

# 现代透射电子显微技术在多铁材料研究中的应用\*

杨槐馨 李俊 张颖 马超 李建奇<sup>†</sup>

(中国科学院物理研究所 北京凝聚态物理国家实验室 北京 100190)

2013-11-01 收到

<sup>†</sup> email: ljq@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20140204

## Modern transmission electron microscopy and its application to multiferroic materials

YANG Huai-Xin LI Jun ZHANG Ying MA Chao LI Jian-Qi<sup>†</sup>

(Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**摘要** 文章简要介绍了材料科学研究中被广泛应用的透射电子显微(TEM)技术及其在多铁材料研究中的应用,并给出了几个典型案例:利用球差校正原子分辨扫描透射电子显微术(STEM),并和电子能量损失谱(EELS)相结合,分析多铁异质结界面处的原子分布、离子价态和化学键的变化;结合球差校正原子分辨透射电子显微图像(HRTEM)和STEM图像,分析多铁材料中的局域对称性破缺和电极化特性;利用原位变温及电/磁场加载技术,研究多铁材料中的结构相变和电畴/磁畴的动态演变特性。文章特别指出,现代透射电子显微学是全面分析理解多铁材料局域微结构,探讨多铁耦合机制及其物理根源的有效手段。

**关键词** 透射电子显微镜, 多铁材料, 原位TEM技术, 相变, 畴结构

**Abstract** Recent progress of a variety of modern transmission electron microscopy (TEM) techniques and their applications to multiferroic materials are briefly reviewed. It is emphasized that numerous significant structural issues in multiferroic material science could be well addressed by means of TEM-based techniques. For instance, atomic-resolution scanning transmission electron microscopy (STEM) and electron energy-loss spectroscopy (EELS) are invaluable for determining the atomic structure, valence states and electronic structure of the controllable interface in multiferroic heterostructures. High-quality high-resolution TEM and STEM images with spatial resolution better than 1 Å ensure the direct observation of local dipoles and mapping of the polarization field. The new generation TEM facilities combined with in-situ cooling/heating and electric/magnetic field holders allow us to capture the dynamic characteristics of the atomic structure and ferroelectric/magnetic domains and to understand the interaction between different order parameters, which will provide valuable insight into the physical origin of the coupling mechanism in multiferroics.

**Keywords** transmission electron microscopy, multiferroic materials, in-situ TEM techniques, phase transition, domain structure

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2011CB921703, 2014CB921002)、国家自然科学基金(批准号: 912211012, 51272277, 11374349)资助项目

## 1 引言

近年来,多铁材料和相关物理问题的研究成为凝聚态物理研究的热点之一,多铁材料同时具备两种或两种以上铁性(铁磁性、铁电性、铁弹性),并可以通过不同自由度之间的耦合产生一系列新效应和新现象<sup>[1]</sup>。多铁材料可以分为单相和复合多铁材料,其微结构研究涉及到多个相关自由度的有序态问题,特别是局域原子结构和畴结构的特征分析,以及耦合过程中原子结构和畴结构的动态原位观察。高分辨透射电子显微镜(TEM)是人类认识微观世界的重要桥梁,自恩斯特·鲁斯卡(Ernst Ruska,德国物理学家,电子显微镜的发明者,1986年获诺贝尔物理学奖)发明TEM以来,经过八十多年的发展,TEM技术在电子衍射学、图像学(原子结构、磁电畴观察)、谱学、电子全息术、高低温/磁/电场原位加载技术等多个方面都获得了长足的发展,成为全面表征固体微观特性的综合性仪器<sup>[2]</sup>。空间分辨率达到亚埃量级、能量分辨率优于0.1 eV的先进现代TEM已经开始逐渐普及,飞秒量级的时间分辨TEM近期发展迅速<sup>[3]</sup>,它们与成熟的高低温和原位加载技术相结合,使得TEM在多铁材料微结构特性和耦合机制研究领域的重要性愈发显著。本文将简要介绍多种TEM技术的发展前沿,列举近年来TEM技术应用在多铁材料研究中所获得的一些结果,展望TEM技术多铁材料关键问题研究中的应用潜力。

## 2 透射电子显微技术简介

TEM的基本原理主要是基于电子与固体的相互作用。当电子穿过固体时,在固体中晶格势场的作用下,电子会发生弹性散射或非弹性散射。散射过程所携带的信息大部分可以被TEM探测到。电子衍射和成像主要利用弹性散射电子,而能谱学方法,如X射线能量色散谱(XEDS)和电子

能量损失谱(EELS),则着眼于利用电子的非弹性散射。

对倒空间而言,电子衍射同X射线衍射、中子衍射都遵从相同的基本衍射原理,且衍射花样具有相似的几何特征,都遵循劳厄方程或布拉格方程,可用来进行物相鉴定,测定晶体取向或解析原子位置,并在微区结构、应变、取向、成分及界面分析中具有绝对优势。不同之处在于,入射电子会受到散射原子的原子核和价电子的共同作用,且散射截面更大,平均自由程较短,从而使散射过程中存在动力学效应问题。多次散射会导致数据的分析更为复杂,但可以给出更多的样品信息。

会聚束电子衍射(CBED)是电子衍射中的一种特殊模式,属于强相干多重衍射,衍射数据中包含丰富的晶体结构、点群、结构因子以及电极化等信息。由于Friedel定律不再适用,CBED的对称性对晶体对称元素的分布相当敏感,其对称性的变化可以反映出反演对称性的出现或破缺<sup>[4]</sup>,从而被广泛应用于GaN、InP、ZnS等非中心对称极性半导体的结构研究中<sup>[5-9]</sup>。动力学衍射模拟、大角会聚束电子衍射(LACBED)以及位置平均会聚束电子衍射(PACBED)等技术的引入都促进了该实验方法的发展<sup>[7,8]</sup>。由于多铁材料不再具有中心反演对称性,普通的衍射技术无法探测到铁电相变中的此种对称性破缺,而CBED技术由于其独特功能已成为研究铁电极化的一种有效手段。James M. LeBeau等人利用基于STEM衍射术的PACBED技术,对BaTiO<sub>3</sub>和PbTiO<sub>3</sub>铁电体薄膜中的极化方向进行了确定,发现4 pm的原子位置畸变可以引发CBED花样中特定晶向上衍射盘的衬度差异,从而确定其对应的极化方向<sup>[10]</sup>。Y. G. Shi等人通过比较室温和90 K处的CBED花样以及理论模拟结果,分析了金属态LiOsO<sub>3</sub>中与铁电相变相关的对称性破缺<sup>[11]</sup>;Y. J. Qi等人则通过研究CBED花样中对称镜面随温度的变化,分析了BiFeO<sub>3</sub>多铁薄膜中晶体结构以及铁电畴极化取向的变化情况<sup>[12]</sup>。在众多确定铁电极化方向的实验技术中,CBED方法

空间分辨率高于压电响应力显微镜(PFM)、X射线衍射和拉曼光谱技术,因而在多铁材料的微区(可达纳米量级)极性确定方面具有大的应用潜力。

除了可以获取倒空间信息,通过成像还可以进一步得到直观的实空间结构信息,这是相对于其他实验手段的一个优势。从形成原理上讲,可以分为振幅衬度像与相位衬度像。非相干条件下产生振幅衬度像;相干条件下形成相位衬度像。目前被广泛用来观测铁电畴的双束衍衬像属于振幅衬度像,衬度的出现基于晶体试样不同区域对布拉格条件满足程度的差异。衍射衬度技术及其理论研究在20世纪60年代就已发展成熟,相比于其他铁电畴观察方法(如光学、化学腐蚀、X射线和扫描探针技术等),衍衬像的优点在于分辨率更高,并可直接与铁电畴和畴壁的原分辨显微结构分析相结合。该技术对样品稳定性要求较低,在多铁材料原位TEM观察中得到了普遍应用。高分辨电子显微像包括高分辨透射电子显微像(HRTEM)和扫描透射电子显微像(STEM),两者成像机制存在差异,后者类似于探针技术,因而更适合与多种分析功能相结合。近期,随着球差校正技术的发展,两种成像模式的空间分辨率都已突破1 Å,并得到快速普及。STEM像不仅可以分辨晶体结构的原子分布,而且还可以直接显示晶体内原子种类的分布,这是由于在特定收集条件下图像中原子像点的亮度近似正比于原子序数( $Z$ )的平方<sup>[2]</sup>。

