

专题：电介质材料和物理

铁电材料中的电畴：形成、结构、动性及相关性<sup>\*</sup>吕笑梅 黄凤珍 朱劲松<sup>†</sup>

(南京大学物理学院, 固体微结构物理国家重点实验室, 人工微结构科学与技术协同创新中心, 南京 210093)

(2020年2月28日收到; 2020年4月11日收到修改稿)

铁电材料的研究有近百年的历史, 而铁电畴的存在是铁电材料最基本的微观结构特征. 随着材料制备和表征技术的发展, 铁电畴的排列组合方式对材料性能的影响越来越凸显. 而近年来的研究显示, 铁电畴及畴壁甚至能够作为各种微纳电子器件的独立功能单元, 在信息存储、能量转换、机电驱动、量子计算等领域有着广泛的应用潜力. 本文从铁电畴结构的群论推导开始, 介绍了铁电畴的形成、结构到宏观力学谱和电学性能, 以及利用压电力显微镜研究铁电开关、铁电畴微观特征的相关历程及现状.

关键词：畴结构, 铁电材料, 开关现象, 内耗

PACS: 77.80.Dj, 77.84.-s, 77.80.Fm, 62.40.+i

DOI: 10.7498/aps.69.20200312

## 1 引言

铁电材料是指在一定温度范围内具有自发极化, 且极化方向能被外加电场改变的材料<sup>[1]</sup>. 铁电材料的铁电性一般只在特定的温度范围内存在, 在此范围之外则具有顺电性, 铁电相与顺电相的转变温度称为居里点  $T_c$ .

铁电材料常常用宏观电滞回线来表征, 而在微观上其重要的特点是在铁电相时有铁电畴存在. 铁电畴的出现是由于材料在高低温时的结构不同而引起. 当高温顺电相经历居里温度  $T_c$  发生结构相变时, 为释放由于高低温相结构不同而引起的内应力, 以及避免巨大的退极化电场, 铁电体内形成了一些称为电畴的小区域结构. 在同一电畴内, 所有电偶极矩的排列方向是一致的, 而不同区域的电极化矢量方向则可能各不相同. 在特定的表面、不均匀性和机械约束下, 形成相对稳定的畴构型, 同时这种畴构型又可能随着外部的应力、电场、温度等条件而发生变化.

铁电畴作为一种微观结构是铁电体的基本组成部分, 它的形成、结构、动性及相关性能与铁电体的一些基本特征: 居里点、电滞回线、自发极化、永久极化、矫顽场等密切相关. 而且其存在以及形态演变对于铁电材料传统的宏观力、热、光、电等性能有着非常显著的影响, 随着现代微加工技术的发展, 更是展现出在纳米器件及微信号处理方面的巨大应用潜力. 在铁电材料发现、研究和开发的近百年里, 关于铁电畴的各方面报道就不断涌现<sup>[2,3]</sup>. 特别是本世纪以来, 随着各种先进的微观表征技术的发展, 对于铁电畴形态和动性的研究以及设计调控受到了前所未有的重视, 相关报道不胜枚举.

作者所在的课题组在王业宁院士的带领下于20世纪80年代即开始从事相关研究, 本文主要梳理介绍了课题组在铁电材料和铁电畴这一领域的相关工作.

## 2 畴结构的群论分析

铁电材料的晶体结构(空间群对称性)遵从母群(顺电相)与子群(铁电相)的关系. 顺电相中晶

\* 国家自然科学基金(批准号: 51672123, 11874208, 61671235)和国家重点研发计划(批准号: 2016YFA0201004)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jszhu@nju.edu.cn

体的对称性较高,有若干个方向在晶体学上和物理性质方面都是等同的<sup>[4-6]</sup>.铁电相中对称性降低,原来相互等价的若干个方向之一成为唯一的高次轴,也就是电极化方向.并且晶体中分成若干小的畴区,每个畴区的极化方向各异.畴区与畴区之间的边界称为畴界(或畴壁),畴界的类型则由两侧畴区内极化方向的夹角所定义,而此夹角等于原来的顺电相中对称等效方向之间的夹角.

总的电畴结构决定于顺电相的对称性以及自发极化的方向.理想情况下,多畴晶体的总体宏观对称性等于顺电相的对称性.

需要说明的是,在大部分铁电材料中,顺电相都是高温相,随温度降低进入铁电相,进一步降低温度则可能出现具有不同对称性的铁电相.通过考察高温顺电母相和低温铁电子相的空间群的相互关系,可以得到低温铁电子相中可能出现的畴界以及畴结构类型<sup>[7-9]</sup>.

随温度降低,假设晶体从空间群为  $G$  的高温母相转变到空间群为  $H$  的低温铁电子相,这里  $H$  必定是  $G$  的一个子群. $G$  可以分解为与  $H$  有关的左陪集:

$$G = H + P_2H + P_3H + \dots + P_nH. \quad (1)$$

其中  $n$  是  $H$  在  $G$  中的指数,且  $P_i$  ( $i = 2, 3, \dots, n$ ) 是  $G$  在转变过程中丢失的对称性操作.但是,这些丢失的对称操作仍然会在相变以后的畴组态上反映出来.换句话说,不同畴之间的对称关系在转变后再现时已被限定,畴组态实质上是被  $P_i$  系列操作所决定的.

### 2.1 SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 的群论分析

首先以 SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (SBT) 为例来说明畴结构群论分析方法的应用.SBT 是一种可应用于铁电存储的具有无开关疲劳性的层状钙钛矿结构的铁电材料<sup>[4-10]</sup>.

丁勇<sup>[4]</sup>、刘建设<sup>[7]</sup>和 Chen 等<sup>[10]</sup>分析了 SBT 中的畴界类型.SBT 在室温铁电相的空间群是  $H = A2_1am$ ,而高温时具有  $I4/mmm$  或  $F4/mmm$  对称性.它们的母相一般都可以表示为  $I4/mmm$  或  $F4/mmm$ ,在低于相变温度以后,钙钛矿层的顶点氧与 (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> 层中的 Bi 之间形成强的 Bi—O 键,从而使氧八面体产生正交扭转.相邻的八面体在  $b$  方向(或  $a$  方向,  $m$  奇偶不同而异)反向位移,

这种情况下的单胞将会发生变化.对于分别包含奇数和偶数钙钛矿层的不同情况下的铁电相的空间群为  $A2_1am$  和  $B2cb$ ,或对称性更低.为了与铁电相的单胞一致,相应母相的空间群  $G$  应取  $F4/mmm$ .

可以采取一种最大子群链的方式将  $G$  分解为左陪集,

$$F4/mmm - Fmmm - F2mm - A2_1am,$$

在此过程中  $F4/mmm$  的对称元素按下列顺序逐步被去除:一个四次轴、一个二次轴、沿对角线的一个 1/2 平移.分解可按照下列步骤进行:

$$\begin{aligned} F4/mmm &= [\{1\} + \{4^+0, 0, z\}] Fmmm, \\ &\quad \downarrow \\ &[\{1\} + \{2^+0, 0, z\}] F2mm \\ &\quad \downarrow \\ &[\{1\} + \{t(1/2, 1/2, 0)\}] A2_1am, \\ F4/mmm &= [\{1\} + \{4^+0, 0, z\}][\{1\} + \{2^+0, 0, z\}] \\ &\quad [\{1\} + \{t(1/2, 1/2, 0)\}] A2_1am, \end{aligned}$$

$$F4/mmm = \sum_1^S P_i A2_1am = \sum_{i=1}^S P_i H, \quad (2)$$

其中

$$\begin{aligned} P_1 &= 1, \\ P_2 &= t(1/2, 1/2, 0), \\ P_3 &= 2[001], \\ P_4 &= 2[001] \cdot t(1/2, 1/2, 0), \\ P_5 &= 4^+[001], \\ P_6 &= 4^+[001] \cdot t(1/2, 1/2, 0), \\ P_7 &= 4^-[001], \\ P_8 &= 4^-[001] \cdot t(1/2, 1/2, 0). \end{aligned}$$

如果  $H$  代表畴的一种基本状态,则  $P_iH$  代表畴的另外一种状态.考虑到  $P_1 = 1$ ,  $H$  与其他七种畴态之间可以形成七种畴界以及七种畴组态.即上述(2)式中  $S = 8$ ,而畴界类型最多有  $S - 1 = 8 - 1 = 7$  种.进一步考虑到  $P_5$  和  $P_7$  的等价性 ( $P_5 = P_7^{-1}$ ),以及  $P_6$  和  $P_8$  的等价性 ( $P_6 = P_8^{-1}$ ),最终不等价的畴组态只有五种.它们是:

- 1)  $I_{12}$ :  $H$  与  $P_2H$  构成的反相畴;
- 2)  $I_{13}$ :  $H$  与  $P_3H$  构成的 180°畴;
- 3)  $I_{14}$ :  $H$  与  $P_4H$  构成的 180°反相畴;
- 4)  $I_{15}$ :  $H$  与  $P_5H$  构成的 90°畴;
- 5)  $I_{16}$ :  $H$  与  $P_6H$  构成的 90°反相畴.

图 1 为 SBT 的典型畴构型示意图<sup>[10]</sup>. 丁勇等<sup>[4,11,12]</sup>通过透射电子显微镜 (TEM) 在 SBT 中观测到该五种电畴如图 2 所示, 证实了上述群理论分析结果.

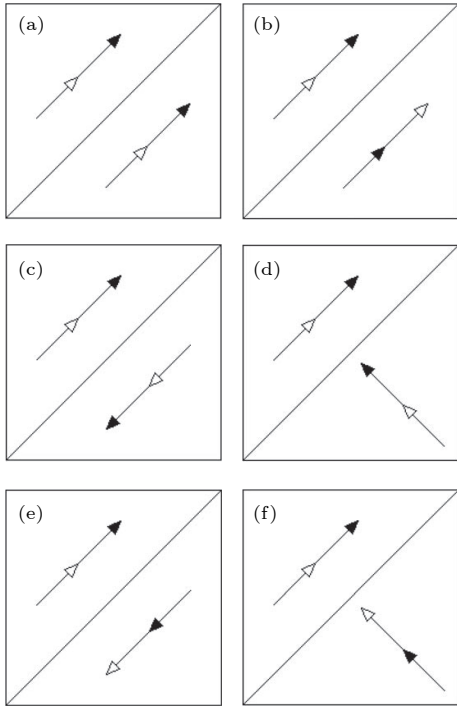


图 1 SBT 中五种不同的畴组态示意图<sup>[10]</sup> (a) 原始极化态; (b) 反相畴; (c) 180°畴; (d) 90°畴; (e) 180°反相畴; (f) 90°反相畴

Fig. 1. Schematic domain configurations in SBT<sup>[10]</sup>: (a) Original; (b) the translational domain pair; (c) the 180° (rotational) domain pair; (d) the 90° domain pair; (e) the translational -180° domain pair; (f) the translational -90° domain pair.

## 2.2 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 和 $\text{BaTiO}_3$ 的群论分析

$\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (PZT) 和  $\text{BaTiO}_3$  (BTO) 的顺电相即立方相的空间群都为  $G = m\bar{3}m$ , 室温铁电相的空间群都是  $H = P4mm$ . 它们属于位移型相变, 方式为: 两种阳离子平行或反平行地由其中心

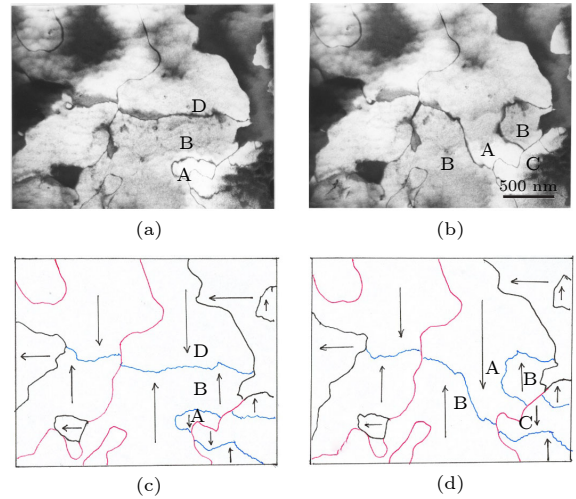


图 2 TEM 下 SBT 中的电畴结构<sup>[4,11]</sup> (a), (b) 不同时间相同衍射条件的 TEM 暗场像; (c), (d) 标出了 (a), (b) 图中各畴区的极化方向; 红线、蓝线、黑线分别表示反相畴、180°畴界、90°畴界

Fig. 2. TEM observation of the domain structure in SBT<sup>[4,11]</sup>: (a), (b) TEM dark field images at different time; (c) and (d) the depicted domain patterns of panels (a) and (b) respectively, with arrows showing the polarization directions. The red, blue and black lines are the antiphase boundary, 180° domain wall and 90° domain wall in SBT, respectively.

