

高外延应变下铁酸铋薄膜的生长模式与畴结构

杨华宇¹, 郭常青¹, 王 静^{1,2}, 黄厚兵^{1,2}

(1. 北京理工大学前沿交叉科学院, 北京理工大学材料学院, 北京 100081;

2. 北京理工大学(珠海)空天信息学院, 广东 珠海 519088)

摘 要: 铁酸铋薄膜因其卓越的压电和铁电性能, 在传感及信息存储领域备受关注。在薄膜体系中, 外延应变与结构限域等因素可诱导出丰富的铁电畴结构, 从而改变其宏观铁电、压电性能。因此, 利用脉冲激光沉积技术精准调控铁酸铋薄膜的畴结构具有重要意义。本工作研究了铁酸铋薄膜的外延应变与生长模式对其畴结构的影响。通过调整沉积次数以增加薄膜厚度, 实现了薄膜从 T 相到 R/T 混合相再到 R' 相的转变, 并通过调整激光能量实现了薄膜从层状生长到层-岛混合生长的转变。此外, 借助有限元模拟分析了外延应变的弛豫规律, 并结合靶材蒸发的物质量探讨了沉积速率对薄膜生长模式的影响, 从而深入理解了应变及空间结构限域对铁电相结构及畴结构的作用规律, 为后续压电性能优化及高密度铁电纳米岛存储等领域的研究奠定了基础。

关键词: 铁酸铋; 脉冲激光沉积; 外延应变; 晶体结构; 畴结构

中图分类号: TM22+1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)09-2452-09

网络出版时间: 2025-08-13



铁酸铋(BiFeO_3 , BFO)作为一种经典的菱方(R3c)钙钛矿结构铁电材料, 因其在室温及高温条件下展现出的优异压电性能^[1-3]和铁电性能^[4-6]而被广泛研究。BFO 薄膜的高温压电性能主要得益于其较高的居里温度(1103 K)。此外, BFO 薄膜中出现的丰富铁电拓扑畴结构, 因其具有尺寸小、稳定性高等优势, 在数据存储等领域展现出广阔的研究前景^[7-8]。

铁电材料在准同型相界(MPB)附近表现出显著增强的压电性能^[10-11]。对于 BFO 薄膜, 可通过多种方法实现 MPB 结构以提升其压电性能: 一方面, 通过在衬底上施加压应变, 可诱导 BFO 薄膜形成菱方相(R)相与四方相(T)相共存的 MPB 薄膜^[12-13], 从而显著提高薄膜的压电性能; 另一方面, 改变衬底的取向可使 BFO 薄膜中 R 相与 T 相的能量势垒接近, 进而获得具有大面积 MPB 的薄膜^[2]。此外, 掺杂改性也能有效增加 BFO 薄膜中 MPB 的占比^[13], 进而提升薄膜的压电性能。因此, 深入探究如何在 BFO 薄膜中制备具有 R/T 混合相的 MPB 薄膜

的方法, 对于优化其压电性能具有重要的科学意义和应用价值。

平庸铁电畴在纳米尺度上稳定性差, 这一现象严重限制了铁电材料在高密度数据存储领域的应用^[14]。近年来, 随着铁电拓扑畴的发现, 如闭合通量畴^[15]、涡旋畴^[16]、斯格明子^[17]、麦纫^[18]、中心发散/收敛四瓣畴^[19]、所罗门环^[20]等, 为铁电材料在纳米尺度的稳定性提供了新的解决方案, 从而为铁电材料在高密度数据存储和逻辑器件中的应用带来了新的机遇^[8,21]。在上述工作中, 研究者们发现通过改变薄膜的边界条件, 如通过界面应变^[22-23]或结构限域^[20]等方法, 可以有效诱导出铁电拓扑畴结构。如利用 PbTiO_3 (PTO)/ SrTiO_3 (STO)超晶格结构, 可在 PTO 层中诱导出阵列排布的涡旋对^[24]; 通过对铁电层进行扭转, 改变铁电层之间的相对角度, 可在 BFO 中实现面内涡旋畴的形成^[25]; 此外, 通过制备 BFO 铁电纳米岛, 能够得到中心收敛/发散四瓣畴^[26]、所罗门环^[20]等多种拓扑畴结构。更为重要的是, 在 BFO

收稿日期: 2025-04-08。 修订日期: 2025-04-25。

基金项目: 国家自然科学基金重大研究计划(92463306); 国家自然科学基金面上项目(52472119, 52372100); 北京市自然科学基金面上项目(2242057)。

第一作者: 杨华宇(1998—), 男, 博士研究生。

通信作者: 王 静(1988—), 女, 博士, 副教授;

黄厚兵(1986—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-04-08. Revised date: 2025-04-25.

First author: YANG Huayu (1998—), male, Doctoral Candidate.

E-mail: 1226245225@qq.com

Correspondent author: WANG Jing (1988—), female, Ph.D., Associate Professor.

HUANG Houbing (1986—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: jwang@bit.edu.cn; hbhuang@bit.edu.cn

纳米岛中, 通过外加电场调控, 可以实现铁电畴壁的高密度存储^[19]及布尔逻辑器件设计^[8]。因此, 制备高密度阵列的 BFO 纳米岛薄膜对于推动拓扑畴在高密度信息存储和运算领域的应用具有重要意义。

脉冲激光沉积(PLD)技术作为一种重要的物理气相沉积方法, 已被广泛应用于铁电氧化物外延薄膜的制备。为了深入研究 R/T 混合相 BFO 薄膜和 BFO 纳米岛的生长模式和畴结构, 采用 PLD 技术制备了一系列 BFO 薄膜, 并对其形貌和畴结构进行了系统的表征和分析。首先, 通过调整 PLD 技术的参数, 制备了 T 相 BFO 薄膜, 并利用原子力显微镜(AFM)和 X 射线衍射(XRD)对其表面形貌及晶体结构进行了表征。