TEM作为一种综合性分析仪器,除了通过衍射和成像得到样品的结构信息之外,还可以通过能谱得到样品的化学成分和电子结构信息。EELS和XEDS是应用最为广泛的两种TEM谱学技术。EELS谱是通过探测透射电子在穿透样品过程中所损失能量的特征谱图来研究材料的元素组成、化学成键、介电响应和电子结构的微区分析技术,该实验方法对研究材料的局域电子结构十分有效。最近,能量单色器在TEM中的应用,使EELS的能量分辨率提升到0.1 eV,通过与原子分辨STEM像相结合,可以实现单个原子像点成

分、价态和电子结构的同步分析,从而极大地拓展了EELS的应用范围<sup>[13, 14]</sup>。

### 3 原子分辨透射电子显微技术在多铁材料研究中的应用

#### 3.1 原子分辨STEM像和EELS谱相结合研究多铁薄膜界面结构

在近期的研究中,人们将原子分辨的STEM像和EELS谱相结合,在铁电、铁磁及多铁性功能材料的局域结构和缺陷结构确定,尤其是在多铁薄膜界面处相关结构物理问题的分析中,取得了很多具有重要价值的结果。界面设计和性能调控是多铁性材料未来最有价值的研究方向之一,在原子尺度上控制材料界面结构可导致许多新奇的界面性质和功能。例如,在异质结中,通过精确调节界面原子结构,可以控制块体性质(如铁电极化),其主要机理是通过控制界面处阳离子价态的失配来影响界面的静电势,这类似于在电滞回线测量中施加的偏压,从而能改变铁电极化态。原子分辨STEM像和EELS谱的结合,可以同时反映界面处的原子分布以及离子价态和化学键的变化,对于正确理解异质结的物理行为极为重要。以BiFeO<sub>3</sub>(BFO)/La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>(LSMO)异质结结构性能分析为例<sup>[15]</sup>(见图1),结合原子分辨的STEM像和EELS谱,不仅能清晰地给出界面原子结构特性(如晶格失配导致的缺陷和应变以及界面处原子扩散情况),而且还可以观察到界面电子结构重构现象。通过脉冲激光沉积(PLD)方法,生长具有不同界面结构的异质结,即可以控制LSMO一侧具有不同的终止面。通过STEM像以及EELS的成分分析,可以清晰地分辨LSMO侧不同的终止面(即MnO<sub>2</sub>面或La(Sr)O面)以及BFO侧的起始面(即FeO<sub>2</sub>面或BiO面)。由于界面两侧原子面功函数、价态失配以及内建电场的差异,界面处会出现不同的电荷分布,从而使BFO薄膜呈现出不同的铁电极化方向。

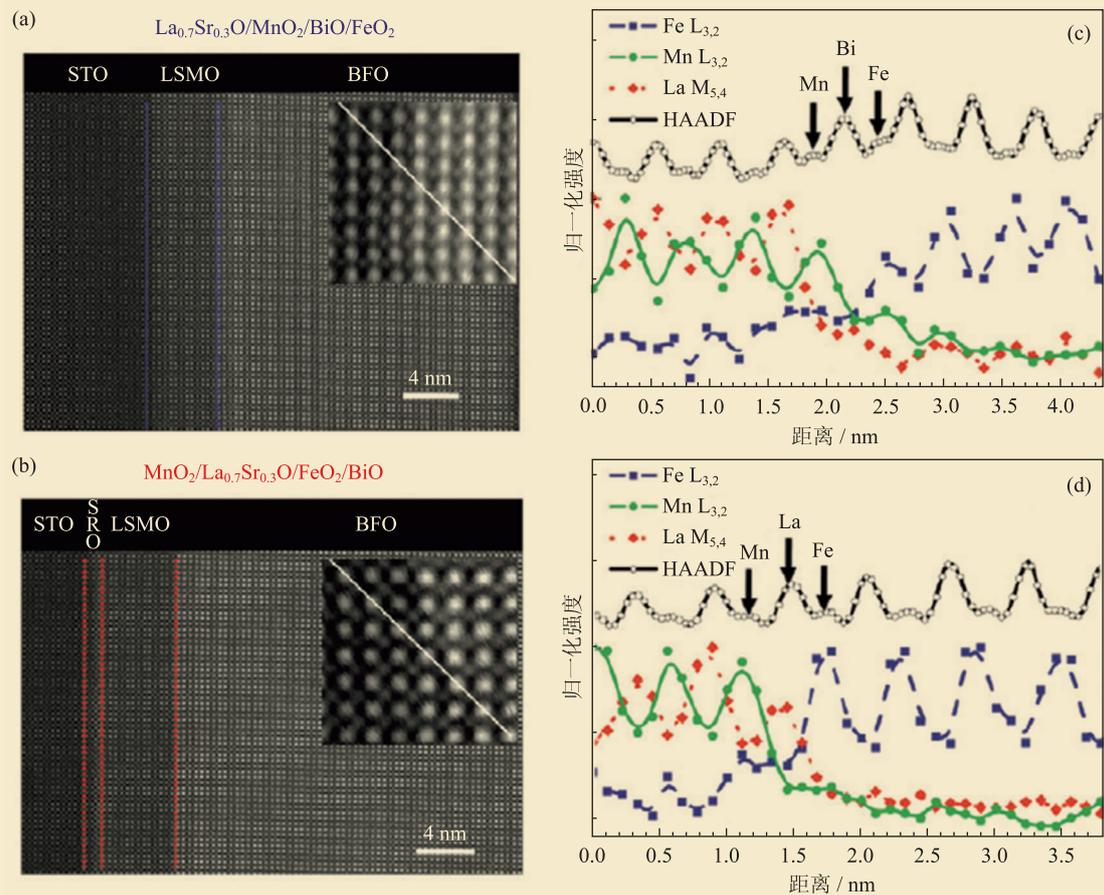


图1 将原子分辨STEM像和EELS谱相结合,研究BFO/LSMO异质界面原子结构和元素分布。(a)和(b)分别为以 $\text{MnO}_2$ 和 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ 为终止面的STEM像,即(a) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}-\text{MnO}_2-\text{BiO}-\text{FeO}_2$ 界面和(b) $\text{MnO}_2-\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}-\text{FeO}_2-\text{BiO}$ 界面。(c)和(d)分别是对以 $\text{MnO}_2$ 和 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{O}$ 为终止面的界面进行EELS线扫描,并对EELS谱中的 $\text{Fe L}_{3,2}$ ,  $\text{Mn L}_{3,2}$ 和 $\text{La M}_{5,4}$ 的吸收边强度进行积分的结果,从而得到不同元素的分布情况。线扫描分别沿图(a)和(b)中插图所示的白线收集(从左到右),箭头标出了界面处的原子位置(引自文献[15])