位移. 自发极化伴随着偏离中心位移的产生而产生, 从而由顺电相进入铁电相.

将群  $G$  对群  $H$  展开成陪集, 列于表 1<sup>[4,13]</sup>. 对  $H$  展开成 6 个陪集, 则畴界的类型最多有五种, 分别由表 1 中第 2, 3, 4, 5, 6 号陪集表征. 由表 1 可以看到, 2 号陪集内的  $3[1\bar{1}1]$  与 5 号陪集内的  $3^+[1\bar{1}1]$  互为逆操作; 2 号陪集内的  $3^+[1\bar{1}1]$  与 3 号陪集内的  $3[1\bar{1}1]$  互为逆操作; 3 号陪集内的  $3^+[1\bar{1}1]$  与 4 号陪集内的  $3[1\bar{1}1]$  互为逆操作. 因此  $I_{12} = I_{13} = I_{14} = I_{15}$ , 为正交畴, 90°畴界;  $I_{16}$  自成一类型, 为反平行畴, 180°畴界. 由于母相与子相的操作全部都是点式操作, 所以畴界都是取向畴, 而无平移畴.

表 1 群  $G = Pm\bar{3}m$  对其子群  $H = P4mm$  的陪集展开<sup>[4,13]</sup>

Table 1. Decompose  $G = Pm\bar{3}m$  into left cosets of subgroup  $H = P4mm$ <sup>[4,13]</sup>.

序号	畴类型	陪集	陪集中的基本对称操作
1	$V[001]$	$H = P4mm$	$1, 4^+[001], 2[001], m[100], m[010], m[110], m[1\bar{1}0]$
2	$V[100]$	$3[1\bar{1}1]H$	$3[1\bar{1}1], 4^+[010], 2[101], 3^+[111], 3[\bar{1}\bar{1}1], 3[\bar{1}\bar{1}1], m[\bar{1}01], \bar{4}^-[010]$
3	$V[010]$	$2[011]H$	$2[011], 3[111], 3^+[\bar{1}\bar{1}1], 4[100], m[0\bar{1}1], \bar{4}^+[100], 3^+[\bar{1}\bar{1}1], 3[\bar{1}\bar{1}1]$
4	$V[\bar{1}00]$	$2[\bar{1}01]H$	$2[\bar{1}01], 3[\bar{1}\bar{1}1], 3^+[\bar{1}\bar{1}1], 4[010], \bar{4}^+[010], m[101], 3[1\bar{1}1], 3^+[111]$
5	$V[0\bar{1}0]$	$3^+[1\bar{1}1]H$	$3^+[1\bar{1}1], 2[0\bar{1}1], 4^+[100], 3[\bar{1}\bar{1}1], 3[111], 3^+[\bar{1}\bar{1}1], m[011]$
6	$V[00\bar{1}]$	$2[110]H$	$2[110], 2[100], 2[010], 2[\bar{1}\bar{1}0], 4^+[001], 4[001], \bar{1}, m[001]$

### 3 畴结构与宏观力学谱

材料的力学性质对于实际应用而言也是非常重要的, 力学谱技术-测量力学模量及力学损耗随外界机械扰动频率和温度的变化, 就是一种常用的研究方法. 滞弹性理论研究表明材料点缺陷的弛豫、位错的弛豫、晶界(包括界面)的弛豫及材料相变等均可引起材料的力学损耗. 机械振动产生内耗的原因主要是应变落后于应力, 即在一定的时间内(弛豫时间), 越过一定的势垒(激活能). 力学损耗和介电损耗相似, 都对相变和弛豫过程(如点缺陷的跃迁、畴壁的黏滞运动、点缺陷与畴壁的相互作用等)十分敏感, 只是介电损耗研究更侧重于荷电单元的运动. 对于铁电体, 在介电损耗方面的研究很多, 而在力学损耗方面的研究相对较少. 铁电材料中电畴的极化方向常与特定的晶格畸变和离子位移联系在一起, 因此一些极化翻转也伴随着应力的产生以及相应的铁性畴转变. 或者反过来说, 施加外部机械应力能够迫使畴结构发生改变, 这一改变往往通过畴壁的移动或新畴的产生来完成. 在此过程中如果外场(应力)和铁性畴/畴壁(应变)之间不同步, 则在外场和响应(应力和应变)之间将有相位差, 从而产生力学损耗. 如果将外场推广到电场和磁场, 将外场下材料中的响应推广到极化和磁化, 则出现介电损耗和磁性损耗. 需要说明的是, 通常力学损耗也被称为内耗, 而损耗异常以内耗峰的形式出现. 下面我们用两个实例说明畴结构与内耗谱的关联.

#### 3.1 五磷酸镧钕单晶中弹性畴密度变化引起的内耗峰

Sun 等<sup>[14]</sup>用 Marx 三节组合振子法测量了五磷酸镧钕  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{P}_5\text{O}_{14}$  (LNPP) 晶体的力学损耗温度谱, 并同时用光学显微镜对其铁弹畴组态随温度的变化进行同步实时观察. 内耗测量的结果显示, 除了居里温度  $T_c$  附近观察到一个尖锐的由结构相变引起的力学损耗峰  $P_1$  外, 还在  $T_c$  以下几度观测到另一个损耗峰  $P_2$ , 并在此温度同时观察到相应的畴密度变化. Wang 等<sup>[15]</sup>指出: 在铁电或铁弹相, 铁电畴和铁弹畴的密度  $N$  随温度  $T$  升高而增大, 当温度接近  $T_c$  时,  $N$  近似正比于  $1/(T_c - T)$ . 损耗峰  $P_2$  的出现则是因为畴(壁)密度较低时, 畴

壁之间距离足够大而相互作用很弱以至可以忽略, 此时畴壁动性很好, 应力与应变基本同步, 力学损耗小; 随温度升高  $N$  增加, 畴壁动性减弱, 力学损耗与  $N$  成比例上升, 内耗值  $Q^{-1}$  增大; 当温度再升高, 畴壁数量以及密度持续增加时, 畴壁间的距离变小, 畴壁的应变场重叠, 畴壁之间的相互作用使得畴壁动性降低, 进而内耗值  $Q^{-1}$  降低. 因此, 在适当的畴壁密度(即在适当温度)下会有内耗峰  $P_2$  出现. 这一类现象已在磷酸二氢钾  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP)、硫酸三甘肽  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$  (TGS) 等多种铁弹、铁电材料中被观测到<sup>[16]</sup>.

#### 3.2 Bi 系铁电陶瓷中与畴壁荷电缺陷相关的内耗峰

内耗对相变和弛豫过程非常敏感, 而弛豫过程除了点缺陷之间的相互作用之外, 点缺陷与位错之间的相互作用, 以及点缺陷与畴壁之间的相互作用也可以引起内耗峰. 铁电材料的应用之一是信息存储, 其中开关疲劳特性是影响存储单元寿命的重要指标. 在一般的铁电氧化物材料中, 常常有大量的氧空位缺陷以及伴随较大应变的  $90^\circ$  畴壁, 而  $90^\circ$  畴壁与氧空位缺陷之间的相互作用对铁电疲劳特性有着重要影响. 针对这一问题, Li 等<sup>[17]</sup>利用音频内耗方法进行了有效的研究. 他们选择  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BiT) 和  $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BNT) 为研究对象, 是因为这两种铁电材料具有几乎相同的组分和晶格结构, 但却具有截然不同的抗疲劳特性: BiT 的抗疲劳性能很差, 而 BNT 几乎不疲劳.

图 3(a) 为 BiT 和 BNT 陶瓷的内耗温度谱. BiT 陶瓷在 380 K 处有一个很高的内耗峰, 在稍高一点的温度则有一个肩状峰; BNT 陶瓷的峰形与 BiT 类似, 只是峰温在 450 K 附近. 通过高斯分峰, BiT 和 BNT 的内耗峰分别被分解为  $P_1$ ,  $P_2$  和  $P'_1$ ,  $P'_2$ . 可以证实  $P_1$  及  $P'_1$  峰是由氧空位在不同位置之间跃迁引起的. 由于 BNT 中 Nd 对 Bi 的替代, 减少了 Bi 的挥发, 从而降低了氧空位浓度, 使得  $P'_1$  峰相比于  $P_1$  峰的峰高明显降低.

$P_2$  ( $P'_2$ ) 峰也与氧空位浓度有关, 可以认为是由氧空位和  $90^\circ$  畴壁之间的相互作用引起的, 这个力学损耗过程对应于畴壁被氧空位钉扎和脱钉. 图 3(b) 显示 BNT 陶瓷在加电场极化前后的内耗变化. 由于极化造成畴壁减少从而引起  $P'_2$  内耗峰高度降低, 确证该  $P'_2$  峰与畴壁有关.

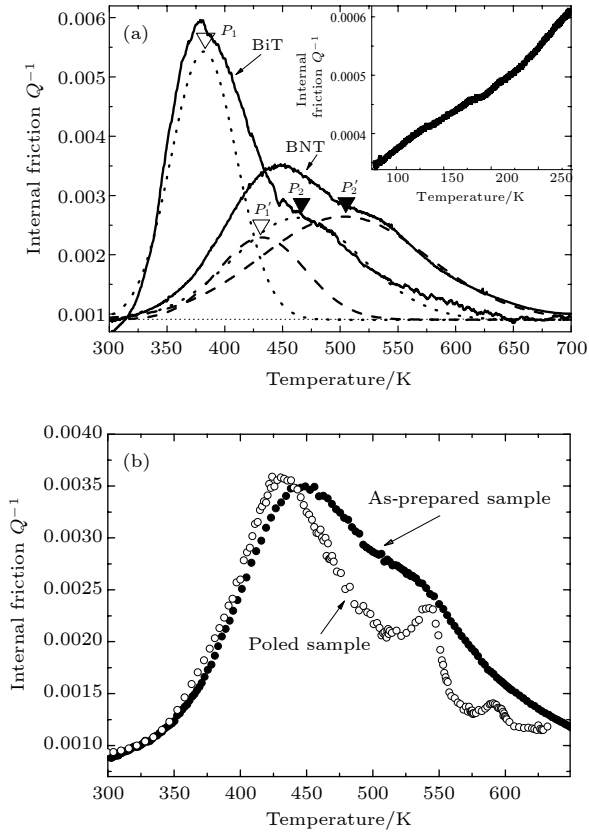


图3 铁电陶瓷中与氧空位缺陷相关的内耗峰<sup>[17]</sup> (a) BiT和BNT陶瓷的内耗与温度关系; (b) BNT陶瓷在电场极化前后的内耗谱

Fig. 3. Internal friction related with oxygen vacancies in ferroelectric ceramics<sup>[17]</sup>: (a) Internal friction of BiT and BNT ceramics with temperature; (b) internal friction of BNT ceramics before and after poling.

在BiT与BNT中,  $P_2$ 峰和 $P_2'$ 峰的峰高几乎相同. 结合TEM观察可以发现(详见下面4.1节), BiT陶瓷中的 $90^\circ$ 畴壁比较平直, 而BNT陶瓷中的 $90^\circ$ 畴壁则比较弯曲.  $90^\circ$ 畴壁对氧空位具有吸收性, 且吸收性的强弱与畴壁的形态有关, 弯曲的畴壁(BNT)对氧空位的吸收性大于平直的畴壁(BiT). 尽管BNT中Nd掺杂使得氧空位减少, 但BNT对氧空位的吸收仍不少于BiT, 因此 $P_2'$ 峰和 $P_2$ 峰的峰高几乎相同.

可以定量地分析 $90^\circ$ 畴壁对氧空位的吸收性. 假设材料结构中对应于一个Bi离子所产生的氧空位浓度为 $x$ , 那么BiT中氧空位的浓度就可以表示为 $4x$ , BNT中氧空位的浓度表示为 $3.15x$ . 定义 $P_1$ 峰和 $P_2$ 峰所对应的氧空位浓度分别为 $A$ 和 $B$ , 由于 $P_1'$ 仅为 $P_1$ 峰的31.11%, 而 $P_2'$ 峰和 $P_2$ 峰高度基本相同, 因此可以得到下面的方程:

$$4x = A + B, \quad (3)$$

$$3.15x = 31.11\%A + B. \quad (4)$$

对此方程求解, 得到 $A = 1.234x$ ,  $B = 2.766x$ . 可见, 69.15%的氧空位被BiT中平直的 $90^\circ$ 畴壁吸收, 87.81%的氧空位被BNT中弯曲的 $90^\circ$ 畴壁吸收. 这些数据形象地表达了上面提到的观点, 即 $90^\circ$ 畴壁对氧空位具有吸收性, 弯曲的 $90^\circ$ 畴壁吸收性大于平直的 $90^\circ$ 畴壁.

