为序参量并可以在空间内被表达为 $\mathbf{n}(x, y)$. 通过这样就可以给某种特定的拓扑结构进行分类, 且这个分类方式对于三维和二维同样适用, 只不过对三维是求围绕一个单位球体的积分而在二维平面内是围绕单位圆的积分^[34]. 需要注意的是缠绕数为整数, 当序参量的排列无法绕成一个完整的圆时即缺少某些方向的矢量, 其缠绕数就为 0, 如图 2 所示, 而当这些序参量可以完整的组成绕两圈的圆时其缠绕数为 2.

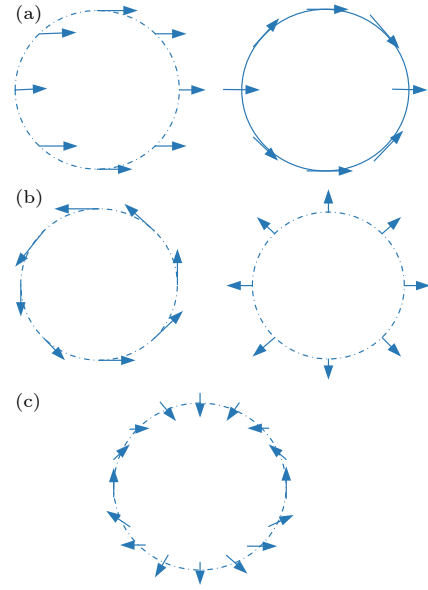


图 2 平面内涡旋结构示意图 (a) $w = 0$; (b) $w = 1$; (c) $w = 2$

Fig. 2. Schematic diagrams of in-plane vortex structure: (a) $w = 0$; (b) $w = 1$; (c) $w = 2$.

3 模拟结果与分析

3.1 迟滞电场下的电畴翻转

在电场作用下, 铁电体内的极化矢量会响应这种外部条件的变化, 从而发生电畴结构的翻转, 总体极化随外加电场变化形成电滞回线, 电滞回线的不同位置处斜率不同, 所以可以考虑在电滞回线斜率较大的位置维持一定电场强度直至极化翻转, 从而观察其介电储能等部分性能的改变, 并明确翻转过程中电畴的结构及路径.

在外加电场下厚度为 20 nm 的薄膜中, 为了明确电场下电畴的翻转机制, 使电场强度在 1 和 -1 V/nm 处维持一定步数观察极化以及电畴变化, 作为对比同样加载电场在 0.5 和 -0.5 V/nm 处维持相同步数, 其中原始电场一个周期步数为 2000 步. 在原始电场、 1 V/nm 维持 200 步电场和 0.5 V/nm 维持 200 步电场下的电滞回线如图 3 所示, 其中 E_0 , E_{1050} 和 E_{1100} 分别代表初始电场、 0.5 V/nm 位置滞后电场和 1 V/nm 位置滞后电场. 从图 3 可以观察到, 在两种滞后电场下矫顽场明显降低而剩余极化与自发极化不变, 这使得电滞回线呈现一种变“瘦”的特性, 储能密度不变, 损失能量密度变小, 在经过电场处理后储能效率具有一定的提升, 而且在 1 V/nm 滞后电场处理下储能效率更高.

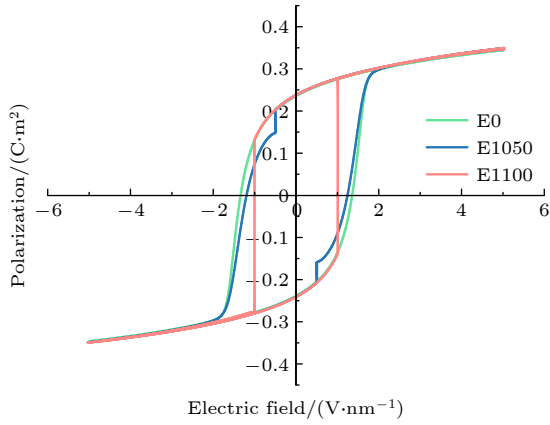


图 3 不同滞后电场下的电滞回线

Fig. 3. P - E loops under different hysteresis electric fields.

在 1 V/nm 滞后电场下, 总体极化翻转在 1100 — 1200 步 ($t = 1100$ — 1200) 之间改变最大, 对应图 3 中 E1100 左侧直线部分. 其部分电畴结构如图 4 所示, 通过对应的颜色识别电畴种类, 从而观察电畴的翻转演化过程, 实际上需要进一步结合可视化软件对具体电畴翻转进行确定. 结合图 4(a)—(f) 可以看到, 在电滞回线中矫顽场附近电畴含量的变化, 根据图 5 可以观察到电畴翻转主要存在于 R 畴和 O 畴之间. 在电场作用下, 电畴含量最多的 R 正畴面外反向极化分量消失, 从而转化为面内的 O 畴, 然后再反向增加面外极化分量转化为 R 负畴, 对应图 5(a) 中电畴含量的变化趋势. 通过

对图 4(a)—(f) 电畴结构演化过程分析可以观察到 R_1^+ , R_2^+ , R_3^+ 和 R_4^+ 四种 R 正畴分别对应转化为 O_1^+ , O_2^+ , O_3^+ 和 O_4^+ 四种面内畴, 然后在电场的作用下, 分别翻转为 R_3^- , R_4^- , R_1^- 和 R_2^- 四种 R 负畴. 类似地, O 畴失去面外极化分量转化为 T 畴然后再反向增加面外极化分量转化为负向的 O 畴, 即 O_3^+ , O_5^+ , O_4^- 和 O_6^- 四种 O 畴分别转化为 T_1^+ , T_2^+ , T_1^- 和 T_2^- 四种 T 畴, 然后在电场作用下分别转化为 O_4^+ , O_6^+ , O_3^- 和 O_5^- 四种 O 畴.