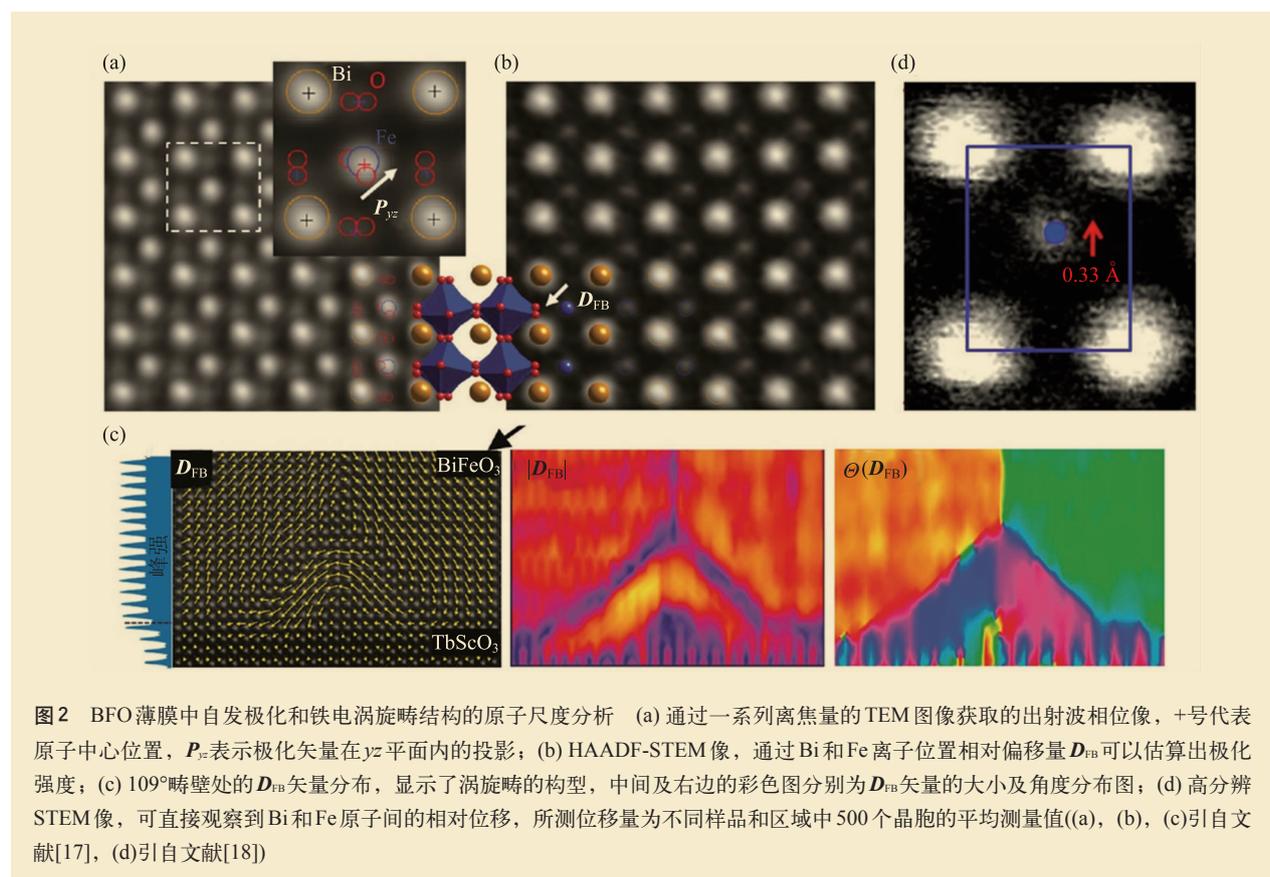
### 3.2 原子分辨STEM和HRTEM像研究多铁材料中的局域电极化和复杂畴结构

晶体材料中铁电性的出现通常会伴随着晶格畸变和阴阳离子位置的偏移,从而导致正负电荷中心不重合,即产生自发极化。通过原子分辨像直接观察原子的精确位置,包括重元素的阳离子和轻元素的阴离子(通常为氧)的位置,不仅可以透过阴阳离子之间的位移来推断其极化方向,而且还对理解微观结构缺陷、局域对称性破缺和电极化的特性具有重要意义。极化的分布特性会受

到静电场、应力等因素的影响,因而在铁电畴壁、晶体缺陷、异质结等结构附近,电偶极子的分布与完美晶体相比,可能会存在差异,从而表现出奇特的物理性质。 $\text{BiFeO}_3$ 薄膜材料在室温下会表现出磁电耦合效应,其中阳离子位置的偏移以及氧八面体的倾转同铁电极化强度及方向之间有着密切关系<sup>[16]</sup>。2011年,潘晓晴研究组C. T. Nelson等人<sup>[17]</sup>首次在BFO薄膜中观测到了自发铁电涡旋畴结构,并在原子尺度上进行了精细的分析研究。通过采集一系列不同离焦量的HRTEM像,进行相位重构处理,可以得到沿[100]带轴的原子位置投影,如图2(a)所示。该方法可以对O

这类原子序数较小、散射性能较低的原子成像。对图像衬度进行二维高斯拟合，可以分别得到Bi, Fe和O三类原子的中心位置，若将Born有效电荷分别置于原子中心处，即可通过计算得到极化的面内投影。由于三种元素的电荷中心共线分布，所以仅需知道两种阳离子位置即可对极化值进行估算。与阴离子相比，对阳离子位移的测量具有更高的精确度，因而STEM模式下的高角环形暗场像(HAADF)技术相比于相位重构技术在操作便利性和可靠性上更具优势。这种“Z衬度”像有助于区分较重的阳离子(如图2(b)所示)，无需进行类似于相位重构的处理，而且对样品厚度变化不敏感。实验中只需要测量Fe原子与4个近邻Bi原子所构成单胞的中心之间的距离 $D_{FB}$ ，再结合公式 $P_{yz} = -2.5 \mu\text{C}/(\text{cm}^2 \cdot \text{pm}) \cdot D_{FB}$ ，即可估算出极化强度的大小及方向( $D_{FB}$ 的单位为皮米(pm)， $P_{yz}$ 表示极化矢量在yz平面内的投影，其单位为微库/平方厘米( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )。由于BFO薄膜生长在TbScO<sub>3</sub>绝缘衬底上，109°畴壁终止于异质结处时

会产生自发极化，在界面上引起的净电荷分布会产生较强的退极化场。为了降低局域静电能，109°畴壁在靠近界面处会分离成为两条180°畴壁和一条109°畴壁，极化矢量形成闭合回路，从而构成涡旋结构。通过高分辨Z衬度STEM像，可以清晰地反映该结构的分布特性，如图2(c)所示。 $D_{FB}$ 矢量的大小及角度在二维平面内的分布，直观地显示了三角形畴区附近原子位移以及极化矢量的分布情况，据此，人们发现了异于体材料特性的混合Ising—Néel型铁电畴壁。类似的处理方法也被应用于具有极高极化强度的类四方相BFO薄膜中，R. Ramesh研究组的J. X. Zhang等人结合高分辨HAADF-STEM图像，测量了晶格参数以及Fe和Bi原子间的相对位移(如图2(d)所示)，其结果与X射线吸收谱测量以及第一性原理计算完美吻合<sup>[18]</sup>。除了这类对实空间图像中原子位置进行直接测量的方法之外，A. Y. Borisevich等人<sup>[19]</sup>通过主成分分析(PCA)的统计学方法，对BFO薄膜中氧八面体的倾转与极化之间的关系进行了分