## 4 畴结构与宏观铁电特性

铁电材料早期的电学应用主要是针对极化后的陶瓷, 利用其单畴化之后优良的介电、压电、热释电等性质. 而其本征铁电性的应用较为滞后, 直到20世纪80年代末, 铁电薄膜制备技术的发展才使得铁电极化用于存储记忆成为可能. 但是在很多材料中由于畴壁和界面钉扎等原因, 在连续的存储以及读出操作之后, 铁电开关被抑制, 极化值明显下降, 使得器件可靠性及寿命下降, 因此铁电开关及疲劳相关的研究对于铁电存储的应用是非常重要的.

### 4.1 畴壁钉扎对开关疲劳的影响

铁电开关是电偶极矩取向随电场方向而改变的现象, 也被理解为铁电畴在新方向成核成长的过程. 开关疲劳与多种因素有关: 比如畴壁被缺陷钉扎、畴反向生长时籽晶成核被抑制、电子空穴从电极注入产生钝化表面层、氧空位重新分布、电极界面电荷集聚等. 一般认为, 新畴成核在电极与铁电体(薄膜)界面比较容易发生, 因而电极界面在铁电开关过程中起着重要作用, 当界面被污染使得新畴成核变得困难时就会出现开关疲劳. 众所周知传统的铁电材料如PZT和BiT中的开关疲劳现象非常显著, 而新型的Bi系层状结构材料SBT,  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BLT)和BNT等材料中该现象则不明显.

Ding等<sup>[12]</sup>通过TEM观察, 发现SBT中 $180^\circ$ 畴在开关过程中不仅可以在电极界面成核, 而且也可以在反相畴界面上成核成长, 也即反相畴在极化反转过程中提供了额外的新畴成核界面, 使得SBT在铁电开关过程中新畴成核生长不会严重地依赖电极界面. 即使在电极界面上成核受到严重抑制时, 新畴也可以通过在反相畴界面上成核完成反转, 这是SBT不开关疲劳的原因之一. 这种反相畴

在 BLT 和 BNT 中也存在, 因而这一类材料不存在铁电开关疲劳问题, 可以用于铁电存储器制备. 从群论分析的角度来说,  $90^\circ$ 畴、 $180^\circ$ 畴和反相畴也可能出现在铁电相的 BiT 晶体内, 但是因反相畴在 BiT 中的界面能太高而不能形成稳定的界面, 因而在 BiT 中 TEM 并未观测到反相畴的存在<sup>[12]</sup>. 但是在 La 掺杂后的 BLT 中, 由于 La 离子半径大于 Bi 离子半径, La 对 Bi 的替代将加剧晶格畸变, 此时反相畴的界面能可能被降低, 从而使反相畴的出现成为可能.

Su 等<sup>[18,19]</sup>在抗疲劳性能很差的铁电材料  $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$  (BTT) 中也观察到了反相畴. 通过比较 BTT 和 SBT 的畴结构, 他们提出了一个新的观点:  $90^\circ$ 畴壁的结构与材料的疲劳性能也有着密切关系. 研究表明  $90^\circ$ 畴壁有两种构型, 在一些材料里它表现出弯曲的结构, 如 SBT, BLT, BNT,  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (SBTi), SBTi-BLT 中; 在另外一些材料里  $90^\circ$ 畴壁却很平直, 如在  $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (CBT),  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$  (BTN), BiT, SBTi-BiT 中. 具有弯曲  $90^\circ$ 畴壁的材料抗疲劳性能好, 而具有平直  $90^\circ$ 畴壁的材料抗疲劳性能较差. 随后, 他们对几十种铁电材料的畴结构进行了观察, 发现均符合这个规律.

研究认为材料中的应变能、正交因子 ( $r = (a - b)/(a + b)$ ) 的大小与  $90^\circ$ 畴壁的弯曲度有关. 大  $r$  值对应较大的自发应变以及平直的  $90^\circ$ 畴壁, 如在 CBT ( $6.05 \times 10^{-3}$ ), BTT ( $6.92 \times 10^{-3}$ ), BTN ( $8.4 \times 10^{-3}$ ), BiT ( $6.15 \times 10^{-3}$ ) 中, 通常这些材料具有开关疲劳特性. 而小的  $r$  值 ( $< 3 \times 10^{-3}$ ) 对应较小的自发应变及弯曲的  $90^\circ$ 畴壁, 如 BLT ( $3.16 \times 10^{-3}$ ), SBT ( $6.87 \times 10^{-4}$ ), SBTi ( $1.47 \times 10^{-3}$ ) 等材料具有开关不疲劳性.

比起  $180^\circ$ 畴壁,  $90^\circ$ 畴壁处八面体沿  $a$  轴方向倾斜, 造成了势阱, 使得以氧空位为主的点缺陷容易在  $90^\circ$ 畴壁处聚集, 降低局域静电和应力场, 从而抑制  $180^\circ$ 反转畴的成核, 导致疲劳现象出现. 而弯曲的  $90^\circ$ 畴壁表面积较大, 相对缺陷钉扎密度变低, 并且弯曲的  $90^\circ$ 畴壁动性更强, 即使开关很多次在畴壁处都没有聚集到足够密度的点缺陷来抑制  $180^\circ$ 畴成核成长. 因而  $180^\circ$ 畴除了在电极-薄膜界面和晶界处成核之外, 还可以在内部  $90^\circ$ 畴界处成核生长, 且在  $90^\circ$ 畴界密度较大的材料中起主导作用, 因而具有弯曲  $90^\circ$ 畴界的材料在性能测试中表现出无疲劳特性. PZT 中的自发应变较大 (比层

状钙钛矿大一个数量级), 它的  $90^\circ$ 畴界面平直类似于 BiT, 并且密度很小, 这时候  $90^\circ$ 畴界作为内部成核区作用不明显, 疲劳机制由界面效应决定, 因此 PZT 中会出现开关疲劳.

## 4.2 晶粒尺寸对电畴动性的影响

在器件集成化发展过程中, 有两个效应是不可忽视的, 就是尺寸和应力效应. 一方面, 提高存储单元的密度必然要降低材料的尺寸, 而铁电材料的尺寸效应是非常明显的; 另一方面, 在集成工艺中, 由于存在衬底以及覆盖层等多种原因, 应力是不可避免的. 尺寸的降低以及应力的施加对材料原有的电畴状态无疑会产生影响, 也会由此影响材料的宏观电学性能. 早期只有少量相关研究, 主要报道尺寸对传统的  $\text{ABO}_3$  型钙钛矿结构材料 PZT 剩余极化的影响, 其表现规律和内在机理都不清楚.

Ren 等<sup>[20,21]</sup>用 TEM 对无衬底的  $\text{PbTiO}_3$  薄膜的电畴结构进行了研究. 通过对非晶  $\text{PbTiO}_3$  薄膜中不同区域用不同剂量电子束照射, 使薄膜中生长出大小不同的  $\text{PbTiO}_3$  晶粒. 发现在不同大小的晶粒中铁电畴的结构是不同的. 在较大晶粒内电畴通常呈现具有较多畴界的多畴状态, 而在较小晶粒中电畴一般为单畴态. 施加拉伸应力时, 大晶粒由于是多畴结构, 其畴界易动. 而小晶粒是单畴组态, 在同样应力下畴界不易移动. 这一结果可以较好地解释不同晶粒材料的性能差异. Lu 等<sup>[22]</sup>则发现, 如果通过电场极化改变晶粒中的电畴结构, 使得多畴态变成与电场平行的单畴态, 则开关电荷量以及开关时间都会增加, 表明可翻转电畴区域增大而畴壁动性增强. 此外, 还研究了晶粒大小及薄膜厚度对铁电性能的影响<sup>[23-25]</sup>.

## 4.3 应力对电畴结构及动性的影响

为了研究应力的影响, Lu 等<sup>[26]</sup>利用课题组自行开发的外加应力装置, 系统研究了沿着薄膜平面的单轴应力对 Bi 系层状钙钛矿结构材料铁电存储相关性能的影响. 于 2000 年首先观察到 SBT 薄膜在张应力下剩余极化增大, 而压应力下剩余极化变小. 随后 Wu 等<sup>[27,28]</sup>和 Lu 等<sup>[29]</sup>在 BLT 和 BNT 中也观察到类似现象, 并且发现张应力和压应力都能导致薄膜的极化开关时间延长, 疲劳性质改善并且在大晶粒样品中更为明显 (图 4(a) 和图 4(b)). Liu 等<sup>[30]</sup>的进一步研究表明, 在面内拉伸应力驱使

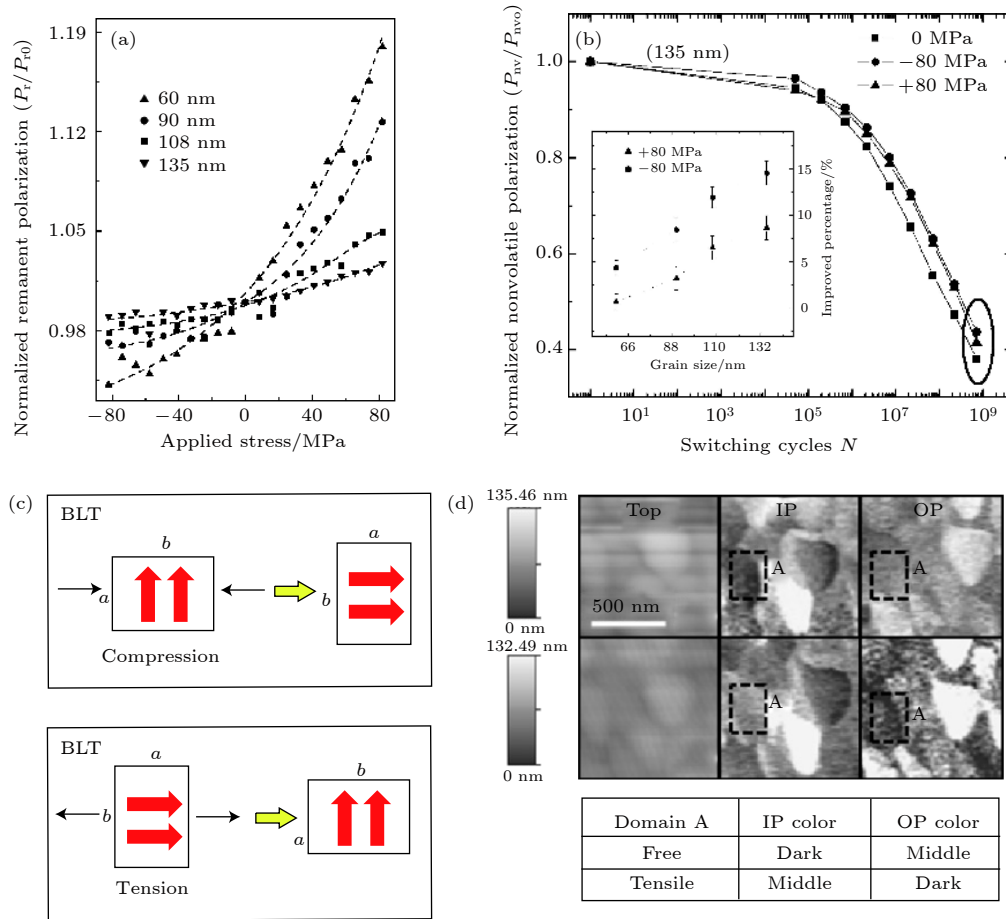


图 4 BLT 薄膜的应力效应 [28,31,32] (a) 不同晶粒尺寸薄膜中张应力(正值)和压应力(负值)对剩余极化的影响; (b) 应力对疲劳特性的影响; (c) 应力下电畴重新取向示意图; (d) 张应力诱导电畴取向的 PFM 原位观察

Fig. 4. Stress effect in BLT films [28,31,32]: (a) Normalized remnant polarization with stress for films with different grain sizes; (b) fatigue properties under stress; (c) schematic diagram of stress-induced-polarization-reorientation; (d) *in-situ* PFM observation of stress-induced-polarization-reorientation.

剩余极化增大的同时, BNT 薄膜电容的介电常数和损耗也同步增大, 并且变化幅度与测量电场和温度正相关. Xu 等 [31] 对比研究了 BLT 和 PZT 薄膜的老化特性, 发现面内压应力能够强化 BLT 剩余极化的老化而弱化了矫顽场的老化, 但是压应力对 PZT 的剩余极化和矫顽场的老化都起到弱化作用.

