

## 畴壁深深是我家

刘俊明

南京大学物理学院, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093

### 铁电畴壁

铁性相生铁性畴,  
同船共梦未强求。  
闲来忽有新花样,  
峭壁幽深可放舟。

#### I. 引子

本文乃《游走于边缘——铁电金属》一文的续篇。当初写这篇“铁电金属”的陋文时,一方面心里抖抖糊糊、如坐针毡,因为“铁电金属”原本是一个“取短补短”的课题;另一方面,物理人也边写边自我陶醉于“使不可能为可能”和“ $1+1>2$ ”的快感。在自然科学各门学科中,笔者相信只有物理人是如此这般寓“严谨推演”于“疯狂谬语”中、追“海市蜃楼”于“逻辑悖论”里。因此,每个文明国度都应该且乐意花费一些银子,聘用一批物理人在那里“宇宙矣夸克兮”般追天逐地。

但正如图 1 之意象那样,诸如“铁电金属”这般胆大包天的想法有些过于奇特,因为从电磁学角度而言“铁电”和“金属”是相反的属性。即便是充满了令人欲罢不能的创新元素,“铁电金属”总归还是呈“脚不沾地”之势。虽然物理上可以实现,但在未来可期的一段时间内,要将铁电金属付诸某种用度,估计多半是一潭秋月、涟漪难遇。要知道,大千世界,物理总说一种粒子必定有其反粒子,例如电子和正电子(其电荷属性相反),但电子和正电子却不能共存于一体。真要找到一种粒子,其属性与其反属性共存,那定是稀有之物。目前已知的凝聚态体系中,只有传说的马约拉纳费米子(Majorana fermions)其反粒子即为自身。这一传说正引得群贤毕至、老少咸聚。追求“铁电金属”,看起来似乎也是在追求类似的物理,虽然确有少量报道说观测到了铁电金属态!

正因如此,在这篇“游走”之文尾,笔者曾无可奈何作结如下:

“笔者瞎子摸象,从铁电学科和金属学科各自的典型特征出发,通过梳理学科交叉和边缘行走的痕迹,将铁电金属的发展脉络整理出来,呈现于此。这种梳理,存在诸多牵强附会或勉为其难之处,很多观点和言辞不可细究,细究则将漏洞百出甚至极不严谨。之所以出现此番窘境,一则乃笔者学识浅薄、且出言狂妄,更多则是此类学科交叉和边缘行走所面临的困境所致”。

作为取百姓所纳之税而支持的材料类科研项目,至少得对某种可应用的效应或性能“坐而论道”。若非,项目承担者不免会愧对那一袋半桶沾满辛劳的税金。笔者当时的想法就是如此:“量子材料”有诸多神奇,那也不能只有神奇,最终也总要有一些看得见、摸得着的具体物件,总要能从中找到一些不一样、且未来可期应用的效应。这是宿命,也是责任。

事实上,的确有一些意想不到的效应。其中之一即“金属性铁电畴壁(metallic ferroelectric domain wall)”。

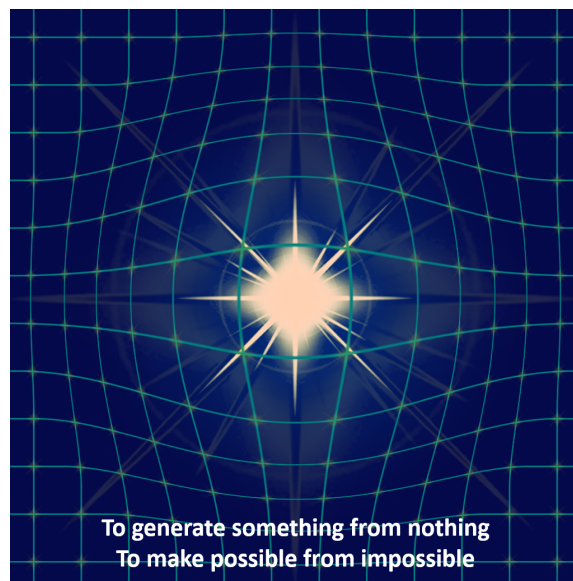


图 1. 物理人擅长于从“均匀”中产生一种“不均匀”,寓意于此一图像。图像实际上取自晶格中一“个”小极化子(small polaron)的模样,是很典型的衍生量子特性:无中生有。当然,用在这里跟极化子物理无关。<sup>[1]</sup>

## II. 焉铁电金属?

看君若了解一点固体物理, 便容易明白: 一般绝缘体存在很大带隙, 费米面通常  $E_F$  位于带隙内。对其施加电场, 典型特征便是能带上升或下降, 决定于电场引入的电势能  $\varepsilon$  正负, 如图 2(a) 所示。

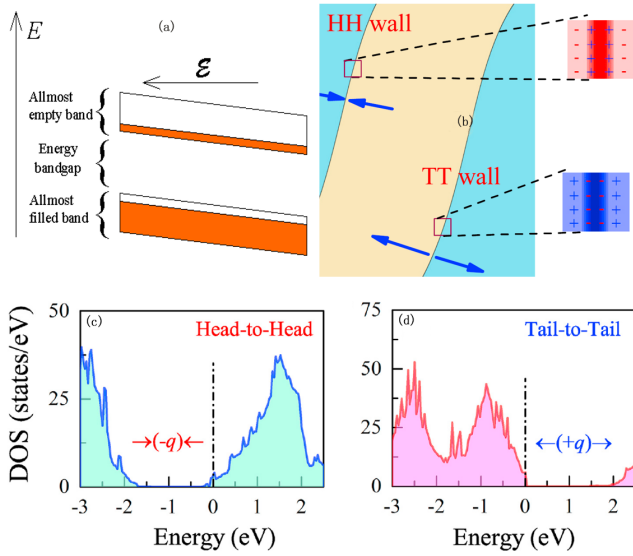


图 2. (a) 外电场调控绝缘体能带结构的简单示意图。外加电场引入的电势能  $\varepsilon$  调控能带, 如增加电势能将抬高能带, 包括抬高导带、价带和带隙 ( $E$  为体系能量)。 (b) 铁电体中一个头对头畴壁 (HH wall, 一对 head-head 蓝色箭头指示) 和一个尾对尾畴壁 (TT wall, 一对 tail-tail 蓝色箭头指示) 示意图<sup>[2]</sup>, 其中畴壁内的束缚电荷用右侧的放大图来表达。对应地, HH wall 和 TT wall 附近区域的态密度分布图绘制在 (c) 和 (d) 中<sup>[2]</sup>。畴壁处正的束缚电荷施加电场, 引起电子电势能下降, 相当于抬高费米面  $E_F$  进入导带、引起电子导电; 负的束缚电荷则压低费米面进入价带, 引起空穴导电。

