

3.5 铁电材料中通量全闭合畴结构的发现

马秀良

(中国科学院金属研究所)

铁电存储器具有功耗小、读写速度快、寿命长与抗辐照能力强等优点。但是这种存储单元受到尺寸效应与击穿电压等设计因素的影响，不能做到非常小的存储单元，从而很难达到高密度存储的需求。长期以来，科学家们一直在设想一种基于通量闭合结构的铁电存储单元，因为这种存储单元在理论上可以集成于纳米尺度的铁电材料阵列中，从而大大增加铁电存储器的存储密度^[1,2]。虽然众多科学家经历了近 30 年的探索，通量全闭合结构在铁电材料中却一直没有得到实验证实。其主要困难在于铁电材料中通量全闭合结构的形成必然导致巨大的晶格应变^[1]。如何突破铁电极化与晶格应变的相互制约，实现极化反转与晶格应变的有效调控，获得有望用于超高密度信息存储的结构单元，是当今铁电材料领域面临的一个重大基础性科学难题^[2]。

中国科学院金属研究所马秀良研究员、朱银莲研究员和唐云龙博士等人组成的研究团队长期致力于低维功能材料基础科学问题的电子显微学研究，经过多年的学术积累并与国内外相关科学家合作，在解决上述重大科学难题方面近来取得突破。他们提出一种克服铁电材料自发应变的新的设计思想：既然铁电材料自身的巨大铁电自发应变限制了自身形成极化通量全闭合结构，那么能不能通过引入外加应变来克服铁电材料自身的晶格畸变？他们的实验结果证实答案是肯定的^[3]。

基于上述设计思想，他们利用脉冲激光沉积方法，在钽酸盐衬底上制备出一系列不同厚度的 PbTiO_3 铁电多层薄膜；利用具有原子尺度分辨能力的像差校正电子显微术，不仅发现通量全闭合畴结构及其新奇的原子构型图谱，而且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（图 1）。在此基础上，他们揭示出周期性闭合结构的形成规律，发现在一定的薄膜厚度范围内由通量闭合结构构成的周期性阵列的周期大小与薄膜厚度之间成比值约为 $\sqrt{2}$ 的线性关系（图 2）；推导出闭合结构核心处超大的应变梯度（ 10^9 /米），以及整个闭合结构中 10^6 /米的巨大长程弹性应变梯度；计算出闭合结构核心处目前最高量级弯电常数（ 10^{-10} 米³/库仑）（图 3）。

