

新型铁电拓扑结构的构筑及其亚埃尺度结构特性

王宇佳 耿皖荣 唐云龙 朱银莲 马秀良

Construction of novel ferroelectric topological structures and their structural characteristics at sub-angstrom level

Wang Yu-Jia Geng Wan-Rong Tang Yun-Long Zhu Yin-Lian Ma Xiu-Liang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 216801 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20201718

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201718>

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

铁电材料中的极性拓扑结构

Polar topological structures in ferroelectric materials

物理学报. 2020, 69(12): 127702 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200311>

氧空位缺陷对PbTiO₃铁电薄膜漏电流的调控

Effect of oxygen vacancy defect on leakage current of PbTiO₃ ferroelectric thin film

物理学报. 2018, 67(18): 187701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181130>

Mn掺杂Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃单晶微米尺度压电阵列的制备与铁电畴结构研究

Preparation and ferroelectric domain structure of micro-scale piezoelectric array fabricated by Mn doped Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ single crystal

物理学报. 2020, 69(18): 187701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200544>

二维原子晶体的低电压扫描透射电子显微学研究

Low voltage scanning transmission electron microscopy for two-dimensional materials

物理学报. 2017, 66(21): 217303 <https://doi.org/10.7498/aps.66.217303>

缺陷离子调控对BiFeO₃-BaTiO₃基钙钛矿材料的铁电光伏特性影响

Effect of regulation of defect ion on ferroelectric photovoltaic characteristics of BiFeO₃-BaTiO₃ based perovskite materials

物理学报. 2019, 68(21): 217701 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190996>

Pt/BiFeO₃/Nb:SrTiO₃异质结的光伏效应和光调控整流特性

Photovoltaic effect and photo-assisted diode behavior in Pt/BiFeO₃/Nb-doped SrTiO₃ heterojunction

物理学报. 2020, 69(12): 127301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200280>

百岁铁电: 新材料、新应用专题

新型铁电拓扑结构的构筑及其亚埃尺度结构特性*

王宇佳¹⁾ 耿皖荣¹⁾²⁾ 唐云龙¹⁾ 朱银莲¹⁾ 马秀良^{1)†}

1) (中国科学院金属研究所, 沈阳材料科学国家研究中心, 沈阳 110016)

2) (中国科学技术大学材料科学与工程学院, 沈阳 110016)

(2020 年 10 月 16 日收到; 2020 年 10 月 23 日收到修改稿)

铁电拓扑结构因其尺寸小而且具有优良的物理特性, 有望应用于未来高性能电子器件中. 本文从应变、屏蔽和外场等对于铁电材料至关重要的几个外部要素出发, 结合薄膜厚度等材料内部参数, 针对 PbTiO_3 和 BiFeO_3 这两种典型的铁电材料, 简要总结新型铁电拓扑结构的形成及其在外场作用下的演变规律. 利用具有亚埃尺度分辨能力的像差校正透射电子显微术呈现了相关拓扑结构的原子结构图谱, 构建了针对 PbTiO_3 体系的厚度-应变-屏蔽相图, 系统归纳了两种材料中各种拓扑结构的形成条件. 最后指出这两类铁电材料中易于调控出拓扑结构的几何维度体系, 并指出像差校正透射电子显微术在表征铁电拓扑结构方面的重要作用, 展望了未来可能的关注重点.

关键词: 铁电拓扑结构, 像差校正透射电子显微术, PbTiO_3 , BiFeO_3 **PACS:** 68.37.Ma, 77.55.fp, 77.55.Px, 77.80.Dj**DOI:** 10.7498/aps.69.20201718

1 引言

2016 年的诺贝尔物理学奖授予大卫·索利斯、邓肯·霍尔丹、迈克尔·科斯特利茨, 以表彰他们将拓扑的概念引入物理, 在拓扑相变以及拓扑材料方面做出了重要的理论发现. 自从二十世纪七八十年代这些科学家的原创性工作问世, 拓扑就逐渐成为凝聚态物理中的重要概念^[1,2]. 在凝聚态物理中, 拓扑有两方面的含义: 一个是倒空间 (动量空间) 中的拓扑, 以拓扑绝缘体^[3] 和外尔半金属^[4] 等为代表; 另一个是实空间中的拓扑, 如铁性材料中的拓扑结构 (拓扑缺陷).

当前, 人们对磁拓扑结构的研究远远超前于电拓扑结构研究. 研究发现了通量全闭合 (flux-closure)^[5]、涡旋 (vortex)^[6]、泡泡 (bubble)^[7]、斯格明子 (skyrmion)^[8,9]、半子 (meron)^[10]、浮子 (bob-

ber)^[11] 和霍普夫子 (hopfion)^[12] 等千奇百怪的磁拓扑结构, 研究了它们的动力学特性、输运特性等, 并且还探索了相关的应用, 比如赛道存储器等器件. 相比于磁拓扑结构, 铁电拓扑结构的尺寸更小, 器件功耗更低 (无需电流驱动), 吸引了铁电领域诸多学者的广泛关注. 在失配应变、电荷屏蔽、外场等作用下, 铁电纳米材料中的块体能、梯度能、弹性能、静电能等互相竞争, 形成了丰富多彩的拓扑结构. 最近十几年来, 人们对纳米铁电材料中铁电拓扑结构进行了很多研究, 以至于近五年已经有若干篇以此为主题的综述^[13–20]. 其中有的专门针对某种拓扑结构 (比如涡旋^[13]) 或某个特定体系 (比如 $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ ^[14]), 有的关注拓扑结构的物理性质 (比如多铁性^[15]), 有的全面介绍并归类当前所报道的各种拓扑结构^[16–20]. 文中对铁电拓扑结构领域进行了阶段性总结, 并为将来的发展进行了展望. 即使有这么多研究进展, 我们也应该清晰地

* 中国科学院前沿科学重点研究项目 (批准号: QYZDJ-SSW-JSC010)、国家自然科学基金 (批准号: 51671194, 51971223, 51922100) 和沈阳材料科学国家研究中心项目 (批准号: L2019R06, L2019R08, L2019F01, L2019F13) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xhma@imr.ac.cn

认识到: 铁电拓扑结构相对磁拓扑结构, 以及拓扑绝缘体、外尔半金属等倒空间拓扑结构来说, 起步晚、研究不充分, 还有很多问题没有理解清楚.

有别于之前的综述文章, 本篇综述侧重于探讨在失配应变、电荷屏蔽、外加电场和应力场等多种要素的作用下, 铁电拓扑结构的形成机理及其演变方式. 所选择的材料体系是以 PbTiO_3 (PTO) 为代表的四方铁电材料和以 BiFeO_3 (BFO) 为代表的菱方铁电材料, 分别介绍这两个体系中铁电拓扑结构的研究进展, 重点关注亚埃尺度的像差校正透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM) 在铁电拓扑结构表征方面的重要贡献.

本文仅以四方铁电 PTO 为例简要阐明像差校正 TEM 在表征铁电拓扑结构方面, 乃至整个铁电领域中的重要作用. 扫描透射电子显微术 (scanning transmission electron microscopy, STEM) 是 TEM 中一个重要的工作模式. 利用 STEM 模式下的高角环形暗场 (high-angle annular dark-field, HAADF) 成像技术, 可以非常明确地表征铁电极化. HAADF-STEM 成像技术具有极高的空间分辨率, 可对原子柱位置直接成像, 其图像强度约与原子序数的平方成正比. 图 1(a) 为四方 PTO 单胞的三维示意图, TiO_6 八面体相对于 Pb 离子中心产生位移, 造成 PTO 单胞中正负离子中心不重合, 从而形成具有一定大小的自发极化, 如图 1(b) 所示^[21]. 图 1(c) 为 PTO 的高分辨 HAADF-STEM 像, 图中较亮的点所对应的原子柱, 可以确定为 Pb 元素, 因为在 PTO 中, Pb 的原子序数最大^[21]. 较暗的点则对应 Ti 原子柱, 而 O 原子在这种成像模式下无法看见. 通过二维高斯拟合可以精

确地确定每个亮点的中心坐标, 进而确定 Ti 相对于 Pb 晶格中心的偏移量 δ_{Ti} . PTO 的铁电极化的大小近似正比于 δ_{Ti} , 方向则与 δ_{Ti} 相反, 如图 1(c) 所示. 因此, 利用像差校正 HAADF-STEM 成像技术结合数据分析, 可以从亚埃尺度确定铁电材料中的离子位移, 这对探究铁电拓扑结构的极化分布至关重要. 下面, 我们将叙述 PTO 和 BFO 这两个体系中铁电拓扑结构的研究进展.

2 PTO 铁电薄膜中拓扑结构的形成与调控

2004 年, Naumov 等^[22] 基于有效哈密顿量方法, 预言 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) 的纳米棒、纳米盘等纳米结构中会出现涡旋结构, 有望实现 60 Tbit/in² 的超高存储密度. 这一诱人前景吸引了铁电领域诸多学者制备各类铁电纳米结构, 以期得到铁电涡旋. 但是这些工作的研究体系较为零散, 得到的涡旋往往还存在某些内部结构, 并非完整的涡旋结构, 只是在较大的视野下才看起来像涡旋. 经过精心的设计和多年不懈的探索, 2015 年, 本课题组^[21] 在这一方向取得重大突破. 通过应变工程, 在 Gd-ScO_3 (GSO) 衬底上生长了 $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ (PTO/STO) 多层薄膜, 发现在绝缘性 STO 层的夹持下, PTO 层中出现了与涡旋在拓扑学上等价的通量全闭合畴结构. 从此, PTO/STO 成为探索铁电拓扑结构的热门体系, 人们相继在类似的钙钛矿衬底上生长了 PTO/STO 的超晶格和多层膜, 利用这种非屏蔽的边界条件, 发现了多种拓扑结构, 并且利用外场对这些拓扑结构进行调控, 取得了丰硕的研究成果 (详见后文). 2020 年, 本课题组^[23] 直接在

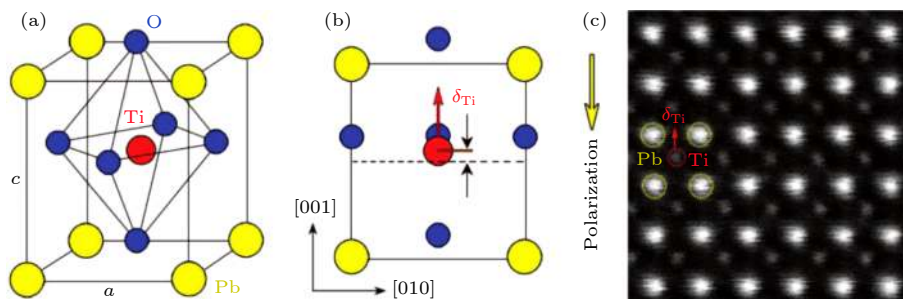


图 1 铁电材料中单胞尺度离子位移的 STEM 表征^[21] (a) PTO 单胞的示意图, 黄、红、蓝色小球分别代表 Pb, Ti 和 O 原子; (b) PTO 单胞沿 [100] 方向的投影; (c) 沿 [100] 方向采集的 PTO 晶体的 HAADF-STEM 像

Fig. 1. TEM characterization of the ionic displacement within the unit cells of ferroelectric materials^[21]: (a) Schematic perspective view of the unit cell PTO (yellow, Pb; red, Ti; blue, O); (b) projection of the unit cell along the [100] direction; (c) HAADF-STEM image of the PTO crystal along [100].