在这一系列宏观电学测量的基础上, 他们提出了机械应力诱导电畴重新取向进而改变畴壁动性的应力效应解释模型如图 4(c) 所示, 并且指出该效应因材料晶体结构而不同. 在 Bi 系层状结构材料中电畴极化主要沿最短的 *a* 轴方向, 在面内张应力作用下原来一些平行于膜面, 在外电场下不能翻转的铁电畴转向垂直于膜面, 成为在外场下可以翻转的电畴, 导致剩余极化增大、介电常数增大; 压应力则使得薄膜中更多的电畴从垂直于膜面转向平行于膜面, 因而外场下可翻转的铁电畴数量减

少, 剩余极化减少、介电常数减小. 这一过程也伴随畴的粗化以及畴界密度下降, 特别是在原来多畴态占优的大晶粒样品中更容易发生, 晶粒更多地从多畴态向单畴态转变, 由此改善了开关疲劳特性. 与之不同, PZT 中铁电极化沿着最长的 *c* 轴, 因此面内张应力和压应力对电畴取向的影响与 Bi 系材料中相反, 张应力下电畴倾向于沿着膜面而压应力下倾向于垂直膜面. 这一解释模型经过了朗道理论分析以及 XRD 实验验证 [29], 并且 Kan 等 [32] 利用压电力显微镜 (PFM) 原位观察到了 BLT 薄膜中电畴在应力诱导下的重新取向 (图 4(d)).

## 5 扫描探针显微镜与畴工程

人们越来越多地认识到铁电畴的组态及其在外场下的动性对材料宏观性能的重要影响. 比如晶体中人工制造的畴阵列能够实现特殊的非线性光

学性能, 复合陶瓷中经过设计的畴构型可用于获得优越的压电性能等. 为了达到在微观层次精确调控电畴的目的, 对于铁电畴的开关和形态控制机制就需要有更加深入的了解. 在这一过程中, PFM 就成为非常有用的原位研究工具.

### 5.1 BiFeO<sub>3</sub> 多晶薄膜中铁电畴开关分析

PFM 对铁电畴取向的探测主要基于逆压电效应, 因此对于各向异性度较大的以及取向明确的单晶或者外延薄膜样品中极化取向的判断比较容易, 而对于多晶样品中畴结构的表征则相对比较困难<sup>[33–36]</sup>.

基于二维压电力显微镜 (2D-PFM), Jim 等<sup>[37]</sup> 发展了一种分析多晶材料中电畴翻转 (开关) 角度的数据处理方法, 并且在单相多铁性材料 BiFeO<sub>3</sub> (BFO) 中进行了成功的应用 (图 5). 该方法大致思路为: 利用第一性原理计算的材料压电张量, 根据晶体结构允许的几种翻转角度, 在设定的外电场条件下计算出压电位移的理论值, 与实验测量的极化翻转前后的 2D-PFM 信号相结合, 通过对联立方程组进行数值求解的方式得到电畴翻转 (极化开关) 角度. 通过对溶胶凝胶法制备的多晶 BFO 薄膜的研究发现, 该薄膜中可以发生三种不同角度的翻转, 71°, 109° 和 180°; 不仅初始面外 (OP) 极化逆着电场的畴区可能发生翻转, 有高达 34% 顺着电场的畴区也能够发生翻转; 多晶薄膜中畴翻转受电荷迁移势垒和面内应力势垒的共同影响, 电荷迁移势垒正相关于畴翻转角度, 而面内应力势垒与晶格取向和极化取向有关. 相比于外延薄膜, 多晶薄膜的衬底束缚较弱, 因此对于多晶薄膜的研究更有利于揭示特定材料中极化翻转的本质特征. 这一方法还可以推广到其他随机取向的铁电材料的开关特性研究中去.

### 5.2 LiNbO<sub>3</sub> 单晶中铁电畴的生长

LiNbO<sub>3</sub> (LN) 是重要的非线性光学晶体, 商业化  $z$  切的 LN 晶体中极化沿单一方向, 人们常常通过光刻电极极化方法将部分区域电畴反向以形成规则畴阵列, 而如何降低该晶体中制备的畴结构周期是限制光学应用向短波长发展的关键基础问题<sup>[38]</sup>.

Kan 等<sup>[39,40]</sup> 利用压电力显微镜探针施加脉冲电压, 在 LN 晶体中定点极化了点状电畴并观察了

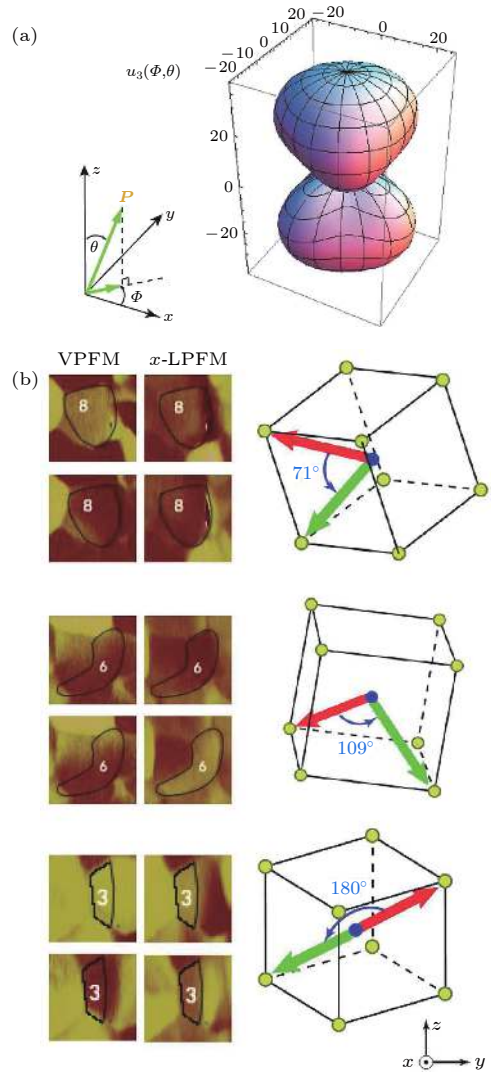


图 5 多晶 BFO 薄膜中的极化开关<sup>[37]</sup> (a) 面外  $z$  方向的压电位移面; (b) 三种不同角度翻转的 PFM 相位图和翻转晶格示意图

Fig. 5. Polarization switching in polycrystalline BFO films<sup>[37]</sup>: (a) Displacement along  $z$  direction; (b) examples for 71°, 109° and 180° domain switching.

随后的畴弛豫过程. 发现畴的初始半径与脉冲电压呈线性正比关系. 点状畴只有在大于某个临界初始半径  $r_c$  时才能在晶体中稳定存在, 而该临界半径与晶体的厚度呈指数关系 (图 6(a) 和图 6(b)), 原因在于探针定点极化电畴以长短轴相对固定比例的半椭球形向晶体内部延伸, 只有当椭球纵向长度超过晶片厚度到达另一界面时, 表面屏蔽电荷才能够帮助该畴区稳定. 当晶片厚度从 15  $\mu\text{m}$  增加到 134  $\mu\text{m}$ , 临界稳定畴半径则从 281 nm 增加到 636 nm. 如果制备点状畴阵列, 则相邻畴的间距也存在临界稳定值, 该临界值由畴的半径以及极化电场共同决定.



Bo 等<sup>[41]</sup>进一步给出了探针线扫描极化条形畴的稳定宽度, 其与晶片厚度也呈指数关系, 但是同样的晶片厚度下, 条形畴的临界稳定宽度几乎只达到上述点状畴临界稳定直径的一半, 这主要与极化电场施加过程的差异以及电畴形态的差异有关。

Du 等<sup>[42]</sup>探讨了条形畴的形态控制问题 (图 6(c) 和图 6(d)), 发现 LN 中的电畴界面倾向于沿着特定的包含 Li-Nb 原子的晶面生长, 因此, 相比于其他晶面方向, 如果条形畴沿着 Li-Nb 晶面则生长速度快, 畴界较为平整。

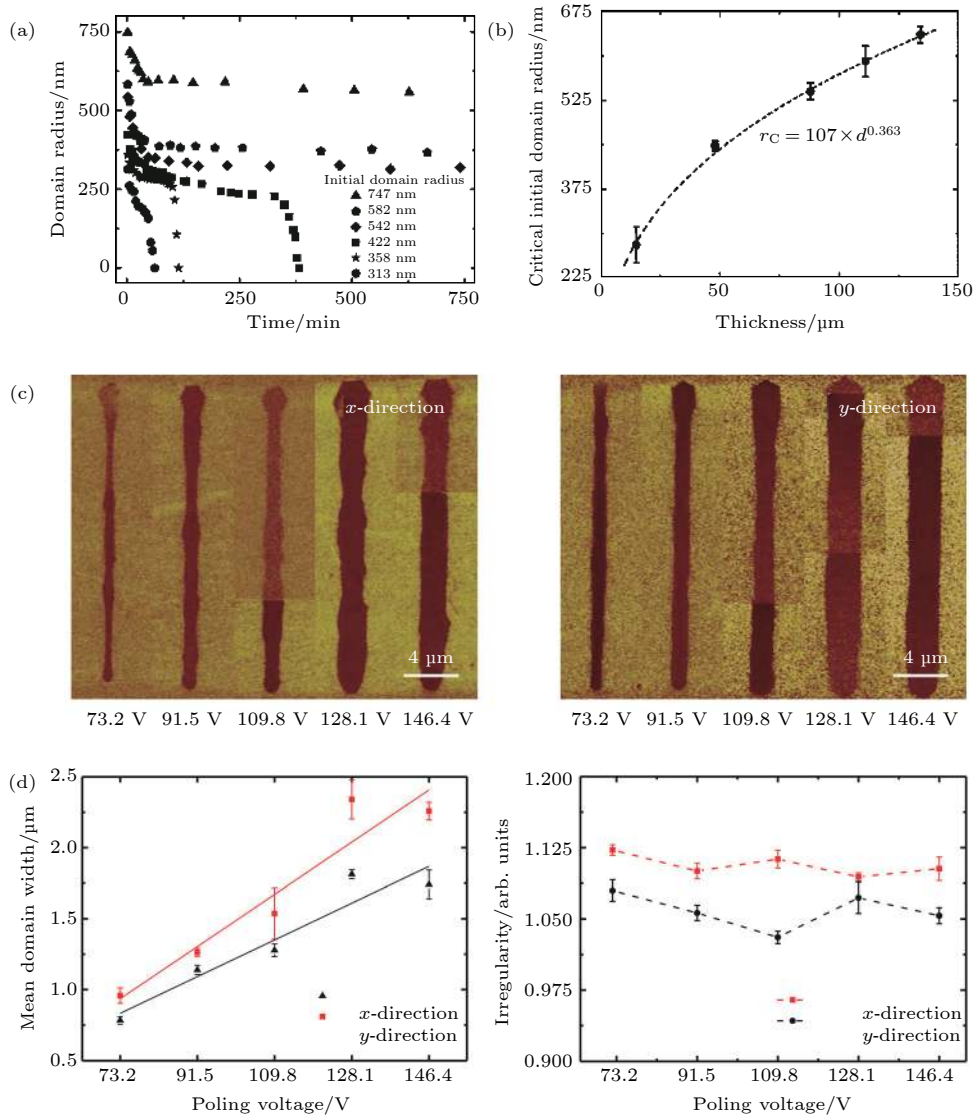


图 6 LN 晶体中的电畴生长<sup>[39,42]</sup> (a) 点状畴的半径衰减过程; (b) 临界稳定半径与晶片厚度的关系; (c) 两种方向条形畴的 PFM 相位; (d) 宽度及不规则度随扫描电压的变化  
 Fig. 6. Domain growth in LN crystals<sup>[39,42]</sup>: (a) Decay process of domains with various initial radii; (b) critical initial domain radius as a function of sample thickness; (c) PFM phase images of linear domains along different directions; (d) poling voltage dependence of domain width and irregularity of linear domains.

### 5.3 电畴弛豫的动力学特征

关于极化翻转动力学的研究由来已久, 一般认为, 极化翻转的过程由极化沿着电场方向的电畴成核、已成核电畴的纵向伸长 (平行电场方向) 和横向生长 (垂直电场方向) 构成<sup>[43]</sup>, 成核过程和成

长过程在不同的情况下各占优势<sup>[44]</sup>. 对于极化翻转的动力学分析应用最广泛的是 Kolmogorov-Avrami-Ishibashi (KAI) 模型<sup>[45-47]</sup>. 电畴的成核需要较大的激活能, 其分析涉及成核时间、成核概率、成核分布等统计学因素. 而电畴生长往往被看做畴壁在电场下的移动过程. 研究发现, 除了驱动

电场对畴壁移动速率起着决定性的作用之外<sup>[48,49]</sup>, 畴壁的局域曲率半径对于畴壁运动乃至电畴的最终大小和形态也起着重要作用<sup>[50,51]</sup>.