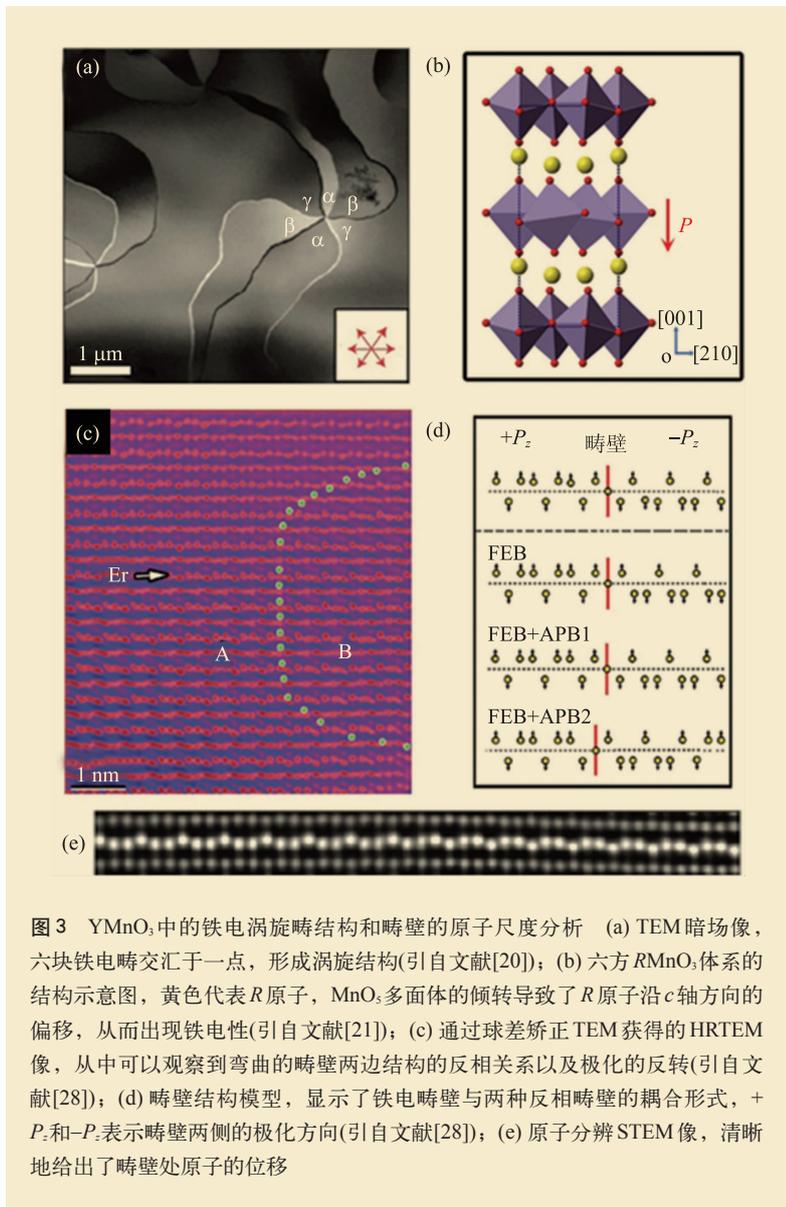


图3 YMnO<sub>3</sub>中的铁电涡旋畴结构和畴壁的原子尺度分析 (a) TEM暗场像, 六块铁电畴交汇于一点, 形成涡旋结构(引自文献[20]); (b) 六方RMnO<sub>3</sub>体系的结构示意图, 黄色代表R原子, MnO<sub>6</sub>多面体的倾转导致了R原子沿c轴方向的偏移, 从而出现铁电性(引自文献[21]); (c) 通过球差矫正TEM获得的HRTEM像, 从中可以观察到弯曲的畴壁两边结构的反相关系以及极化的反转(引自文献[28]); (d) 畴壁结构模型, 显示了铁电畴壁与两种反相畴壁的耦合形式, + $P_z$ 和- $P_z$ 表示畴壁两侧的极化方向(引自文献[28]); (e) 原子分辨STEM像, 清晰地给出了畴壁处原子的位移

构, 临近畴壁的畴区即对应铁电极化180°反向关系, 也同时对应着结构反相关系, 这种特殊结构的畴壁表现出了特殊的电输运和磁结构特性<sup>[20-24]</sup>。T. Choi等人通过TEM暗场像清晰地观察到了这种涡旋畴结构, 如图3(a)所示<sup>[20]</sup>; M. G. Han等人则结合TEM的原位电场技术, 观察了此类铁电畴在静电场作用下的动态行为<sup>[25]</sup>。该类多铁材料由于其铁电性起源于离子尺寸失配效应和静电作用, 因而被称为几何铁电体。MnO<sub>6</sub>六面体的倾转导致了R离子沿c轴方向的位置偏移, 其中2/3的R离子偏移方向与剩余1/3的偏移方向相反, 从而导致了净偶极矩的出现, 如图3(b)所示<sup>[26]</sup>。在室温下, YMnO<sub>3</sub>中Y离子沿c轴方向偏移的距离约为0.35 Å<sup>[27]</sup>, 因而可以通过球差矫正TEM清晰地观察到这种畸变。这类材料中畴壁的原子结构是近期的研究热点之一。对具体的畴壁原子构型目前依然存在争论, 数个研究小组已经开始利用HRTEM(图3(c))和STEM(图3(e))技术对畴壁的结构进行研究<sup>[25, 28, 29]</sup>, 图3(d)给出了一种可能的畴壁原子构型。

析, 并将该方法测得的畴壁宽度代入Ginzburg—Landau理论, 通过计算得到了极化以及结构特性各自对畴壁能的贡献。该方法对结构畸变相当敏感, 通过HAADF图像中阳离子柱形状的分析, 即可确定铁电畴壁取向以及周围的铁电畴构型。由于无需直接测量氧原子位置, 因而该方法同样可以应用于稍厚的样品中, 从而降低辐照损伤的影响。

此外, 通过原子分辨像还可以进一步观察复杂畴结构及其畴壁结构。RMnO<sub>3</sub>(R = Ho—Lu, Y和Sc)多铁体系具有特殊的拓扑涡旋状铁电畴结

#### 4 原位透射电子显微技术在多铁材料研究中的应用

除了观察静态的铁电极化和畴结构外, 材料在外场作用下的动态演化过程研究也是TEM的一个重要发展方向。利用原位变温和电/磁场加载TEM技术, 能实时地观察样品微结构在外场作用下所发生的变化, 直接地将材料性能与材料在时间及空间尺度内的结构变化关联起来。该技术可以通过特殊设计的TEM样品杆来实现。

#### 4.1 原位变温透射电子显微技术研究电子铁电体相变过程动态特征

温度是促使铁电性、铁磁性、铁弹性以及它们之间的耦合发生改变的一个重要驱动因素，原位变温 TEM 技术能够捕捉到温度影响下与物性变化相关的结构相变的动态特征。通过原位衍射衬度像，能够在高空间分辨率下揭示铁电畴随温度的演化规律，结合倒空间信息(选区电子衍射(SAED)和 CBED)，则能同时反映微区晶体结构和畴极性的变化<sup>[12, 30, 31]</sup>。这一技术并不局限于多铁材料，在具有铁电性的其他材料中(如 BaTiO<sub>3</sub><sup>[32]</sup>, Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub><sup>[33]</sup>, 0.68Pb(Fe<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>—0.32PbTiO<sub>3</sub><sup>[34]</sup>等)同样具有广泛的应用。比较典型的一个例子是电子铁电体，这是一种新型多铁材料，其自发电极化特性与电荷有序态之间存在着本征的联系。在强关联电子系统中，电荷/轨道序能够直接引起晶体结构的变化，在电子衍射花样中出现复杂的调制斑点，而衍射花样中的调制斑点与温度依赖关系的原位观察，可以直观地反映电荷序相变动力学。Y. Zhang 等人利用高、低温原位 TEM 技术系统研究了电子铁电体 LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 结构随温度的变化，并确定了该铁电体系的三维电荷序基态结构特性(图 4(a))，认为低温下强度较大的  $q_1$  调制波是该体系铁电自发极化的根源(图 4(b))<sup>[31]</sup>。H.X. Yang 等人利用低温原位 TEM 技术系统研究了 Fe<sub>2</sub>OBO<sub>3</sub> 中无公度调制结构及其畴结构随温度的演变，发现 Fe<sub>2</sub>OBO<sub>3</sub> 在电荷序转变温度  $T_0$  以下具有明显的无公度结构，调制矢量为  $q = (1/2, 0, \epsilon)$ 。HRTEM 结果表明，这种调制结构是由于 Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> 阳离子沿 FeO<sub>6</sub> 八面体条带( $a$  方向)有序化分布和沿  $c$  方向反相条带的非公度排列所引起的(图 4(c))。反相条带的周期随温度降低会发生明显变化，