SmScO₃ (SSO) 衬底上设计并制备单层 PTO 薄膜, 稳定了周期性的半子阵列. 结合相场模拟, 我们认为半子结构的稳定得益于薄膜表面吸附的带电离子屏蔽了半子的面外极化. 在屏蔽条件下, PTO 中是否还能出现其他拓扑结构还有待进一步探索.

以上是 PTO 中拓扑结构研究的大致脉络, 下面分别就这几种拓扑结构叙述其中的重要进展, 最后建立厚度-应变-屏蔽相图对这些拓扑结构的出现条件进行总结, 期望能指导拓扑结构的下一步研究以丰富极性拓扑的内涵.

2.1 通量全闭合畴结构

1946 年, Kittel^[5] 在一篇学术论文中研究了磁性薄膜和颗粒中的铁磁畴结构, 不仅提出了 180° 畴周期与薄膜厚度关系的 Kittel 法则, 还预言在一定条件下, 薄膜和颗粒中会在未屏蔽的退磁化场作用下出现通量全闭合畴结构, 这种结构很快得到了实验验证^[24]. 在铁电体系中, Lai 等^[25] 在 2007 年用有效哈密顿量方法预测: 在不完全屏蔽的退极化

场作用下, 受压应变的 PZT 薄膜中会出现通量全闭合畴结构, 其 180° 畴壁与上下表面相接触的位置出现两个相同大小的三角形 *a* 畴. 这种通量全闭合畴结构一直没能实现实验观察, 而 2011 年, Jia 等^[26] 在 STO 衬底上的 PZT 薄膜中仅观察到通量半闭合畴结构.

2015 年, Tang 等^[21] 反其道而行之, 在大拉应变的 GSO 衬底上生长了 PTO/STO 多层膜, 在 PTO 层中调控出完整的通量全闭合畴结构. 利用 STEM 的手段不仅在亚埃尺度上给出了通量全闭合畴的原子构型图谱, 而且还观察到由顺时针和逆时针闭合结构交替排列所构成的大尺度周期性阵列, 如图 2 所示. 图 2(a) 是低倍高分辨 HAADF-STEM 像, 图 2(b) 是相应的面外正应变分布图, 可以看出周期性的畴结构. 原子尺度的 HAADF-STEM 照片 (图 2(c)) 及相应的离子位移矢量图 (图 2(d)) 则显示出该通量全闭合畴结构由多个 *a*, *c* 畴组合形成. 这种结构与 Lai 等^[25] 的理论预测结果不同: 两个三角形 *a* 畴在大拉应变的作用下变得

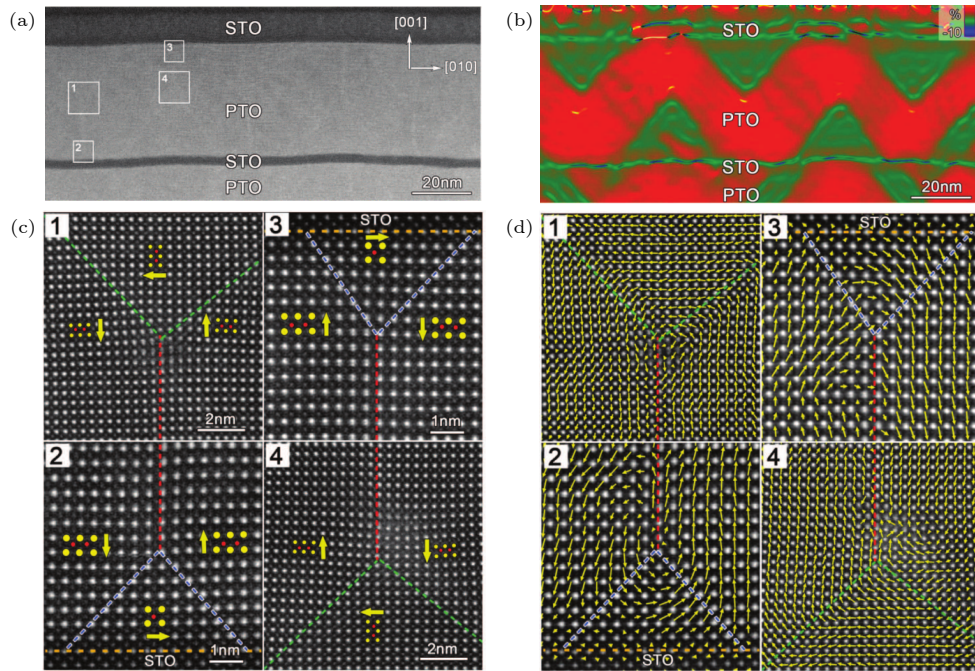


图 2 通量全闭合畴结构的 STEM 研究^[21] (a) GSO 衬底上 PTO/STO 多层膜的低倍 HAADF-STEM 像; (b) 对图 (a) 进行几何相位分析 (geometric phase analysis, GPA) 得到的面外正应变 (ϵ_{yy}) 分布图, 从中可以看到周期性的通量全闭合阵列; (c), (d) 图 (a) 中四个方框区域的亚埃尺度的 HAADF-STEM 高分辨图 (c) 和相应的单胞离子位移矢量图 (d), 从中可以清楚地看出通量全闭合畴结构的极化分布

Fig. 2. STEM study of flux-closure domain structures^[21]: (a) Low-magnification high-resolution HAADF-STEM image of the PTO/STO multilayered film grown on the GSO substrate; (b) distribution of the out-of-plane normal strain (ϵ_{yy}) obtained from the geometric phase analysis (GPA) of Fig. 1(a), where the periodic array of flux-closures is presented; (c), (d) the sub-angstrom HAADF-STEM high-resolution images (c) and the mappings of ionic displacements (d) of the four squares in panel (a), where the polarization distributions of two flux-closures are clearly shown.

不再对称. 进一步改变 PTO 层的厚度, 我们发现通量全闭合畴结构可以稳定存在于较大厚度范围内 (15—36 nm), 其周期与薄膜厚度之间满足线性关系, 比例系数接近 $\sqrt{2}$. 我们还在闭合结构核心处观察到超大的应变梯度 ($10^9/\text{m}$), 在整个闭合结构中观察到巨大的长程弹性应变梯度 ($10^6/\text{m}$).

2017 年, 本课题组 Liu 等 [27] 进一步在 GSO 衬底上生长了一系列 PTO/STO 多层膜, 通过调控相邻 PTO 层的厚度比例得到了不同类型的通量全闭合畴结构, 如图 3(a) 和图 3(b) 所示. 发现当相邻 PTO 层的厚度相同时 (均为 27 nm), PTO 层中出现相同的通量全闭合畴结构. 而当厚度比例

约为 1/2 时, 相邻两层 PTO 中出现不同的通量全闭合畴结构: 在较厚的 PTO 层中 (27 nm), 通量全闭合中的 180° 畴壁与薄膜/衬底界面垂直, 称为竖直通量全闭合; 在较薄的 PTO 层中 (12 nm), 通量全闭合中的 180° 畴壁则平行于薄膜/衬底界面, 称为水平通量全闭合, 后者的亚埃尺度原子构型图谱如图 3(c) 所示. 随后, 用相场模拟给出了 PTO/STO 多层膜中畴组态随厚度比例变化的相图, 如图 3(d) 所示, 随着厚度比例从 1 变为 0, PTO 层中依次出现竖直通量全闭合 (V)、水平通量全闭合 (H)、梯形 a 畴 (T) 与 a_1/a_2 畴 (A). 同年, Tang 等 [28] 在 GSO 衬底上的 PTO/STO 多层膜 (PTO

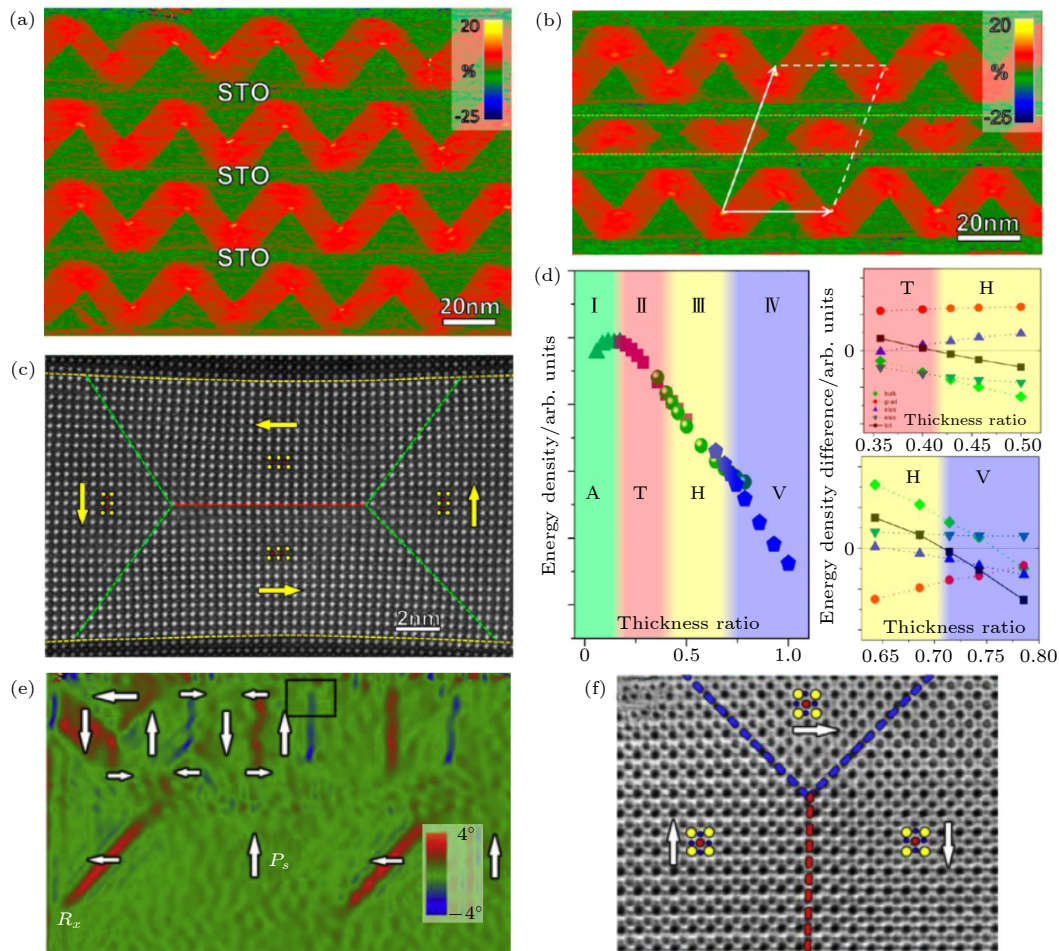


图 3 通量全闭合畴结构的 STEM 研究 [27,31] (a), (b) GSO 衬底上厚度比例为 1 (a) 和 1/2 (b) 的 PTO/STO 多层膜的面外正应变 (ε_{yy}) 分布图, 从中可以看到二维竖直通量全闭合阵列 (a) 与二维竖直/水平通量全闭合阵列 (b); (c) 水平通量全闭合畴的原子尺度 HAADF-STEM 像; (d) 利用相场模拟得到的全闭合畴结构随厚度比例的相图 [27]; (e) DSO 衬底上 PTO/STO 多层膜的水平晶格旋转 (R_x) 分布图; (f) 全闭合内部三角形 a 畴的 ABF 像, 图中的黄、红、蓝色圆点分别代表 Pb、Ti、O 原子柱 [31]