Kan 等<sup>[52]</sup>利用 PFM 探针面扫描极化方式在 LN 晶体中诱导了部分畴区的极化翻转(图 7), 发现翻转畴区的面积形态以及随后的回转弛豫特性都与极性扫描电压密切相关. 翻转畴的初始构型由极化偏压决定, 而其初始构型则直接决定了畴区即将经历的弛豫过程. 尺寸较小的翻转畴极不稳定, 快速地回转到初始极化状态, 并且曲率较大的畴壁在畴区的弛豫过程中移动速度较快.

进一步利用 KAI 模型

$$f(t) = f_0 + A \exp \left[ - \left( \frac{t - t_0}{\tau} \right)^n \right] \quad (5)$$

对弛豫过程的畴区回转现象进行了动力学分析.

分析显示, 随着极化偏压的增大, 最终稳定翻转畴区面积比率  $f_0$  逐渐增大而回转畴区总面积比率  $A$  逐渐减小. 回转畴的成核时间  $t_0$  不随极化偏压的变化而变化, 这主要是由 LN 晶体样品本身的性质所决定的. 也就是说, 对于固定的样品, 其回转畴的成核时间是固定不变的.

回转畴的生长维度  $n$  是和回转畴的立体角密

切相关的, 后者则由回转畴的畴壁长度和曲率共同决定. 畴壁曲率越小, 立体角越小, 回转畴的生长维度也就越小. 随着极化偏压的增大, 尺寸较小和畴壁曲率较大的翻转畴明显减少, 因而回转畴及其生长维度逐渐减小.

回转畴的弛豫时间  $\tau$  是由回转畴的总面积、畴壁运动速度以及回转畴的生长维度共同决定的. 在较低的极化偏压情况下, 虽然回转畴的总面积较大, 但由于回转畴的尺寸较小和畴壁曲率较大, 使得回转畴的生长维度和畴壁运动速度都较大. 因此, 会在较短的时间内完全回转到初始极化状态. 而在较高的极化电压情况下, 虽然大尺寸和小畴壁曲率导致了回转畴的生长维度和畴壁运动速度都较小, 但由于回转畴的总面积也较小, 所以回转畴也能在很短的时间内完成极化回转, 达到最终稳定状态. 由此, 实验显示回转畴的弛豫时间随极化偏压的增大先增大后减小, 在某个偏压下存在最大值.

### 5.4 电畴的异常翻转现象

在使用探针定点脉冲极化方式写入点状电畴时, 常常会出现一种特殊的异常翻转现象. 这一现象首先在 BTO 中被发现<sup>[53]</sup>. 以 PFM 探针加电压

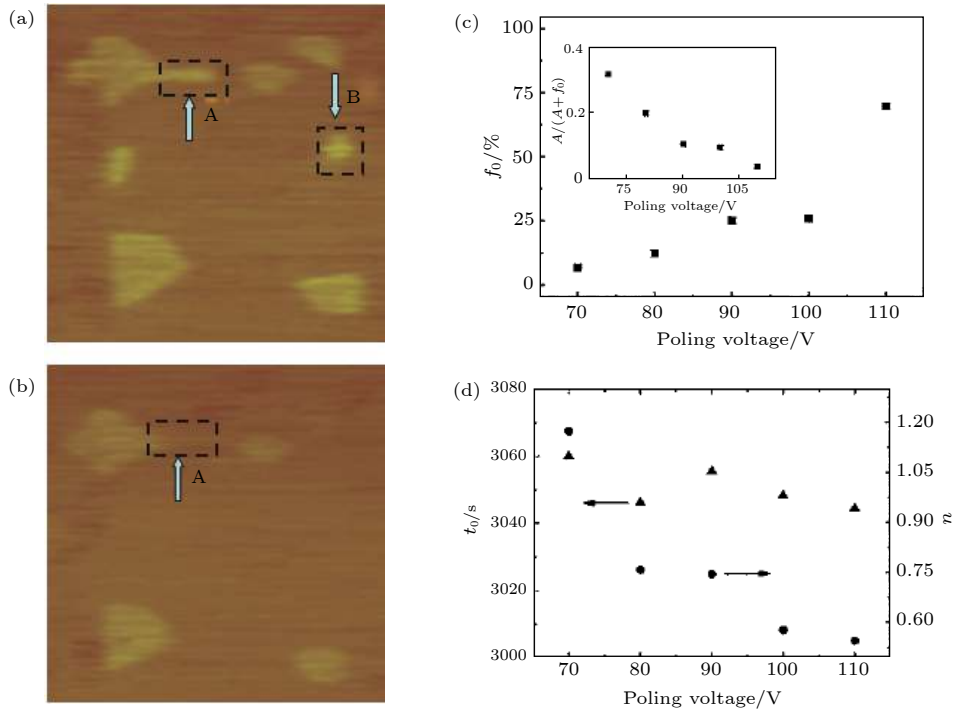


图 7 LN 晶体中的极化弛豫<sup>[52]</sup>, 80 V 极性扫描后 (a) 17 min 以及 (b) 68 min 的 PFM 相位图; (c) 最终稳定翻转畴面积比例随极化电压的变化; (d) 回转畴成核时间和生长维度随极化电压的变化

Fig. 7. Polarization relaxation in LN single crystals<sup>[52]</sup>: PFM phase images in (a) 17 min and (b) 68 min after poling with 80 V; (c) final fraction of switched domains with poling voltage; (d) nucleation time and dimension of domain growth with voltage.

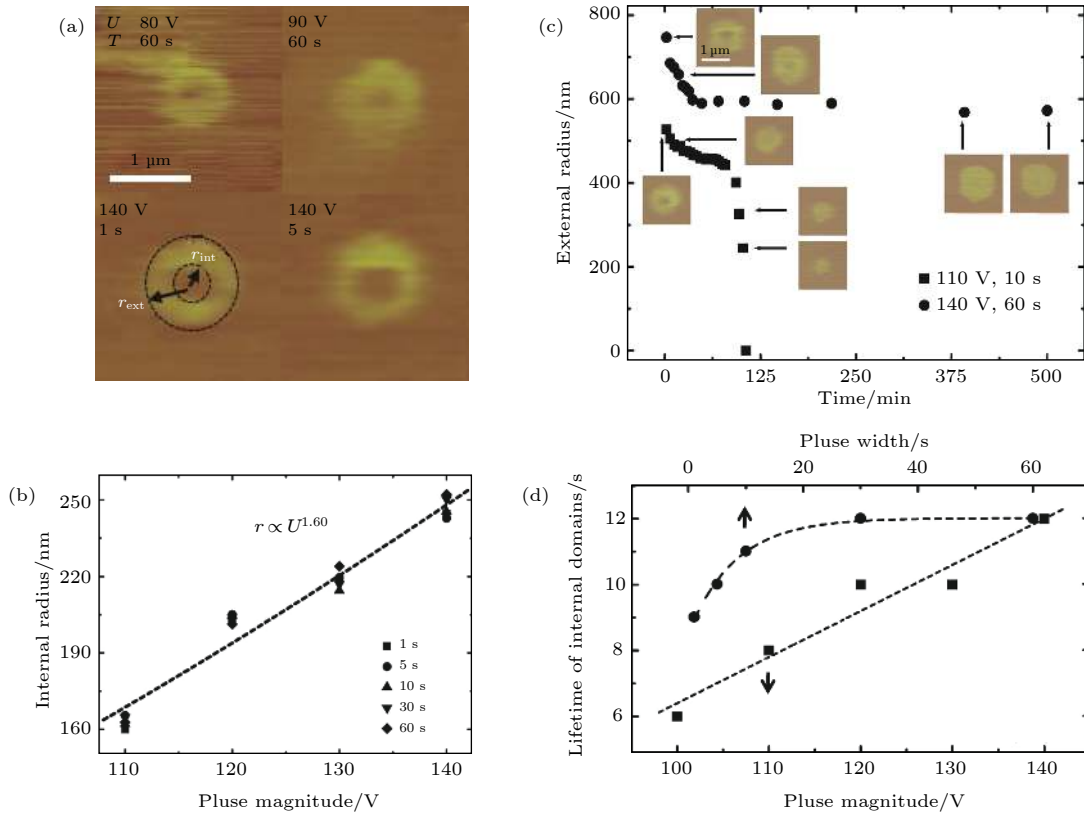


图 8 LN 晶体中的电畴异常翻转<sup>[57]</sup> (a) 不同定点脉冲电压条件下异常翻转畴区的压电力显微镜图像; (b) 异常翻转畴区半径随脉冲电压和时间的变化; (c) 翻转畴区的弛豫; (d) 异常翻转畴区寿命随脉冲偏压强度和宽度的变化

Fig. 8. Abnormally switched domains in LN crystals<sup>[57]</sup>: (a) Piezoresponse phase images after poling with various pulse voltages; (b) internal radius as a function of pulse magnitude; (c) decay process after poling; (d) lifetime of internal domains with poling conditions.

诱导的电畴呈环形, 其周边呈环形的电畴与电场方向一致, 为正常翻转区; 而在探针正下方的内部电畴与外加电场方向相反, 为异常翻转区. 随后, 许多研究组陆续在 LiTaO<sub>3</sub> (LT), LN, PZT 等材料上观察到类似的现象<sup>[54–56]</sup>. 关于这一现象的成因, 主要有应力诱导和电荷注入这两种.

Kan 等<sup>[57]</sup> 发现, 在 LN 晶体定点脉冲极化后, 当 PFM 压电响应检测时间与脉冲偏压的撤去时间间隔很短时 (2 min), 就能够探测到异常翻转现象 (图 8). 针对这一现象的系统考察表明, 正常畴区的外径仍旧与脉冲偏压强度呈线性关系, 与脉冲偏压宽度 (脉冲时间) 呈指数关系. 但是中心异常翻转畴区的初始尺寸随着脉冲偏压强度而指数增加, 1.60 的指数显示实验的环境湿度较低, 而脉冲宽度的变化却对异常翻转畴的半径几乎没有影响. 中心异常翻转畴区很不稳定, 在极短的时间内就会极化回转至与外围正常畴区的极化方向一致. 其寿命与脉冲偏压强度呈线性关系, 随着脉冲偏压宽度的增加, 异常翻转畴区的寿命逐渐增加, 最终达到

一个饱和值. 分析认为, 异常翻转畴的形成主要来源于探针定点脉冲极化过程中的电荷注入. 在极化电压撤去时, 注入电荷与接地探针之间的电场会造成中心区域的极化反转. 随着注入电荷的移动扩散, 异常翻转畴区逐渐回转消失. 极化电场的大小及分布会影响注入电荷量及分布, 由此影响异常翻转区的尺寸以及寿命.

## 6 铁电畴的新现象

随着微观表征技术的发展, 人们开始将目光更多地投向铁电畴和畴壁自身, 意图揭示这种微观层次结构的特殊性质, 并将其作为功能单元直接应用于纳电子器件. 其中最具代表性的就是电畴的拓扑结构以及畴壁的电导特性.

### 6.1 铁电拓扑畴

简单来说, 铁电拓扑畴就是不同极化取向畴围绕某个“核心”聚集的状态<sup>[58,59]</sup>. Cheong 课题

组<sup>[59-61]</sup>在稀土六角锰氧化物  $\text{RMnO}_3$  中观测到具有  $Z_2 \times Z_3$  对称性的拓扑畴。2012年 Balke 等<sup>[62]</sup>在 BFO 外延薄膜中探针扫描极化区域的边界造出了交替的正反涡旋阵列。2017年,清华大学 Cheng 等<sup>[63]</sup>利用同伦群理论对六角锰氧化物中存在的非六重涡旋进行了拓扑分类。Kim 等<sup>[64]</sup>进一步表明,探针电场能改变 BFO 纳米片中涡旋的数目和回旋数。如果样品的外部尺寸降低,那么随着样品形态的变化,还会呈现出各种特殊形态的拓扑畴结构,如华南师范大学 Li 等<sup>[65]</sup>在离子刻蚀(自上而下)制成的圆柱形 BFO 纳米点 (< 100 nm) 中所呈现出的中心型拓扑畴,以及清华大学 Ma 等<sup>[66]</sup>在自组装(自下而上)的正方外形 BFO 纳米岛 (200 nm) 中展示的正方形拓扑畴组态。此外,极化拓扑畴还可能带来更多的奇异物性。如涡旋核心被探测到较高导电率(异常输运效应)<sup>[62]</sup>, Yadav 等<sup>[67]</sup>发现  $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  超晶格中涡旋畴阵列导致负电容现象等。铁电拓扑畴存在拓扑保护的内在根源在于铁电畴壁以及涡旋核心周围的应力与电荷聚集。因此,它们一旦形成就可以稳定存在。相比于易受外场(比如外电场、退极化场甚至吸附电荷)影响的独立畴区而言,铁电拓扑畴的稳定优势非常明显。