图 1 为 3 种 BFO/LAO 异质结外延薄膜的形貌

与晶体结构。图 1a~图 1c 分别为 R/T 相条纹与 T 相薄膜, 纯 T 相薄膜, R 相岛与 T 相薄膜的形貌图。其中, R/T 相条纹与 T 相薄膜为台阶流动与条纹混合形貌, 纯 T 相薄膜为纯台阶流动形貌, R 相岛与 T 相薄膜为岛状形貌。图 1d~图 1f 分别为 3 种薄膜的 XRD 数据, 验证了 3 种薄膜的相结构差异, 发现通过逐步增加沉积次数, 可从纯 T 相薄膜中成功获得 R/T 混合相 BFO 薄膜。通过改变激光能量, 能够实现 BFO 薄膜从层状台阶流动生长模式向层-岛混合生长模式的转变。本工作将着重讨论沉积次数对薄膜形貌与相结构的影响, 并深入探讨薄膜沉积速率对其生长模式的影响。最后, 结合有限元模拟和激光蒸发靶材的热动力学分析, 揭示了应变弛豫和沉积速率对薄膜生长模式、形貌和畴结构的影响规律。

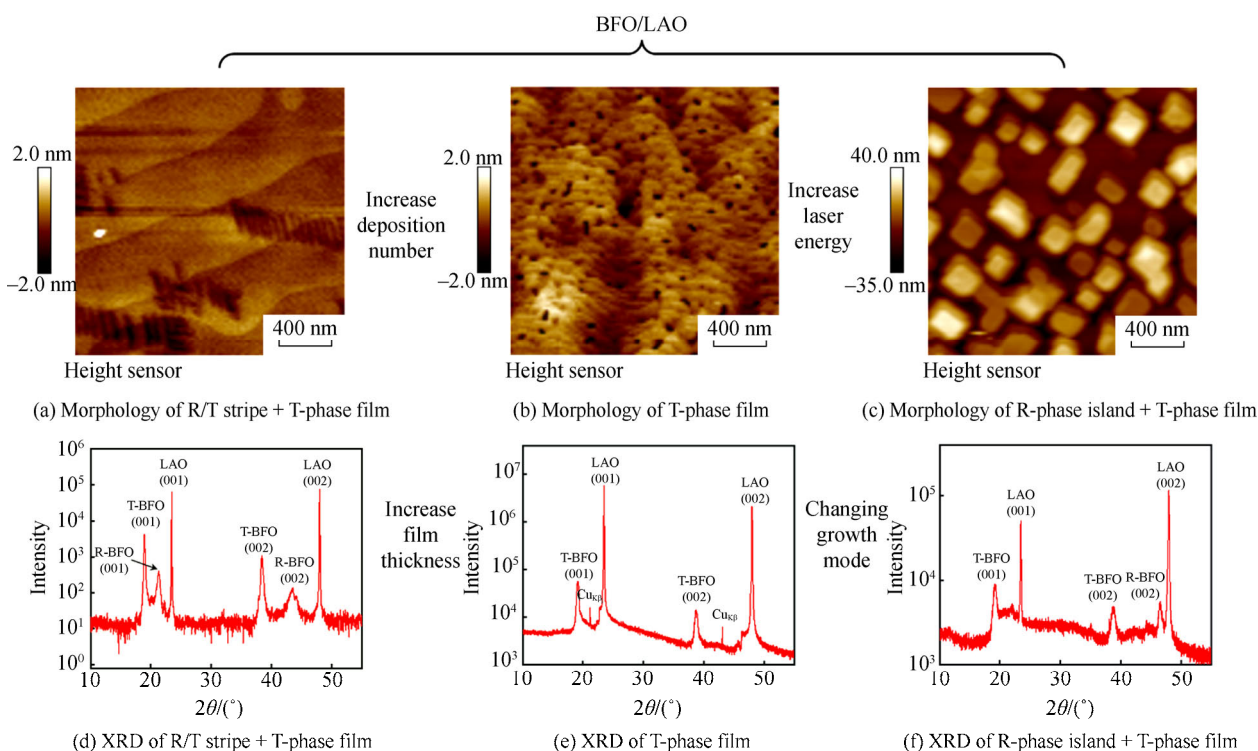


图 1 3 种 BFO/LAO 异质结外延薄膜的形貌与晶体结构

Fig. 1 Morphology and crystal structure of three BFO/LAO heterojunction epitaxial films

1 实验

1.1 样品制备

采用 PLD 技术在(001)取向的铝酸镧(LaAlO_3 , LAO)衬底上制备 BFO 薄膜。使用波长为 248 nm、频率为 3 Hz 的 KrF 准分子激光器。首先, 将激光能量密度控制为 1.12 J/cm^2 , 通过逐步增加沉积次数(2700、3600 次和 5400 次), 依次制备了 T 相、R/T 混合相和 R'相 BFO 薄膜。随后, 将沉积次数固定

为 2700 次, 通过改变激光能量密度(0.90 、 1.12 、 1.35 J/cm^2 和 1.50 J/cm^2), 分别制备了 T 相薄膜、低密度和高密度 BFO 纳米岛。为了补偿高温下 Bi 元素的挥发, 使用了 Bi 元素过量的 $\text{Bi}_{1.1}\text{FeO}_3$ 陶瓷靶材。薄膜的其它生长条件为: 衬底温度为 700°C 、氧气分压为 13 Pa 。生长结束后, 将样品在 650°C 、 20 kPa 的氧气气氛中退火 30 min , 随后以 5°C/min 的速率降温至室温。BFO 的晶格常数为 $3.96 \text{ \AA}$, 而 LAO 的晶格常数为 $3.79 \text{ \AA}$, 据此计算得到 LAO 衬底对

BFO 施加的外延应变约为 -4.50% 。

1.2 样品表征

利用 Ultima IV 型 X 射线衍射仪对薄膜样品的晶体结构进行表征, 扫描模式为 θ - 2θ 扫描, 扫描角度范围为 5° ~ 90° 。利用 Regulus8230 型扫描电子显微镜(SEM)对薄膜的厚度进行了分析, SEM 分辨率为 15 KV, 横向分辨率为 0.6 nm。采用 Dimension XR 型原子力显微镜对薄膜样品的表面形貌进行表征。进一步利用压电力显微镜(PFM)模块对薄膜的铁电畴结构进行表征。使用了具有 Pt/Ir 镀层的 Si 悬臂梁探针, 其针尖半径约为 20 nm, 力学常数为 2.8 N/m, 共振频率为 75 kHz。