在远离矫顽场位置总体极化方向不发生改变, 其部分电畴结构转化如图 4(g)—(i) 所示. 与矫顽场附近电畴翻转不同, 此阶段主要发生在远离总体极化翻转位置, 且在电滞回线两端的翻转机制类似. 如在总体极化为负时, 对应负向 O 畴转化为负向的 R 畴, 其中 O_5^- 畴转化为 R_1^- 和 R_2^- 两种电畴, 而 O_6^- 畴则分别改变极化方向翻转为 R_3^- 和 R_4^- 两种电畴, 同样的 O_3^- 和 O_4^- 畴也都分别增加了一个平面内的极化方向翻转为相应的 R 负畴.

从图 3 中 E1100 滞后电场的电滞回线可以看出, 当在总体极化改变方向即矫顽场附近时极化变化的速度较快, 电畴翻转主要以面外极化分量翻转为主; 而远离矫顽场位置的极化变化速度较慢, 且电畴翻转主要以面内极化分量的改变为主. 所以根据电畴翻转的路径和速度不同, 可以将整个电滞回线电畴翻转的过程分为两个阶段, 分别为矫顽场附

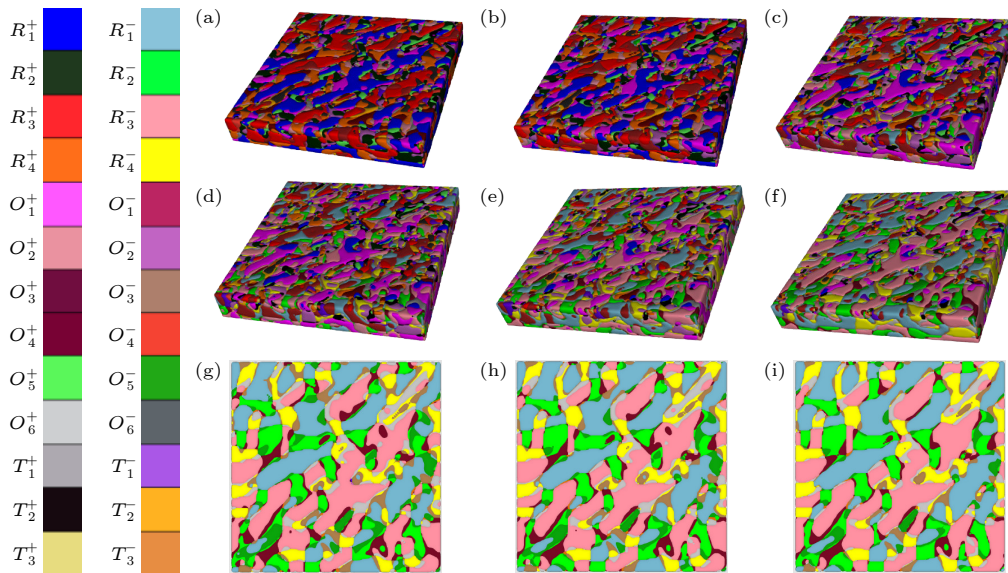


图 4 (a)—(f) 快速翻转电畴结构图, 其中 (a) $t = 1110$, (b) $t = 1120$, (c) $t = 1140$, (d) $t = 1150$, (e) $t = 1160$, (f) $t = 1170$; (g)—(i) 慢速翻转电畴结构图, 其中 (g) $t = 1300$, (h) $t = 1400$, (i) $t = 1500$

Fig. 4. (a)—(f) Diagrams of domain structure at fast speed: (a) $t = 1110$; (b) $t = 1120$; (c) $t = 1140$; (d) $t = 1150$; (e) $t = 1160$; (f) $t = 1170$. (g)—(i) Diagrams of domain structure at slow speed: (g) $t = 1300$; (h) $t = 1400$; (i) $t = 1500$.

近的快速电畴翻转和远离矫顽场的慢速电畴翻转. 在电场下电畴改变会使铁电体内部晶体结构变化, 从而影响体系内能量变化. 两个过程中能量变化如图 6 所示, 其中图 6(a) 为快速电畴翻转过程中, 体系内的朗道能、电场能和弹性能等各项能量相差较小, 各项能量共同作用驱动电畴翻转; 而慢速的电畴翻转过程如图 6(b) 所示, 体系内电场能远大于其他各项能量, 此阶段主要由增加的电场能驱动电畴翻转.

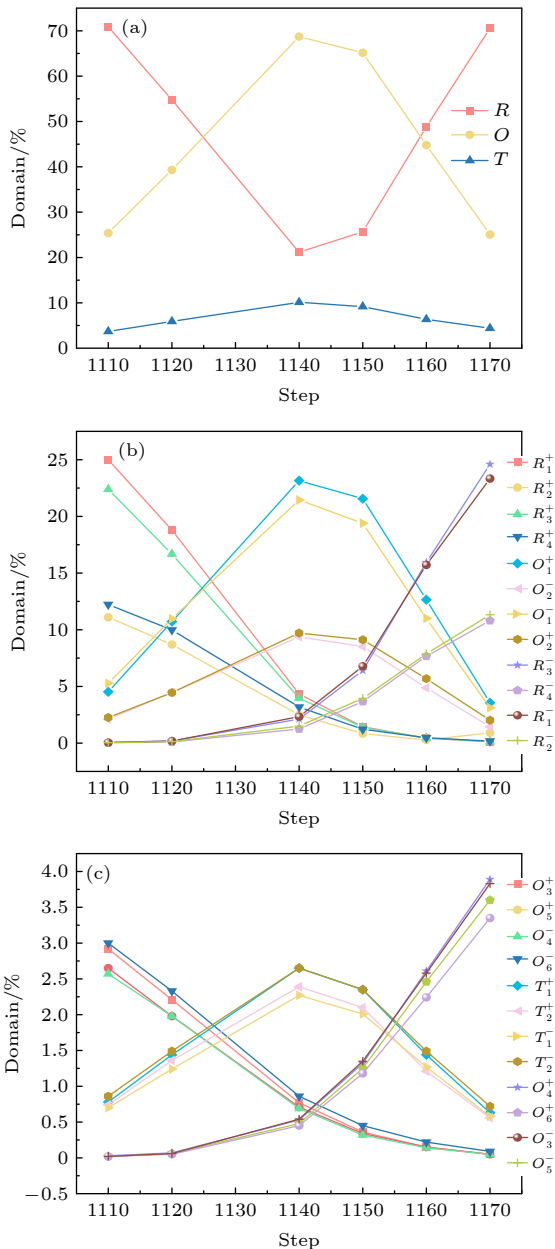


图 5 电畴含量变化图 (a) 总电畴变化; (b) R 畴变化; (c) O 畴变化

Fig. 5. Domain composition change diagrams: (a) Total domain change; (b) R domain change; (c) O domain change.