众所周知, 铁电体一般就是大带隙绝缘体。虽然对铁电体任意微观单元都可定义铁电极化  $P$ , 但实际上这一单元内并无剩余电荷 (net charge)。与铁电极化  $P$  相关的束缚电荷只会出现在极化中止或突变处, 如表面、界面、畴界。在那里, 极化  $P$  之头部束缚正电荷、 $P$  之尾部束缚负电荷。这些束缚电荷对周围施加电场, 影响附近晶格之能带结构。此乃教科书教给我们的知识。一般认为, 这种影响很弱, 大可不必在意。

表面、界面因为花样百出、难以捉摸, 而铁电畴壁却是铁电畴不离不弃的伙伴。物理人马上意识到, 如果铁电体中存在“头对头”的畴壁 (head-to-head wall, HH wall) 或“尾对尾”的畴壁 (tail-to-tail wall, TT wall), 则这两类畴壁必定存在正的束缚电荷或负的束缚电荷。兰州理工大学的巩纪军博士曾经绘制如图 2(b) 所示的示意图, 将 HH 和 TT 畴壁之束缚电荷情况画得一清二

楚。很容易推想, 这两类畴壁附近的能带结构与铁电畴内部的能带结构必定不同, 其输运行为也将偏离绝缘体行为, 就看偏离有多大了。

巩纪军以经典铁电体  $\text{BaTiO}_3$  为例做过一些计算, 如图 2(a) 和 (b) 所示: 其中物理并不复杂。头对头 HH 畴壁附近的费米面移到导带中, 而尾对尾 TT 畴壁附近之费米面会进入价带。注意, 这里没有外加电场, 纯粹是束缚电荷施加的电场将局域能带调控成导体。计算结果说这些畴壁是很好导电, 验证了早些年的一些实验。

基于能带计算还太过固体物理, 不妨从更简单的电磁学来看问题。如图 3 所示, 假定铁电畴壁处载流子为 n 型或 p 型, 针对 HH 畴壁和 TT 畴壁, 畴壁处载流子浓度会相差很大, 对应的电导差异可以很容易用图 3 所示模型表达出来。

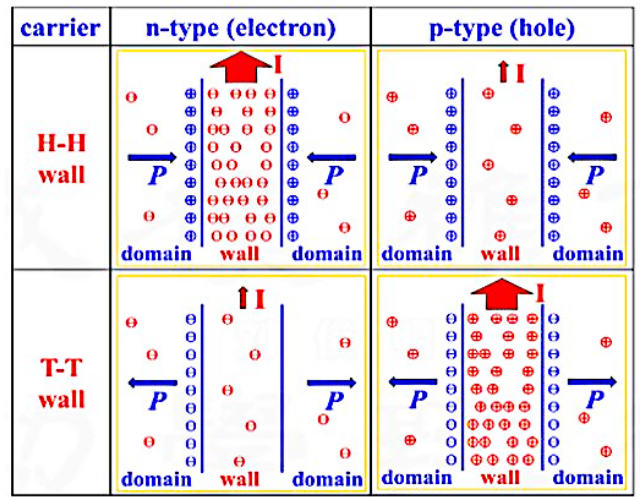


图 3. 对铁电体, 从铁电极化于畴壁处之束缚电荷角度来刻画畴壁导电的简单物理。针对铁电体载流子多子的电荷类型 (n 型或 p 型), 按照头对头 HH 型畴壁和尾对尾 TT 型畴壁来划分畴壁电导的大小。图中红色符合代表畴壁处载流子, 而蓝色符合代表畴壁处的极化束缚电荷, 铁电极化用  $P$  表示, 畴壁电导电流用  $I$  表示, 红色箭头粗细表示畴壁电导大小。这一模型的物理是如此简单, 无需更多解释说明。不过, 引用这个模型时需要注意: 对少子的情况, 因为电荷屏蔽不够, 会带来电荷畴壁不稳定而变成 zigzag 畴壁; 或者需要其它带电缺陷补充; 只有带电畴壁大部分被屏蔽的前提下畴壁才能稳定。

我们看到, 一定情况下, 铁电畴壁可以良好导电! 因为畴壁是铁电畴的伙伴, 只要能够包办“畴壁”, 那就可能给铁电畴配一个金属 (至少是高电导) 的伙伴: “铁电 + 金属”共存就变得可能! 这也印证了前文所言: 既然铁电金属很难, 那退而求其次, 将铁电和金属这近乎相反的属性捆绑在一起也很不错! 不妨将这一对伙伴连体称为“赝铁电金属态 (ferroelectric metal pseudo-state)”。它们必定是如影随形、不离不弃的。

### III. 畴壁导电

畴壁处有剩余束缚电荷，就能影响那里的电子结构和输运性质。类似效应在半导体物理和铁电-半导体异质结中比比皆是，只是很少有人想到铁电畴壁处也会有此奇异并尝试去观测之。

事实上，这种不离不弃导致的畴壁电导已被实验观测到。最近一段时间，相关实验还不少，因此这里的讨论并非新鲜预言。看君有意，当可参阅相关文献。

在展示一个实验结果前，先对可能的畴壁组态及对应的束缚电荷作简略分析。图 4 取自最近一本铁电拓扑畴专著：作者对各种畴壁形态及可能的束缚电荷有清晰的分析和归类，图题对此也有详细描述。各种可能的铁电畴壁及束缚电荷分布均显示：只要不是严格的  $180^\circ$  畴（极化反平行，局域畴壁法线垂直于极化），畴壁处都可能出现剩余束缚电荷。因此，这些畴壁都可能出现导电性显著增强，并非一定要是如图 2(b) 所示那般严格的 HH 或 TT 畴壁才会出现高电导。即便是  $180^\circ$  畴，虽然畴壁两端极化  $P$  方向相反，但畴壁是否存在束缚电荷还决定于畴壁取向， $180^\circ$  畴壁依然可以有束缚电荷。类似的讨论更可应用到其它非  $180^\circ$  畴壁。