采用有限元模拟方法系统研究了不同厚度 BFO 薄膜在 LAO 衬底上的应变分布特性。在模拟过程中, 假设 BFO 薄膜下表面施加了 -4.50% 的应变边界条件, 通过求解三维应力平衡方程并进行迭代计算, 最终实现了薄膜体系的应变弛豫状态。整个模拟在 300 K 的等温条件下进行, 采用 1 nm 的精细网格尺寸以保证计算精度。同时, 通过网格独立性验证确保了数值解的收敛性, 从而为实验结果提供了理论

支持, 并对其进行深入理解。

2 结果与讨论

2.1 薄膜厚度对 BFO/LAO 外延薄膜晶体结构及畴结构的影响

图 2 为沉积次数对 BFO 薄膜的形貌与厚度的影响。由图 2a 可见, 当沉积次数为 2700 次时, 层状台阶流动生长模式的薄膜表面形貌。由图 2b 可观察到横纵交错的 R/T 混合相条纹形貌。当沉积次数进一步增加至 5400 次时, 薄膜的表面形貌起伏显著增加, 达到前 2 种薄膜的 15 倍(见图 2c), 这一现象表明, 当沉积次数过多导致薄膜厚度超过应变夹持的极限时, 薄膜与衬底之间的外延关系被破坏, 薄膜难以维持层状台阶流动的生长模式, 从而转变为 R' 相 BFO 薄膜^[27]。为了探究不同沉积脉冲数的 BFO 薄膜的厚度, 通过 SEM 分别表征了 T 相、R/T 混合相和 R' 相 BFO 薄膜的厚度(见图 2d~图 2f)。随着沉积次数的增加, 薄膜的厚度逐渐增加。即当沉积次数分别为 2700、3600 次和 5400 次时, 薄膜厚度分别为 49.6、102.8 nm 和 184.4 nm。

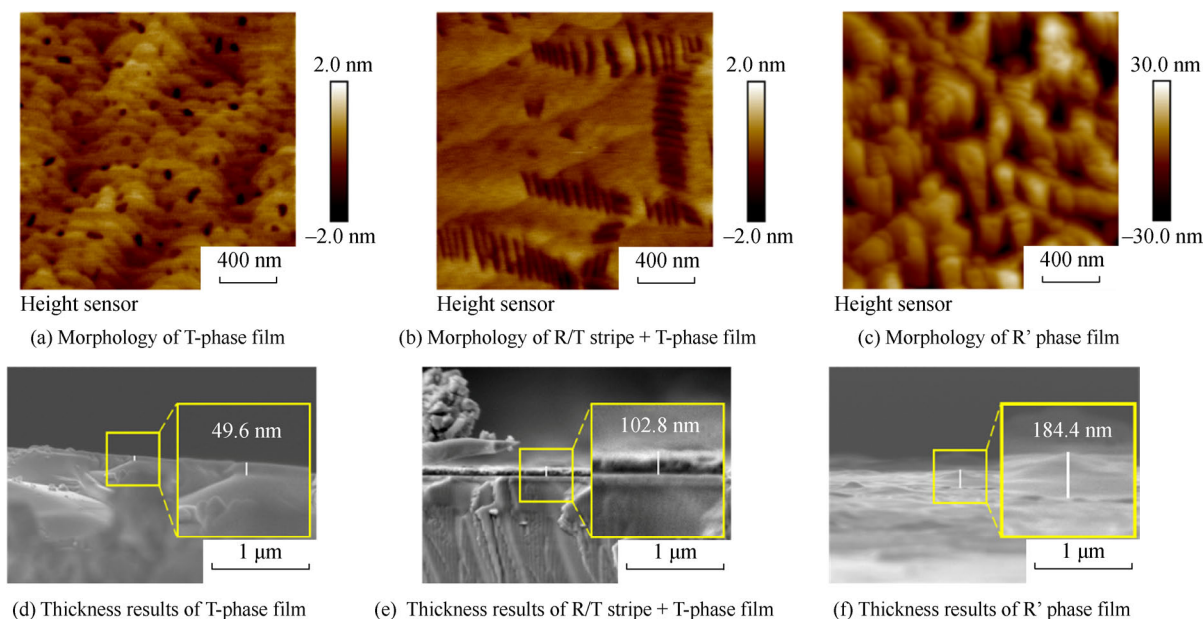


图 2 沉积次数对 BFO 薄膜的形貌与厚度的影响

Fig. 2 Effect of deposition number on the morphology and thickness of BFO films

在薄膜体系中, 随着薄膜厚度的增加, 衬底施加的应变会逐渐弛豫。因此, 通过改变沉积次数以增加薄膜厚度, 可以显著影响外延薄膜的晶体结构和畴结构。图 3 为沉积次数对 BFO 薄膜的畴结构与铁电性能的影响。当沉积次数为 2700 次时, T 相 BFO 薄膜的 PFM 面内相位图(见图 3a)。对 PFM

面内相位图的分析表明, 此时 T 相 BFO 薄膜具有明显的面内极化分量。从亮暗对比度及条纹方向可以推断, 面内极化分量呈现出 4 个方向, 并且规整地排列成条纹状畴结构。当沉积次数增加至 3600 次时, BFO 薄膜的 PFM 面内相位图(见图 3b)。在台阶流动的 T 相 BFO 区域, 条纹畴结构得以保持,

并且条纹更加规整,大面积沿着右下方排列。而在横纵交错的 R/T 混合相条纹形貌区域,出现了多个取向的月牙状畴结构,这一现象表明,随着薄膜厚度的增加,原本的条纹状 T 相畴结构转变为 R/T 混合相畴结构,并进一步证实了沉积次数的增加会对高应变薄膜的晶体结构产生显著影响。此外,由于 T 相 BFO 的薄膜厚度仅有 50 nm 左右,此时薄膜的畴尺寸更细小,极化取向难标定。为了进一步展示 T 相 BFO 薄膜的 4 个极化取向,运用相同的手段表征了 R/T 混合相中 T 相 BFO 薄膜部分的极化取向,发现此 $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ 区域内, T 相条纹畴由净极化向左下和向左上 2 种条纹组成(见图 3b 插图)。由图 3c 可见,尽管表面形貌起伏较大,但该薄膜的面内铁电畴信号却显著增强,这归因于在应变夹持状态下, BFO 晶格的铁电极化主要被束缚