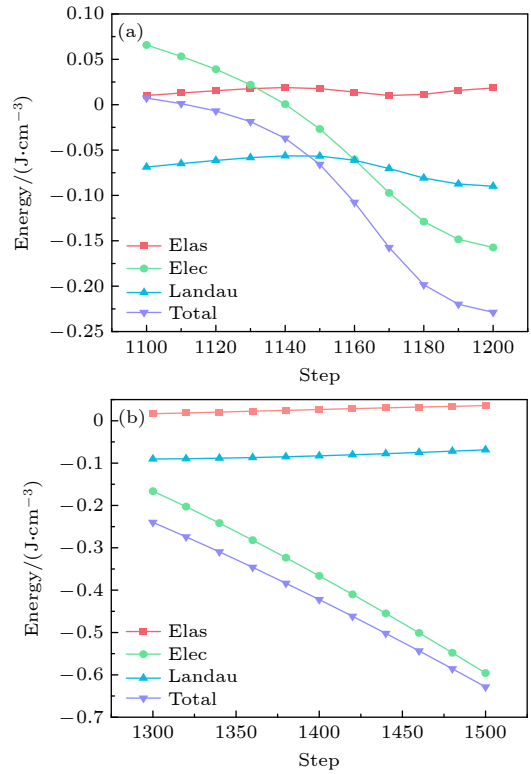


图 6 两种电畴翻转阶段的能量密度 (a) 快速电畴翻转阶段; (b) 慢速电畴翻转阶段

Fig. 6. Energy density of two domain switching stages: (a) Fast domain switch section; (b) slow domain switch section.

3.2 薄膜厚度与涡旋结构

观察稳定后 1100 步滞后电场处理后薄膜的电畴结构, 从图 7(a) 可以明显看到, 薄膜顶部为典型的条纹畴结构, 而在图 7(b) 中薄膜底部电畴结构为涡旋结构. 顶层和底层具有两种不同类型的电畴结构, 与之类似的结构有在六方稀土锰酸盐中发现同时出现的条纹畴和涡旋结构 [35], 该电畴结构在施加部分应变后的涡旋畴结构在弹性能驱动下转变为条纹畴结构. 在钙钛矿结构中也有类似的结构转变, 有研究报道钛酸钡薄膜在减小厚度后会增加退极化场 [36], 更大的退极化场表明电畴翻转得更快, 可以尝试降低薄膜厚度以增加电畴翻转动性, 从而增加涡旋电畴结构的数量或者改善在薄膜中的分布.

保持基底和空气层厚度不变, 薄膜厚度 T 为 20, 10 和 6 nm 的稳定电畴结构分别如图 8(a)—(c) 所示. 观察到在 20 和 10 nm 处顶层仍存在的条纹畴结构在 6 nm 处消失. 三种不同厚度的体系能量如图 9(a)—(c) 所示, 在极化翻转过程中不同厚度各项自由能变化趋势一致, 但是厚度更

低薄膜的能量随时间步数变化更靠后, 即整个体系能量变化产生了一定的滞后. 较厚薄膜电场能小于厚度更低的薄膜, 所以当施加更大电场时较厚薄膜的静电能密度才能达到同样大小. 且从图 8(c) 可以观察到, 6 nm 厚度的薄膜中几乎所有电畴都参

与了涡旋的构成, 顶层电畴与底层电畴皆形成了涡旋电畴结构. 可以在图 9(d) 中观察到电滞回线的变化, 随着薄膜厚度变薄电滞回线会变得更窄, 具有剩余极化强度更大、极化翻转电压更小等优良特性.

厚度为 6 nm 的薄膜在稳定之后重新加载电场, 可以观察到的电畴转化及涡旋的演化过程, 如图 8(d)–(i) 电畴翻转过程和图 10 极化矢量图所示, 其中图 10 中箭头代表极化矢量的方向. 可以看到涡旋附近的电畴构成比较多, 最多由四种 R 畴和四种 O 畴共同组成一个涡旋. 但是在此过程中每种电畴都只出现一次, 涡旋周围电畴的极化方向只能围成一个完整的圆, 而如果同一极化方向可以在同一拓扑结构中出现多次就有可能形成更高阶的拓扑结构. 从图 8(d)–(i) 中涡旋电畴结构翻转过程可以观察到, 翻转从涡旋的畴壁交界处开始发生, 然后逐渐扩散至其他位置, 说明涡旋处

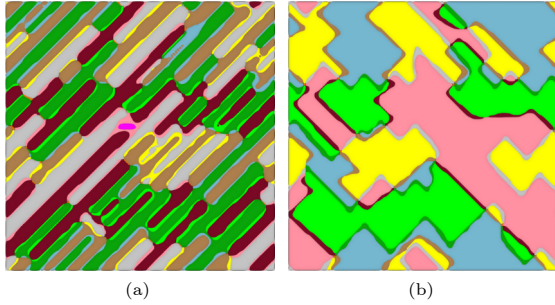


图 7 1100 步滞后电场处理后电畴结构 (a) 顶层条纹畴结构; (b) 底层涡旋畴结构
Fig. 7. Domain structures after 1100-step hysteresis electric field loading: (a) Top-layer striped domain structure; (b) bottom-layer vortex domain structure.