很显然，只有理想的 HH 或 TT 畴壁才能最大限度调控电导。那些靠畴壁畸变、缺陷或其它作用诱发的效应可能也有类似于剩余束缚电荷的功效，但不明显。遗憾的是，已有结果显示，理想的 HH 和 TT 畴壁因为静电学上高度不稳定，在块体和薄膜中不多见，常见的倒是那些畸变的畴壁、或者源于缺陷和其它因素的变种。这里给一个实例，以展示畴壁电导实验的不确定性。

这里描述的实验很经典，对象是高质量  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) 外延薄膜的畴壁电导。选择 BFO 薄膜作为研究对象，有如下合理动机：

1. BFO 可能是迄今为止被研究得最为透彻、疑惑最不透彻的铁电体，未来也可能无出其右。对其畴壁结构及相关物理的研究说堆积如山毫不为过。那些畴之漂亮和别致，大概也是物理人孜孜不倦的动力之一：没有最好，只有更好！
2. BFO 是多铁性铁电体，能带带隙 2.5 eV。借助不同调控手段，带隙还可更小，因此是铁电金属或铁电半导体研究的天然之所。作为多铁体，BFO 以其一己之力对垒所有其它多铁性材料，丝毫不落下风。BFO 是榕树、樟树、菩提树，遮挡了多铁研究的半壁江山，使之寸草不生。这一功过有待后人追究，但也让很多人心无旁骛。

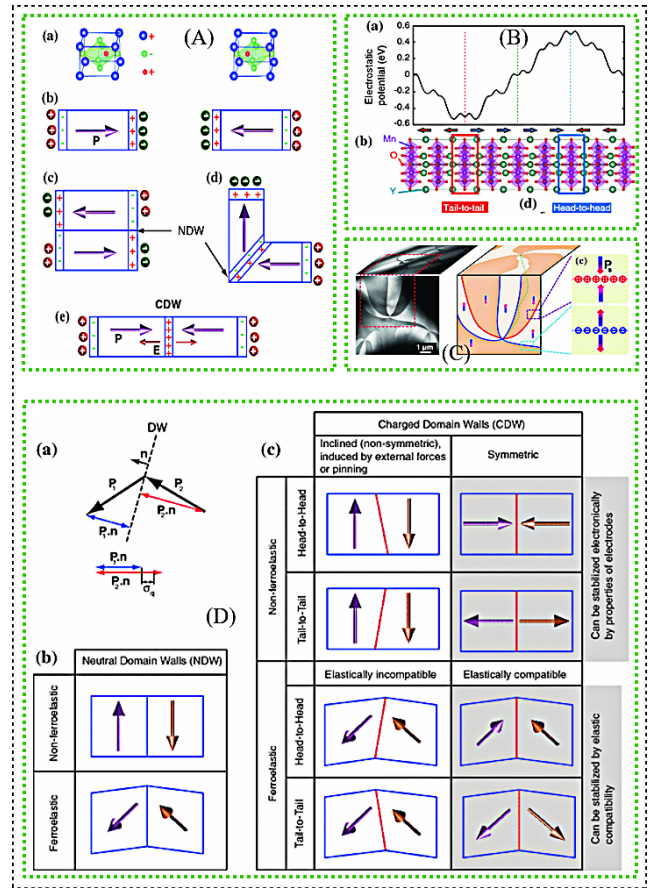


图 4. 铁电畴壁的各种组态及其束缚电荷性质。<sup>[4]</sup>(A) 以钙钛矿  $\text{ABO}_3$  结构为例来构建铁电畴。铁电态的简并结构 (a) 及其表面束缚电荷 (b); (c)  $180^\circ$  畴壁，如果畴壁面法向与两侧极化垂直，则那里没有任何剩余束缚电荷; (d)  $90^\circ$  畴壁，理想情况下也没有剩余束缚电荷。但如果考虑局域结构畸变或缺陷，则可能产生额外剩余束缚电荷; (e) HH 或者 TT 畴壁，存在高密度束缚电荷，而电磁学告诉我们畴壁一侧的电荷面密度等于极化大小。(B) 一头对头 HH 畴壁和一尾对尾 TT 畴壁处的电势能 (electrostatic potential) 分布 (a) 及其对应的晶体结构畸变 (b)。HH 畴壁抬高电势能，费米面进入导带; TT 畴壁则反之。(C) 诸如六角结构  $\text{YMnO}_3$  中铁电  $Z_2 \times Z_3$  拓扑畴壁处的剩余束缚电荷示意图，那里就可能展示高电导甚至金属电导。(D) 各种可能的铁电畴壁及其可能存在的束缚电荷示意图，可以看到，极化分布不是严格  $180^\circ$  畴时 (指畴壁有倾斜畸变)，畴壁处都可能产生剩余束缚电荷。即便是  $180^\circ$  畴，如果畴壁取向偏离极化方向，畴壁处依然有束缚电荷积累。

3. BFO 拥有太多好的材料品质：铁电、介电、热释电、磁性、催化、光伏、半导体、等等，谁知道是不是也可以铁电金属呢？！
4. BFO 薄膜可能是 BFO 最美的呈现形态，比之单晶、陶瓷、纳米颗粒等别有洞天。幸运的是，很多优秀的物理人都投身这一领域，破解了很多问题。能做好 BFO 外延薄膜，那是一门颇具艺术性的手艺，殊为难得。



说 BFO 神奇, 也就是说, 测量 BFO 薄膜中畴壁电导却存在很多挑战。例如, 常规薄膜电容器结构制作, 是在衬底上先沉积下电极、后沉积 BFO 薄膜, 然后用导电原子力探针 C-AFM 作为上电极, 组成电容器(上电极可移动)。探针针尖在薄膜上表面扫描, 划过畴壁处, 就能测量到电导异常。此时, 畴壁面法线方向应有面内分量 (in-plane projection), 否则难以形成畴壁导电回路; 或者通俗地说: 畴壁两端分别接触 (或非常靠近) 上下表面。

由于 BFO 畴壁形态复杂, 还可采用图 5(a) 展示的面内电极来测量畴壁电导。这种测量的优点在于既可利用 PFM 压电模式来确定畴壁组态, 又可利用 C-AFM 模式测量畴壁电导。图中显示了两种情况: 一种不存在畴壁, 此时圆形小电极和方形大电极之间是高阻态 (High  $R$ ); 一种存在垂直畴壁, 连接圆形电极和方形电极, 得到低阻态 (Low  $R$ )。对应的电导曲线示于图 5(a) 左下方, 右下方是两个阻态下的等效电路。