在面外方向。随着应变的弛豫,面内极化分量逐渐增大,从而导致 PFM 面内相位图的信号增强。此外,通过横向对比图 3a 和图 3c,发现随着薄膜厚度的增加,铁电畴的尺寸也随之增大,这一结果与前人研究一致^[28-29]。

为了表征 T 相、R/T 混合相、R'相薄膜矫顽电场的变化规律,通过 PFM 技术对 3 种薄膜进行了电滞回线和蝴蝶曲线的表征。由图 3d~图 3f 可见,3 种薄膜均具有良好的铁电性,其中,电滞回线中的不对称性源于 BFO 薄膜与镧锶锰氧 LSMO 底电极之间的内建电场。观察 3 种薄膜的翻转电压,发现随着薄膜厚度的增加,所需翻转电压增加,带入 3 种薄膜的厚度后可计算得到其正向矫顽电场分别为 403、389 KV/cm 和 325 KV/cm,负矫顽电场分别为 806、389 KV/cm 和 108 KV/cm。

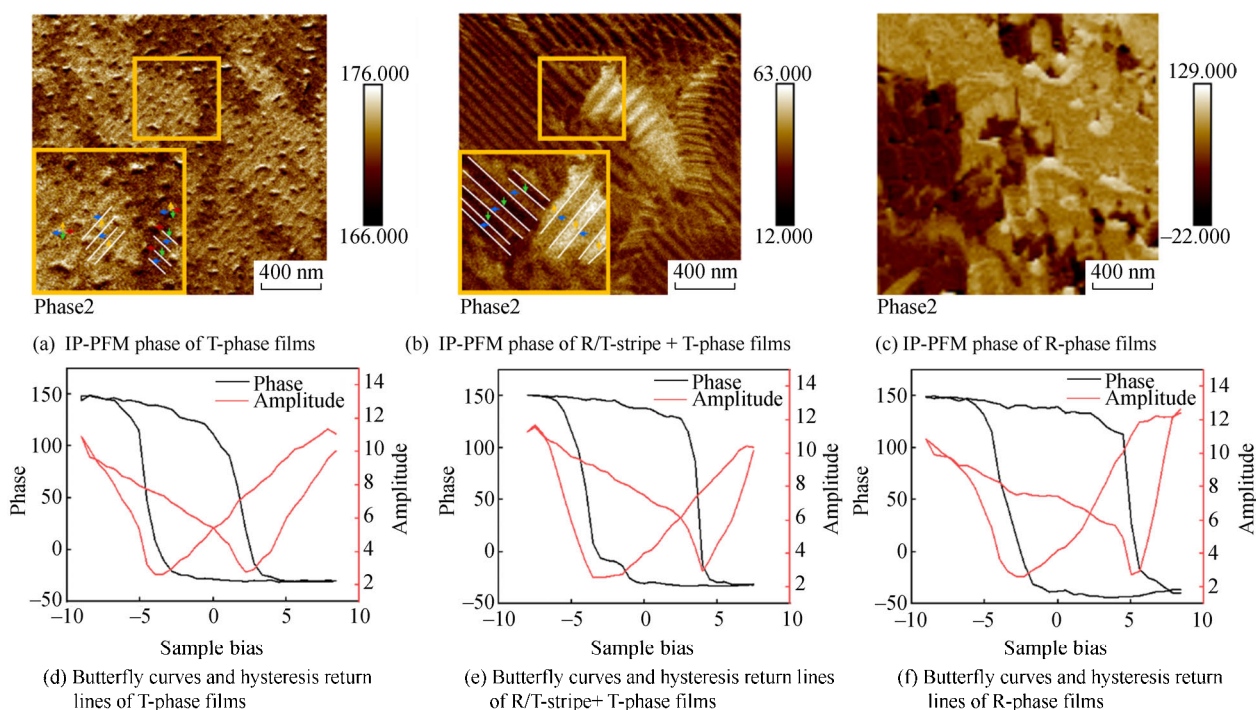


图 3 沉积次数对 BFO 薄膜的畴结构与铁电性能的影响

Fig. 3 Effect of number of deposition on domain structure and ferroelectric properties of BFO films

2.2 沉积速率对 BFO/LAO 外延薄膜晶体结构及畴结构的影响

除沉积次数导致的外延应变变化外,激光能量也是影响铁电薄膜晶体结构及畴结构的重要因素。当激光作用于靶材时,靶材晶胞被蒸发,其运动速度和薄膜生长的沉积速率均与激光能量密切相关^[30]。因此,通过调控激光能量来改变薄膜生长模式是可行的。薄膜的生长模式主要分为层状生长、岛状生长和层-岛混合生长 3 种模式^[31-36]。由图 1b 和图 1c

可见,当激光能量密度从 1.35 J/cm^2 增加至 1.50 J/cm^2 时, BFO 薄膜的生长模式从层状台阶流动生长转变为层-岛混合生长模式。

为了进一步探究激光能量与薄膜生长模式之间的关系,在保持其他生长参数不变的情况下,分别选择了激光能量密度为 0.90 J/cm^2 、 1.35 J/cm^2 和 1.50 J/cm^2 的条件来生长 BFO 薄膜。图 4 为激光能量对 BFO 薄膜的形貌与畴结构影响。由图 4a 可见,当激光能量密度为 0.90 J/cm^2 时,薄膜维持层状台阶流动生长

模式,但在形貌上出现了杂质小颗粒,这是由于低激光能量无法完全激发 BFO 靶材所致。当激光能量密度增加至 1.35 J/cm^2 时,薄膜的生长模式从层状台阶流动转变为层-岛混合生长模式,这一结果与图 1 的结论一致。此时,岛状结构之间相互连接,形成了许多形状不规则的纳米岛(见图 4b)。由图 4c 可以看出,薄膜继续维持岛状生长模式,且纳米岛的密度更高,尺寸更小。观察形貌对应的 PFM 面内相位图可以发现,在层状台阶流动的 BFO 薄膜中(见图 4d),存在不同取向的面内极化,这与图 3 中的结论一致。此外,在形貌中的杂质小