经历一系列中间相后，在 150 K 时，结构演化为调制矢量  $q = (1/2, 0, 0)$  的超结构相，同时伴随着磁相变。随着调制结构的演变，反相条带的尺寸逐渐增大(图 4(d))，从几纳米向数百纳米逐渐演变。在 Fe<sub>2</sub>OBO<sub>3</sub> 中，相变点处的介电异常和强的磁电耦合效应，都被认为是与这种特殊的调制结构及反相条带畴结构相关<sup>[35, 36]</sup>。

#### 4.2 原位电场透射电子显微技术研究 BiFeO<sub>3</sub> 薄膜极化反转动态特征

极化反转和疲劳机制是多铁材料研究的基本课题。借助原位电场 TEM 技术，可以在高时间和空间分辨率下直接观察外加电场诱导的铁电畴演变、铁电畴迁移和弛豫过程，实时记录铁电畴转变中间态以及铁电畴与结构缺陷(如位错)的相互作用，从而为发展新的电子器件提供预见性的实验依据。目前已有多个研究小组在此领域获得了重要结果。借助于原位电场 TEM 技术，Winkler

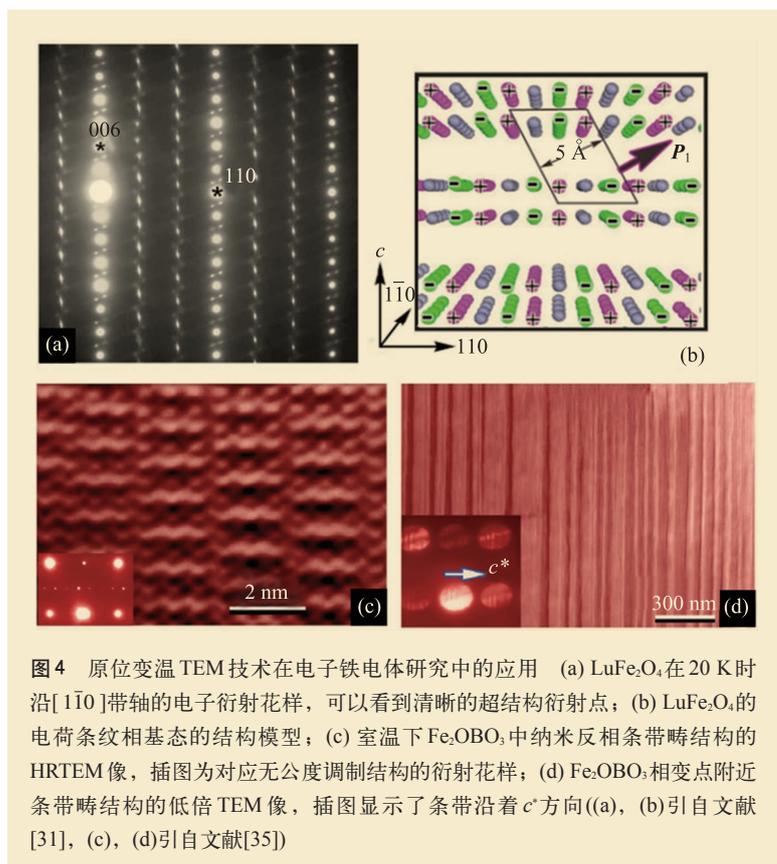


图4 原位变温 TEM 技术在电子铁电体研究中的应用 (a) LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在 20 K 时沿 [110] 带轴的电子衍射花样，可以看到清晰的超结构衍射点；(b) LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的电荷条纹相基态的结构模型；(c) 室温下 Fe<sub>2</sub>OBO<sub>3</sub> 中纳米反相条带畴结构的 HRTEM 像，插图为对应无公度调制结构的衍射花样；(d) Fe<sub>2</sub>OBO<sub>3</sub> 相变点附近条带畴结构的低倍 TEM 像，插图显示了条带沿着  $c^*$  方向((a), (b)引自文献 [31], (c), (d)引自文献[35])

等人<sup>[37, 38]</sup>在多铁材料  $\text{BiFeO}_3$  薄膜极化反转实验中, 发现结构缺陷既可以钉扎畴壁, 又可以作为形核中心, 所观察到的畴转变动力学过程与 Tagantsev<sup>[39]</sup>等人提出的成核式极化翻转(nucleation-limited-switching)模式相吻合。M. G. Han 等人直接观察到了六方  $\text{RMnO}_3$  涡旋铁电畴结构在

极化反转过程中对涡旋中心和畴壁的拓扑保护作用<sup>[25]</sup>。Christopher T. Nelson 等人<sup>[40]</sup>研究了铁磁  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  作为底电极时,  $\text{BiFeO}_3$  薄膜在微秒时间分辨率下铁电畴成核以及反转动力学过程, 给出了铁电畴非均匀成核、畴壁在点缺陷处钉扎以及畴界面效应的直接实验证据。图 5(a) 通过