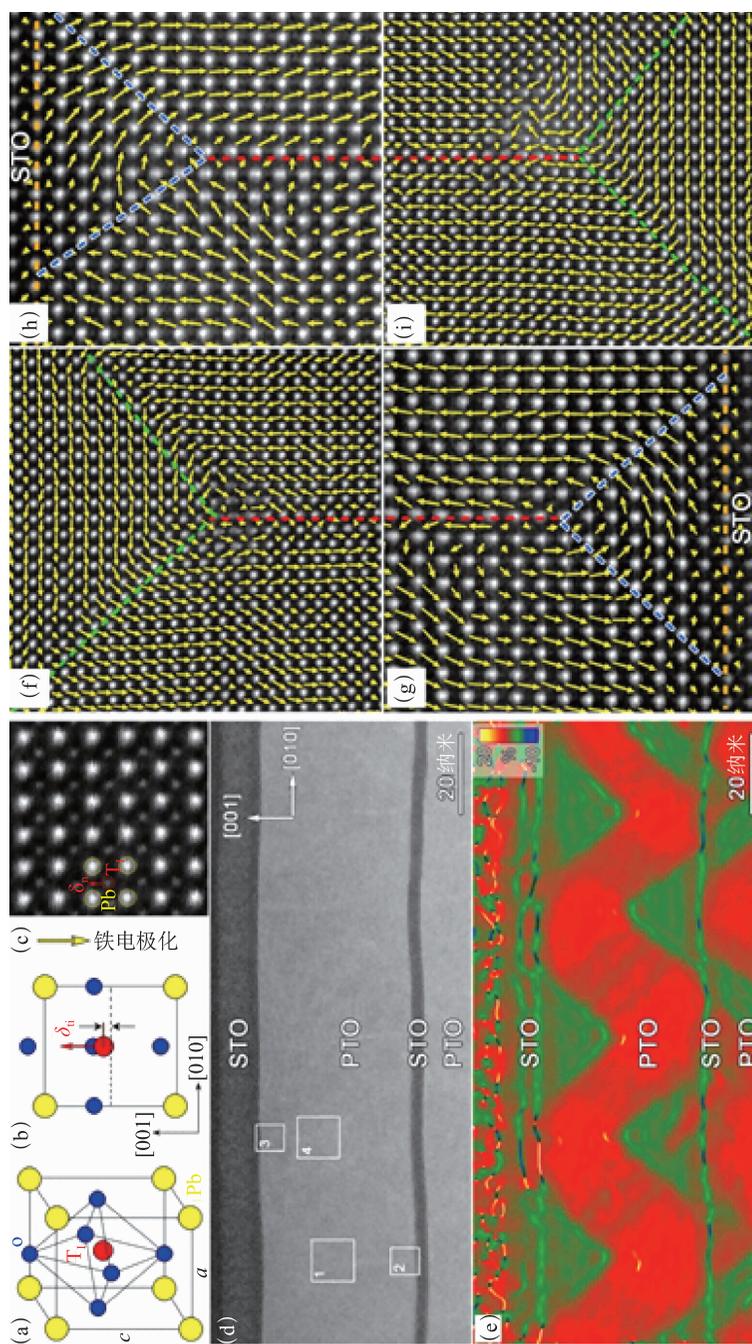
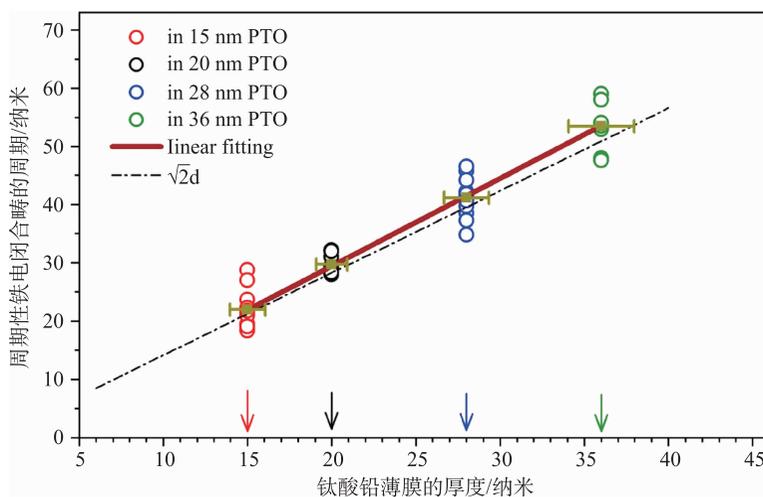
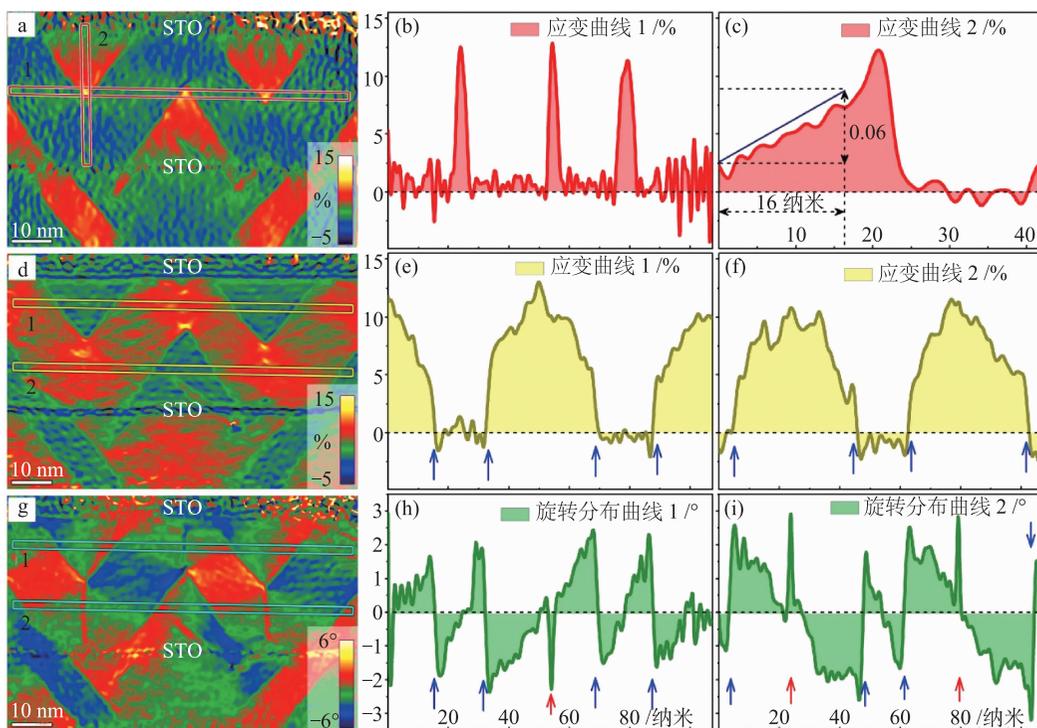


图1 PbTiO₃铁电薄膜中周期性排列的畴量全闭合畴结构^[3]