颗粒位置并未出现铁电畴信号,这进一步表明在低激光能量密度下,虽然 BFO 薄膜能够维持层状生长,但会伴随非铁电相杂质的出现。与图 4d 中观察到的杂质颗粒不同,图 4e 纳米岛具有铁电极化特性,且极化分布与前人的研究结果一致^[26]。此外,在非纳米岛区域,观察到了与层状 BFO 相同的条纹畴结构,这进一步证明了此时薄膜处于层-岛混合生长模式。由图 4f 可以看出,在纳米岛区域,铁电畴结构与常见的中心收敛/发散型畴不同。由于纳米岛的面积更小,其铁电畴结构更加碎片化,可具有更丰富的拓扑畴特征。

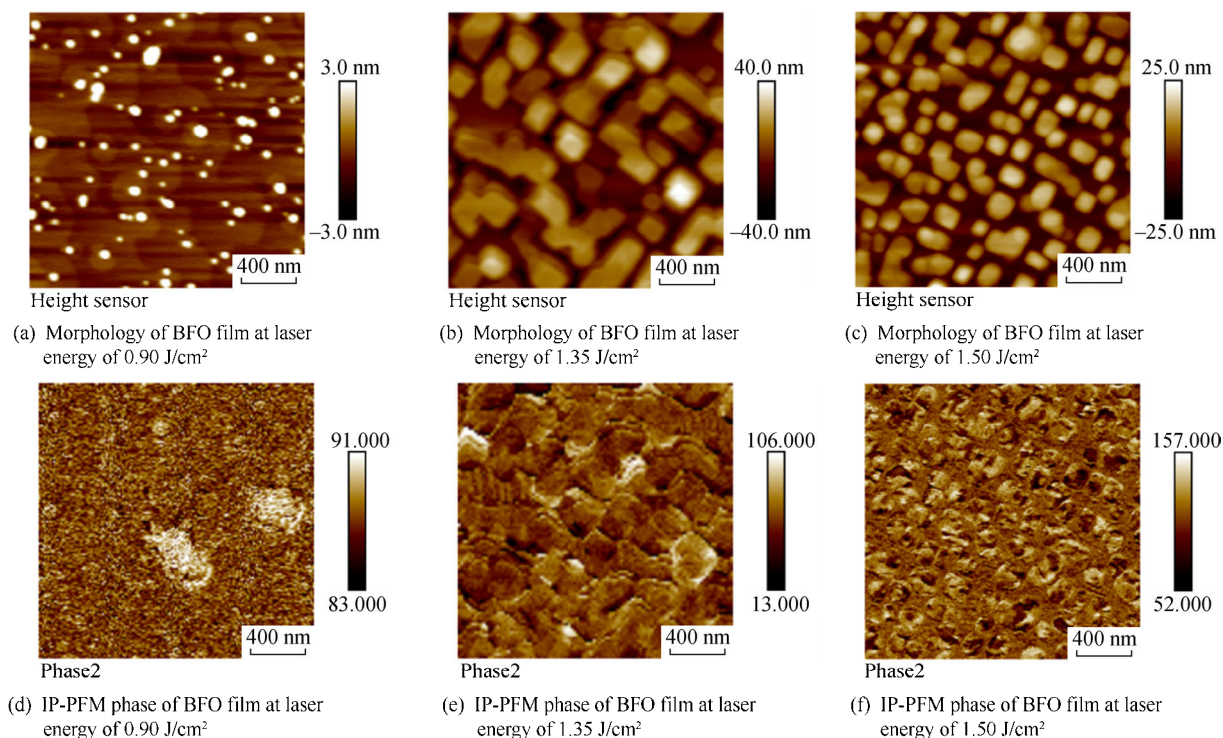


图 4 激光能量对 BFO 薄膜的形貌与畴结构影响

Fig. 4 Effect of laser energy on the morphology and domain structure of BFO thin films

2.3 BFO/LAO 外延薄膜晶体结构及生长模式变化的机理

为了深入探究应变弛豫对 BFO 薄膜晶体结构的影响,利用有限元模拟方法分析了薄膜厚度对应变弛豫的影响,模拟计算了厚度分别为 10、50、80 nm 和 130 nm 的 BFO/LAO 薄膜的应变弛豫情况(初始外延应变为 -4.50%)。图 5 为 BFO/LAO 外延薄膜应变弛豫及生长模式机理研究。由图 5a 和图 5b 可见,当薄膜厚度为 10 nm 和 50 nm 时,应变弛豫现象不明显,薄膜基本维持在 -4.50% 的应变状态,此时薄膜应为 T 相 BFO 薄膜。随着薄膜厚度增加至 80 nm,应变开始发生弛豫,薄膜表面应变从 -4.50%

弛豫至 -4.41% 。进一步增加薄膜厚度至 130 nm 时,应变弛豫现象更为显著,表面应变弛豫至 -3.87% ,表明薄膜应变弛豫程度与薄膜厚度呈正相关,即薄膜厚度越大,应变弛豫越显著,这与图 2 和图 3 中通过实验观察到的结论一致,进一步证实了薄膜厚度对应变弛豫的重要影响。

此外,为阐释激光能量对 BFO 薄膜生长模式的影响,可引入“蒸发深度”这一概念。蒸发深度是指在 PLD 过程中,每个脉冲激光与 BFO 靶材相互作用后所蒸发的靶材物质的量。若仅以激光能量为自变量,则单个脉冲激光蒸发靶材的物质质量(ΔZ)可表示为:

$$\Delta Z = \frac{(1-R)}{\Delta H(300K \rightarrow T_m) + \Delta H_{SL} + \Delta H(T_m \rightarrow T_b) + \Delta H(T_m \rightarrow T_b) + \Delta H_{LV}} (E - E_{th}) \quad (1)$$

式中: E 为每个脉冲激光的能量; E_{th} 为靶材材料的蒸发能量阈值; $\Delta H(300K \rightarrow T_m)$ 为靶材从室温到熔点的焓变; ΔH_{SL} 为靶材的融化潜热; $\Delta H(T_m \rightarrow T_b)$ 为靶材从熔点到沸点的焓变; ΔH_{LV} 为靶材的蒸发潜热。根据式(1), 在 PLD 过程中, 靶材中被激发的物质质量与激光能量呈正比关系。此外, 激光蒸发靶材后, 材料在空间中运动的区域被称为羽辉, 其尺寸同样与激光能量密切相关。当激光能量较小时, 单个脉冲激光激发出的 BFO