Li 等<sup>[68]</sup>给出了关于正、反极性涡旋的明确定义,并且采用探针定点极化的方式在外延 BFO 薄膜不同的原始畴区位置造出了不同的正反涡旋对组合畴(图 9)。针对 (001) 外延并且  $71^\circ$  畴壁占优的 BFO 薄膜样品,利用 PFM 在  $71^\circ$  条纹畴壁附近、条纹畴中央和条纹畴末端进行点极化,分别制

造出 3, 2, 1 对正反涡旋。对于不同结构涡旋的稳定性研究发现,畴壁附近产生的涡旋结构其中心存在异常翻转区,因此弛豫现象较为明显。而其他两处的涡旋结构经过微小的弛豫很快就稳定了。在这些涡旋畴的弛豫过程中,虽然涡旋畴的形态、极化区域面积、涡旋核的位置会一定程度上发生变化,但涡旋数目和涡旋回旋数作为弛豫过程中的拓扑不变量而保持不变。更加有趣的是,利用 PFM 针尖电场对涡旋畴区进行面极化与点极化都可以擦除涡旋畴,并且擦除过程几乎不对原始畴区产生影响。利用图论说明了涡旋成对出现的合理性,并分析了 BFO 中人造涡旋结构。发现复杂的涡旋结构可以通过一些简单的结构拼接而成,并且这些结构的几何特征量之间满足简单的数学关系:

$$\begin{cases} F+E+2C = \frac{(4\gamma-3)V}{2}, & V=2, \gamma=4, \\ F+E+2C = (2\gamma-3)V+1, & V \geq 4, \gamma=4. \end{cases} \quad (6)$$

这些几何特征量包括:畴区(面)数  $F$ 、畴壁(边)数  $E$ 、畴壁围成的圈数  $C$ 、顶点的连通度  $\gamma$  以及涡旋(顶点)数  $V$ 。由于涡旋成对出现,所以  $V$  为偶数。

### 6.2 铁电畴壁电导

铁电材料本身一般都是绝缘体。在畴壁上,材料的结构与电畴内部不同,具有较大的应力,且极化强度降到最低,可能带来与电畴内部不同的输运性质。2007年在  $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{S}$  中发现铁电畴壁导电现象<sup>[69]</sup>,诱发了对纳电子器件应用的期待。随后在 BFO, LN,  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ ,  $\text{RMnO}_3$  ( $R = \text{Y}, \text{Er}$ ,

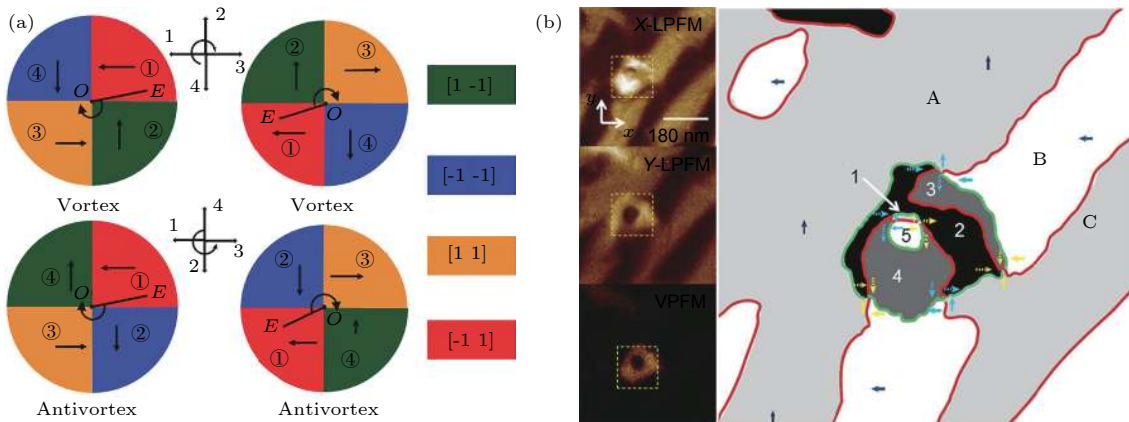


图 9 铁电拓扑畴<sup>[68]</sup> (a) 正、反涡旋示意图; (b) BFO 薄膜中原  $71^\circ$  畴壁附近定点极化形成的 3 对涡旋畴

Fig. 9. Ferroelectric topological domains<sup>[68]</sup>: (a) Schematic of vortex and antivortex structures; (b) three pairs of vortex-antivortex formed near the BFO  $71^\circ$  domain wall.

Tb, Ho) 等多种材料中发现了这一现象<sup>[60,70–80]</sup>. 如 BFO 中  $109^\circ$  和  $180^\circ$  畴壁比  $71^\circ$  畴壁导电性强<sup>[72]</sup>, 而  $71^\circ$  畴壁也远比畴区内部导电性好<sup>[73]</sup>; BFO 环形畴壁的电导随着局域曲率而变化<sup>[81]</sup>.  $\text{RMnO}_3$  晶体中存在各向异性电导, 其中尾-尾畴壁导电性较强<sup>[82,83]</sup>; 而 BTO 晶体中则发现头-头畴壁较为导电<sup>[84]</sup>. 上述结果展示了同一种材料中不同畴壁导电性可能有很大差异, 甚至可以跨越金属性和绝缘性<sup>[74,75,82]</sup>. 伴随着这些新现象的发现, 人们尝试用各种数据分析和理论计算来剖析畴壁导电的内在机制.

Jin 等<sup>[85]</sup> 结合原子力显微镜的压电力 (PFM) 和电流 (c-AFM) 模式, 发现在 (001) 外延 BFO 薄膜中尾-尾 (T-T) 畴壁的导电性明显大于畴区内部以及头-尾 (H-T)、头-头 (H-H) 畴壁 (图 10). 第一

性原理计算表明这是 BFO 的本征现象, 尾-尾畴壁的费米面相比头-头畴壁来说更靠近价带顶附近的态密度峰, 说明通过热激发, 本征 BFO 的尾-尾畴壁处的载流子密度会比头-头畴壁处的载流子密度大, 体现出较强的导电性. 同时, 弱 p 型 BFO 薄膜中空穴载流子聚集在尾-尾畴壁附近, 使得尾-尾畴壁处的导电性进一步增强. 提出了偶极子-隧穿模型, 并很好地模拟出了 BFO 中的电流分布图. 分析揭示尾-尾畴壁处相比其他位置拥有更高的薄膜法线方向的电势梯度, 而畴壁附近的双电流现象则主要来源于探针-样品表面势垒, 当势垒足够小时, 双电流峰趋于单峰.

Xiao 等<sup>[86]</sup> 在周期极化的 LN 单晶中发现畴壁的非对称导电现象, 即 C+ 畴壁的右侧导电性明显大于左侧 (图 11). 考虑了两步隧穿过程 (样品内部

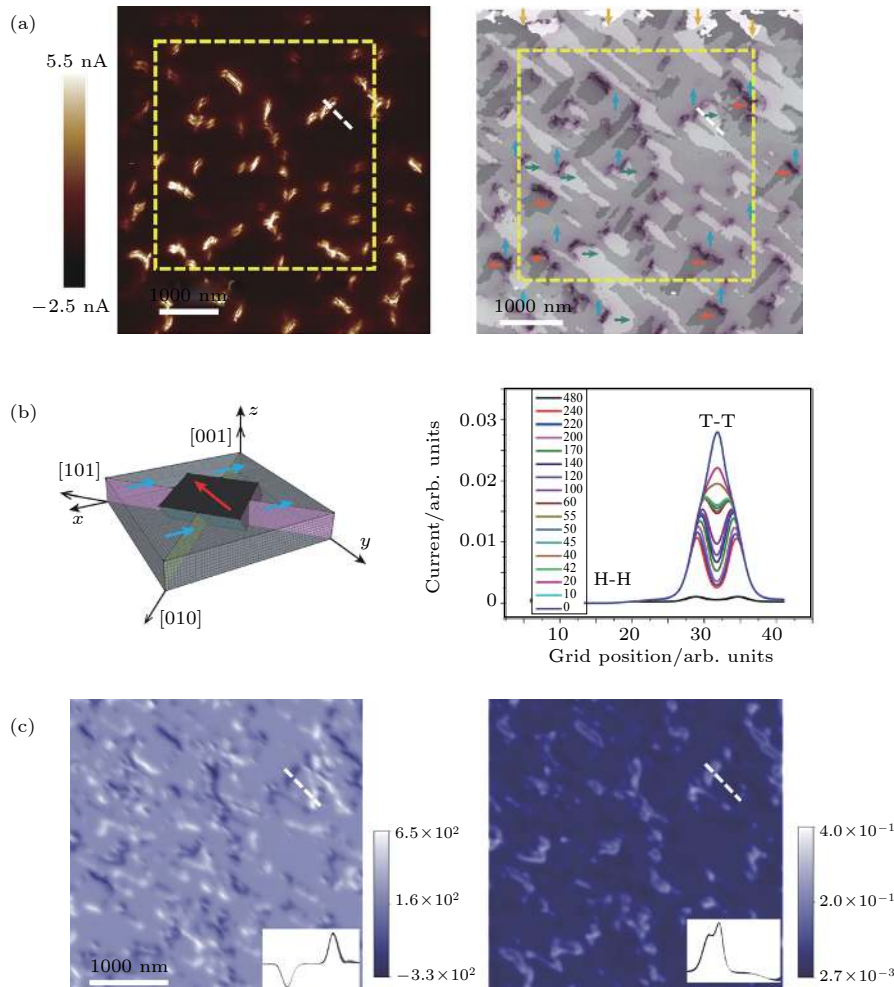


图 10 BFO 薄膜中的畴壁电导<sup>[85]</sup> (a) c-AFM 图像和畴结构示意图; (b) 模拟模型示意图和针尖-样品势垒对电流的影响; (c) 模拟电势和电流图像

Fig. 10. Conductive domain walls in BFO films<sup>[85]</sup>: (a) c-AFM image and domain pattern; (b) schematic of domain configuration in the dipole-tunneling model and effect of tip-surface barrier on the simulated current; (c) simulated potential and current images.

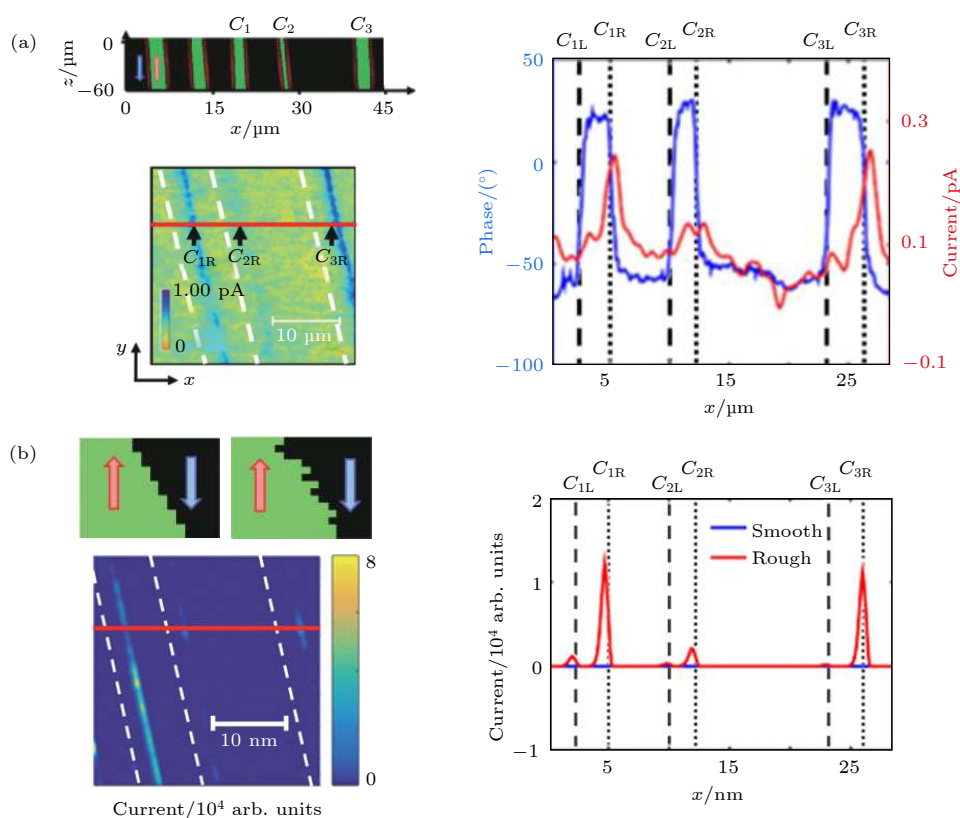


图 11 LN 晶体中的畴壁电导<sup>[86]</sup> (a) 实验二次谐波图像、c-AFM 图像和电流截线图; (b) 畴壁粗糙度示意图、粗糙畴壁电流模拟图和截线图

Fig. 11. Conductive domain walls in LN crystals<sup>[86]</sup>: (a) Cross section obtained by 3D Cherenkov second-harmonic-generation microscopy, c-AFM image, and cross section of the c-AFM image; (b) sketches for domain walls with different roughness, simulated current distribution for the rough domain walls, and cross section of the simulated current.