PTO: PbTiO₃, 即钛酸铅; STO: SrTiO₃, 即钛酸锶

(a) 和 (b) 是铁电PbTiO₃晶体的结构示意图; (c) 典型PbTiO₃晶体沿[100]方向的原子分辨高角环形暗场 (HAADF) 像, 可由离子位移 (δ_u) 判断相应的自发极化取向 (P_s); (d) 应变调控下PbTiO₃/SrTiO₃多层结构的HAADF像; (e) 基于显微图像的几何相位 (GPA) 应变分析, c 轴的相间分布成正弦曲线特征。(f)~(i) 4个图是周期性闭合畴核心附近的原子结构图谱。所有单胞中的离子位移矢量组合在一起构成具有顺时针和逆时针特征的两种畴量全闭合畴结构。这两种闭合畴结构在薄膜中交替排列构成大尺度的周期性阵列


 图 2 PbTiO_3 铁电体中周期性闭合结构的形成规律^[3]

 图 3 PbTiO_3 铁电体中周期性相错对的应变分析^[3]

2015年4月16日,美国《科学》周刊率先通过“*Science Express*”在线发表了该项研究成果,并在2015年5月1日正式刊出。

中国科学院金属研究所叶恒强院士认为:“在铁电材料中发现全闭合畴结构以及相关畴阵列,在两方面体现了在前沿领域的突破。其一是多铁材料的通量全闭合结构,可能带来高密度的信息存储功能,而且这种存储耗能低,是解决超高集成度微电子芯片的高耗能的潜在途径。这种闭合结构的实验发现,意义重大。其二是这类结构是用具有亚埃分辨能力的像差校正电子显微术以直观的形式呈现出来的,开拓了人们的视野,是科学家认识自然规律的有力表征手段。”

该项工作改变了之前探求通量闭合铁电畴结构的研究思路,进一步完善了通过失配应变调制铁电材料畴结构和物理特性的重要性的有效性,解决了铁电领域畴壁组态方面数十年来悬而未决的重大基础性科学难题,为与铁磁材料类比的结 构特性增添了新的实质性内容。铁电材料中通量全闭合结构以及核心处巨大弯电效应的发现将把铁电薄膜器件的设计和研发推向一个新的高度,为探索基于铁电材料的高密度信息存储器提供了新途径。同时,该项工作证实了巨大的弹性应变梯度可以通过多层膜的形式保存下来,实现相关物理性能连续调控,为新型梯度功能材料的设计提供了新思路。另外,在解决该科学问题的过程中,他们也探索出了一套行之有效的提取铁电畴应变分布的电子显微学方法,将广泛用于铁电纳米器件的应变与畴组态分析^[4,5]。

参考文献

- [1] Srolovitz D J, Scott J F. Clock-model description of incommensurate ferroelectric films and of nematic-liquid-crystal films. *Physical Review B*, 1986, 34: 1815-1819.
- [2] Naumov I I, Bellaiche L, Fu H. Unusual phase transitions in ferroelectric nanodisks and nanorods. *Nature*, 2004, 432: 737-740.
- [3] Tang Y L, Zhu Y L, Ma X L, et al. Observation of a periodic array of flux-closure quadrants in strained ferroelectric PbTiO_3 films. *Science*, 2015, 348: 547-551.
- [4] Tang Y L, Zhu Y L, Ma X L. On the benefit of aberration-corrected HAADF-STEM for strain determination and its application to tailoring ferroelectric domain patterns. *Ultramicroscopy*, 2016, 160: 57-63.
- [5] Wang W Y, Tang Y L, Zhu Y L, et al. Atomic level one-dimensional structural modulations at the negatively charged domain walls in BiFeO_3 films. *Advanced Materials Interfaces*, 2015, DOI: 10.1002/admi.201500024.

Discovery of Full Flux-closures in Ferroelectrics

Ma Xiuliang

Nanoscale ferroelectrics are expected to exhibit various exotic domain configurations, such as the full flux-closure pattern well-known in ferromagnetic materials. Here we observe not only the atomic morphology of the flux-closure quadrant but also a periodic array of flux-closures in ferroelectric PbTiO_3 films, mediated by tensile strain on a GdScO_3 substrate. Using aberration-corrected scanning transmission electron microscopy, we directly visualize an alternating array of clockwise and counter-clockwise flux-closures, whose periodicity depends on the PbTiO_3 film thickness. In the vicinity of the core, the strain is sufficient to rupture the lattice, with strain gradients up to $10^9/\text{m}$. The results provide a new similarity between ferroelectric and ferromagnet, and extend the potential of employing epitaxial strain for modulating ferroelectric domain patterns. Designs based on controllable ferroelectric closure-quadrants could be fabricated for investigating their dynamics and flexoelectric responses, and in turn assist future development of nanoscale ferroelectric devices such as high-density memories and high-performance energy-harvesting devices.