晶胞数量较少, 且羽辉较小。此时, 同一时刻沉积到衬底上的 BFO 晶胞数量有限, BFO 晶胞有足够的空间扩散并运动至平衡位置, 从而形成层状台阶流动生长模式(见图 5c)。相反, 当激光能量较大时, 单个脉冲激光激发出的 BFO 晶胞数量显著增多, 羽辉区域更大。此时, 同一时刻在衬底上会形成更多的形核点, BFO 晶胞更容易聚集并形成岛状结构, 从而导致薄膜转变为岛状生长模式(见图 5d)。

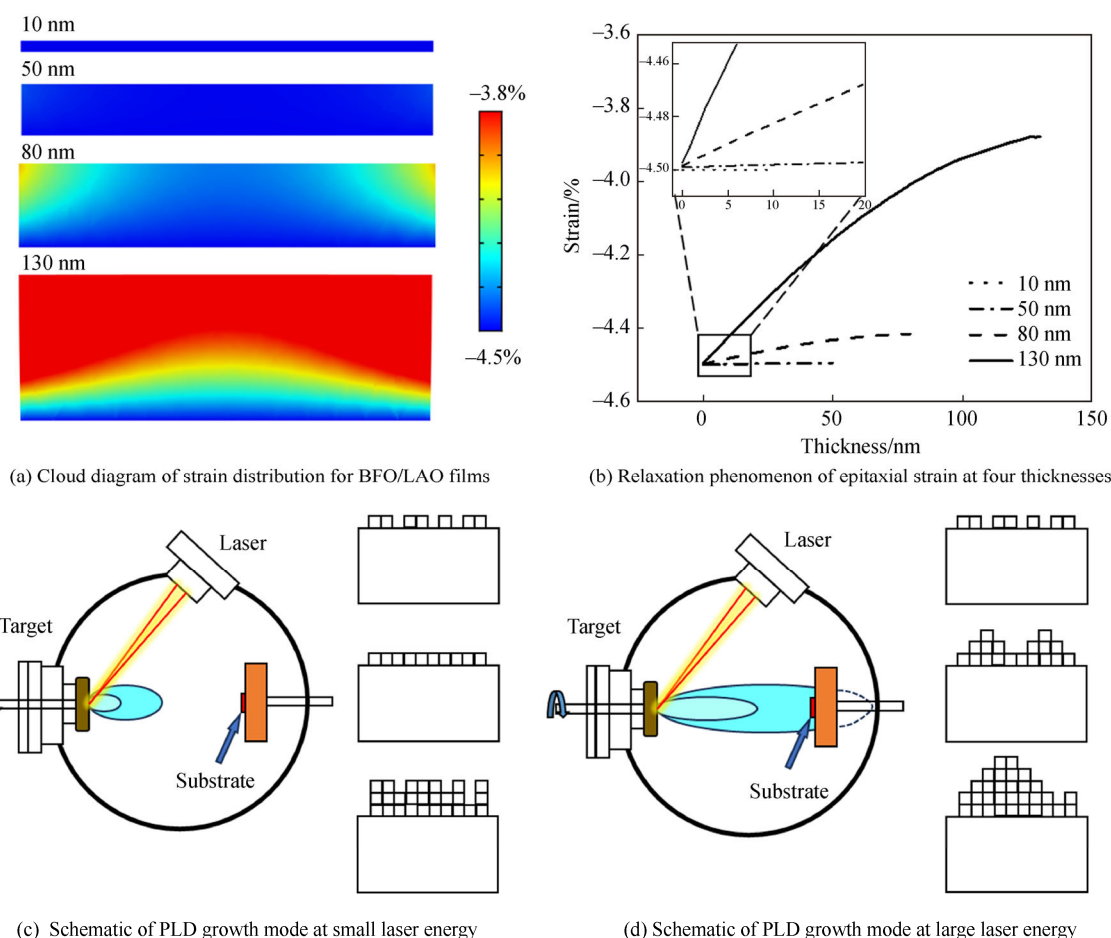


图 5 BFO/LAO 外延薄膜应变弛豫及生长模式机理研究

Fig. 5 Mechanistic study of strain relaxation and growth mode of BFO/LAO epitaxial thin films

3 结论

随着薄膜厚度的增加, 衬底施加的外延应变逐渐弛豫, 高应变 BFO 薄膜的晶体结构发生显著变化。当沉积次数分别为 2700 次(49.6 nm)、3600 次(102.8 nm)和 5400 次(184.4 nm)时, 薄膜依次从 T 相 BFO 转变为 R/T 混合相 BFO, 最终转变为 R' 相 BFO

薄膜, 这一转变过程揭示了薄膜厚度对外延应变弛豫及晶体结构的重要调控作用。通过调控激光能量, 实现了薄膜生长模式的转变。

当激光能量密度分别为 0.90、1.35 J/cm² 和 1.50 J/cm² 时, 薄膜依次从 T 相 BFO 转变为低密度和高密度 BFO 纳米岛薄膜。激光能量的增加不仅影响薄膜的生长模式, 更显著改变了薄膜的微观结构

和铁电畴分布。此外,通过有限元模拟计算了薄膜厚度对应变弛豫的影响。当薄膜厚度超过 80 nm 时,应变弛豫现象显著增强,表面应变从−4.50%快速弛豫至−4.41%,这一弛豫过程导致 BFO 晶体结构发生转变,进一步证实了薄膜厚度在调控应变弛豫中的关键作用。

最后,通过计算单个脉冲激光蒸发靶材的物质质量,深入分析了沉积速率对薄膜生长模式的影响。低激光能量下,薄膜倾向于层状台阶流动生长,而高激光能量下,薄膜则转变为岛状生长模式,这一发现为理解激光能量对薄膜生长模式的调控机制提供了重要依据。

(第二十七届中国科协年会学术论文)

参考文献:

- [1] FU H, COHEN R E. Polarization rotation mechanism for ultrahigh electromechanical response in single-crystal piezoelectrics[J]. *Nature*, 2000, 403(6767): 281–283.
- [2] PAULL O, XU C S, CHENG X, et al. Anisotropic epitaxial stabilization of a low-symmetry ferroelectric with enhanced electromechanical response[J]. *Nat Mater*, 2022, 21(1): 74–80.
- [3] LIOU Y D, CHIU Y Y, HART R T, et al. Deterministic optical control of room temperature multiferroicity in BiFeO₃ thin films[J]. *Nat Mater*, 2019, 18(6): 580–587.
- [4] WANG J, YANG H Y, WANG Y, et al. Polarization-switching pathway determined electrical transport behaviors in rhombohedral BiFeO₃ thin films[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(42): 17746–17753.
- [5] WANG J, MA J, YANG Y B, et al. Ferroelectric photodetector with high current on–off ratio ($\sim 1 \times 10^4$) in self-assembled topological nanoislands[J]. *ACS Appl Electron Mater*, 2019, 1(6): 862–868.
- [6] WANG J, FAN Y Y, SONG Y, et al. Microscopic physical origin of polarization induced large tunneling electroresistance in tetragonal-phase BiFeO₃[J]. *Acta Mater*, 2022, 225: 117564.
- [7] ZHANG S J, LI F, JIANG X N, et al. Advantages and challenges of relaxor-PbTiO₃ ferroelectric crystals for electroacoustic transducers- A review[J]. *Prog Mater Sci*, 2015, 68: 1–66.
- [8] WANG J, MA J, HUANG H B, et al. Ferroelectric domain-wall logic units[J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 3255.
- [9] DAMJANOVIC D. Contributions to the piezoelectric effect in ferroelectric single crystals and ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2005, 88(10): 2663–2676.
- [10] LI F, ZHANG S J, YANG T N, et al. The origin of ultrahigh piezoelectricity in relaxor-ferroelectric solid solution crystals[J]. *Nat Commun*, 2016, 7: 13807.
- [11] ZECHES R J, ROSSELL M D, ZHANG J X, et al. A strain-driven morphotropic phase boundary in BiFeO₃[J]. *Science*, 2009, 326(5955): 977–980.
- [12] ZHANG J X, XIANG B, HE Q, et al. Large field-induced strains in a lead-free piezoelectric material[J]. *Nat Nanotechnol*, 2011, 6(2): 98–102.
- [13] YIN X Z, CHEN C, FAN Z, et al. Coexistence of multiple morphotropic phase boundaries in strained La-doped BiFeO₃ thin films[J]. *Mater Today Phys*, 2021, 17: 100345.
- [14] HAN H, LEE K, LEE W, et al. Fabrication of epitaxial nanostructured ferroelectrics and investigation of their domain structures[J]. *J Mater Sci*, 2009, 44(19): 5167–5181.
- [15] LIU Y, WANG Y J, ZHU Y L, et al. Large scale two-dimensional flux-closure domain arrays in oxide multilayers and their controlled growth[J]. *Nano Lett*, 2017, 17(12): 7258–7266.
- [16] LI Y, JIN Y M, LU X M, et al. Rewritable ferroelectric vortex pairs in BiFeO₃[J]. *NPJ Quantum Mater*, 2017, 2: 43.
- [17] DAS S, TANG Y L, HONG Z, et al. Observation of room-temperature polar skyrmions[J]. *Nature*, 2019, 568(7752): 368–372.
- [18] WANG Y J, FENG Y P, ZHU Y L, et al. Polar meron lattice in strained oxide ferroelectrics[J]. *Nat Mater*, 2020, 19(8): 881–886.
- [19] MA J, MA J, ZHANG Q H, et al. Controllable conductive readout in self-assembled, topologically confined ferroelectric domain walls[J]. *Nat Nanotechnol*, 2018, 13(10): 947–952.
- [20] WANG J, LIANG D S, MA J, et al. Polar Solomon rings in ferroelectric nanocrystals[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 3941.
- [21] 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(8): e1700919.
- [22] ABID A Y, SUN Y W, HOU X, et al. Creating polar antivortex in PbTiO₃/SrTiO₃ superlattice[J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 2054.
- [23] XU B, GONG Z P, LIU J R, et al. Tunable ferroelectric topological defects on 2D topological surfaces: Complex strain engineering skyrmion-like polar structures in 2D materials[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(26): 2311599.
- [24] TAN C B, DONG Y Q, SUN Y W, et al. Engineering polar vortex from topologically trivial domain architecture[J]. *Nat Commun*, 2021, 12: 4620.
- [25] SÁNCHEZ-SANTOLINO G, ROUCO V, PUEBLA S, et al. A 2D ferroelectric vortex pattern in twisted BaTiO₃ freestanding layers[J]. *Nature*, 2024, 626(7999): 529–534.
- [26] FAN Y Y, LIANG D S, YANG H Y, et al. Curvature conservation and conduction modulation for symmetric charged ferroelectric domain walls[J]. *Acta Mater*, 2024, 270: 119861.
- [27] LIU H J, YANG P, YOU L, et al. Nanoscale phase mixture in uniaxial strained BiFeO₃ (110) thin films[J]. *J Appl Phys*, 2015, 118(10): 104103.
- [28] REN J, TANG S Y, GUO C Q, et al. Surface effect of thickness-dependent polarization and domain evolution in BiFeO₃ epitaxial ultrathin films[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16(1): 1074–1081.
- [29] XU K, TANG S Y, GUO C Q, et al. Antiferroelectric domain modulation enhancing energy storage performance by phase-field simulations[J]. *J Materiomics*, 2025, 11(3): 100901.
- [30] LI Z H, ZHANG D M, CHEN Z J, et al. Study on the mechanism of the deposition process of KTN thin film by pulsed laser[J]. *Acta Phys Sin*, 2001(10): 1950–1955.
- [31] GABRIEL V, KOCÁN P, HOLÝ V. Growth-rate model of epitaxial layer-by-layer growth by pulsed-laser deposition[J]. *Phys Rev E*, 2022, 106(3/2): 035302.
- [32] LIU S, TIAN Z J, SHEN L D, et al. Monte Carlo simulation of ceramic grain growth during laser ablation processing[J]. *Optik*, 2021, 227: 165569.