BFO 外延薄膜主要存在三种畴, 如图 5(b) 所示:  $71^\circ$ 、 $109^\circ$  和  $180^\circ$  畴。乍一看, 这三种畴壁都没有剩余束缚电荷。实际上, 因为铁弹效应,  $71^\circ$  和  $109^\circ$  畴壁会引入局域晶格畸变, 产生剩余电荷。对  $180^\circ$  畴壁, 理想情况下不存在剩余束缚电荷; 但如果畴壁偏离两侧极化方向, 也会出现剩余电荷。如果还存在其它电荷缺陷, 情况就更为复杂。

实际测量的确展示出复杂性, 难以得出定论, 如图 5(c) 所示。

1.  $71^\circ$  畴壁 (浅蓝色虚线标示) 电导很弱, 看起来与没有剩余电荷、能带没有变化的物理相符。
2.  $109^\circ$  畴壁 (红色虚线标示) 也展示电导 (比带电荷畴壁的电导要小), 与没有剩余电荷的图像不一致。
3. 应该没有剩余束缚电荷的  $180^\circ$  畴壁也展示了高电导 (绿色虚线标示), 与没有剩余束缚电荷的图像不一致。

这些不大平常的结果预示出: 首先, 畴壁处存在剩余束缚电荷, 是出现畴壁电导的一个条件, 但却未必是充分必要条件。其次, 不同类型畴壁如果伴随各种次生效应, 都会使畴壁导电机理变得复杂, 包括畴壁空间取向、缺陷钉扎、晶格畸变等因素, 也可能影响畴壁能带和输运行为。再次, BFO 是典型的量子材料, 包含磁性、铁电、铁弹等多种性质耦合, 也导致畴壁电导依赖更多附加因素。而我们对这些因素的理解尚浅。

行文到此, 笔者的理解是: 无论是铁电块体陶瓷、单晶或薄膜, 畴壁形态跑不出静电平衡条件决定的那几种。

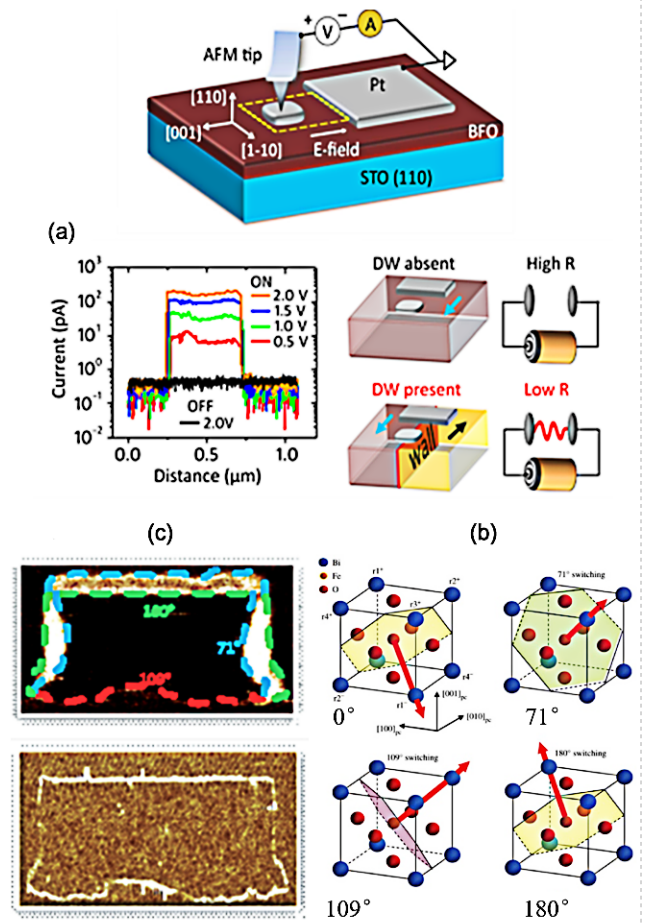


图 5. 畴壁导电的实验观测。(a) 利用 C-AFM 的导电针尖来测量铁电薄膜畴壁导电性。上部为测量装置示意图, 左下部为不同针尖电压情况下针尖跨越畴壁处的电导信号, 方波信号为电流值, 考虑到针尖存在一定尺寸。右下为等效电路图。(b)  $\text{BiFeO}_3$  晶体结构和三种畴壁 ( $71^\circ$ 、 $109^\circ$ 、 $180^\circ$ ) 处铁电极化的相对取向关系。<sup>[5]</sup> 这里必须注意畴壁的空间取向,  $180^\circ$  畴壁也可能存在束缚电荷。而  $71^\circ$  和  $109^\circ$  畴壁则与局域应力和晶格畸变有关。(c)  $\text{BiFeO}_3$  (110) 面超薄膜的铁电畴导电性结果。<sup>[6]</sup>  $109^\circ$  畴壁和  $180^\circ$  畴壁展示了清晰的畴壁电导, 而  $71^\circ$  畴壁则显示很弱的电导。这些畴壁不存在极化不连续, 因此从一阶近似角度看畴壁应该没有剩余束缚电荷

而这些组态又很难赋予畴壁非同寻常的性能。是的, 在图 5(c) 所示畴壁处的确测量出比畴内部高的电导, 但它还是很弱、也没有展示出金属特性。

鉴于这些缘由, 物理人一直未能得到制备可控的 HH 或 TT 畴壁, 虽然在各种薄膜中寻找一个两个 HH 或 TT 畴壁并不难。也可能是因为这个原因, 畴壁电导的研究并没有展现出勃勃生机、成为期待的热点和潮流。如此, 实现“铁电 + 金属”组合的努力下一步该向何处去就成为一个问题, 也许那“赝铁电金属 (ferroelectric metal pseudo-state)”配偶该“未定临头各自飞”了?