Fig. 3. STEM study of flux-closure domain structures [27,31]: (a), (b) ε_{yy} distributions of the PTO/STO multilayered films with the thickness ratios of 1 (a) and 1/2 (b) grown on GSO substrates, where the two-dimensional arrays of vertical flux-closures (a) and vertical/horizontal flux-closures (b) are presented; (c) atomic resolved HAADF-STEM image of one horizontal flux-closure; (d) phase diagram of the flux-closure domain structures as the function of the thickness ratio obtained from phase-field simulations [27]; (e) distribution of the horizontal lattice rotation (R_x) of the PTO/STO multilayered films grown on the DSO substrates; (f) annular bright field image of the triangular a domain within the flux-closures (yellow, Pb; red, Ti; blue, O) [31].

层厚度为 38 nm) 中也调控出水平通量全闭合, 这可能是因为随着薄膜厚度的增加, 两个水平极化相反的三角形 a 畴不断增大并接触在一起所导致的。

除了 GSO 衬底, 人们也在其他铌酸盐衬底上制备 PTO/STO 多层膜或超晶格, 利用相同的研究手段和方法在其中发现了通量全闭合畴结构^[29,30]. 2019 年, 本课题组 Li 等^[31] 系统地探究了通量全闭合畴结构随应变的演变规律, 分别在 STO, DyScO₃ (DSO) 和 GSO 衬底上生长了 PTO 层均为 16 nm 的 PTO/STO 多层膜. 其中 GSO 上的结果与之前的一致, 而在 STO 衬底上, PTO 层中出现了 Lai 等^[25] 所预测的上下对称的通量全闭合畴结构. 在 DSO 衬底上, 则出现了对称和不对称通量全闭合畴结构共存的情况, 如图 3(e) 所示. 图 3(f) 为对称通量全闭合畴结构的亚埃尺度环形明场像 (annular bright field, ABF), 在这种成像模式下, Pb, Ti, O 三种元素均可以清晰成像, 更加有利于铁电氧化物的研究. 他们也用相场模拟研究了不同应变下的 PTO/STO 多层膜的畴结构, 揭示了通量全闭合畴结构随应变的演化行为。

除了研究具有绝缘边界条件的 PTO/STO 体系, 研究者对部分屏蔽边界条件下的 PTO 体系也开展了相应的探索. 2017 年, Li 等^[32] 通过在 GSO 衬底上设计生长上下电极对称分布的 SrRuO₃/PTO/SrRuO₃ (SRO) 和 (La, Sr)MnO₃/PTO/(La, Sr)MnO₃ (LSMO) 多层膜, 也实现了通量全闭合畴结构在 PTO 层中的稳定. SRO 和 LSMO 作为氧化物电极, 并不能完全屏蔽退极化场, 而底电极与顶电极对称分布有利于通量全闭合畴结构的形成. 他们还考察了不对称上下电极对通量全闭合畴结构的影响, 发现在 SRO/PTO/LSMO 多层膜中 PTO 层的畴组态为 a/c 畴, 其中 c 畴的极化由 LSMO 指向 SRO. 他们认为这是由于不对称的电边界条件使得 PTO 层中出现特定方向的内建电场, 进而使得 PTO 层中通量全闭合畴难以稳定从而演变成 a/c 畴. 2020 年, Li 等^[33] 用原位 TEM 研究了电场和应力场作用下通量全闭合畴结构的演化行为, 发现随着电场的增加, 通量全闭合畴先转变为 a/c 畴, 最终变成 c 畴. 该实验结果进一步说明了之前对 SRO/PTO/LSMO 实验结果的解释^[32] 具有一定的合理性. 当给薄膜施加压应力时, 通量全闭合畴会先转变为 a/c 畴, 最终变为 a 畴. 当撤去应力或电场时, PTO 层中的畴结构重新恢复为

通量全闭合畴. 同年, 本课题组 Ma 等^[34] 对通量全闭合畴与 a_1/a_2 畴的共存区域进行电子束辐照, 发现 a_1/a_2 畴会逐渐转变为通量全闭合畴. 这些演化行为的研究对于更加深刻地认识通量全闭合畴结构具有重要意义。

2.2 涡旋

前文已经述及: Naumov 等^[22] 在 2004 年发表关于铁电纳米盘和纳米棒中的涡旋结构的工作, 引起铁电领域学者的广泛关注. 人们制备了各种纳米铁电结构, 以期得到极性涡旋. 这些研究工作详见前人的综述^[13], 笔者将不再赘述. 同年, Kornev 等^[35] 在 PZT 超薄薄膜中发现了基于 180°畴壁得到的极性涡旋态. 之后, 陆续有人用理论模拟的方法预测了多种铁电体系中的涡旋结构^[36–38]. 2016 年, Peters 等^[39] 利用先进的 STEM 手段在 Co/PTO/LSMO 铁电隧道结中发现带有涡旋结构的 180°畴壁. 同年, Yadav 等^[29] 在较大拉应变的 DSO 衬底上生长了 (PTO)₁₀/(STO)₁₀ 超晶格, 获得了大尺度的涡旋阵列 (图 4(a)). 由于应变的作用, 涡旋中的水平极化区域和竖直极化区域几乎相当. 2018 年, Shafer 等^[40] 通过共振软 X 射线衍射技术确认了极性涡旋的手性. 2019 年, Sun 等^[41] 用差分相位衬度技术从亚单胞尺度对涡旋的极化进行测量, 给出了精细的涡旋极化分布. 通过调整 PTO/STO 超晶格中 PTO 层和 STO 层的厚度, 研究者发现涡旋可转变为其他极性结构^[30,42–44]. 另外, 施加外场也可实现涡旋与其他极性结构之间的转变. 2017 年, Damodaran 等^[43] 发现施加电场可实现涡旋和 a_1/a_2 畴的可逆转变. 2019 年, Stoica 等^[45] 发现激光照射下涡旋和 a_1/a_2 畴可以融合成超晶相. 同年, Du 等^[30] 用原位透射电镜发现了外加电场驱动的涡旋-极化波- c 畴的转变过程. 2020 年, Chen 等^[46] 也用原位透射电镜发现了外加应力能实现涡旋和 a 畴之间的可逆转变. 这些原位实验结果类似于前面介绍的针对通量全闭合畴结构的原位结果^[33], 更加说明这两种结构在拓扑学上的等价性。

2.3 泡泡和斯格明子

在 Kornev 等^[35] 关于 PZT 超薄薄膜的工作中, 通过调节屏蔽系数, 发现在 87.7% 的屏蔽条件下, 薄膜中将出现泡泡结构. 2006 年, Lai 等^[47] 发现外

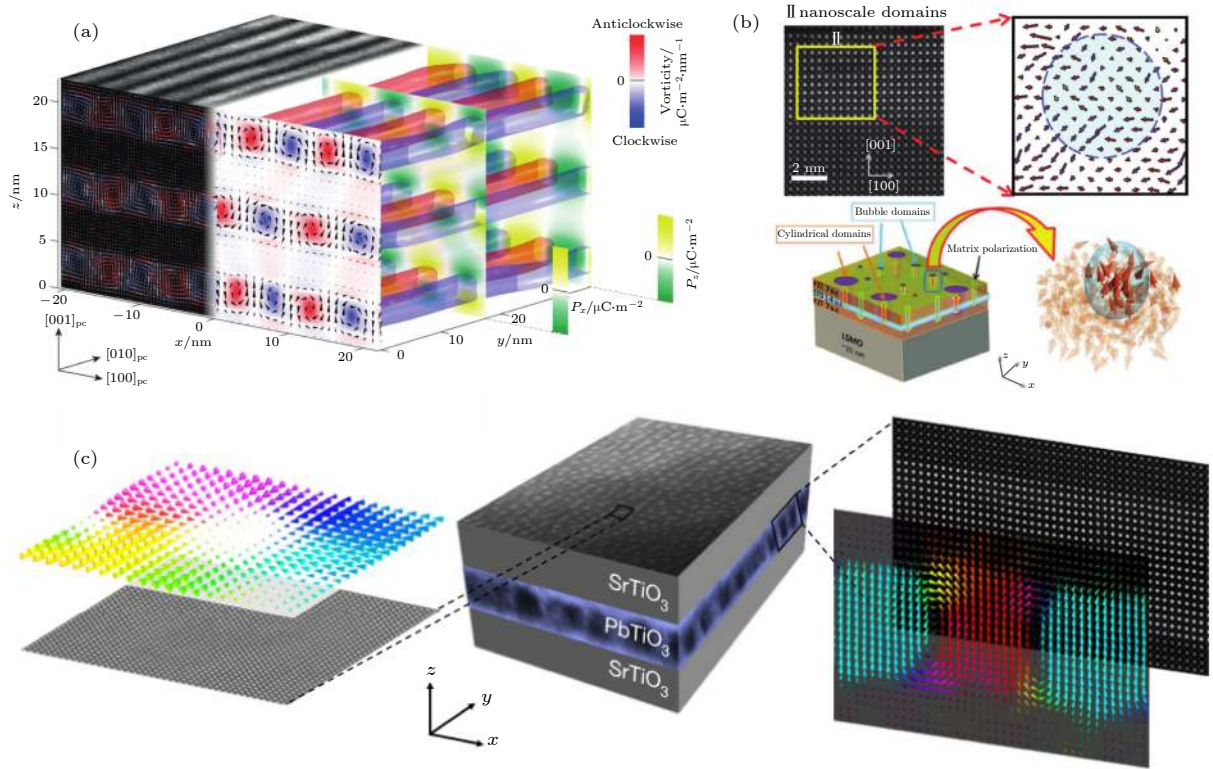


图4 极性涡旋、泡泡结构和斯格明子的实验与模拟结果 (a) DSO衬底上的 $\text{PTO}_{10}/\text{STO}_{10}$ 超晶格中极性涡旋的TEM实验结果(左)和相场模拟结果(右)^[29]; (b) STO衬底上的PZT/STO/PZT多层膜中的极性泡泡结构的TEM实验结果、示意图和有效哈密顿量模拟结果^[48]; (c) STO衬底上的PTO/STO超晶格中的极性斯格明子的TEM实验结果^[52]

Fig. 4. Experimental and simulation results of polar vortices, bubbles and skyrmions: (a) TEM (left) and phase-field simulation (right) results of polar vortices in the $\text{PTO}_{10}/\text{STO}_{10}$ superlattice grown on the DSO substrate^[29]; (b) TEM result of a polar bubble in the PZT/STO/PZT multilayered film grown on the STO substrate, the schematic of polar bubbles, and the effective Hamiltonian simulation results^[48]; (c) TEM result of polar skyrmions in the PTO/STO multilayered film grown on the STO substrate^[52].