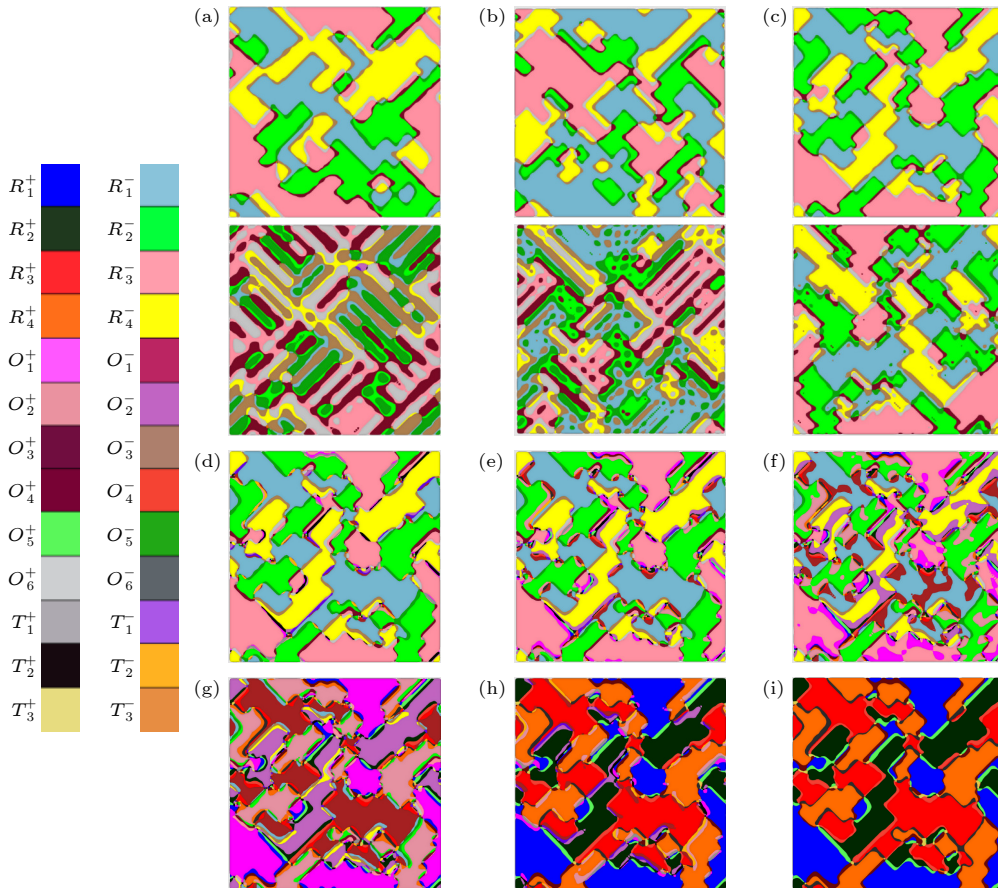


图 8 (a)–(c) 不同厚度下的底层(上图)和顶层(下图)电畴结构图, 其中 (a) 20 nm, (b) 10 nm, (c) 6 nm; (d)–(i) 涡旋电畴结构翻转过程, 其中 (d) $t = 20$, (e) $t = 40$, (f) $t = 50$, (g) $t = 60$, (h) $t = 70$, (i) $t = 80$
Fig. 8. (a)–(c) Bottom (upper panel) and top (bottom panel) layer domain structures at different thicknesses: (a) 20 nm; (b) 10 nm; (c) 6 nm. (d)–(i) Vortex domain structure switching stages: (d) $t = 20$; (e) $t = 40$; (f) $t = 50$; (g) $t = 60$; (h) $t = 70$; (i) $t = 80$.

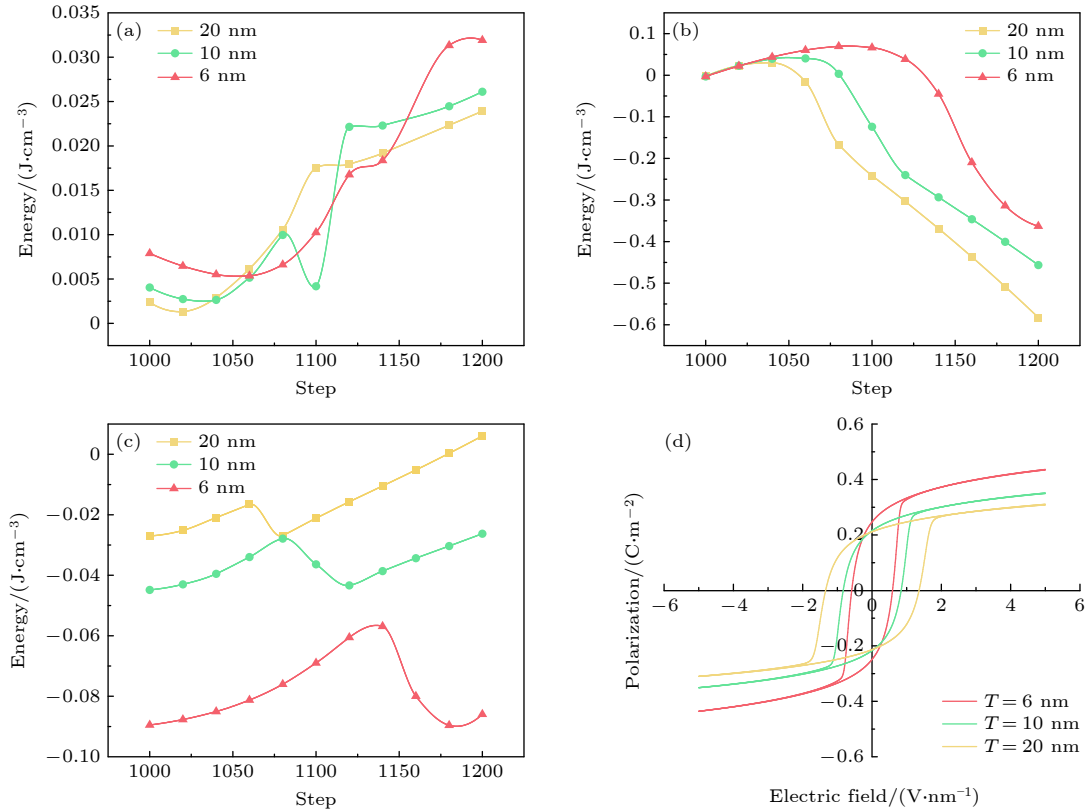


图 9 (a)–(c) 三种不同厚度体系能量, 其中 (a) 弹性能密度, (b) 电场能密度, (c) 朗道能密度; (d) 三种不同厚度的电滞回线
 Fig. 9. (a)–(c) Energy of system with three different thicknesses: (a) Elastic energy density; (b) electrostatic energy density; (c) Landau energy density. (d) P - E loops with three different thicknesses.