物理人当然不会放弃，必定要殚精竭虑，以图有所作为。

#### IV. 铁电纳米岛

在这不放弃、不抛弃的过程中，对 BFO 薄膜中畴及畴壁的研究，也还是有实验发现和新物理在慢慢露头、并被深入挖掘。这些挖掘，证实诸如 BFO 之类的多铁材料具有量子材料的诸多特性，非传统电介质所能覆盖。作为例子（并非穷举，相关高水平研究还有不少），如下几项实验展示了这一不断挖掘的进程：

- a) from Xiaomei Lu group, LI Y, JING Y M, LU X M, et al. Rewritable Ferroelectric Vortex Pairs in BiFeO<sub>3</sub>[J], npj Quantum Mater., 2017, 2: 43. <https://www.nature.com/articles/s41535-017-0047-2>
- b) from X. S. Gao group, LI Z W, WANG Y J, TIAN G, et al, High-density Array of Ferroelectric Nanodots with Robust and Reversibly Switchable Topological Domain States[J], Sci. Adv., 2017, 3: e1700919. <https://advances.sciencemag.org/content/3/8/e1700919>
- c) from C. W. Nan group, MA J, MA J, ZHANG Q H, et al, Controllable Conductive Readout in Self-assembled, Topologically Confined Ferroelectric Domain Walls[J], Nature Nanotech., 2018, 13: 947. <https://www.nature.com/articles/s41565-018-0204-1>
- d) from Chan-Ho Yang group, KIM J Y Kim, YOU M J, KIM K E, et al, Artificial Creation and Separation of a Single Vortex — Antivortex Pair in a Ferroelectric Flatland[J], npj Quantum Mater., 2019, 4: 29. <https://www.nature.com/articles/s41535-019-0167-y>

这些进展给物理人寻求新的研究路线以信心。

华南师范大学高兴森及其合作者，多年来一直尝试另外一个切入点：引入更强的边界约束，使得那些 HH 或 TT 畴壁能稳定可控地在 BFO 中形成、并展示不一样的功能。

这一约束是：引入边界和适当的带电缺陷配置，实现纳米岛畴壁的可控畴壁金属态。这种约束并非新概念，

而是物理人经常使用的方法，最近在磁性、铁电和多铁性物理与材料研究中经常出现。比如，清华的南策文老师他们看到了自发有序 BFO 纳米方块、Ramesh 他们实现了铁电斯格明子 (ferroelectric skyrmion) 和超晶格涡旋 (ferroelectric superlattice vortices)，等等。不过，主动地设计与调控畴壁导电、并实现金属导电，也绝非能一蹴而就的目标。

高兴森们从广为应用的掩膜刻蚀技术开始。首先，在沉积有高质量外延 SrRuO<sub>3</sub> (SRO) 薄层（作为下电极）的 SrTiO<sub>3</sub> (STO) 衬底上 PLD 制备外延 BFO 薄膜；其次，在 BFO 薄膜上覆盖一层有序 PS 硅胶球阵列；再次，借助离子束刻蚀，将 PS 球空隙投影区域的 BFO 刻蚀掉。由于刻蚀阴影效应，最后能得到接近球状的 BFO 纳米岛有序阵列。经过多年摸索，这一技术制备的 BFO 纳米岛微结构质量已可媲美高质量 BFO 外延薄膜。重现 BFO 薄膜中各种畴结构自然不在话下。

有意思的是，控制 BFO 薄膜沉积的氧分压、控制刻蚀 BFO 纳米岛尺寸（直径），高兴森们能得到的铁电畴种类繁多、形态丰富、结构稳定、能抵抗 150°C 及更高温度的热冲击、重复性亦很好。

图 6(a) ~ (c) 是这一纳米岛阵列的形态和结构表征结果，而图 6(d) 显示了 PFM 和 C-AFM 对纳米岛的表征结果。其中一例 C-AFM 图像示于图 6(e)：红色区域是高电流区域；依次按照黄色、绿色、蓝色和白色区域，其电流不断下降。白色区域则是绝缘态。

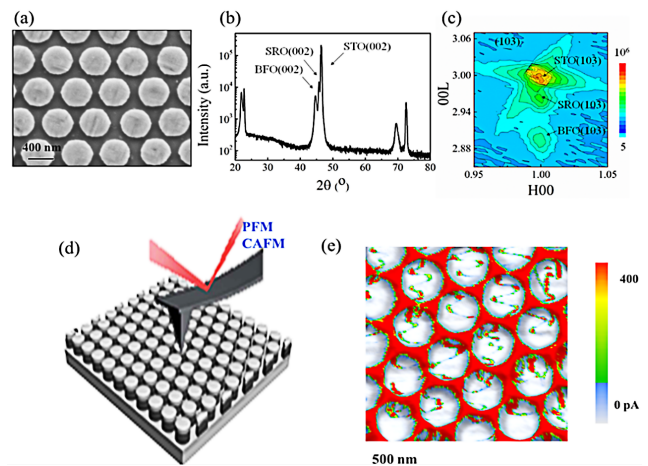


图 6. (a) ~ (c) 掩膜法外加刻蚀技术制备的 BFO / SRO / STO 外延纳米岛阵列。BFO 纳米岛高约 30 nm，直径可控。(d) Pt-tip / BFO / SRO 纳米岛电容器，Pt-tip 指 PFM 针尖，在 PFM 和 C-AFM 模式下，可实现畴结构表征和面外导电性测量。(e) 为其中一幅 C-AFM 成像结果：电流幅度用不同颜色表示。这一 PFM 技术可实现面内和面外铁电极化的 mapping，从而可以确定纳米岛的铁电极化空间取向，为确定岛内铁电畴和畴壁形态奠定基础。