加电场会促使涡旋转变为泡泡结构. 2017年, Zhang等^[48]在STO衬底上生长了PZT/STO/PZT多层膜, 通过改变STO层的厚度调节PZT薄膜中的退极化场, 成功地发现了泡泡结构存在的证据, 如图4(b)所示. 2019年, 他们进一步用压电力显微镜 (piezoresponse force microscopy, PFM) 研究了泡泡的翻转过程, 发现泡泡结构可以被应力完全清除, 之后又可以用电场写出^[49].

从拓扑的角度来说, 泡泡结构与斯格明子是同类型的拓扑结构. 2018年, Hong和Chen^[50]利用相场模拟证明, 对涡旋施加面外电场时, 会诱导斯格明子的产生. 这与之之前Lai等^[47]对涡旋施加面外电场产生泡泡结构的过程非常相似. 2019年, Pereira Gonçalves等^[51]利用第二性原理计算, 考虑了PTO中由布洛赫型 180° 畴壁所围成的反向畴, 认为这个反向畴可以看作是一个斯格明子. 同年, Das等^[52]在STO衬底上生长了 $(\text{PTO}_n/\text{STO}_n)_m$ 超晶格, 发现当厚度 n 为16个单胞, 且重复周期

m 在8以上时, 超晶格中出现了明显的斯格明子阵列, 如图4(c)所示. 他们用像差校正STEM从平面和截面两个方向对样品进行观察, 得到了斯格明子的精细极化构型. PTO层的中部呈现出布洛赫型斯格明子的极化构型, 而PTO与STO的界面处则出现奈尔型斯格明子的极化构型. 目前, 极性斯格明子的研究还处于起步阶段, 其随着结构参数和外场的演化还有待进一步的研究.

2.4 半子及半子晶格

斯格明子的核心极化与周围极化相比, 旋转了 180° , 其拓扑荷 (topological charge) 为 ± 1 . 根据磁拓扑结构的研究成果, 还有一种拓扑荷为 $\pm 1/2$ 的磁拓扑结构——半子 (meron, 也翻译成麦纫), 其核心磁化与周围磁化垂直^[10]. 要在铁电薄膜中实现这种结构, 需使得薄膜中面内极化占优, 并在某些局部区域引入面外极化, 使得面内/面外极化自组装成半子的极化构型. 根据我们以往积累

的经验, 在较薄的 PTO 薄膜中, 极化容易连续旋转, 因而有望获得这种极化分布态. 通过查阅前人相场模拟的结果^[53], 发现 SSO 衬底对 PTO 薄膜施加的应变刚好位于相图中 a/c 畴与 a_1/a_2 畴共存的混合相区. 我们推测 SSO 衬底上生长的 PTO 超薄膜中将有可能出现半子. 于是首先利用相场模拟进行研究, 发现 5 nm 以下的薄膜中出现汇聚向上型 (图 5(a))、发散向下型 (图 5(b))、汇聚/发散兼有 (图 5(c)) 的极化构型, 与磁性拓扑半子/反半子的构型一致^[23]. 通过计算拓扑密度并积分, 可知其拓扑荷接近 $\pm 1/2$, 更进一步证明了半子/反半子的存在. 在不同应变条件下进行模拟计算表明: 在一定的应变区间内, PTO 薄膜中均能出现半子/反半

子, 而 SSO 衬底上半子/反半子的密度最大. 据此设计实验, 在 DSO, GSO, SSO 和 PrScO_3 (PSO) 等一系列衬底上生长厚度为 5 nm 的 PTO 薄膜^[23].

对 SSO 衬底上的 PTO 薄膜在 TEM 截面和平面两个方向上进行观察, 将截面样的面内正应变分布图与平面样的 HAADF-STEM 照片组合成三维概略图, 如图 5(d) 所示^[23]. 两个方向观察的实验结果均说明薄膜中有周期性的畴结构. 通过对截面样品拍摄亚埃尺度的 HAADF-STEM 高分辨像并进行离子位移的定量分析, 确认了薄膜中存在汇聚向上的极化构型, 如图 5(e) 所示. 对平面样的 HAADF-STEM 高分辨像进行精细分析, 发现了 $\langle 110 \rangle$ 取向的带电畴壁 (图 5(f)). 带正电的畴壁上

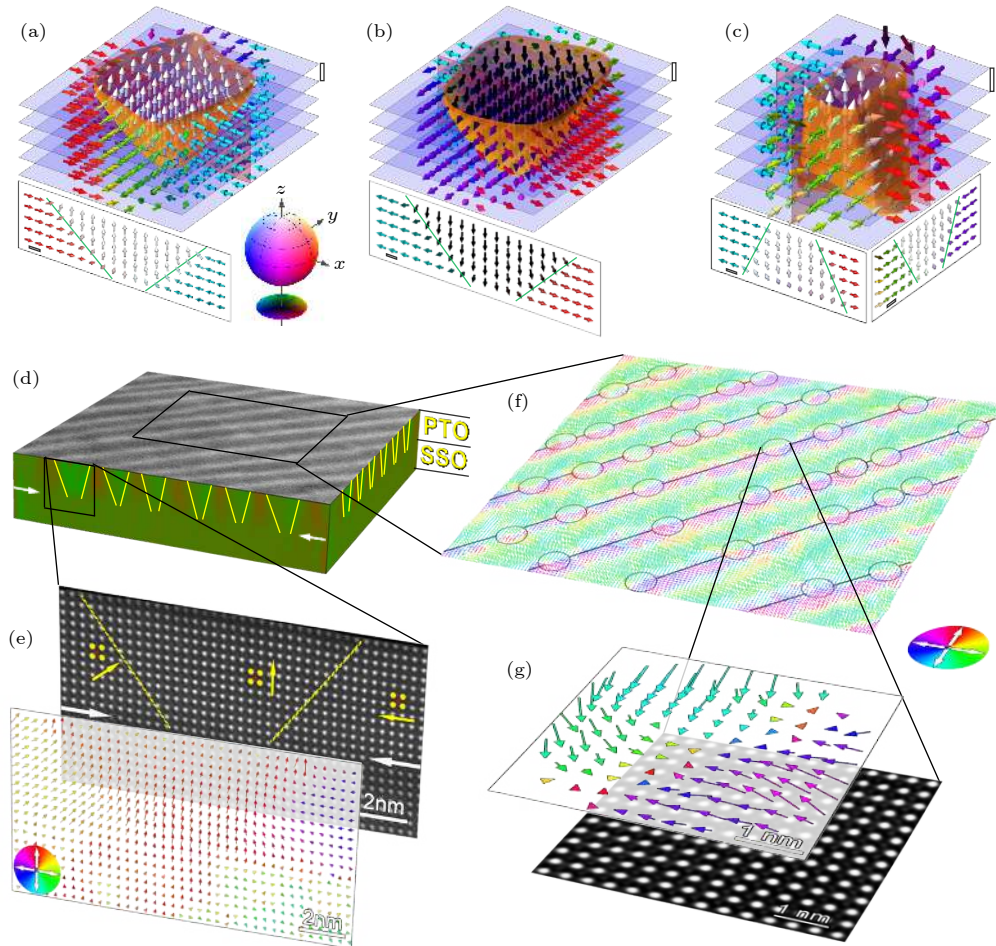


图 5 极性半子阵列的实验与模拟研究^[23] (a)–(c) 相场模拟得到的汇聚型半子 (a)、发散型半子 (b) 和反半子 (c) 的三维极化构型; (d) 根据 TEM 实验结果构造的极性半子阵列的概略图; (e) 一个极性半子的截面图, 从中可以看出汇聚向上的极化构型; (f) 半子阵列的平面图, 其中用圆圈标出了汇聚型半子的位置; (g) 一个汇聚型半子的平面图

Fig. 5. Experimental and simulation studies of the polar meron lattice^[23]: (a)–(c) The three-dimensional polarization configurations of a convergent meron (a), a divergent meron (b) and an antimeron (c) obtained from phase-field simulations; (d) sketch of the polar meron lattice based on TEM images; (e) cross-sectional image of a single polar meron, which possesses the up-convergent polarization configuration; (f) plane-view image of the polar meron lattice, where the positions of convergent merons are marked by circles; (g) plane-view image of a single convergent meron.

出现汇聚型极化特征 (图 5(g)), 而带负电的畴壁上则出现发散型极化特征, 它们之间还存在着汇聚/发散兼有的极化构型. 结合截面样与平面样的实验结果及相场模拟结果, 我们认为 PTO 薄膜中出现了半子和反半子. 另外还发现, 畴壁间隔在 8 nm 左右, 而且半子或反半子在畴壁上的间距也在 8 nm 左右, 因此可以确定薄膜中出现了半子晶格. 在 GSO 衬底上的薄膜中, 我们也发现了半子存在的证据, 但是其密度明显小于 SSO 衬底上的薄膜, DSO 和 PSO 衬底上的薄膜则只出现 a/c 畴和 a_1/a_2 畴. 这与相场模拟结果相当吻合.

进一步的相场模拟表明: 只有在屏蔽条件下, 薄膜中才能形成半子, 且半子晶格的形成有利于降低体系的弹性能, 从而使得包含半子晶格的模型比半子随机分布的模型能量更低 [23]. 除了半子/反半子之外, 还发现两者的结合体, 其拓扑荷为 0. 同时研究了施加面外电场时这些结构的翻转行为, 发现半子/反半子的矫顽场比结合体高, 这说明半子/反半子确实有一定的拓扑保护性, 它们随外场的响应行为还有待进一步研究.

2.5 PTO 中拓扑结构的厚度-应变-屏蔽相图

我们将目前所报道的 PTO 体系中拓扑结构进行了归纳整理, 构建出厚度-应变-屏蔽相图. 如图 6 所示, 相图的横轴为应变, 纵轴为厚度, 上半部分

是不完全屏蔽的情况, 下半部分是屏蔽的情况. 从图 6 可见, 目前所报道的拓扑结构大部分都是在不完全屏蔽的条件下形成的. 从薄膜厚度的角度来看, 通量全闭合畴结构倾向于出现在较厚的薄膜样品中, 而其他类型的拓扑结构均在 10 nm 以下的薄膜中出现. 对于相同厚度的薄膜, 改变应变和屏蔽可以形成多种拓扑结构. 这些拓扑结构之间的演变, 以及演变过程中是否能出现新的拓扑结构, 都是值得探索的方向.