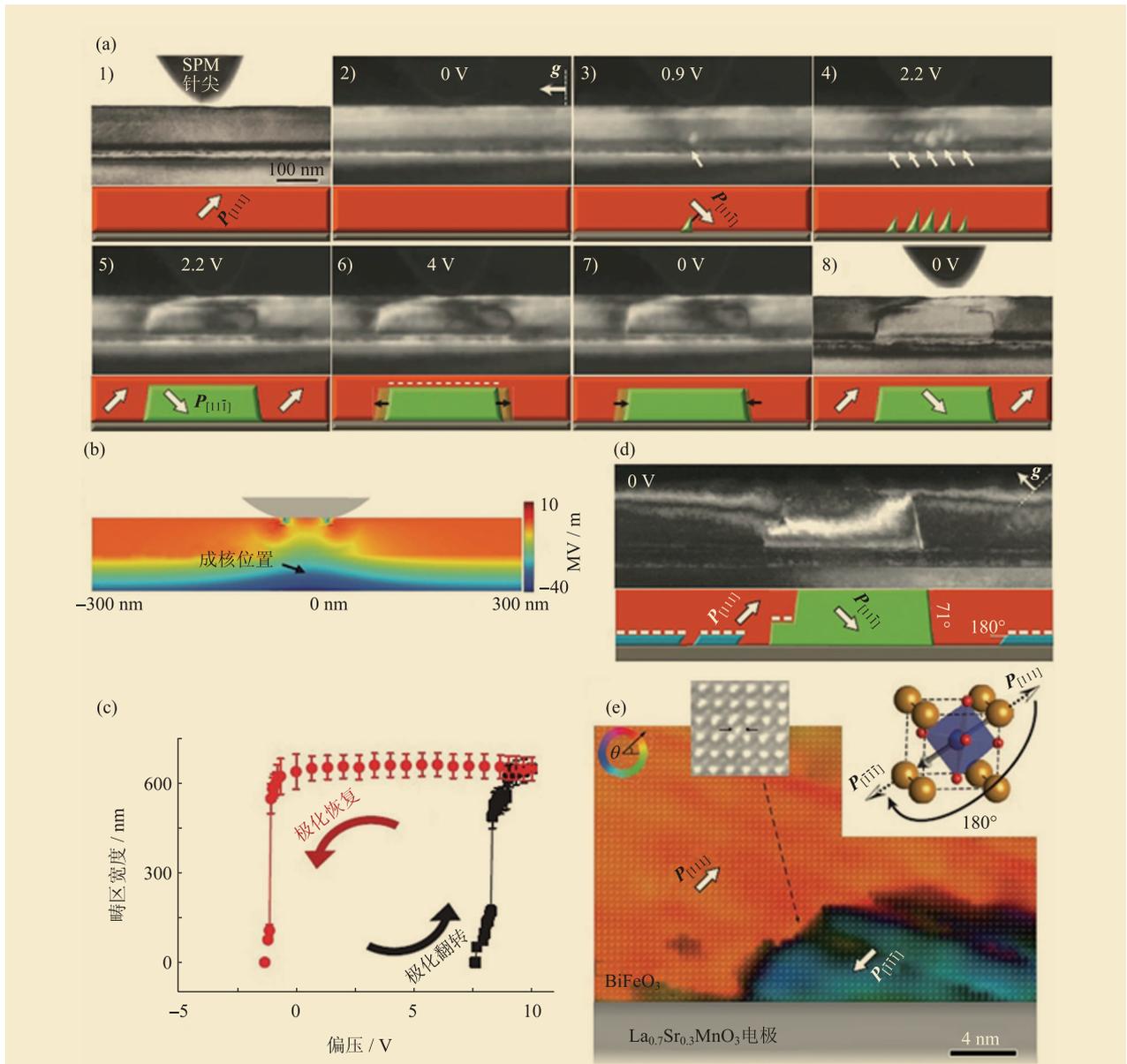


图5 原位电场加载TEM技术应用于  $\text{BiFeO}_3$  薄膜铁电畴成核以及反转动力学研究 (a) 按时间顺序排列的系列TEM暗场像, 它描述了极化为  $P_{[111]p}$  (下标p代表晶列指数取自赝立方结构) 的单畴薄膜在0到4 V的电场作用下  $P_{[111]p}$  畴的演化过程; (b) 在考虑上下肖特基结的情况下, 通过有限元分析计算得到的电场垂直分量的示意图, 靠近底电极处存在较宽的成核区域; (c) 通过测量  $71^\circ$  畴区面积得到的铁电电滞回线; (d) 经历从-10 V到20 V的电场处理后撤去电压所得到的畴区分布图。在该过程中, 先形成极化取向为  $P_{[111]p}$  的界面畴区(蓝色), 再形成取向为  $P_{[111]p}$  的  $71^\circ$  反转畴区; (e) 表明界面处  $180^\circ$  畴((d)中的蓝色区域)侧向畴壁附近极化分布的高分辨HAADF像。颜色和强度分别对应极化取向和极化大小。插图显示了畴壁处某一点缺陷的HAADF像(引自文献[40])

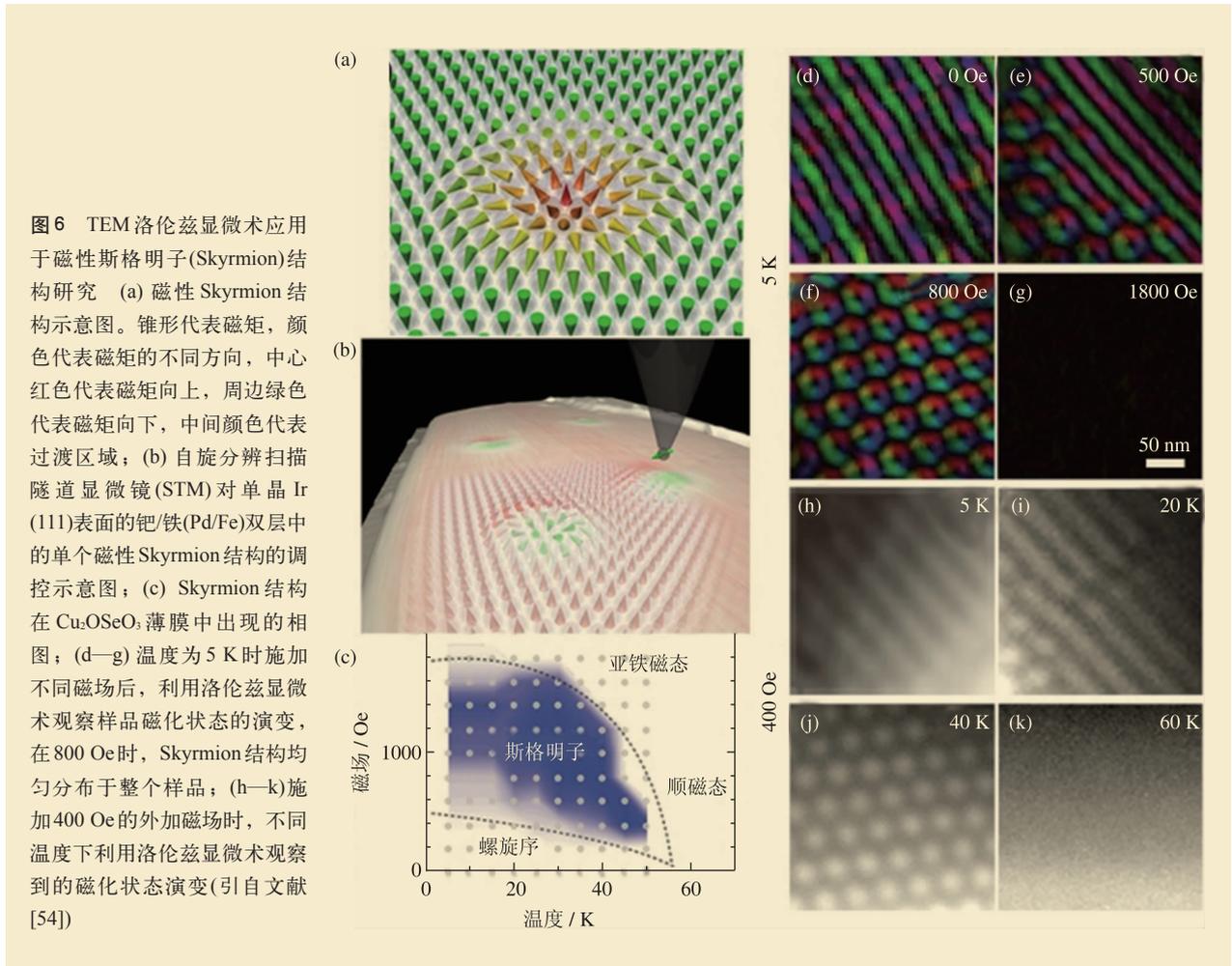
TEM暗场像,依次反映了不同外加电场作用下新的铁电畴成核及演化情况。人们通常认为,成核现象会发生于靠近探针电极的高场区域,然而该实验现象与这一认识相悖,原因在于这里的内建电场(如肖特基结)与外加电场是可比拟的,从而不可忽略,它对样品中的电场分布会产生明显影响。通过考虑肖特基势垒的有限元分析计算发现,在靠近 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 界面处,存在一个较宽的成核区域(见图5(b)),因而成核现象发生于底电极附近而非靠近探针电极的区域。正的内建电场或应变聚集均会导致靠近上表面处畴壁的钉扎作用。极化反转畴区面积的回滞曲线(见图5(c))向正电压方向的偏移表明,正内建电场可能存在。在多次电压循环处理下,偏移量的降低现象也说明,缺陷分布,电极热处理过程和功函数,成核临界场与驱使畴壁运动的阈值场之间的差异等因素,对电场作用下畴的演化过程都可能发挥着重要作用。此外,在不同的电压处理过程中,底电极旁会出现水平的 $180^\circ$ 畴,电压的进一步升高,会导致探针下方同时出现 $71^\circ$ 畴(如图5(d)所示,极化方向均由类似于图5(e)的极化分布图来确定)。HAADF像显示出界面处 $180^\circ$ 畴(图5(d)中蓝色区域)侧向畴壁附近存在高密度点缺陷(Fe位的重元素替代或氧空位缺陷),如图5(e)所示。该研究结合原位电场TEM技术和球差矫正HAADF技术,展示了一些异于常规认识的实验现象,并揭示了界面、内建电场和缺陷等因素在铁电畴演化过程中的影响。