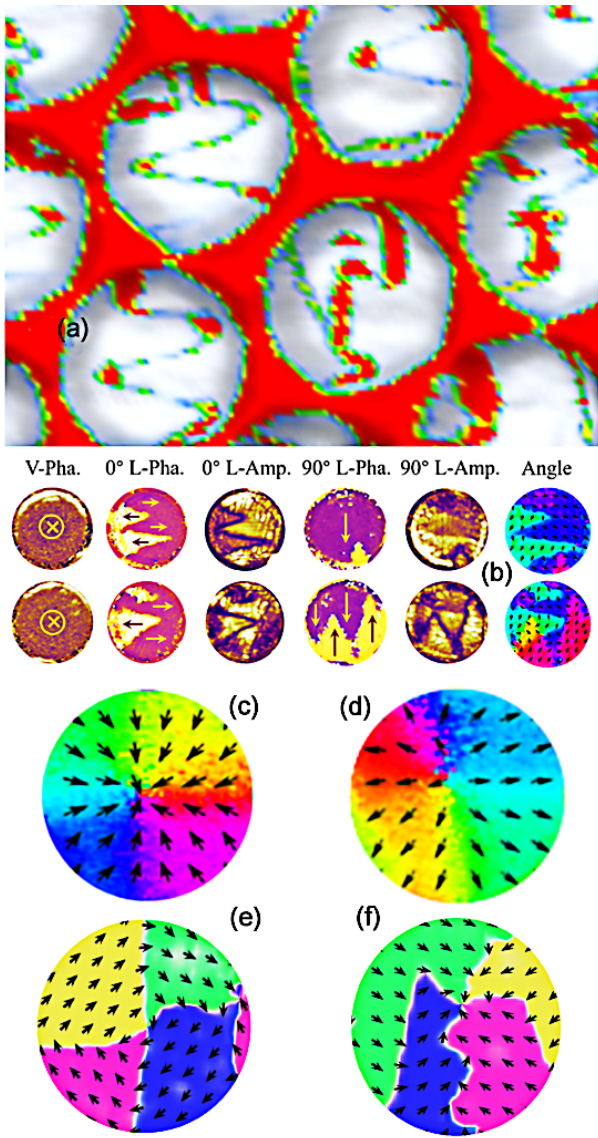


图 7. BFO 纳米岛阵列及主要表征结果。(a) 阵列中几个纳米岛的 C-AFM 电流平面分布图像, 展示了令人赞叹的色彩和花样。每一白色圆盘对应一个纳米岛, 岛内明显的红色脉络对应 HH 型带电畴壁区域, 而绿色脉络对应不带电畴壁区域。这些脉络如细胞内的血管或神经, 赋予了生命的意象, 令人动容。图中那些红色 (大电流) 背底乃因为 SRO 下电极与 PFM 的 Pt-tip 直接接触, 因此电流大。(b) 利用 PFM 模式对每一个纳米岛的铁电畴进行成像, 其中 V-Pha 表示面外压电相位、L-Pha / Lat-Pha 和 L-Amp 分别表示面内相位和幅值。可以看到, 面外相位是均匀的, 意味着整个纳米岛面外极化是均匀的, 而畴结构主要由面内极化幅值和方向决定。(c)~(f) 分别展示不同直径纳米岛的面内铁电极化常见分布 (大小和方向由箭头表达), 其面外分量是均匀的。直径很小时容易形成中心会聚畴 (c) 和中心发散畴 (d), 电荷缺陷密度很低时容易出现涡旋畴 (e), 而直径大约 200 nm 以上时容易形成 (f) 所展示的 HH 畴壁。

## V. 金属导电畴壁

啰嗦半晌, 该到关注畴壁金属导电的时刻了。

较低氧压下 PLD 制备 BFO 薄膜, 使得结构中含有一定浓度氧空位。只要合适控制纳米岛尺寸, 便可得到两类畴壁, 如图 8(a) 所示。这里图 8(a1) 和 (a2) 分别给出样品面内旋转  $0^\circ$  和  $90^\circ$  后的面内极化 PFM 衬度, 由此决定了铁电畴组态。图 8(a3) 则给出了对应于  $0^\circ$  时的 C-AFM 图像。

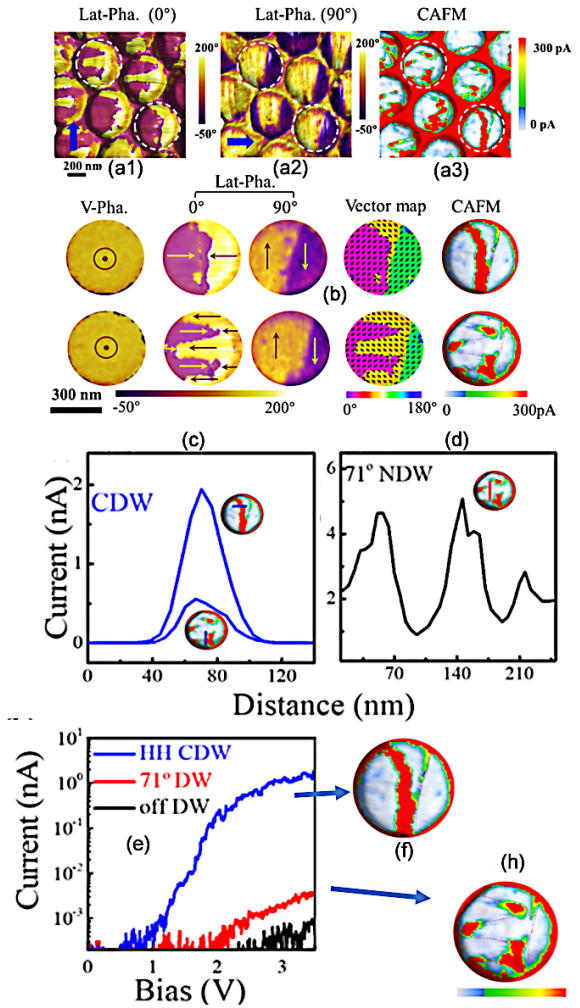


图 8. BFO 纳米岛畴壁及其导电行为。(a1)~(a2) 展示了几个纳米岛的面内 PFM 衬度, (a1) 显示的样品处于参考原始位置, (a2) 显示样品面内旋转了  $90^\circ$  测量; 图 (a3) 是这几个纳米岛的 C-AFM 衬度, 显示出两类畴壁: CDW 畴壁与  $71^\circ$  畴壁。(b) 具有 CDW 畴和  $71^\circ$  畴的两个纳米岛畴壁结构 PFM 表征: V-Pha 为面外相位, Lat-Pha 为面内相位。图中给出了 CDW 畴结构和 zigzag 形状的  $71^\circ$  畴结构的极化矢量图, 畴壁的 C-AFM 衬度同时给出。CDW 畴壁和  $71^\circ$  畴壁拐角处火红色畴壁电流衬度格外夺目。(c) 扫描跨过 CDW 畴壁和  $71^\circ$  畴壁的 C-AFM 线扫描曲线, 此时针尖电压较小。(d) 扫描跨过 zigzag 形状的  $71^\circ$  畴壁 C-AFM 线扫描曲线, 此时针尖电压较大。(e) CDW 畴壁和  $71^\circ$  畴壁的 C-AFM 电流与针尖电压 Bias 的依赖关系。黑色曲线来自畴内部的漏电流数据。(f) 和 (h) 展示的是两个纳米岛的 C-AFM 电流分布图。