3 BFO 铁电纳米材料中拓扑结构的形成与调控

多铁材料 BFO, 作为目前唯一发现的铁电与反铁磁耦合的室温多铁材料, 一直以来都是人们关注的热点. 人们通过在不同衬底上生长 BFO 薄膜或者纳米岛而调控出一些非平凡的拓扑结构. 所选用的衬底主要有 LaAlO_3 (LAO), STO, TbScO_3 (TSO), PSO 等. 这些衬底对 BFO 所施加的应变从大的压应变逐渐过渡到大的拉应变. 在 LAO 衬底上, BFO 为菱方-四方共存, 在其他衬底上, 虽然 BFO 薄膜中的畴结构与菱方相的畴结构基本一致, 但是极化方向已经偏离 $\langle 111 \rangle$ 方向, 这些都会影响拓扑结构的形成. 如果直接将 BFO 薄膜生长在这些绝缘衬底上, 那么它将处于非屏蔽状态; 而如果事先在衬底上生长一层电极, 那么 BFO 薄膜将处于屏蔽状态; 另外, 表面吸附电荷或者带电缺陷

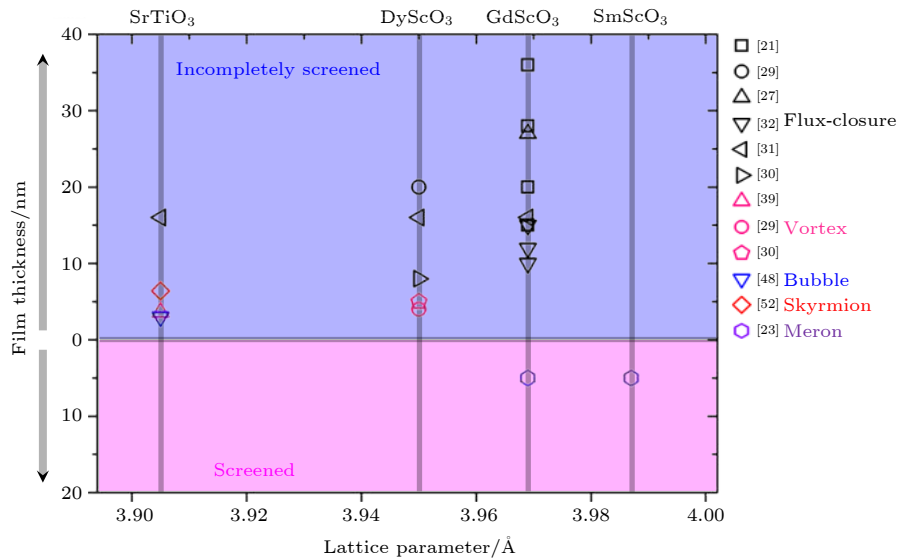


图 6 PTO 薄膜中拓扑结构的厚度-应变-屏蔽相图 (不同颜色的点代表不同的拓扑结构).

Fig. 6. Thickness-strain-screen phase diagram of the topological structures in PTO films. Different topological structures are marked by dots with different colors.

也会屏蔽一定的极化。

BFO 中拓扑结构的研究大致有以下两条路线:

1) 在 BFO 薄膜的绝缘体系中形成拓扑结构, 这一点类似于前面介绍的 PTO/STO 体系^[54–56]; 2) 利用纳米岛表面的吸附电荷或薄膜内部带电缺陷所产生的屏蔽效应而形成拓扑结构^[57–63]. 下面分别就这两条路线叙述 BFO 中拓扑结构的研究进展。

3.1 BFO 薄膜中的极化闭合及涡旋

2011 年, Nelson 等^[54]在 TSO 衬底上生长了单层 BFO 薄膜, 发现薄膜内会形成周期性的 109° 畴壁, 且在 109° 畴壁与界面相交处会形成三角形的纳米畴结构, 如图 7(a) 所示. 高分辨 HAADF-

STEM 结果显示: 该纳米畴由两个镜像对称的 180° 畴壁与两个竖直相连的 109° 畴壁组成, 四个畴壁相交于三角形的一个顶点处, 如图 7(b) 所示. 细致的极化分析表明: 各个畴内部的极化围绕着该顶点形成了具有连续极化旋转的闭合结构, 如图 7(c) 所示. 结合相场模拟, 他们认为该纳米畴的形成是退极化场作用的结果。

值得注意的是, 本课题组 Wang 等^[55]在 PSO 衬底上也生长了单层 BFO 薄膜. 如图 7(d) 所示, BFO 薄膜中同样形成了周期性的 109° 畴组态, 但是在 109° 畴壁/界面交汇处却没有类似的三角形纳米畴. 可能的原因是 PSO 衬底给 BFO 薄膜施加了很大的拉应变, 导致 BFO 的极化偏向面内, 因

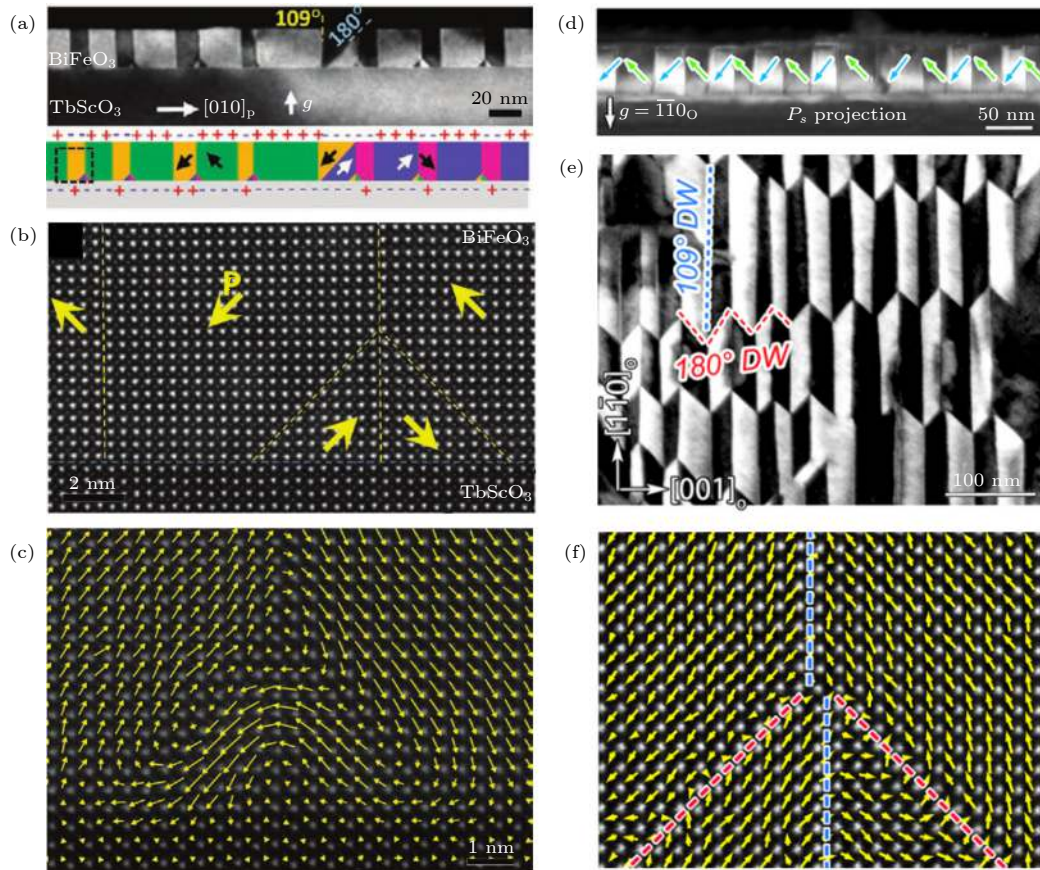


图 7 绝缘 BFO 薄膜系统中极性拓扑结构的 TEM 研究^[54,55] (a)–(c) TSO 衬底上 BFO 薄膜的 TEM 实验结果^[54], 其中 (a) 为截面暗场像, (b) 为图 (a) 中虚线框的高分辨 HAADF-STEM 像, 可以看出界面三角形畴的极化分布, (c) 为三角形畴的 Fe 离子位移矢量图; (d)–(f) PSO 衬底上 BFO 薄膜的 TEM 实验结果^[55], 其中 (d) 为截面暗场像, (e) 为平面暗场像, 展示 BFO 薄膜内规则的畴组态, (f) 为 109° 和 180° 畴壁交汇处的 Fe 离子位移矢量图

Fig. 7. TEM studies of polar topological structures in BFO films under the insulating boundary condition^[54,55]. (a)–(c) TEM results of BFO films grown on the TSO substrate^[54]: (a) Cross sectional dark field TEM image; (b) high resolution HAADF-STEM image of the dashed box in (a), which shows the polarization distribution of the interfacial triangular nano-domain; (c) Fe ionic displacement vector map of a single triangular nano-domain. (d)–(f) TEM results of BFO films grown on the PSO substrate^[55]: (d) Cross sectional dark field TEM image; (e) planar view dark field TEM image showing the regular domain structures in BFO thin films; (f) Fe ionic displacement vector map of the junction of 109° and 180° domain walls.

而面外极化所形成的退极化场不足以强大到使得三角形纳米畴形成. 同时, 他们还发现: BFO 薄膜的电镜平面样品的结果却表现出周期性的畴结构, 相邻畴之间形成了彼此平行的 109° 畴壁和波浪形的 180° 畴壁, 且两个垂直分布的 109° 畴壁与两个镜像对称的 180° 畴壁相交于一点, 形成了极化闭合形态, 如图 7(e) 所示. 图 7(f) 展示的极化分布与 Nelson 等 [54] 发现的三角形纳米畴的极化构型 (图 7(c)) 高度相似. 这种面内极化闭合构型的形成原因还有待进一步研究.