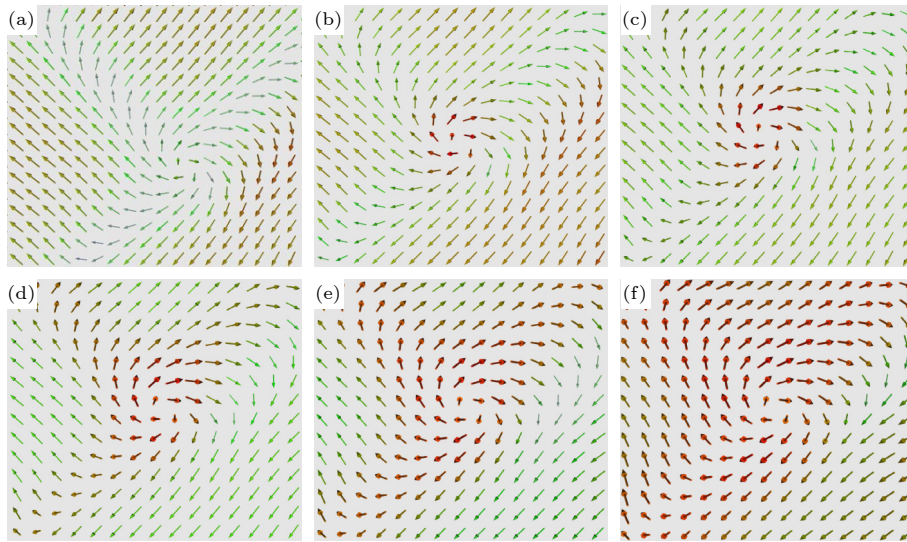


图 10 电畴翻转过程中涡旋的变化 (a) $t = 20$; (b) $t = 40$; (c) $t = 50$; (d) $t = 60$; (e) $t = 70$; (f) $t = 80$
 Fig. 10. Vortex change in domain switching process: (a) $t = 20$; (b) $t = 40$; (c) $t = 50$; (d) $t = 60$; (e) $t = 70$; (f) $t = 80$.

畴壁翻转动性优于其他位置, 且有研究表明这种位置会具有很高甚至接近金属的电导率^[37]. 随着电场加载从图 10(a)–(f) 涡旋的翻转过程可以看到, 极化矢量整体方向从向下为主逐渐转换为向上为主, 但是整个涡旋结构在电畴翻转过程中保持稳

定. 类似地, 在铁磁薄膜中也有所谓的非常规磁涡旋结构^[38], 该研究表明这种稳定涡旋结构的出现具有一定的尺寸依赖性, 是系统总能量最小化的结果, 这与本研究中相场模拟的热力学和动力学驱动的过程是完全一致的.

4 讨论

4.1 电滞回线中电畴翻转

在电场的作用下, 内部各种能量竞争形成不同电畴结构, 表现出不同极化强度从而形成 $P-E$ 图即电滞回线. 其中随外加电场强度的增加极化强度随之改变的值的增量不同, 通过对整体翻转的极化强度变化以及电畴结构分析可以将其分为快慢两个阶段.

在矫顽场附近总体极化方向发生转变, 此期间很短的步数电场作用就可以令电畴发生完全的翻转, 在电滞回线上该位置的斜率远大于其他位置. 通过图 4(a)—(f) 的电畴分析, 此阶段的电畴翻转以 z 轴极化分量改变为主, 期间没有直接发生 R 畴的反向翻转形成 71° 畴壁, 而是由无 z 轴分量的 O 畴作为过渡极化方向与 R 畴形成 35° 畴壁. 由热力学分析可知不同电畴翻转所需能量不同^[39], 所以电畴翻转一定会倾向于向能量更低的方向, 而过渡极化方向的存在有利于减少电畴翻转时晶格变化产生的弹性能.

远离矫顽场的电滞回线位置总体极化方向不发生转变, 通过图 4(g)—(i) 该位置翻转过程的电畴结构可以看到, 此时电畴翻转是以同方向 O 畴和邻近 R 畴转化为主. 此阶段主要发生面内极化分量改变, 且这种转变往往存在多个路径, 即选择相邻两个极化方向转化形成 35° 畴壁, 从而避免形成更大的畴壁角度, 减少更大差异晶体结构导致的弹性能增加. 这种翻转路径下形成的两种新电畴具有相同的对称性, 且在反向加载电场时可逆, 这之前研究中报道的极化调幅分解机制非常类似^[40], 区别是因为成分和温度等不同外在因素设置, 所以在稳定状态下的电畴结构也不同. 这使得在本研究中分解过程出现在慢速翻转过程, 而上述报道的分解过程发生在矫顽场附近的快速翻转过程, 这将使之前研究中提到的由于转化时间太短而难以通过实验进行观测^[41] 的问题得到一定的解决, 可以改变外部条件比如温度成分等, 从而设计不同稳态下电畴结构如菱方相或正交相等来对此过程进行实验上的观测.