可以判定, 这一组纳米岛主要由两类畴构成。一类

包含 HH 畴壁，即携带剩余束缚电荷的畴壁 (charged domain wall, CDW)，如图 8(b) 上一行所示；对应的电流形态显示于图 8(f)。一类包含由几段  $71^\circ$  畴壁 zigzag 组成的扭折畴壁，如图 8(b) 下一行所示；对应的电流形态显示于图 8(h)。CDW 畴壁具有很大电流； $71^\circ$  畴壁电流很小，只有 zigzag 拐角处才展示较大电流（因为拐角处实际为 HH 型带电畴壁）。如果让 C-AFM 针尖扫过这两类畴壁，则电流强度的空间分布如图 8(c) 所示：(1) 峰值表示畴壁处，其导电性总是比畴内部大很多！(2) CDW 畴壁电流比  $71^\circ$  畴壁电流大很多。

更进一步，如果将 CDW 畴壁电流与  $71^\circ$  畴壁电流对针尖电压 (Bias) 的依赖关系分别绘制出来，则结果更为惊人，显示于图 8(e)：HH 型 CDW 畴壁的电导可以比  $71^\circ$  畴壁

壁电流高几个数量级，而此时畴内部的漏电流几近为零。

这一组结果表面，通过 BFO 纳米岛可控制备，可以得到具有良好导电性的带电畴壁，其导电性甚至  $10^2 \sim 10^3$  倍于其它不带电荷畴壁之导电性。这是崭新的结果，不存在于其它类型之畴壁中。即便将那些  $71^\circ$  畴壁折叠成 zigzag 形状，也只是在折叠拐角那里有大的电流，而这些拐角处实际上携带有额外的束缚电荷。

且行且追溯，到这一步，终于可以揭开万水千山的最后一幕：这个 CDW 畴壁是不是金属态？

虽然高兴森们目前还没有足够的资助获得低温输运测量的条件，但在室温附近变温测量却轻而易举。将样品测量台加热而将 C-AFM 针尖分别固定于 CDW 畴壁和  $71^\circ$  畴壁上，探测畴壁电流，即可得到电流与温度的依赖关系，结果显示于图 9。除此之外，还可从很多不同的角度对相关效应进行反复验证落实，以求夯实结论，详细数据与论述可见文章<sup>[7]</sup>。

所有这些结果，似乎都指向了如下几点重要的事实：

1. HH 型 CDW 畴壁，即具有头对头剩余束缚电荷的畴壁，具有清晰的金属导电特征，其电流随温度升高而下降；反之， $71^\circ$  畴壁的电导则上升，显示半导体或绝缘体导电特征。
2. 这种携带剩余束缚电荷的铁电畴壁可以呈现金属导电性，至少初步实现了“铁电 + 金属”共存于一体的目标，虽然这种共存是一种妥协的表现。即便如此，这也是一步显著的进步。
3. 这种纳米岛中的畴壁形态具有很高的稳定性，在缓慢加热到  $120^\circ\text{C}$  再回复到室温，畴形态未受到任何影响，畴壁输运行为也没有发生变化，显示出

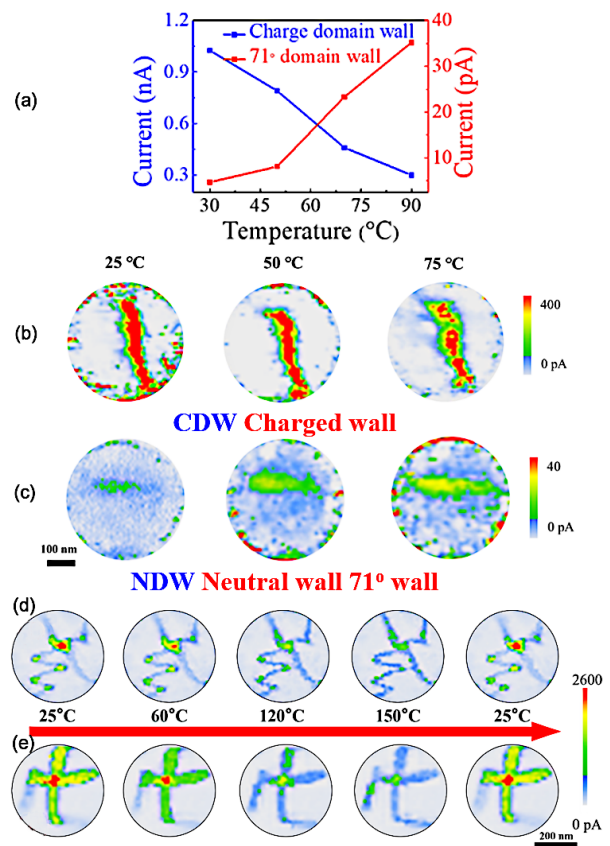


图 9. BFO 纳米岛中两类畴壁的导电行为测量。(a) 头对头畴壁会携带剩余的束缚电荷，称之为 charged domain wall (CDW)，这些畴壁电导与温度成大致反比关系。而不携带剩余束缚电荷的  $71^\circ$  畴壁 ( $71^\circ$  wall, neutral wall, NDW) 之电导则与温度大致成正比，呈现半导体或绝缘体特征。(b) 含 CDW 的纳米岛不同温度下的 C-AFM 图像。(c) 含 NDW 的纳米岛不同温度下的 C-AFM 图像。(d) 包含 zigzag 畴壁 (NDW) 和十字架畴壁 (CDW) 的纳米岛经历缓慢升温到  $120^\circ\text{C}$  然后降温过程中的 C-AFM 图像演化，展示了较高的热稳定性。

很好的热稳定性。

## VI. 结语

本文是向那些不熟悉本领域的读者呈现一个科普故事：如何在一个典型铁电和多铁性材料中实现铁电与金属共存！即便这种共存是以“铁电畴 + 金属畴壁”的模式来实现，也是一个不错的进展。为了简单起见，这个故事背后的物理主要只涉及大学电磁学的知识，因此谈不上严谨和规范。然而，这一空间约束的“铁电 + 磁性”结构却包含了量子材料的诸多自由度及相互耦合，量子关联占有重要地位。尽管这里没有详加宣示、也不是必须要宣示这种关联，但类似物理曾经在西湖大学林效博士的《无稀不觅、无所不能》<sup>[8]</sup> 一文中有所涉及。