直到 2018 年, BFO 薄膜中原子尺度分辨的涡

旋结构才被本课题组的 Geng 等 [56] 发现. 他们在 $[110]$ 取向的钽酸盐衬底上设计生长了由两层正交相夹持的 BFO 三明治薄膜系统. 如图 8(a) 所示, 正交夹持的 BFO 薄膜中存在周期性的 109° 畴结构, 周期约为 6 nm. 薄膜中 109° 畴壁并非终止于 BFO/TSO 界面上, 而是终止于 BFO 薄膜内部, 从而分别在上下界面处形成了周期性分布的三角形区域. 如图 8(b) 所示, 三角形的三个角对应的位置正是 109° 畴壁的截止处, 说明三角形区域的形成与 109° 畴壁存在一定的关系. 借助高分辨 HAADF-STEM 技术, 他们确定了 BFO 薄膜中三角

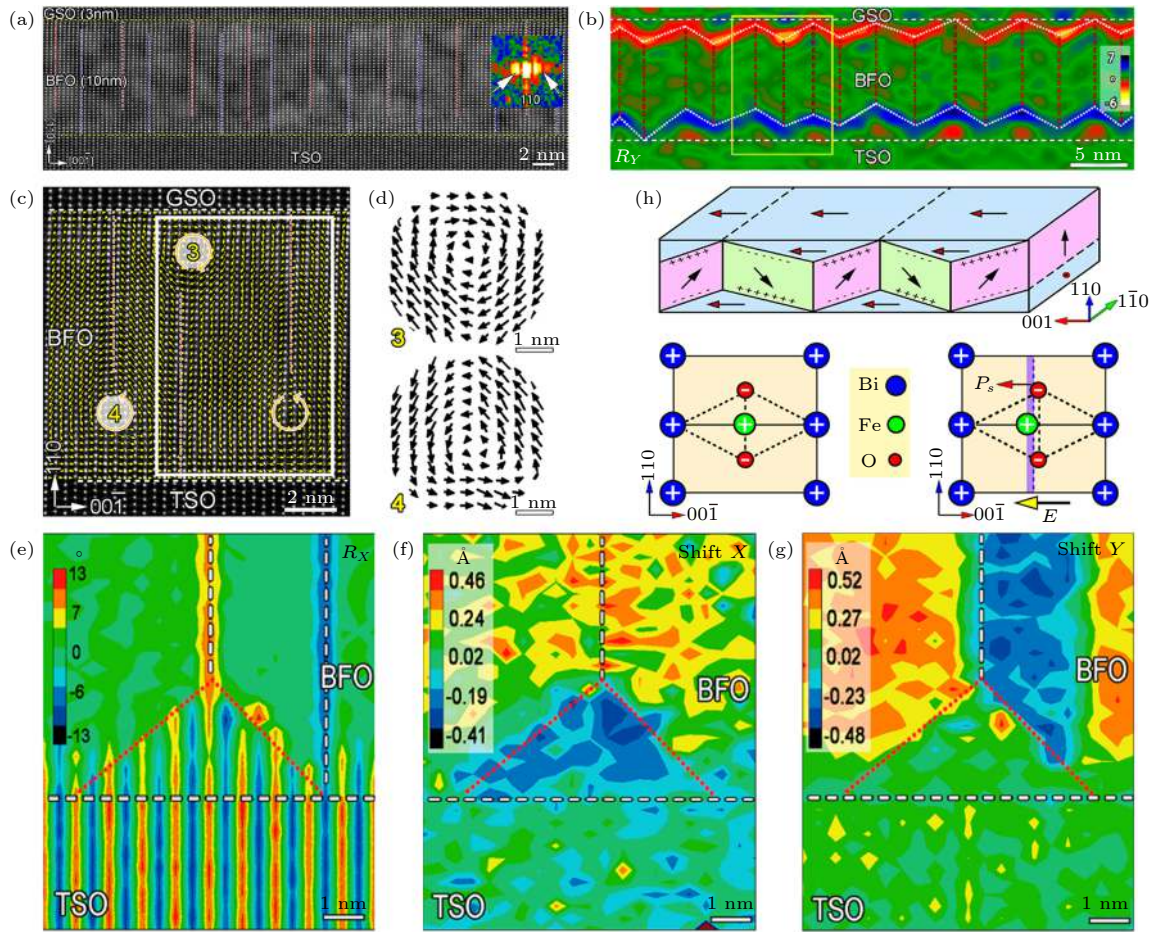


图 8 TSO $(010)_O$ /BFO/GSO/BFO 多层膜内的涡旋 [56] (a) 多层膜的高分辨 HAADF-STEM 像, 插图为第一层 BFO 的快速傅里叶变换中的 (110) 反射; (b) 对应 (a) 的面外晶格旋转图; (c) 图 (b) 中黄色矩形的 HAADF-STEM 像与 Fe 离子的反向位移矢量的叠加图; (d) 为 (c) 中“3”, “4”标注的顺时针涡旋和逆时针涡旋, 表现为 BFO 中连续的极化旋转; (e)–(g) 分别为 109° 畴壁末端两相共存涡旋的 R_X (e), 沿 $[001]$ (f) 和 $[110]$ (g) 方向的 B 位离子相对于 A 位子晶格的伪色等高线图; (h) 正交 BFO 在局部内建电场下被极化的示意图

Fig. 8. Vortices in TSO $(010)_O$ /BFO/GSO/BFO multilayers [56]: (a) High resolution HAADF-STEM image of the multilayers. Inset is the (110) reflection for the fast Fourier transform corresponding to the first BFO layer; (b) GPA analysis of the out-of-plane lattice rotation corresponding to (a); (c) HAADF-STEM image of the yellow rectangle in (b) with an overlay of the reversed Fe ionic displacement vectors; (d) details of the clockwise and anticlockwise vortex labeled as “3” and “4” in (c), both showing a continuous polarization rotation of BFO; (e)–(g) color contour plot of the R_X (e), B-site ionic displacement vectors with respect to the A-site sublattice along $[001]$ (f) and $[110]$ (g) directions, respectively; (h) schematic illustration of the orthorhombic-BFO polarized under local built-in electric fields.

形区域周围的极化分布. 如图 8(c) 和图 8(d) 所示, 三角形区域的极化与周围菱方 109° 畴壁末端的极化在 BFO 层的上下界面处分别形成了具有连续极化旋转的逆时针涡旋和顺时针涡旋结构. 随后, 他们通过对三角形区域进行了精细分析以确定三角形区域的晶体结构. 从图 8(e) 可以看出, 三角形区域 BFO 与衬底具有相同的面内晶格旋转特征, 这是在 $[110]$ 取向的薄膜/衬底界面处强的氧八面体耦合作用下, 衬底的晶格旋转传递到薄膜中, 使得三角形区域的 BFO 也表现出正交对称性. 结合图 8(f) 和图 8(g) 中 Fe 离子相对于 Bi 子晶格的面内和面外位移分量图, 进一步确定了该正交相具有沿着 $[001]$ 方向的极化, 这是由于相邻 109° 畴的面外极化在三角形的两边分别产生相反的束缚电荷, 进而在三角形区域产生电场和极化, 使得两相共存涡旋结构得以形成, 如图 8(h) 所示. 这项工作首次报道了铁电材料中准同型相界导致的极性涡旋结构, 为设计极性拓扑结构提供了一种全新的思路.

3.2 电荷屏蔽条件下的拓扑结构

3.1 节中介绍的拓扑结构都是在电荷未屏蔽的

情况下得到的. 巧妙地利用电荷屏蔽以及特定的几何构型, 也有望调控出极性拓扑结构. 目前基于电荷屏蔽诱导极性拓扑结构的途径主要有两类: 纳米岛的表面电荷屏蔽与薄膜内局域的带电缺陷.

对于 BFO 纳米岛, 主要有两种制备方案: 模板刻蚀法和自组合法. 2017 年, Li 等^[57] 利用模板刻蚀法在 STO 衬底上制备了直径约为 60 nm 的高密度外延 BFO 纳米岛, 并利用 PFM 进行表征, 发现了汇聚向上、发散向下型中心畴等多种拓扑畴结构, 它们伴随着不同属性的带电畴壁. 进一步研究发现, 发散/汇聚型中心畴结构会在电场作用下可逆及可寻址的翻转, 且在纳米岛的侧面会形成一个具有忆阻行为的环形导电通道^[58]. 随后, 该课题组 Tian 等^[59] 用另一种模板刻蚀法在掺 Nb 的 STO (Nb:STO) 衬底上制备了不同尺寸的 BFO 纳米岛阵列, 在直径为 100, 400 和 900 nm 的纳米岛中分别观察到了单畴、涡旋及反涡旋和 71° 条状畴. 用这两种模板刻蚀法制备的纳米岛内的畴组态会随其尺寸有不同的演化行为.

通过自组装的方式, 也能得到 BFO 纳米岛. 2018 年, Ma 等^[60] 在 LAO 衬底上生长了 BFO 薄

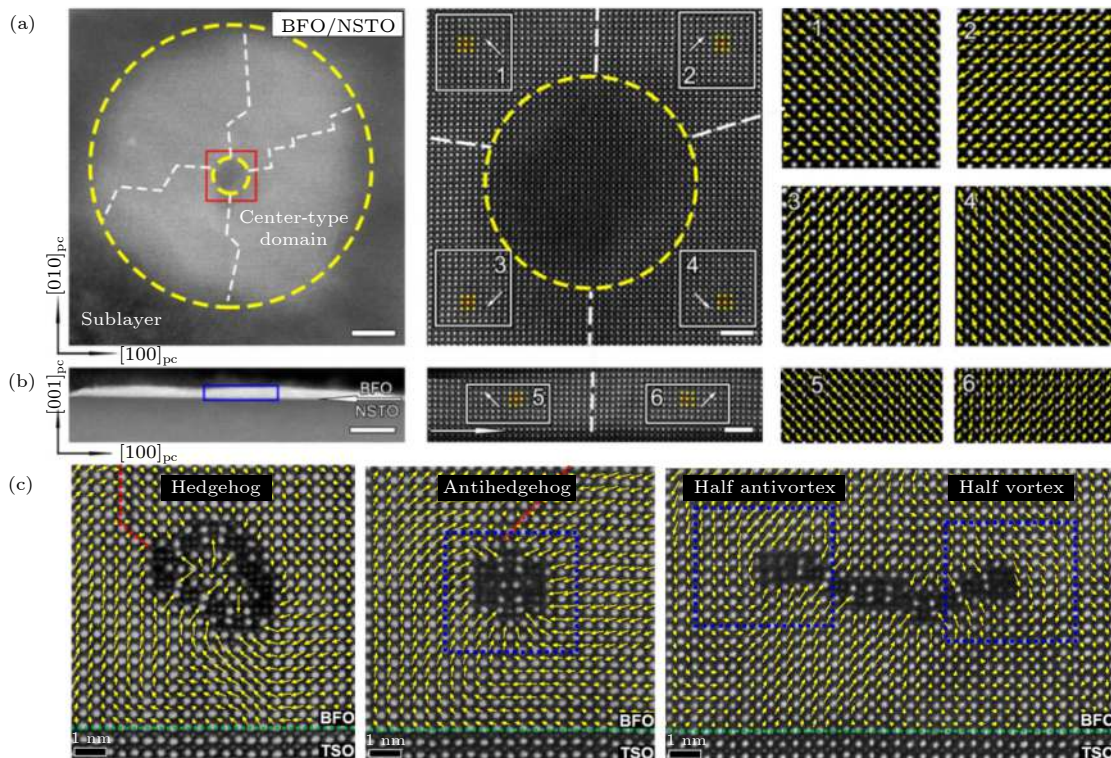


图 9 BFO 纳米岛和薄膜中电荷屏蔽诱导的拓扑结构^[62,63] (a), (b) Nb:STO 衬底上生长的纳米岛的 TEM 平面 (a) 和截面 (b) 实验结果, 可以看出发散向上的极化构型^[62]; (c) TSO 衬底上 BFO 薄膜中带电缺陷诱导的奇异拓扑结构^[63]

Fig. 9. Topological structures induced by charge screening in BFO nanoislands and films^[62,63]: (a), (b) The planar-view (a) and cross-sectional (b) TEM results of the BFO nanoislands grown on the Nb:STO substrate, where the divergent-up polarization configuration is shown^[62]; (c) the exotic polarization states induced by charged defects in BFO films grown on the TSO substrate^[63].