- [33] ZHANG R Q, XU X H, ZHANG S Y, et al. Monte Carlo simulation of growth of binary bcc structured layers[J]. *Phys Rev B*, 2008, 78(7): 075419.
- [34] SINGH J, MADHUKAR A. Prediction of kinetically controlled surface roughening: A Monte Carlo computer-simulation study[J]. *Phys Rev Lett*, 1983, 51(9): 794–797.
- [35] ERES G, TISCHLER J Z, ROULEAU C M, et al. Quantitative determination of energy enhanced interlayer transport in pulsed laser deposition of SrTiO_3 [J]. *Phys Rev B*, 2011, 84(19): 195467.
- [36] NEAVE J H, DOBSON P J, JOYCE B A, et al. Reflection high-energy electron diffraction oscillations from vicinal surfaces: A new approach to surface diffusion measurements[J]. *Appl Phys Lett*, 1985, 47(2): 100–102.

Growth Mode and Domain Structure of Bismuth Ferrite Thin Films at High-Substrate Strain

YANG Huayu¹, GUO Changqing¹, WANG Jing^{1,2}, HUANG Houbing^{1,2}

(1. School of Interdisciplinary Science, and School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Division of Atmosphere and Aerospace Information Technology, Beijing Institute of Technology, Zhuhai, Zhuhai 519088, Guangdong, China)

Extended Abstract

Introduction Bismuth ferrite (BiFeO_3 , BFO) is a well-known ferroelectric material with excellent piezoelectric and ferroelectric properties at room and high temperatures, attributed to its high Curie temperature (1103 K). Its rich topological domain structures, such as vortex domains and skyrmions, show potential for high-density data storage due to their small size and stability. Recent studies show that ferroelectric materials near the morphotropic phase boundary (MPB) exhibit enhanced piezoelectric properties. Methods like applying strain, changing substrate orientation, and doping can create MPB structures in BFO films, improving their performance. Ferroelectric topological domains can be induced by engineering film boundaries, offering new opportunities for high-density information storage and logic devices. Pulsed Laser Deposition (PLD) was used to fabricate BFO films. By adjusting parameters, T-phase, R/T mixed-phase, and R-phase films were prepared. The effects of thickness and laser energy on crystal structure, growth mode, and domain structure were investigated. Finite element simulation and thermodynamic analysis revealed the influence of strain relaxation and deposition rate on film properties.

Methods BFO films were fabricated on (001)-oriented LaAlO_3 (LAO) substrates using PLD with a KrF excimer laser (248 nm wavelength, 3 Hz frequency). By adjusting the number of pulses (2700, 3600, 5400) and laser energy density (0.90–1.50 J/cm²), various BFO films (T-phase, R/T mixed-phase, R-phase) were prepared. A Bi-rich $\text{Bi}_{1.1}\text{FeO}_3$ target was used to compensate for Bi evaporation. Growth conditions were 700 °C substrate temperature and 13 Pa oxygen pressure, followed by annealing at 650 °C in 20000 Pa oxygen for 30 min and cooling to room temperature at 5 °C/min. The epitaxial strain on BFO from LAO was –4.5%. Characterization was performed using X-ray Diffraction (XRD) with a Rigaku Ultima IV, Atomic Force Microscopy (AFM) with a Bruker Dimension XR, and Piezoresponse Force Microscopy (PFM) with a Pt/Ir-coated Si cantilever. Finite element simulation was conducted to study strain distribution in BFO films on LAO, assuming a –4.5% strain boundary condition. The simulation, performed at 300 K with a 1 nm grid size, provided theoretical support for the experimental results.

Results and Discussion In thin film systems, strain relaxation occurs as film thickness increases. Changing deposition cycles to increase thickness significantly impacts the crystal and domain structures of epitaxial films. With 2700 deposition cycles, the film exhibits a layer-by-layer step-flow growth mode with distinct in-plane polarization components in the T-phase BFO, forming regular stripe-like domains. Increasing cycles to 3600 results in an interwoven R/T mixed-phase stripe pattern and crescent-shaped domains, indicating a transition from T-phase to R/T mixed-phase structure. Further increasing cycles to 5400 leads to significant surface roughness, transitioning the film to R-phase BFO as the epitaxial relationship is disrupted. This suggests that excessive thickness causes strain relaxation, enhancing in-plane polarization signals in PFM images and increasing domain size.

Laser energy is another crucial factor affecting film growth. Higher laser energy increases the amount of evaporated target material and the plume size. At low energy (0.90 J/cm²), the film maintains layer-by-layer growth with impurity particles, showing in-plane polarizations in different orientations. Increasing energy to 1.35 J/cm² induces a transition to layer-island mixed growth, forming interconnected nanodots with ferroelectric characteristics. Further increasing energy to 1.50 J/cm² results in higher-density, smaller nanodots in an island growth mode, with fragmented domain structures.

Finite element simulation was used to analyze the effect of film thickness on strain relaxation in BFO/LAO films. Films with thicknesses of 10 nm and 50 nm showed minimal strain relaxation, maintaining –4.5% strain (T-phase). However, at 80 nm, strain relaxation began (–4.41%), and at 130 nm, it became more pronounced (–3.87%). This indicates that thicker films experience more significant strain relaxation, consistent with experimental observations. The concept of "evaporation depth" helps explain the impact

of laser energy on growth modes. At low laser energy, fewer BFO cells are evaporated, allowing them to diffuse and form layer-by-layer structures. Conversely, high laser energy increases the number of evaporated cells and nucleation sites, promoting island growth. This study provides valuable insights into the effects of deposition cycles and laser energy on BFO film growth, offering guidance for optimizing film properties.

Conclusions This study explores how epitaxial strain and growth mode affect the crystal structure and ferroelectric domains in BFO films. As film thickness increases, epitaxial strain relaxes, causing significant changes in high-strain BFO films. Films transition from T-phase to R/T mixed-phase and then R-phase BFO with increasing deposition cycles (2700 to 5400), highlighting thickness's role in strain relaxation and structure. Adjusting laser energy density (0.90 J/cm^2 to 1.50 J/cm^2) shifts growth modes from T-phase to nanodot films, altering microstructure and domain distribution. Finite element simulations show that strain relaxation accelerates when film thickness exceeds 80 nm, with surface strain relaxing from -4.5% to -4.41% . Calculations of evaporated material per pulse reveal that low laser energy promotes layer-by-layer growth, while high energy induces island growth. These findings provide crucial insights into laser energy's role in controlling film growth and offer valuable guidance for developing high-performance piezoelectric materials and information storage devices.

Keywords bismuth ferrate; pulsed laser deposition; epitaxial strain; crystal structure; domain structure