以及样品-针尖) 的偶极子-隧穿模型同样适用于该单晶样品的模拟分析. 认为 LN 中  $180^\circ$  畴壁的非对称导电性主要来源于畴壁的倾斜以及少量的电子载流子, 而畴壁的倾斜通过 Cherenkov 二次谐波方法进行了测量验证. 进一步通过模拟计算以及实验考察, 发现畴壁倾斜角度以及畴壁粗糙度能够显著影响畴壁电流的大小, 这将为调控畴壁电导提供新的自由度. Xiao 等<sup>[87]</sup> 还利用导电畴壁的荷电缺陷聚集特性, 在 (001) 外延 BFO 薄膜中实现了扫描探针下导电畴壁的人工制造和方向调控. 这些工作能够推进铁电畴壁在纳米电子器件领域的应用.

### 6.3 铁电畴的其他发展和应用

铁电畴和畴壁还有更多可开放的发展和应用程序. 低维材料制备技术的发展, 不但使得薄膜中晶胞生长方向一致的外延制备成为现实, 而且使得生长出来的薄膜样品中电畴取向一致甚至规则排列成为可能. 规则有序的畴分布不但自身可具有特殊的物理性质<sup>[88]</sup>, 其作为一种各向异性的拓扑结

构甚至可以通过界面耦合实现多信号调控.

Ju 等<sup>[89]</sup> 首先制备了具有规则条形  $71^\circ$  畴壁的 BFO 薄膜 (铁电和反铁磁材料), 随后以此为衬底制备了多种厚度  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LSMO) 薄膜 (顺电和铁磁材料), 如图 12 所示. 由于这两种材料同时又都是铁磁材料, 与  $71^\circ$  铁电畴相伴生的 BFO 中的周期性应变被完美地传递到 LSMO 中形成了结构畴. 此时, LSMO 在平行于条形畴方向的电阻率和垂直方向有明显差异, 低温下各向异性度高达 800%. 甚至在 LSMO(20 nm)/BFO(20 nm) 厚度配置下, 300 K 以下样品平行方向呈现金属性而垂直方向呈现绝缘性. 如果利用与  $71^\circ$  条形畴垂直的  $109^\circ$  条形畴 BFO 作为衬底, 则可以实现 LSMO 电输运易轴的  $90^\circ$  旋转.

Yang 等<sup>[90]</sup> 的初步工作还揭示了另一个很有趣的现象, 就是通过原子力显微镜探针对 BFO 外延薄膜施加直流偏压和压应力, 发现外电场和压应力分别使得探针和样品间的摩擦力降低了约 35% 和 40%, 分析认为可能源于电荷注入或者压

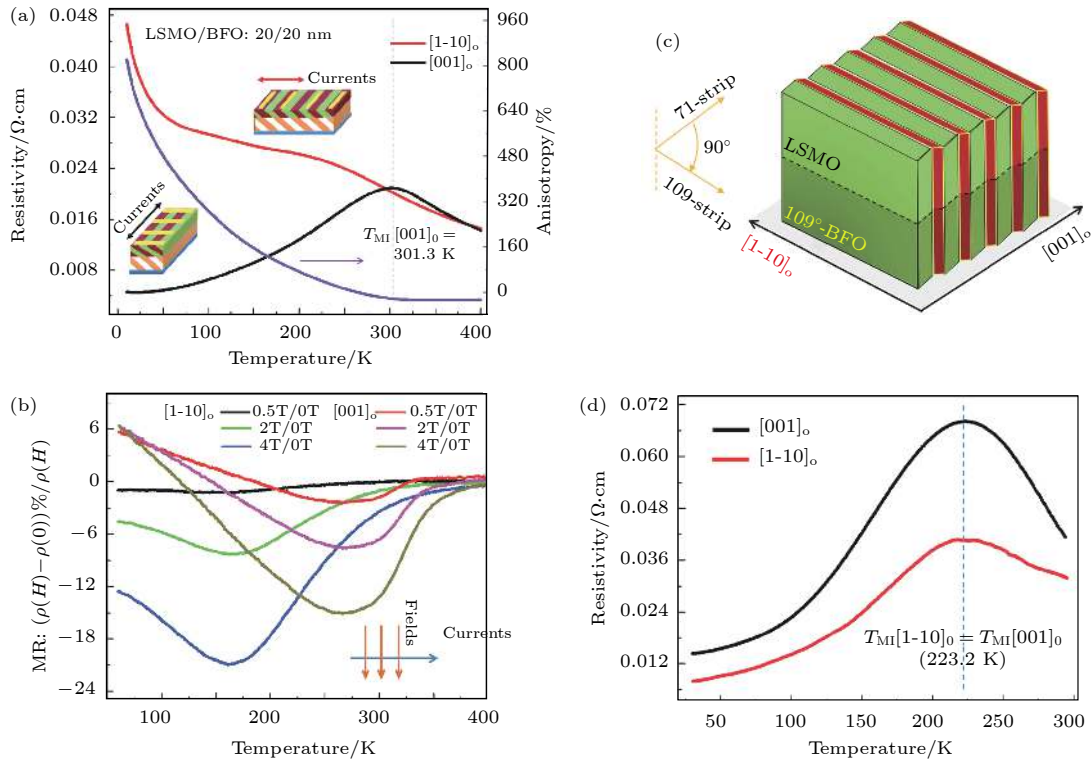


图 12 71° BFO 条形畴衬底上 LSMO 薄膜的 (a) 电输运各向异性和 (b) 磁电阻各向异性; 109° 条形畴衬底上 (c) 异质结示意图和 (d) LSMO (30 nm)/BFO (30 nm) 样品的电输运各向异性<sup>[89]</sup>

Fig. 12. LSMO/BFO heterostructure<sup>[89]</sup>: Anisotropic (a) transport and (b) magnetoresistance of LSMO/BFO heterostructure with 71° domain structure; (c) Schematics and (d) anisotropic transport of LSMO (30 nm)/BFO (30 nm) heterostructure with 109° domain pattern.

应力导致的 BFO 表面退极化场的削弱. 这一工作似乎预示着铁电材料在纳米摩擦学领域的前景.

## 7 总结与展望

铁电畴是铁电材料最重要的组成部分, 电畴的结构、组态、动态性等对铁电材料的宏观性能有着重要影响. 除此之外, 随着集成工艺和器件小型化的发展, 人们对电畴的微观调控和应用的关注度和需求也在不断上升. 本文首先介绍了铁电畴形成的群论分析以及畴结构观察, 然后展示了畴构型及动态对宏观力学谱和电学性能的影响, 最后综述了利用压电力显微镜研究铁电畴开关的微观动力学特征以及拓扑畴、畴壁电导等新现象的近期工作进展.

我们认为, 未来铁电材料的研究将日益重视铁电畴的微观结构设计与调控, 以期显著增强铁电材料原有的性能, 并且进一步发掘新的性能和应用. 这里列举几个可能的方向:

1) 通过畴结构设计提升铁电材料的传统性能. 铁电材料传统的压电、热释电、热卡、电光、声光、

非线性光学、高介电等一些性能已经有着广泛的应用背景, 其中压电系数的增强和光学、存储特性的改善已经见诸若干报道, 而近年来通过特殊设计的畴结构改变电滞回线从而增大储能效率更是引起人们极大的关注. 此外, 很多实际应用的高性能的材料都含有对环境不利的铅元素, 因此如何通过畴结构设计提升无铅材料各方面的性能仍将是一个需要努力的方向. 未来期望通过材料基因工程、多相固溶或复合、集成制备和精细加工等方法精确设计和调控铁电畴结构, 获得可以替代铅基材料的高性能、环境友好的信息和机电类材料.

2) 铁电拓扑畴及畴壁相关新现象研究. 铁电拓扑畴是近 10 年来发现和研究的新型拓扑结构, 它的连通性、高度稳定性和初步展现的电学、光学等新奇性能足以吸引众多铁电工作者的兴趣. 通过透射电镜、扫描探针显微镜以及各种高分辨光谱学方法研究拓扑畴的结构、形成条件、演化规律和调控方式, 结合多种物性探测手段揭示与应力和电荷在拓扑畴及畴壁附近聚集相关的电、磁、光、声、热等特异性质和效应, 在理论上必将为铁电物

理学以及拓扑学的研究提供丰富的现象和内涵,而在实践上可望通过拓扑畴和畴壁的特殊构型设计获得新型纳电子以及其他多功能材料.

3) 基于铁电性、铁弹性、铁磁性及相互耦合的多铁性能. 铁电极化往往与晶格畸变有关,因此,除了180°畴之外,铁电畴常常同时又是铁弹畴. 如果利用具备特殊铁电畴结构的铁电材料作为衬底,制备异质外延的磁性或者其他拓扑材料,则有希望通过应变耦合在外延材料中获得具有同样各向异性的电输运、磁阻变、光折变等物理性能,并进一步通过精细的电场施加调控局域的材料结构和性能. 此外,还可以研究不同外场作用下,不同铁性畴之间的耦合新效应,拓展在多学科交叉领域的应用前景.

我们相信,在铁电工作者的不懈努力下,人们会逐渐加深对铁电畴结构的微观特性及调控规律的认识,深入揭示畴结构与物理性能的内在关联,由此将开发出更加广阔的铁电物理学的研究空间,更好地达成对铁电材料结构、性能的设计和实现,拓宽铁电材料的应用范围,助力基于铁电材料的新型功能材料和元器件的开发推广.

上述主要工作均由本课题组的老师和同学合作完成,在此一并致谢. 本文成文之时(2020年2月),恰逢我们尊敬的老师王业宁院士逝世(2019年2月22日)一周年,谨以此文纪念王业宁老师.