膜,发现在四方相的薄膜中自发形成了菱方相的方形纳米岛.结合PFM和TEM,他们确定了汇聚向下和发散向上型中心畴结构,还发现伴随它们的带电畴壁的导电性存在三个数量级的差异.同年, Kim等^[61]也在LAO衬底上自组装沉积得到了方形的BFO纳米片,其中包含多个涡旋-反涡旋,使得其环绕数可以在-1到3之间变化,这一发现对实现多态存储具有重要意义.

2019年,本课题组Han等^[62]通过脉冲激光沉积系统控制薄膜生长速度,在Nb:STO衬底上获得了致密的自组装纳米岛结构,并结合PFM及高分辨STEM对单个纳米岛内的极化分布进行了表征.图9(a)为单个纳米岛平面样的极化分布信息,极化沿着纳米岛中心向外呈发散状,每两个畴壁之间形成71°尾-尾的带电畴壁.图9(b)为单个纳米岛截面样的极化分布结果,纳米岛的极化从中心分别向左上及右上方向发散.综合平面样和截面样的实验结果,他们证明自组装纳米岛内形成了发散向上的中心畴结构.此外,他们还用相场模拟讨论了纳米岛形状及表面电荷对这种中心畴结构形成的影响.

从拓扑学的角度来看,中心畴结构与半子是等价的.两者都具有汇聚向上/向下,或者发散向上/向下的极化构型.区别在于中心畴结构的尺寸较大,具有比较明显的畴壁,而半子的尺度很小,其中的极化方向近乎连续变化.中心畴结构与半子的关系非常类似于通量全闭合畴结构与涡旋的关系.

除了上面介绍的利用低维纳米结构表面的电荷屏蔽诱导出拓扑结构之外,近年来人们也逐渐注意到铁电薄膜内部带电缺陷产生的电场对其周围铁电极化的调控作用.鉴于BFO薄膜最优的生长窗口比较小,在制备BFO薄膜过程中容易在BFO

内产生许多带电缺陷,包括各种阳离子缺陷^[64,65]和阴离子缺陷^[66].据此, Li等^[63]通过控制生长温度在BFO薄膜中引入带负电的富Fe缺陷,主要有环状和链状两种.如图9(c)所示,环状缺陷的内部和外部分布形成了刺猬状和反刺猬状的极化分布,而在链状缺陷两端分别形成了半个反涡旋和半个涡旋.

4 总结与展望

对比PTO和BFO中拓扑结构的研究,可以发现PTO中的研究基本都在薄膜体系,而且具有相当的深度和广度,我们可以总结出一个应变-厚度-屏蔽相图.而对BFO的研究广泛存在于薄膜和低维纳米体系,且更多地集中于低维纳米结构中.在这两类材料中延续当前的研究路线有望继续获得进展,这些已经在前面的论述中有所提及.而跳出现有的路线,研究PTO中的纳米岛和BFO中的薄膜或许能有意外之喜.

在铁电拓扑结构的发现过程中,亚埃尺度的像差校正TEM起了至关重要的作用.表1列出了对本文中总结的拓扑结构进行首次实验观察的手段和时间.从表1可以看出,铁磁领域的科学家在几十年的时间内利用各种手段发现了一系列磁拓扑结构,而关于实验上铁电拓扑结构的发现近几年才逐渐取得系列进展,而且绝大部分都是利用像差校正TEM完成的.这说明:得益于像差校正TEM在亚埃尺度卓越的成像能力,人们对铁电拓扑结构领域的认知将会更加深入.

本文讨论的铁电拓扑结构大都是在一定应变下的薄膜中形成的,可见应变对奇特极化分布的重要作用.前人发现衬底不同的应变调控会使BFO

表1 用实验手段首次观察到磁/电拓扑结构的手段和时间

Table 1. The methods and time of the first experimental observation for each magnetic/electric topological structure.

拓扑结构	铁磁		铁电		
	手段	时间/年	手段	时间/年	材料体系
通量全闭合畴	光学显微镜	1949 ^[24]	像差校正TEM	2015 ^[21]	PTO/STO
涡旋	磁力显微镜	2000 ^[6]	像差校正TEM	2016 ^[29]	PTO/STO
泡泡	光学显微镜	1960 ^[7]	像差校正TEM	2017 ^[48]	PZT/STO
斯格明子	中子衍射	2009 ^[8]	像差校正TEM	2019 ^[52]	PTO/STO
半子	洛伦兹TEM	2012 ^[10]	像差校正TEM	2020 ^[23]	PTO
中心畴结构	—	—	PFM	2017 ^[57]	BFO
刺猬结构	—	—	像差校正TEM	2018 ^[63]	BFO

薄膜中出现四方、菱方、正交和若干种单斜相. 不同的 BFO 相具有各异的自发极化方向, 尤其是单斜相的极化方向可在某些晶体学面内连续旋转^[67]. 利用 BFO 薄膜中丰富的极性相构筑新颖的拓扑结构, 并建立相应的“厚度-应变-屏蔽”相图有望成为该领域学者们关注的另一个热点. 如前所述, 异质界面处的氧八面体耦合作用将成为这方面研究的另一个有力的调控手段. 通过改变衬底结构和取向可改变异质界面附近 BFO 薄膜中的反铁畸变方式, 这无疑对 BFO 相变具有重要作用. 简而概之, BFO 薄膜中极性拓扑结构的研究仍处于起步阶段, 还有许多需要继续探索的空间.

反其道而行之, 若撤去应变, 将薄膜变成自支撑状态时, 铁电拓扑结构将如何演化又将是一个有意思的课题. 近年来, 柔性电子器件和可穿戴设备的蓬勃发展带动了研究者对柔性铁电氧化物薄膜的巨大热情, 人们发现自支撑铁电薄膜可以发生巨大的变形^[68]. 研究大变形过程中薄膜中的拓扑结构的演化行为, 将会对进行柔性电子器件的开发提供新颖的思路和重要的基础数据. 我们认为先进的像差校正 TEM 在这些研究中将会发挥巨大的作用.

在本文所提到的拓扑结构中, 通量全闭合畴结构和中心畴结构的尺度相对较大. 它们可以视作经典的铁电畴结构, 具有明显的畴壁, 而且畴内的极化方向与块体铁电相的极化方向基本一致. 而其他的拓扑结构则没有明显的畴壁, 其中的极化方向也可以远远偏离块体铁电相的极化方向. 这些拓扑结构一般出现在 10 nm 以下的薄膜中. 因此, 在超薄薄膜中, 铁电极化变得像自旋一样可以比较自由的旋转, 铁磁材料中所发现的那些拓扑结构都有可能出现在铁电材料中. 相比于自旋只能改变方向, 铁电极化的大小也可以发生改变, 这是自旋所没有的自由度. 我们相信, 在铁电材料中, 将有更加丰富的拓扑结构有待探索, 需要更多有志学者在该领域继续耕耘.

参考文献

- [1] Kosterlitz J M 2017 *Rev. Mod. Phys.* **89** 040501
- [2] Haldane F D M 2017 *Rev. Mod. Phys.* **89** 040502
- [3] Qi X L, Zhang S C 2011 *Rev. Mod. Phys.* **83** 1057
- [4] Xu S Y, Belopolski I, Alidoust N, Neupane M, Bian G, Zhang C, Sankar R, Chang G, Yuan Z, Lee C C, Huang S M, Zheng H, Ma J, Sanchez D S, Wang B, Bansil A, Chou F, Shibaev P P, Lin H, Jia S, Hasan M Z 2015 *Science* **349** 613
- [5] Kittel C 1946 *Phys. Rev.* **70** 965
- [6] Shinjo T, Okuno T, Hassdorf R, Shigeto K, Ono T 2000 *Science* **289** 930
- [7] Malozemoff A P, Slonczewski J C 1979 *Magnetic Domain Walls in Bubble Materials* (New York: Academic Press) p1
- [8] Muhlbauer S, Binz B, Jonietz F, Pfleiderer C, Rosch A, Neubauer A, Georgii R, Boni P 2009 *Science* **323** 915
- [9] Yu X Z, Onose Y, Kanazawa N, Park J H, Han J H, Matsui Y, Nagaosa N, Tokura Y 2010 *Nature* **465** 901
- [10] Phatak C, Petford-Long A K, Heinonen O 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 067205
- [11] Zheng F, Rybakov F N, Borisov A B, Song D, Wang S, Li Z A, Du H, Kiselev N S, Caron J, Kovacs A, Tian M, Zhang Y, Blugel S, Dunin-Borkowski R E 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 451
- [12] Liu Y, Lake R K, Zang J 2018 *Phys. Rev. B* **98** 174437
- [13] Zheng Y, Chen W J 2017 *Rep. Prog. Phys.* **80** 086501
- [14] Das S, Ghosh A, McCarter M R, Hsu S L, Tang Y L, Damodaran A R, Ramesh R, Martin L W 2018 *APL Mater.* **6** 100901
- [15] Tian G, Yang W, Chen D, Fan Z, Hou Z, Alexe M, Gao X 2019 *Natl. Sci. Rev.* **6** 684
- [16] Seidel J, Vasudevan R K, Valanoor N 2016 *Adv. Electron. Mater.* **2** 1500292
- [17] Huang F T, Cheong S W 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 17004
- [18] Chen S Q, 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 2020 *Adv. Mater.* DOI: 10.1002/adma.202000857
- [19] Tan C B, Zhong X L, Wang J B 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 127702 (in Chinese) [谭丛兵, 钟向丽, 王金斌 2020 物理学报 **69** 127702]
- [20] Yang W D, Chen H Y, Chen Y, Tian G, Liu J M, Gao X S 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 217501 (in Chinese) [杨文达, 陈洪英, 陈葵, 田国, 刘俊明, 高兴森 2020 物理学报 **69** 217501]
- [21] 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
- [22] Naumov I, Bellaiche L, Fu H X 2004 *Nature* **432** 737
- [23] Wang Y J, Feng Y P, Zhu Y L, Tang Y L, Yang L X, Zou M J, Geng W R, Han M J, Guo X W, Wu B, Ma X L 2020 *Nat. Mater.* **19** 881
- [24] Kittel C 1949 *Rev. Mod. Phys.* **21** 541
- [25] Lai B K, Ponomareva I, Kornev I, Bellaiche L, Salamo G 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 152909
- [26] Jia C L, Urban K W, Alexe M, Hesse D, Vrejoiu I 2011 *Science* **331** 1420
- [27] Liu Y, Wang Y J, Zhu Y L, Lei C H, Tang Y L, Li S, Zhang S R, Li J, Ma X L 2017 *Nano Lett.* **17** 7258
- [28] Tang Y L, Zhu Y L, Hong Z J, Eliseev E A, Morozovska A N, Wang Y J, Liu Y, Xu Y B, Wu B, Chen L Q, Pennycook S J, Ma X L 2017 *J. Mater. Res.* **32** 957
- [29] Yadav A K, Nelson C T, Hsu S L, Hong Z, Clarkson J D, Schlepietz C M, Damodaran A R, Shafer P, Arenholz E, Dedon L R, Chen D, Vishwanath A, Minor A M, Chen L Q, Scott J F, Martin L W, Ramesh R 2016 *Nature* **530** 198
- [30] Du K, Zhang M, Dai C, Zhou Z N, Xie Y W, Ren Z H, Tian H, Chen L Q, Van Tendeloo G, Zhang Z 2019 *Nat. Commun.* **10** 4864
- [31] Li S, Wang Y J, Zhu Y L, Tang Y L, Liu Y, Ma J Y, Han M J, Wu B, Ma X L 2019 *Acta Mater.* **171** 176
- [32] Li S, Zhu Y L, Wang Y J, Tang Y L, Liu Y, Zhang S R, Ma J Y, Ma X L 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 052901
- [33] Li X, Tan C, Liu C, Gao P, Sun Y, Chen P, Li M, Liao L,