4.2 滞后电场与电畴翻转

加载滞后电场后相较于普通电场可以看作是

拥有更窄的电滞回线, 从而可以在更小的电场下完成电畴的翻转, 并且其矫顽场会更低. 需要注意的是在这个过程中滞后电场的选择, 应当在极化变化最快的阶段也就是电滞回线斜率最大的位置的电场, 使其保持一定的时间步数, 从而使电畴翻转更加快速也就是能在更短的步数内完成电畴总体极化方向的改变. 如图 3 中电滞回线所示, 当电场能够驱动极化翻转时, 此时外加电场在矫顽场附近. 结合图 6(a) 快速翻转过程中所示能量关系, 此时主要是体系内的朗道能、弹性能和电场能等共同驱动电畴结构进行翻转. 但是在无电场情况下铁电体亦具有自发极化, 且电场能与其他能量之间具有较小的差值, 所以表现出电场能的作用被弱化. 此时可以减少外部输入的电场能, 使其他各项能量有效作用时间变得更长, 这样可以节省电场能的输入, 储能效率就会相应增加.

对电畴翻转较快的位置的电畴结构翻转分析, 观察到在电滞回线上并非直接发生同种电畴的转化, 而是存在过渡极化方向, 如 R 畴从正到负中间会出现作为过渡极化方向的 O 畴. 这种过渡极化方向的存在会使电畴翻转更快, 电畴活性更高. 更高活性的电畴就会更容易响应外界条件的变化, 如在施加压力、电场时会表现出更好的压电、介电效应等. MPB 处的高压电性能可能就来源于此, 传统相变过程认为铁电体发生从顺电相 (cubic, C) 到四方相 (tetragonal, T) 再到正交相 (orthogonal, O) 最后到菱方相 (rhombohedral, R) 的转化, 而 MPB 中可以观察到在 $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ 中单斜相存在于 T 相和 R 相之间^[42], 在 $\text{K}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{NbO}_3$ 中单斜相存在于 T 相和 O 相以及 O 相和 R 相之间^[22]. 虽然形成了新相, 但是这三种单斜相仍可作为过渡极化方向存在与传统极化方向之间, 并且在相应外加条件下改变对应极化矢量的分量方向, 与原来极化矢量方向一同参与多相组成的拓扑结构.

4.3 涡旋组成及翻转动性, 特殊涡旋结构

涡旋结构作为一种多粒子系统拓扑结构存在于铁电材料中, 这种多畴结构的出现伴随着多种不同极化方向的排列. 丰富的多畴结构具有更小的体积和更低的弹性能, 但是会增加畴壁的数量, 而这可以通过形成有序拓扑结构从而有效地降低极化翻转过程中的能量. 这种涡旋结构的形成会使极化具有一定规律性排列, 实际上更倾向于形成两种电

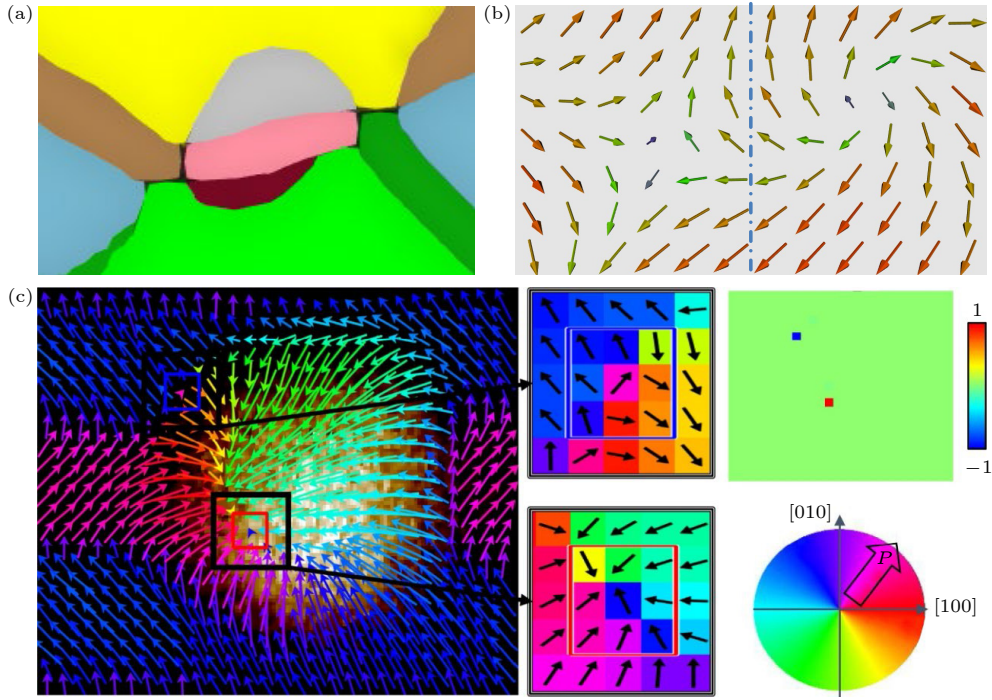


图 11 (a), (b) 相场模拟中相邻的涡旋结构, 其中 (a) 电畴结构图, (b) 极化矢量图; (c) 实验观察两种相邻涡旋结构^[18]
 Fig. 11. Two adjacent vortex structures: (a) Domain structure diagram; (b) polarization vector diagram. (c) Experimental observation of the two vortex structures^[18].

畴结构转换为更接近的晶格结构. 换言之, 这种特殊拓扑结构的极化排列倾向于渐变的过程, 这与本研究中相场模拟和其他实验中观察到的现象一致^[18].