## 参考文献

- [1] Lines M E, Glass A M 2001 *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Oxford: Oxford University Press) pp87–126
- [2] Tagantsev A K, Cross L E, Fousek J 2010 *Domains in Ferroic Crystals and Thin Films* (Springer: New York Dordrecht Heidelberg London) pp11–100
- [3] Catalan G, Seidel J, Ramesh R, Scott J F 2012 *Rev. Mod. Phys.* **84** 119
- [4] Ding Y 2000 *Ph. D. Dissertation* (Nanjing: Nanjing University) (in Chinese) [丁勇 2000 博士学位论文 (南京: 南京大学)]
- [5] Wang R H, Guo K X 1990 *Crystallographic Symmetry Group* (Beijing: Science Press) Chap.10 (in Chinese) [王仁卉, 郭可信 1990 晶体学中的对称群 (北京: 科学出版社) 第十章]
- [6] Tendeloo V G, Amelinckx S 1974 *Acta. Crystallogr. A* **30** 431
- [7] Liu J S 1998 *Research Report for Post Doctor* (Nanjing: Nanjing University) (in Chinese) [刘建设 1998 博士后研究报告 (南京: 南京大学)]
- [8] Guymont M 1978 *Phys. Rev. B* **18** 5385
- [9] Guymont M, Gratiias D, Portier R, Fayard M 1976 *Phys. Status Solidi A* **38** 629
- [10] Chen X J, Liu J S, Zhu J S, Wang Y N 2000 *J. Phys. Condens. Mater* **12** 3745
- [11] Ding Y, Liu J S, Wang Y N 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 103
- [12] Ding Y, Liu J S, Qin H X, Zhu J S, Wang Y N 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 4175
- [13] Zheludev I S 1971 *Solid State Phys.* **26** 429
- [14] Sun W Y, Shen H M, Wang Y N, Lu B S 1985 *J. Phys. (Paris) Colloq* **46** C10-609
- [15] Wang Y N, Sun W Y, Chen X H, Shen H M, Lu B S 1987 *Phys. Status Solidi A* **102** 279
- [16] Wang Y N, Huang Y N, Shen H M, Zhang Z F 1996 *J. Phys. IV* **6** C8-505
- [17] Li W, Ma J, Chen K, Su D, Zhu J S 2005 *Europhys. Lett.* **72** 131
- [18] Su D, Zhu J S, Wang Y N, Xu Q Y, Liu J S 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 4784
- [19] Su D, Ding Y, Zhu J S, Yao Y Y, Bao P, Liu J S, Wang Y N 2004 *J. Phys. Condens. Matter* **16** 4549
- [20] Ren S B, Lu C J, Liu J S, Shen H M, Wang Y N 1996 *Phys. Rev. B* **54** R14337
- [21] Ren S B, Lu C J, Shen H M, Wang Y N 1997 *Phys. Rev. B* **55** 3485
- [22] Lu X M, Zhu J S, Zhang X S, Liu Z G, Wang Y N, Chen X B 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2961
- [23] Lu X M, Zhu J S, Zhang W Y, Ma G Q, Wang Y N 1996 *Thin Solid Films* **274** 165
- [24] Zhu J S, Lu X M, Jiang W, Tian W, Zhu M, Zhang M S, Chen X B, Liu X, Wang Y N 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 1392
- [25] Zhu J S, Zhang X B, Zhu Y F, Desu S B 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 1610
- [26] Lu X M, Zhu J S, Li X L, Zhang Z G, Zhang X S, Wu D, Yan F, Ding Y, Wang Y N 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3103
- [27] Wu X M, Lu X M, Chen A P, Yin Y, Ma J, Li W, Kan Y, Qian D, Zhu J S 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 092904
- [28] Wu X M, Lu X M, Kan Y, Huang F Z, Ma J, Zhu J S 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 122910
- [29] Lu X M, Wu X M, Li L B, Qian D, Li W, Ye Y D, Wu X S, Zhu J S 2005 *Phys. Rev. B* **72** 212103
- [30] Liu Y F, Kan Y, Lu X M, Cai W, Wu X B, Wu X M, Wang X F, Bo H F, Huang F Z, Zhu J S 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 072902
- [31] Xu T T, Kan Y, Jin Y M, Sun H, Du Y C, Wu X M, Bo H F, Cai W, Huang F Z, Lu X M, Zhu J S 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 187204
- [32] Kan Y, Liu Y F, Mieth O, Bo H F, Wu X M, Lu X M, Eng L M, Zhu J S 2009 *Phys. Lett. A* **374** 360
- [33] Shin J, Goyal A, Jesse S, Heatherly L 2011 *Appl. Phys. Express* **4** 021501
- [34] Yan F, Zhu T J, Lai M O, Lu L 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 084102
- [35] Shvartsman V V, Kleemann W, Haumont R, Kreisel J 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 172115
- [36] Wang Y, Nan C W 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 114104
- [37] Jin Y M, Lu X M, Zhang J T, Kan Y, Bo H F, Huang F Z, Xu T T, Du Y C, Xiao S Y, Zhu J S 2015 *Sci. Rep.* **5** 12237
- [38] Rodriguez B J, Nemanich R J, Kingon A, Gruverman A, Kalinin S V, Terabe K, Liu X Y, Kitamura K 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 012906
- [39] Kan Y, Lu X M, Bo H F, Huang F Z, Wu X B, Zhu J S 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 132902
- [40] Kan Y, Bo H F, Lu X M, Xu T T, Jin Y M, Wu X B, Huang F Z, Zhu J S 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 202903
- [41] Bo H F, Jin Y M, Xu T T, Du Y C, Kan Y, Lu X M, Zhu J S 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 252903



- [42] Du Y C, Bo H F, Kan Y, Jin Y M, Lu X M, Xu T T, Xiao S Y, Yue C, Huang F Z, Zhu J S 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 066814
- [43] Scott J F 2000 *Ferroelectric Memories* (Berlin: Springer-Verlag) p121
- [44] Gruverman A, Kholkin A 2006 *Rep. Prog. Phys.* **69** 2443
- [45] Hashimoto S, Orihara H, Ishibashi Y 1994 *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** 1601
- [46] Gruverman A, Rodriguez B J, Dehoff C, Waldrep J D, Kingon A I, Nemanich R J, Cross J S 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 082902
- [47] Ganpule C S, Nagarajan V, Ogale S B, Roytburd A L, Williams E D, Ramesh R 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 3275
- [48] Merz W J 1954 *Phys. Rev.* **95** 690
- [49] Guo E J, Roth R, Herklotz A, Hesse D, Dorr K 2015 *Adv. Mater.* **27** 1615
- [50] Ganpule C S, Roytburd A L, Nagarajan V, Hill B K, Ogale S B, Williams E D, Ramesh R, Scott J F 2001 *Phys. Rev. B* **65** 014101
- [51] Molotskii M, Agronin A, Urenski P, Shvebelman M, Rosenman G, Rosenwaks Y 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 107601
- [52] Kan Y, Lu X M, Wu X M, Zhu J S 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 262907
- [53] Abplanalp M, Fousek J, Günter P 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 5799
- [54] Morita T, Cho Y 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 257
- [55] Dahan D, Molotskii M, Rosenman G, Rosenwaks Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 152902
- [56] Bühlmann S, Colla E, Muralt P 2005 *Phys. Rev. B* **72** 214120
- [57] Kan Y, Bo H F, Lu X M, Cai W, Liu Y F, Zhu J S 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 172910
- [58] Balke N, Choudhury S, Jesse S, Huijben M, Chu Y H, Baddorf A P, Chen L Q, Ramesh R, Kalinin S V 2009 *Nat. Nanotechnol.* **4** 868
- [59] Chae S C, Horibe Y, Jeong D Y, Lee N, Iida K, Tanimura M, Cheong S W 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 167601
- [60] Choi T, Horibe Y, Yi H T, Choi Y J, Wu W, Cheong S W 2010 *Nat. Mater.* **9** 253
- [61] Han M G, Zhu Y M, Wu L J, Aoki T, Volkov V, Wang X Y, Chae S C, Oh Y S, Cheong S W 2013 *Adv. Mater.* **25** 2415
- [62] Balke N, Winchester B, Ren W, Chu Y H, Morozovska A N, Eliseev E A, Huijben M, Vasudevan R K, Maksymovych P, Britson J, Jesse S, Kornev I, Ramesh R, Bellaiche L, Chen L Q, Kalinin S V 2012 *Nat. Phys.* **8** 81
- [63] Cheng S B, Li J, Han M G, Deng S Q, Tan G T, Zhang X X, Zhu J, Zhu Y M 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 145501
- [64] 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
- [65] Li Z W, Wang Y J, Tian G, Li P L, Zhao L N, Zhang F Y, Yao J X, Fan H, Song X, Chen D Y, Fan Z, Qin M H, Zeng M, Zhang Z, Lü X B, Hu S J, Lei C H, Zhu Q F, Li J Y, Gao X S, Liu J M 2017 *Sci. Adv.* **3** e1700919
- [66] Ma J, Zhang Q H, Peng R C, Wang J, Liu C, Wang M, Li N, Chen M F, Cheng X X, Gao P, Gu L, Chen L Q, Yu P, Zhang J X, Nan C W 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 947
- [67] Yadav A K, Nguyen K X, Hong Z J, Pablo G, Pablo A P, Nelson C T, Das S, Prasad B, Kwon D, Cheema S, Khan A I, Hu C M, Íñiguez J, Junquera J, Chen L Q, Muller D A, Ramesh R, Salahuddin S 2019 *Nature* **565** 468
- [68] Li Y, Jin Y M, Lu X M, Yang J C, Chu Y M, Huang F Z, Zhu J S, Cheong S W 2017 *NPJ Quantum Mater.* **2** 43
- [69] Gañutdinov R V, Belugina N V, Tolstikhina A L, Lysova O A 2007 *Crystallogr. Rep.* **52** 332
- [70] Stolichnov I, Iwanowska M, Colla E, Ziegler B, Gaponenko I, Paruch P, Huijben M, Rijnders G, Setter N 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 132902
- [71] Chiu Y P, Chen Y T, Huang B C, Shih M C, Yang J C, He Q, Liang C W, Seidel J, Chen Y C, Ramash R, Chu Y H 2011 *Adv. Mater.* **23** 1530
- [72] Seidel J, Martin L W, He Q, Zhan Q, Chu Y H, Rother A, Hawkrigde M E, Maksymovych P, Yu P, Gajek M, Balke N, Kalinin S V, Gemming S, Wang F, Catalan G, Scott J F, Spaldin N A, Orenstein J, Ramesh R 2009 *Nat. Mater.* **8** 229
- [73] Farokhipoor S, Noheda B 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 127601
- [74] Maksymovych P, Seidel J, Chu Y H, Wu P P, Baddorf A P, Chen L Q, Kalinin S V, Ramesh R 2011 *Nano Lett.* **11** 1906
- [75] Vasudevan R K, Cao Y, Laanait N, Ievlev A, Li L L, Yang J C, Chu Y H, Chen L Q, Kalinin S V, Maksymovych P 2017 *Nat. Commun.* **8** 1318
- [76] Schröder M, Haußmann A, Thiessen A, Soergel E, Woike T, Eng L M 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 3936
- [77] Godau C, Kämpfe T, Thiessen A, Eng L M, Haußmann A 2017 *ACS Nano* **11** 4816
- [78] Guyonnet J, Gaponenko I, Gariglio S, Paruch P 2011 *Adv. Mater.* **23** 5377
- [79] Kim D J, Connell J G, Seo S S, Gruverman A 2016 *Nanotechnology* **27** 155705
- [80] Mundy J A, Schaab J, Kumagai Y, Cano A, Stengel M, Krug I P, Gottlob D M, Doğanay H, Holtz M E, Held R, Yan Z, Bourret E, Schneider C M, Schlom D G, Muller D A, Ramesh R, Spaldin N A, Meier D 2017 *Nat. Mater.* **16** 622
- [81] Vasudevan R K, Morozovska A N, Eliseev E A, Britson J, Yang J C, Chu Y H, Maksymovych P, Chen L Q, Nagarajan V, Kalinin S V 2012 *Nano Lett.* **12** 5524
- [82] Meier D, Seidel J, Cano A, Delaney K, Kumagai Y, Mostovoy M, Spaldin N A, Ramesh R, Fiebig M 2012 *Nat. Mater.* **11** 284
- [83] Wu W D, Horibe Y, Lee N, Cheong S W, Guest J R 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 077203
- [84] Shuka T, Tagantsev A K, Bednyakov P, Setter N 2013 *Nat. Commun.* **4** 1808
- [85] Jin Y M, Xiao S Y, Yang J C, Zhang J T, Lu X M, Chu Y H, Cheong S W, Li J Y, Kan Y, Yue C, Li Y, Ju C C, Huang F Z, Zhu J S 2018 *Appl. Phys. Lett.* **113** 082904
- [86] Xiao S Y, Kämpfe T, Jin Y M, Haußmann A, Lu X M, Eng L M 2018 *Phys. Rev. Appl.* **10** 034002
- [87] Xiao S Y, Jin Y M, Lu X M, Cheong S W, Li J Y, Li Y, Huang F Z, Zhu J S 2020 *Natl. Sci. Rev.* **7** 278
- [88] Yang S Y, Seidel J, Byrnes S J, Shafer P, Yang C H, Rossell M D, Yu P, Chu Y H, Scott J F, Ager J W, Martin L W, Ramesh R 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 143
- [89] Ju C C, Yang J C, Luo C, Shafer P, Liu H J, Huang Y L, Kuo H H, Xue F, Luo C W, He Q, Yu P, Arenholz E, Chen L Q, Zhu J S, Lu X M, Chu Y H 2016 *Adv. Mater.* **28** 876
- [90] Yang C B, Xiao S Y, Yang J C, Lu X M, Chu Y H, Zhou M, Huang F Z, Zhu J S 2018 *Appl. Surf. Sci.* **457** 797

SPECIAL TOPIC—Dielectric materials and physics

# Domains in ferroelectrics: formation, structure, mobility and related properties<sup>\*</sup>

Lu Xiao-Mei    Huang Feng-Zhen    Zhu Jin-Song<sup>†</sup>

(*National Laboratory of Solid State Microstructures, Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures,*

*School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

( Received 28 February 2020; revised manuscript received 11 April 2020 )

## Abstract

Ferroelectric materials with domains being the basic microstructures, have been investigated for about 100 years. With the development of the material fabrication method and the characterization technique, the important influence of domain configuration on the physical properties of ferroelectrics becomes more and more prominent. Recent researches even reveal that the domains and domain walls can act as individual functional units of micro-nano electronic devices, possessing wide potentials in the areas of information storage, energy transformation, electro-mechanical drive, quantum computation, etc. In this paper, starting from group theory analysis of domain structures, we introduce first the formation and the structures of ferroelectric domains, and then the macroscopic mechanical spectra as well as the electrical properties of the ferroelectric materials. Finally, the recent research progress of polarization switching and domain characterization by piezoresponse force microscopy are also reviewed.

**Keywords:** ferroelectric materials, domain structure, switching phenomena, internal friction

**PACS:** 77.80.Dj, 77.84.-s, 77.80.Fm, 62.40.+i

**DOI:** [10.7498/aps.69.20200312](https://doi.org/10.7498/aps.69.20200312)

---

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51672123, 11874208, 61671235) and the National Key R&D Program of China (Grant No. 2016 YFA0201004).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [jszhu@nju.edu.cn](mailto:jszhu@nju.edu.cn)