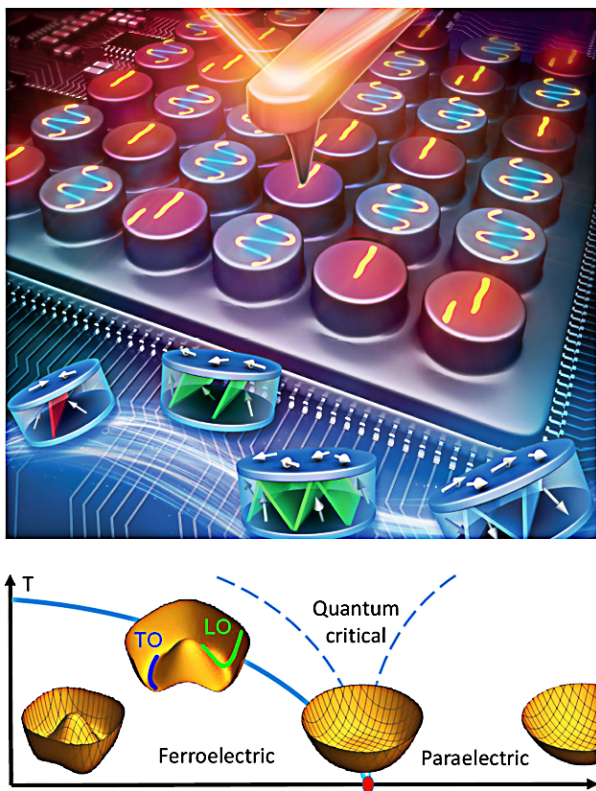


图 10. BFO 纳米岛中的导电畴壁 (上部)<sup>[9]</sup>。如若结合量子各自由度, 也许是方寸之地却可九派横流 (下部)<sup>[10]</sup>。

看君如果耐心读完故事内容, 那就已经明白: 这里的纳米岛实际上就是一个信息存储单元器件。物理上, 我们在一个绝缘体系中实现了金属导电; 实用上, 我们在铁电畴壁处实现了极化控制的金属态。

正因为这是一个有潜力的量子材料体系, 笔者可以恣意妄为、横加展望。例如, 基于这些实验, 至少可以预期有若干新的效应和功能:

1. 维度物理: 畴壁是一个二维拓扑缺陷, 这一缺陷还可降维到一维, 即畴壁芯 (对应于复杂拓扑缺陷中心);
2. 通过畴壁两侧极化控制, 可以实现畴壁的金属-绝缘体 MIT 开关;
3. 阻变效应、忆阻效应将不在话下, 是必然结果, 值得仔细揣摩斟酌;
4. BFO 亦是磁性量子体系, 预料畴壁有磁电阻行为、反常霍尔效应等;
5. 实空间拓扑畴结构的拓展及新效应;
6. 在畴壁 MIT 临界状态, 波矢空间的能带几何特

征, 加上铁电晶格的软模物理, 使得这纳米岛的微小天地亦有可能出现更多的物理;

7. ....

这每一项工作都是值得去实现的、亦将是精彩和困难的。当然, 还可放飞心思去列举更多, 但如果本文描述的实验是  $0 \rightarrow 1$  的过程, 则这里列举的更多是  $1 \rightarrow n$  的过程, 是千里之行始于足下的新起点。

笔者虽然承担了这个项目, 但所有的工作都是合作团队完成的, 笔者主要的贡献就是写了这篇科普文章。希望这里的结语不是终点, 而是继续前行的一杯红茶, 尚能有半口余香弥漫!

- 此文乃笔者与陆旭兵教授所承担基金项目的结题科普报告之 II。感谢高兴森教授团队作为主力参与这一工作, 更感谢兴森教授审阅此文。
- 题头小诗: (1) 铁电畴壁原本就是一种实空间的拓扑缺陷, 故这里的铁电畴亦可称拓扑畴。拓扑畴也可以由“拓扑缺陷 + 正常畴”构成。(2) “放舟”意指可以放出载流子流动, 故而原本绝缘的畴壁就变成了流动的河流。

## 参考文献

- [1] Small Polarons in Transition metal Oxides[EB/OL]. <https://www.groundai.com/project/small-polarons-in-transition-metal-oxides/2>.
- [2] [EB/OL] [https://ecee.colorado.edu/~bart/book/book/chapter2/ch2\\_3.htm](https://ecee.colorado.edu/~bart/book/book/chapter2/ch2_3.htm).
- [3] GONG J J, LI C F, ZHANG Y, et al, Interactions of Charged Domain Walls and Oxygen Vacancies in Ba-TiO<sub>3</sub>: A First-principles Study[J], Mater. Today Phys., 2018, 6: 9.
- [4] SLUK T, BEDNYAKOV P, YUDIN P, et al. Charged Domain Walls in Ferroelectrics, in "Topological Structures in Ferroic Materials"[DB/OL].[2016-02-13]. [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-25301-5\\_5](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-25301-5_5).
- [5] BAEK S H, CHOI S, KIM S C, JANG H W. Domain Engineering in BiFeO<sub>3</sub> Thin Films[J]. Curr. Appl. Phys., 2017, 17(5): 688.
- [6] SEIDEL J, MARTIN L W, HE Q, et al, Nature Mater., 2009, 8: 229
- [7] TIAN G, YANG W, SONG X, et al, Manipulation of Conductive Domain Walls in Confined Ferroelectric Nanoislands, Adv. Funct. Mater., 2019, 29: 1807276.



- 
- [8] 林效. 无稀不觅、无所不能[EB/OL]. [2020-07-20].  
<https://mp.weixin.qq.com/s/Von8kcaCmi-0ZvEMTkJeXw>.
- [9] TIAN G, YANG W D, SONG X, et al. Ferroelectric Nanostructures: Manipulation of Conductive Domain Walls in Confined Ferroelectric Nanoislands[J]. Adv. Fuct. Mater., 2019, 70218.
- [10] KEDEM Y. Paradigm Shift for Quantum Paraelectric: Softening of Longitudinal Modes[DB/OL]. [2020-03-31]. <https://arxiv.org/abs/2004.00029>