在形成的涡旋结构中, 观察到两种不同的涡旋组成方式形成相邻的两个涡旋, 如图 11(a) 所示. 从图 11(b) 可以观察到, 右侧的极化矢量形成了一个环形反涡旋结构, 而左侧涡旋的极化矢量形成一个环状涡旋结构, 这两者共同形成一个涡旋-反涡旋对的特殊涡旋结构. 此涡旋结构由四种 R 畴和四种 O 畴交替排列形成, 每种 R 畴和 O 畴之间形成 35° 畴壁. 区别于两种 R 畴形成的 71° 畴壁, 这种中间夹杂着 O 畴作为过渡极化方向. 当这种过渡极化方向的出现更细致一些时, O 畴和 R 畴之间也可以存在过渡极化方向, 即准同型相界处的单斜相电畴结构. 类似结构如图 11(c) 所示, 通过图形识别算法观察到实验中涡旋和反涡旋对的拓扑结构^[18], 左侧为 PFM 下的极化矢量以及局部示意图, 右侧为绕组数计算及其示意图. 虽然图 11(c) 中的两种拓扑绕组数计算分别为 ± 1 , 但是二者从拓扑结构分类上属于同一种拓扑结构, 相场模拟中类似的两种相邻涡旋结构如图 11(b) 虚线两侧, 而且从图 10 中观察到这种特殊涡旋结构可以在电畴

翻转过程中得以保留. 从图 8(d)–(i) 电畴翻转过程中可以观察到多样化的微小电畴结构会优先在涡旋处产生, 即靠近涡旋处的极化方向会先与其他位置进行电畴翻转, 表明这种涡旋结构会使电畴的翻转动力学更好. 这种机制与准同型相界处的过渡极化方向翻转类似, 可以更好地保证体系能量的稳定性, 表现出更好的压电、介电性能.

5 总结

本文在 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 薄膜中通过加入滞后电场进行电畴结构和含量分析, 明确了极化翻转过程中各种电畴演化关系, 提出电场下电滞回线中快速和慢速电畴翻转的不同机制. 类比传统电畴演化之间的过渡极化方向, 对准同型相界处报道单斜相极化方向的选择进行了讨论, 明确了这种过渡极化方向的形成有利于构成涡旋结构. 进一步联系不同电畴翻转阶段中能量演化关系分析, 表明矫顽场附近快速翻转阶段驱动力来自具有产生自发极化趋势的朗道能、弹性能等本征能量和外部电场能的综合作用, 而慢速翻转阶段的驱动力则主要来自电场能. 基于此提出可以通过对实验中需要阐述的机制预设翻转路径进行定向观察的方法, 以解决需要观

察的电畴翻转机制存在于在快速翻转过程的问题。通过对不同表面薄膜电畴结构观察分析,降低了薄膜厚度,从而避免条纹畴出现以形成更多的涡旋电畴结构。对涡旋结构的电畴结构组成进行了分析,并首次在 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 薄膜中观察到涡旋-反涡旋对结构,这种特殊的涡旋结构进一步丰富了薄膜中涡旋的种类和分布。通过对不同厚度薄膜电滞回线和涡旋结构翻转的观察分析,表面更多分布的涡旋结构使薄膜电滞回线变“瘦”,提高了薄膜的最大极化和剩余极化等电学性能。提出这种多畴组成的涡旋结构因为其排序和过渡极化结构而具有优秀的翻转动性,并且可以具有很好的导电性以及良好的剩余极化,这将为二维薄膜铁电材料高密信息存储以及无铅储能应用提供一定指导作用。

参考文献

- [1] Wada S, Muraoka K, Kakemoto H, Tsurumi T, Kumagai H 2004 *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** 6692
- [2] Wang B, Li F, Chen L Q 2021 *Adv. Mater.* **33** 2105071
- [3] Braun H B 2012 *Adv. Phys.* **61** 1
- [4] Toulouse G, Kléman M 1976 *Journal de Physique Lettres* **37** 149
- [5] Kittel C 1949 *Rev. Mod. Phys.* **21** 541
- [6] Chen S, Yuan S, Hou Z P, Tang Y L, Zhang J P, Wang T, Li K, Zhao W W, Liu X J, Chen L, Martin L W, Chen Z H 2021 *Adv. Mater.* **33** 2000857
- [7] Fu H, Bellaiche L 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 257601
- [8] Kornev I, Fu H, Bellaiche L 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 196104
- [9] Naumov I I, Bellaiche L, Fu H 2004 *Nature* **432** 737
- [10] Prosandeev S, Bellaiche L 2007 *Phys. Rev. B* **75** 172109
- [11] Hong J W, Catalan G, Fang D N, Artacho E, Scott J F 2010 *Phys. Rev. B* **81** 172101
- [12] Shimada T, Wang X, Kondo Y, Kitamura T 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 067601
- [13] Vasudevan R K, Chen Y C, Tai H H, Balke N, Wu P, Bhattacharya S, Chen L Q, Chu Y H, Lin I N, Kalinin S V, Nagarajan V 2011 *ACS Nano* **5** 879
- [14] Jia C L, Urban K W, Alexe M, Hesse D, Vrejoiu I 2011 *Science* **331** 1420
- [15] Matsumoto T, Ishikawa R, Tohei T, Kimura H, Yao Q, Zhao H, Wang X, Chen D, Cheng Z, Shibata N, Ikuhara Y 2013 *Nano Lett.* **13** 4594
- [16] Tang Y L, Zhu Y L, Ma X L, Borisevich A Y, Morozovska A N, Eliseev E A, Wang W Y, Wang Y J, Xu Y B, Zhang Z D, Pennycook S J 2015 *Science* **348** 547
- [17] Chu K, Yang C H 2018 *Rev. Sci. Instrum.* **89** 123704
- [18] Kim J, You M, Kim K E, Chu K, Yang C H 2019 *npj Quantum Mater.* **4** 29
- [19] Li Z, Shen H, Dawson G, Zhang Z, Wang Y, Nan F, Song G, Li G, Wu Y, Liu H 2022 *J. Mater. Chem. C* **10** 3071
- [20] Bai G, Ma W 2010 *Physica B* **405** 1901
- [21] Ke X Q, Wang D, Ren X, Wang Y 2013 *Phys. Rev. B* **88** 214105
- [22] Schwarzkopf J, Braun D, Hanke M, Kwasniewski A, Sellmann J, Schmidbauer M 2016 *J. Appl. Crystallogr.* **49** 375
- [23] Schwarzkopf J, Braun D, Hanke M, Uecker R, Schmidbauer M 2017 *Front. Mater.* **4** 26
- [24] Wang Y K, Bin Anooz S, Niu G, Schmidbauer M, Wang L Y, Ren W, Schwarzkopf J 2022 *Phys. Rev. Mater.* **6** 084413
- [25] von Helden L, Schmidbauer M, Liang S J, Hanke M, Wordenweber R, Schwarzkopf J 2018 *Nanotechnology* **29** 415704
- [26] Zhou M J, Wang B, Ladera A, Bogula L, Liu H X, Chen L Q, Nan C W 2021 *Acta Mater.* **215** 117038
- [27] Chen L Q, Shen J 1998 *Comput. Phys. Commun.* **108** 147
- [28] Pohlmann H, Wang J J, Wang B, Chen L Q 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 102906
- [29] Scott J F, Paz de Araujo C A 1989 *Science* **246** 1400
- [30] Li Y L, Hu S Y, Liu Z K, Chen L Q 2002 *Acta Mater.* **50** 395
- [31] Luo J, Zhang S, Zhou Z, Zhang Y, Lee H Y, Yue Z, Li J F 2019 *J. Am. Ceram. Soc.* **102** 2770
- [32] Wang B, Chen H N, Wang J J, Chen L Q 2019 *Appl. Phys. Lett.* **115** 092902
- [33] <https://www.mupro.co/> [2022-9-28]
- [34] Nagaosa N, Tokura Y 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 899
- [35] Xue F, Wang X, Shi Y, Cheong S W, Chen L Q 2017 *Phys. Rev. B* **96** 104109
- [36] Trieloff M, Jessberger E K, Herrwerth I, Hopp J, Fieni C, Ghelis M, Bourot-Denise M, Pellas P 2003 *Nature* **422** 502
- [37] Yang W, Tian G, Fan H, Zhao Y, Chen H, Zhang L, Wang Y, Fan Z, Hou Z, Chen D, Gao J, Zeng M, Lu X, Qin M, Gao X, Liu J M 2022 *Adv. Mater.* **34** e2107711
- [38] Yan M, Wang H, Campbell C E 2008 *J. Magn. Magn. Mater.* **320** 1937
- [39] Vasudevan R K, Liu Y, Li J, Liang W I, Kumar A, Jesse S, Chen Y C, Chu Y H, Nagarajan V, Kalinin S V 2011 *Nano Lett.* **11** 3346
- [40] Ke X, Wang D, Ren X, Wang Y 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 127602
- [41] Sato Y, Hirayama T, Ikuhara Y 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 187601
- [42] Janolin P E 2009 *J. Mater. Sci.* **44** 5025