### 4.3 原位外场透射电子显微技术应用于多铁材料磁电耦合机制研究现状

多铁材料研究的另一个核心问题是磁电耦合机制,即铁电极化对外加磁场的响应以及磁化状态对外加电场的响应。直观地观察多铁材料在外场调控下磁电耦合作用引起的磁化状态以及电极化状态的变化,从而建立性质与结构的一一对应关系,是理解磁电耦合机理的重要手段。人们利用光学二次谐波成像<sup>[41]</sup>、磁—光技术<sup>[42]</sup>、磁力显微镜<sup>[43, 44]</sup>、横向压电力显微镜<sup>[45]</sup>、X射线光发射

电子显微镜<sup>[46, 47]</sup>等实验手段,在同时施加外磁场或外电场的条件下,已在 $\text{YMnO}_3$ 和 $\text{BiFeO}_3$ 等多种多铁体系中观察到了磁电畴耦合行为,但仍需要对铁/磁电畴反转及耦合动态过程进行更为详尽的高空间和时间分辨率表征。

相对于其他观察磁结构的实验技术,TEM中的洛伦兹显微术具有较高的空间分辨率( $<10\text{ nm}$ ),是观察磁性材料内部局域磁结构的有效手段之一,其成像原理基于运动电子穿过磁畴时受到洛伦兹力作用时会发生偏转,从而导致图像衬度的变化。TEM工作于普通模式时,样品位置在物镜电流影响下存在 $2\text{ T}$ 左右的磁场,该强磁场会导致样品中的磁畴重新排列甚至饱和,从而影响对样品本征磁畴的观察,若要实现样品附近磁场的控制,则通常需要进行硬件改造。表征磁场分布的另一种有效手段是电子全息术,它利用物体所产生的菲涅耳衍射与相干本底叠加来得到干涉电子全息图。入射电子与样品内磁场作用后,相位发生相应改变,通过对电子全息图的重构,可以将出射电子波函数的相位和振幅分离,分别得到相位衬度像和振幅衬度像。结合洛伦兹显微术和电子全息术,可以研究各种磁化状态下磁畴的取向、分布、定量信息以及电势、电荷密度分布状态等。上述两种方法通常与原位变温TEM技术相结合使用,通过原位技术可以直观地反映出结构相变与磁相变之间的内在联系。对 $\text{Ni—Fe—Ga}$ <sup>[48]</sup>以及 $\text{Ni—Mn—Ga}$ 等<sup>[49, 50]</sup>Heusler合金体系在低温下铁性相变中磁畴及其畴壁的演化过程的系统研究表明,该材料从熔融态冷却的过程中会发生有序转变、铁磁相变以及马氏体结构转变等一系列相变。马氏体转变会伴随着马氏体孪晶以及孪晶界的形成,孪晶微结构对马氏体磁畴结构分布有显著的影响。该类合金中铁弹性和铁磁性之间较强的耦合使其成为具有很好应用前景的多铁材料之一。 $\text{Fe—Pd—Co}$ <sup>[51]</sup>以及 $\text{Ni—Mn—Ga}$ <sup>[52]</sup>体系在外磁场作用下应用洛伦兹显微术得到的研究成果,详细反映了磁化状态的演变过程,发现孪晶晶界的钉扎作用会显著提高磁畴移动所需的外磁场。T. Asaka等人<sup>[53]</sup>研究了多铁材料 $\text{BiMnO}_3$ 在低



温下的磁化状态，清晰地观察到了铁磁居里温度以下铁磁畴壁的出现过程，磁力线分布表明，[010]方向为易磁化方向。该样品的磁畴壁很窄 (~17 nm)，且具有很强的磁各向异性；样品的结构孪晶与畴壁相互作用，会对畴壁产生钉扎。

原位电场和磁场调控与洛伦兹显微术—电子全息术的结合显然是多铁材料耦合机制研究的有效手段，但该领域的研究工作目前还没有充分展开。近期，结合原位 TEM 技术和洛伦兹显微术，Tokura 研究小组<sup>[54]</sup>首次在绝缘多铁材料  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  中观察到了斯格明子(Skyrmion)，并有理论计算预测，在经典磁电耦合材料  $\text{BiFeO}_3$  中也存在这种结构<sup>[55, 56]</sup>，预示着一个多铁磁电耦合特性新领域的展开。Skyrmion 是 Tony Skyrmin 于 1961 年提出的一种假想粒子，它是一种具有孤子特征的拓扑态。在磁性材料中，Skyrmion 特指一种拓扑自旋

结构，在该结构中，周围磁矩将围绕中心旋转(图 6(a))。预期 Skyrmion 晶体中将产生拓扑霍尔效应和特殊的自旋动力学。已有实验表明，仅需很小的电流就能驱动 Skyrmion 的运动，因此 Skyrmion 晶体又可以看作是一种新型自旋电子学材料，从而引起了人们的广泛关注。近期，研究人员<sup>[57]</sup>首次通过自旋分辨扫描隧道显微镜 (STM) 对单晶 Ir (111) 表面的钯/铁 (Pd/Fe) 双层中的单个磁性 Skyrmion 进行调控，实现了极化电流对单个 Skyrmion 的读写操作(图 6(b))，从而有望利用 Skyrmion 粒子实现高密度的快速信息处理，如笔记本电脑的硬盘体积将有可能被缩减为一颗花生粒的大小。原位外场调控下的洛伦兹显微术是一种研究 Skyrmion 的有效手段，研究人员已经在具有 B20 结构的  $\text{MnSi}$ <sup>[58, 59]</sup>， $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ <sup>[60]</sup>， $\text{FeGe}$ <sup>[61]</sup> 等体系中，直接观察到了 Skyrmion 结构的存在，并在

室温附近, 通过施加比普通铁磁材料小5个数量级的电流, 在 FeGe 材料<sup>[61]</sup>中实现了对 Skymion 磁结构的调控。

Tokura 研究小组<sup>[54]</sup>对  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  样品在不同温度和磁场下的磁结构进行了系统分析, 发现块体材料的  $H-T$  相图呈现出丰富的内容, 包括亚铁磁序、螺旋序和 Skymion 晶体等多种磁有序态, 其中 Skymion 只在比较窄的温度 ( $55\text{ K} < T < 58\text{ K}$ ) 和磁场 ( $200\text{ Oe} < H < 400\text{ Oe}$ ) 区间出现; 但在薄膜材料中, Skymion 存在的区间扩展了很多(图 6(c))。利用洛伦兹显微术研究了薄膜样品在温度为 5 K 时磁场对 Skymion 的调控(图 6(d—g))以及施加 400 Oe 磁场时样品磁化状态随温度的演化过程(图 6(h—k))。结合不同温度区间下磁化强度、磁化率和电极化强度随外加磁场( $H//[111]$ )的变化情况, 认为拓扑 Skymion 晶体磁有序态也能诱导出电极化。通过小角度中子散射方法<sup>[62]</sup>, 也观察到对多铁材料  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  晶体同时施加电场和磁场

时, 电场会对 Skymion 结构产生调控作用。在  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$  中, 磁电耦合效应的发现具有重要的实际应用意义, 使得我们能够通过电场在无焦耳热损耗的情况下调控绝缘体中的 Skymion。