- Zhu R, Wang J, Zhao Y, Wang L, Xu Z, Liu K, Zhong X, Wang J, Bai X 2020 *PNAS* **117** 18954
- [34] Ma J Y, Wang Y J, Zhu Y L, Tang Y L, Han M J, Zou M J, Feng Y P, Zhang N B, Geng W R, Wu B, Hu W T, Guo X W, Zhang H, Ma X L 2020 *Acta Mater.* **193** 311
- [35] Kornev I, Fu H, Bellaiche L 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 196104
- [36] Aguado-Puente P, Junquera J 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 177601
- [37] Shimada T, Tomoda S, Kitamura T 2010 *Phys. Rev. B* **81** 144116
- [38] Aguado-Puente P, Junquera J 2012 *Phys. Rev. B* **85** 184105
- [39] Peters J J P, Apachitei G, Beanland R, Alexe M, Sanchez A M 2016 *Nat. Commun.* **7** 13484
- [40] Shafer P, García-Fernández P, Aguado-Puente P, Damodaran A R, Yadav A K, Nelson C T, Hsu S L, Wojdel J C, Íñiguez J, Martin L W, Arenholz E, Junquera J, Ramesh R 2018 *PNAS* **115** 915
- [41] Sun Y, Abid A Y, Tan C, Ren C, Li M, Li N, Chen P, Li Y, Zhang J, Zhong X, Wang J, Liao M, Liu K, Bai X, Zhou Y, Yu D, Gao P 2019 *Sci. Adv.* **5** eaav4355
- [42] Hong Z, Damodaran A R, Xue F, Hsu S L, Britson J, Yadav A K, Nelson C T, Wang J J, Scott J F, Martin L W, Ramesh R, Chen L Q 2017 *Nano Lett.* **17** 2246
- [43] Damodaran A R, Clarkson J D, Hong Z, Liu H, Yadav A K, Nelson C T, Hsu S L, McCarter M R, Park K D, Kravtsov V, Farhan A, Dong Y, Cai Z, Zhou H, Aguado-Puente P, García-Fernández P, Iniguez J, Junquera J, Scholl A, Raschke M B, Chen L Q, Fong D D, Ramesh R, Martin L W 2017 *Nat. Mater.* **16** 1003
- [44] Hsu S L, McCarter M R, Dai C, Hong Z, Chen L Q, Nelson C T, Martin L W, Ramesh R 2019 *Adv. Mater.* **31** 1901014
- [45] Stoica V A, Laanait N, Dai C, Hong Z, Yuan Y, Zhang Z, Lei S, McCarter M R, Yadav A, Damodaran A R, Das S, Stone G A, Karapetrova J, Walko D A, Zhang X, Martin L W, Ramesh R, Chen L Q, Wen H, Gopalan V, Freeland J W 2019 *Nat. Mater.* **18** 377
- [46] Chen P, Zhong X, Zorn J A, Li M, Sun Y, Abid A Y, Ren C, Li Y, Li X, Ma X, Wang J, Liu K, Xu Z, Tan C, Chen L, Gao P, Bai X 2020 *Nat. Commun.* **11** 1840
- [47] Lai B K, Ponomareva I, Naumov I I, Kornev I, Fu H, Bellaiche L, Salamo G J 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 137602
- [48] Zhang Q, Xie L, Liu G, Prokhorenko S, Nahas Y, Pan X, Bellaiche L, Gruverman A, Valanoor N 2017 *Adv. Mater.* **29** 1702375
- [49] Zhang Q, Prokhorenko S, Nahas Y, Xie L, Bellaiche L, Gruverman A, Valanoor N 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1808573
- [50] Hong Z, Chen L Q 2018 *Acta Mater.* **152** 155
- [51] Pereira Gonçalves M A, Escorihuela-Sayalero C, García-Fernández P, Junquera J, Íñiguez J 2019 *Sci. Adv.* **5** eaau7023
- [52] Das S, Tang Y L, Hong Z, Gonçalves M A P, McCarter M R, Klewe C, Nguyen K X, Gómez-Ortiz F, Shafer P, Arenholz E, Stoica V A, Hsu S L, Wang B, Ophus C, Liu J F, Nelson C T, Saremi S, Prasad B, Mei A B, Schlom D G, Íñiguez J, García-Fernández P, Muller D A, Chen L Q, Junquera J, Martin L W, Ramesh R 2019 *Nature* **568** 368
- [53] Damodaran A R, Pandya S, Agar J C, Cao Y, Vasudevan R K, Xu R, Saremi S, Li Q, Kim J, McCarter M R, Dedon L R, Angsten T, Balke N, Jesse S, Asta M, Kalinin S V, Martin L W 2017 *Adv. Mater.* **29** 1702069
- [54] Nelson C T, Winchester B, Zhang Y, Kim S J, Melville A, Adamo C, Folkman C M, Baek S H, Eom C B, Schlom D G, Chen L Q, Pan X 2011 *Nano Lett.* **11** 828
- [55] Wang W Y, Zhu Y L, Tang Y L, Xu Y B, Liu Y, Li S, Zhang S R, Wang Y J, Ma X L 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 202904
- [56] Geng W, Guo X, Zhu Y, Tang Y, Feng Y, Zou M, Wang Y, Han M, Ma J, Wu B, Hu W, Ma X 2018 *ACS Nano* **12** 11098
- [57] Li Z, Wang Y, Tian G, Li P, Zhao L, Zhang F, Yao J, Fan H, Song X, Chen D, Fan Z, Qin M, Zeng M, Zhang Z, Lu X, Hu S, Lei C, Zhu Q, Li J, Gao X, Liu J M 2017 *Sci. Adv.* **3** e1700919
- [58] Li Z W, Fan Z, Zhou G F 2018 *Nanomaterials* **8** 1031
- [59] Tian G, Chen D, Fan H, Li P, Fan Z, Qin M, Zeng M, Dai J, Gao X, Liu J M 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 37219
- [60] Ma J, Ma J, Zhang Q, Peng R, Wang J, Liu C, Wang M, Li N, Chen M, Cheng X, Gao P, Gu L, Chen L Q, Yu P, Nan C W, Zhang J 2018 *Nat. Nanotechnol* **13** 947
- [61] Kim K E, Jeong S, Chu K, Lee J H, Kim G Y, Xue F, Koo T Y, Chen L Q, Choi S Y, Ramesh R, Yang C H 2018 *Nat. Commun.* **9** 403
- [62] Han M J, Wang Y J, Tang Y L, Zhu Y L, Ma J Y, Geng W R, Zou M J, Feng Y P, Zhang N B, Ma X L 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 2557
- [63] Li L, Cheng X, Jokisaari J R, Gao P, Britson J, Adamo C, Heikes C, Schlom D G, Chen L Q, Pan X 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 137602
- [64] Li L, Zhang Y, Xie L, Jokisaari J R, Beekman C, Yang J C, Chu Y H, Christen H M, Pan X 2017 *Nano Lett.* **17** 3556
- [65] Li L, Jokisaari J R, Zhang Y, Cheng X, Yan X, Heikes C, Lin Q, Gadre C, Schlom D G, Chen L Q, Pan X 2018 *Adv. Mater.* **30** e1802737
- [66] Geng W R, Tian X H, Jiang Y X, Zhu Y L, Tang Y L, Wang Y J, Zou M J, Feng Y P, Wu B, Hu W T, Ma X L 2020 *Acta Mater.* **186** 68
- [67] Yang Y R, Infante I C, Dkhil B, Bellaiche L 2015 *C. R. Physique* **16** 193
- [68] Dong G, Li S, Yao M, Zhou Z, Zhang Y Q, Han X, Luo Z, Yao J, Peng B, Hu Z, Huang H, Jia T, Li J, Ren W, Ye Z G, Ding X, Sun J, Nan C W, Chen L Q, Li J, Liu M 2019 *Science* **366** 475

SPECIAL TOPIC—Centennial ferroelectricity: New materials and applications

Construction of novel ferroelectric topological structures and their structural characteristics at sub-angstrom level*

Wang Yu-Jia¹⁾ Geng Wan-Rong¹⁾²⁾ Tang Yun-Long¹⁾
Zhu Yin-Lian¹⁾ Ma Xiu-Liang^{1)†}

1) (*Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research,
Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China*)

2) (*School of Materials Science and Engineering, University of Science and
Technology of China, Shenyang 110016, China*)

(Received 16 October 2020; revised manuscript received 23 October 2020)

Abstract

In this paper, the recent progress of ferroelectric topologies is briefly reviewed with the emphasis on the important role of state-of-the-art aberration-corrected transmission electron microscopy in revealing the topological features in nanoscale ferroelectric materials. By identifying the ion displacement at a sub-angstrom level, the corresponding polarization distribution can be determined which uncovers the characteristics of topological structures. The formation mechanisms of ferroelectric topological structures and their evolutions under external fields are summarized from the perspective of strain, screening, and external fields for two prototypical ferroelectric materials, PbTiO_3 and BiFeO_3 . For the PbTiO_3 , its topological structures such as flux-closures, vortices, bubbles, skyrmions, and merons can be well demonstrated in a thickness-strain-screening phase diagram, which could be a guideline for better understanding the topological structures and also for the future exploration. For BiFeO_3 , its topological structures reported are classified as two categories: one is the unscreened topological structure such as vortices and the other is the screened topological structure (center-type domains). Finally, we present the prospects for the future development of the ferroelectric topologies.

Keywords: ferroelectric topological structures, aberration-corrected transmission electron microscopy, PbTiO_3 , BiFeO_3

PACS: 68.37.Ma, 77.55.fp, 77.55.Px, 77.80.Dj

DOI: 10.7498/aps.69.20201718

* Project supported by the Key Research Program of Frontier Sciences, Chinese Academy of Sciences (Grant No. QYZDJ-SSW-JSC010), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51671194, 51971223, 51922100), and the Program of Shenyang National Laboratory for Materials Science, China (Grant Nos. L2019R06, L2019R08, L2019F01, L2019F13).

† Corresponding author. E-mail: xlma@imr.ac.cn