Phase-field method explored ferroelectric vortex topology structure and morphotropic phase boundaries

Liu Zhong-Lei Cao Jin-Ming Wang Zhi Zhao Yu-Hong[†]

(*School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China*)

(Received 29 September 2022; revised manuscript received 31 October 2022)

Abstract

The perovskite crystal structure determines the appearance of ferroelectricity and the polarization direction of ferroelectric ceramics. When the polarization direction has a certain order, different domain structures will combine to form a multiparticle system with a specific morphology, i.e. the topological structure existing in ferroelectrics. In this study, the domain structures of potassium sodium niobate ($\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$) thin films under different hysteresis electric fields and thickness are simulated and observed by the phase field method. According to the different switching paths of the domain structure under the electric field, the domain is divided into fast and slow switching process. Based on this, a method is proposed to first determine the domain switching state of the desired experiment and then conduct directional observation. Through the analysis of the domain structures combined with the polarization vector, a clear multi-domain combined with vortex-antivortex pair topological structure is observed for the first time in $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ film. The vortex structure is further analyzed for its switching process, and it is observed that this vortex topological microstructure can make the domain more likely to switch, so that more small-scale polarization vectors can be ordered, forming the desired multiparticle system topology. The mechanism of improving the dielectric properties of ferroelectric material by this polarization vector ordering is similar to that of the microscopic phase boundary formed by the specific polarization directions on both sides of the quasi morphotropic phase boundary.

Keywords: ferroelectric ceramics, topological defects, phase field method

PACS: 77.55.fj

DOI: [10.7498/aps.72.20221898](https://doi.org/10.7498/aps.72.20221898)

[†] Corresponding author. E-mail: zhaoyuhong@nuc.edu.cn



相场法探究铁电体涡旋拓扑结构与准同型相界

刘钟磊 曹津铭 王智 赵宇宏

Phase-field method explored ferroelectric vortex topology structure and morphotropic phase boundaries

Liu Zhong-Lei Cao Jin-Ming Wang Zhi Zhao Yu-Hong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 037702 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221898

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221898>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

铁电纳米结构中奇异极化拓扑畴的研究新进展

Recent progress in exotic polar topological states in ferroelectric nanostructures

物理学报. 2020, 69(21): 217501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201063>

红外探测用无铅铁电陶瓷的热释电特性研究进展

Research progress of pyroelectric characteristics of lead-free ferroelectric ceramics for infrared detection

物理学报. 2020, 69(12): 127708 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200303>

相场法研究 $\text{Fe}_{84}\text{Cu}_{15}\text{Mn}_1$ 合金富Cu相析出的内磁能作用机理

Mechanism of internal magnetic energy of Cu-rich phase precipitation in $\text{Fe}_{84}\text{Cu}_{15}\text{Mn}_1$ alloy by phase field method

物理学报. 2022, 71(8): 080201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212087>

相场法研究Fe-Cu-Mn-Al合金富Cu相析出机制

Phase field study of effect of Al on Cu-rich precipitates in Fe-Cu-Mn-Al alloys

物理学报. 2021, 70(8): 086401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201843>

浓度相关的扩散系数对定向凝固枝晶生长的影响

Effect of concentration-dependent diffusion coefficient on dendrite growth in directional solidification

物理学报. 2019, 68(16): 166401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190603>

Fe-Cr合金辐照空洞微结构演化的相场法模拟

Phase-field modeling of irradiated void microstructure evolution of Fe-Cr alloy

物理学报. 2021, 70(5): 054601 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201457>