## 5 结束语

综上所述, 高空间分辨率和能量分辨率的现代 TEM 技术可以精确地给出多铁材料局域结构、局域极化、铁电畴/磁畴特性、平均内电势分布、电荷密度分布等多种信息; 结合原位温度、电场、磁场样品台, 可以实现外场调控下的动态响应过程原位观察, 更直接地将多铁材料性能与其在时间及空间尺度内的微结构变化关联起来, 这无疑大大拓展了多铁材料体系中丰富耦合行为和复杂相变过程物理机制的深入研究, 这对于理解多铁材料物理内涵, 实现多铁性材料的设计制备有着重要意义。

## 参考文献

- [1] Spaldin N A, Cheong S W, Ramesh R. *Phys. Today*, 2010, 63: 38
- [2] Williams D B, Carter C B. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. New York: Springer Science & Business Media, 1996
- [3] Zewail A H. *Science*, 2010, 328: 187
- [4] Taftø J, Spence J C H. *J. Appl. Cryst.*, 1982, 15: 60
- [5] Ishizuka K, Taftø J. *Acta. Cryst.*, 1984, B40: 332
- [6] Weber Z L, Alien L P. *Appl. Phys. Lett.*, 1986, 49: 1190
- [7] Weber Z L, Kisielowski C, Ruvimov S *et al.* *J. Electron Mater.*, 1996, 25: 1545
- [8] Spiecker E, Rudel M, Jäger W *et al.* *Phys. Stat. Sol. (a)*, 2005, 202: 2950
- [9] Jäger C, Spiecker E, Morniroli J P *et al.* *Ultramicroscopy*, 2002, 92: 273
- [10] LeBeau J M, D'Alfonso A J, Wright N J *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 98: 052904
- [11] Shi Y G, Guo Y F, Wang X *et al.* *Nat. Mater.*, 2013, 12: 1024
- [12] Qi Y J, Chen Z H, Wang L H *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 100: 022908
- [13] Ohta H, Kim S W, Mune Y *et al.* *Nat. Mater.*, 2007, 6: 129
- [14] Mizoguchi T, Varela M, Buban J P *et al.* *Phys. Rev. B*, 2008, 77: 024504
- [15] Yu P, Luo W, Yi D *et al.* *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2012, 109: 9710
- [16] Wang J, Neaton J B, Zheng H *et al.* *Science*, 2003, 299: 1719
- [17] Nelson C T, Winchester B, Zhang Y *et al.* *Nano Lett.*, 2011, 11: 828
- [18] Zhang J X, He Q, Trassin M *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2011, 107: 147602
- [19] Borisevich A Y, Ovchinnikov O S, Chang H J *et al.* *ACS Nano*, 2010, 4: 6071
- [20] Choi T, Horibe Y, Yi H T *et al.* *Nat. Mater.*, 2010, 9: 253
- [21] Li J, Yang H X, Tian H F *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 100: 152903
- [22] Meier D, Seidel J, Cano A *et al.* *Nat. Mater.*, 2012, 11: 284
- [23] Wu W, Horibe Y, Lee N *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 108: 077203
- [24] Geng Y, Lee N, Choi Y J *et al.* *Nano Lett.*, 2012, 12: 6055
- [25] Han M G, Zhu Y M, Wu L J *et al.* *Adv. Mater.*, 2013, 25: 2415
- [26] Van Aken B B, Palstra T T M, Filippetti A *et al.* *Nat. Mater.*, 2004, 3: 164
- [27] Abrahams S C. *Acta Cryst.*, 2001, B57: 485
- [28] Li J, Yang H X, Tian H F *et al.* *Phys. Rev. B*, 2013, 87: 094106
- [29] Yu Y, Zhang X Z, Zhao Y G *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 103:

## Cryostats for Low Temperature Physics



**ARS Manufactured  
Closed Cycle  
3 K — 800 K**



**Top Loading  
Fast Sample  
Change**



**Micro Raman  
Ultra Low Vibration  
3 - 5 nm**



**Cryogenic  
Probe Station  
Helium Free**

## Advanced Research Systems

Tel: +1 610 967 2120  
Fax: +1 610 967 2395  
www.arscryo.com ars@arscryo.com

032901

- [30] Chae S C, Lee N, Horibe Y *et al.* Phys. Rev. Lett., 2012, 108:167603
- [31] Zhang Y, Yang H X, Ma C *et al.* Phys. Rev. Lett., 2007, 98:247602
- [32] Matsumoto T, Okamoto M. J. Appl. Phys., 2011, 109:014104
- [33] Dorcet V, Trolliard G, Boullay P J. Magn. Mang. Mater., 2009, 321: 1758
- [34] Li Z R, Wu A Y, Vilarinho P M *et al.* J. Phys.: Condens. Matter, 2005, 17:2167
- [35] Yang H X, Tian H F, Song Y J *et al.* Phys. Rev. Lett., 2011, 106:016406
- [36] Song Y J, Yang H X, Tian H F *et al.* Phys. Rev. B, 2010, 81:020101(R)
- [37] Winkler C R, Damodaran A R, Karthik J *et al.* Micron, 2012, 43: 1121
- [38] Winkler C R, Jablonski M L, Damodaran A R *et al.* J. Appl. Phys., 2012, 112:052013
- [39] Tagantsev A, Stolichnov I, Setter N *et al.* Phys. Rev. B, 2002, 66: 214109
- [40] Christopher T N, Gao P, Jokisaari J R *et al.* Science, 2011, 334:968
- [41] Fiebig M, Lottermoser Th, Frohlich D *et al.* Nature, 2002, 419:818
- [42] Lottermoser Th, Lonkai Th, Amann U *et al.* Nature, 2004, 430:541
- [43] Wu W, Kiryukhin V, Noh H J *et al.* Phys. Rev. Lett., 2008, 101: 137203
- [44] Park S, Horibe Y, Choi Y J *et al.* Phys. Rev. B, 2009, 79:180401(R)
- [45] Evans D M, Schilling A, Kumar A *et al.* Nature Commun., 2013, 4: 1534
- [46] Chu Y H, Martin L W, Holcomb M B *et al.* Nature Mater., 2008, 7:478
- [47] Zhao T, Scholl A, Zavaliche F *et al.* Nature Mater., 2006, 5:823
- [48] Murakami Y, Shindo D, Oikawa K *et al.* Appl. Phys. Lett., 2004, 85: 6170
- [49] Venkateswaran S P, Nuhfer N T, Graef M De. Acta Mater., 2007, 55: 5419
- [50] Park H S, Murakami Y, Shindo D *et al.* Appl. Phys. Lett., 2003, 83: 3752
- [51] Budruk A, Phatak C, Petford-Long A K *et al.* Acta Mater., 2011, 59: 6646
- [52] Budruk A, Phatak C, Petford-Long A K *et al.* Acta Mater., 2011, 59: 4895
- [53] Asaka T, Nagao M, Yokosawa T *et al.* Appl. Phys. Lett., 2012, 101: 052407
- [54] Seki S, Yu X Z, Ishiwata S *et al.* Science, 2012, 336:198
- [55] Kalinkin A N, Skorikov V M. Inorg. Mater., 2011, 47:63
- [56] Kalinkin A N, Polyakov A E, Skorikov V M. Inorg. Mater., 2013, 49: 315
- [57] Romming N, Hanneken C, Menzel M *et al.* Science, 2013, 341:636
- [58] Tonomura A, Yu X Z, Yanagisawa K *et al.* Nano Lett., 2012, 12:1673
- [59] Yu X Z, DeGrave J P, Hara Y *et al.* Nano Lett., 2013, 13:3755
- [60] Yu X Z, Onose Y, Kanazawa N *et al.* Nature, 2010, 465:901
- [61] Yu X Z, Kanazawa N, Onose Y *et al.* Nature Mater., 2011, 10:106
- [62] White J S, Levatic I, Omrani A A *et al.* J. Phys.: Condens. Matter, 2012, 24:432201