



«Яскраві» та «темні» доменні стінки у феріелектричних шаруватих халькогенідах

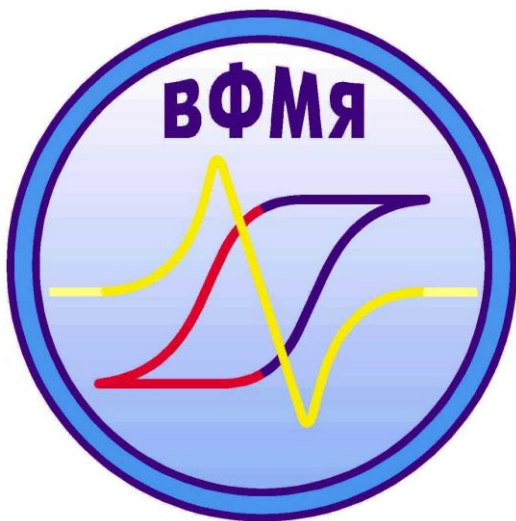
Г.М. Морозовська¹, Є.А. Єлісєєв²,
Ю.М. Височанський³,
S.V.Kalinin⁴, P. Maksymovych⁴

1 – ІФ НАН України

2 – ІПМ НАН України,

3 – УжгНУ

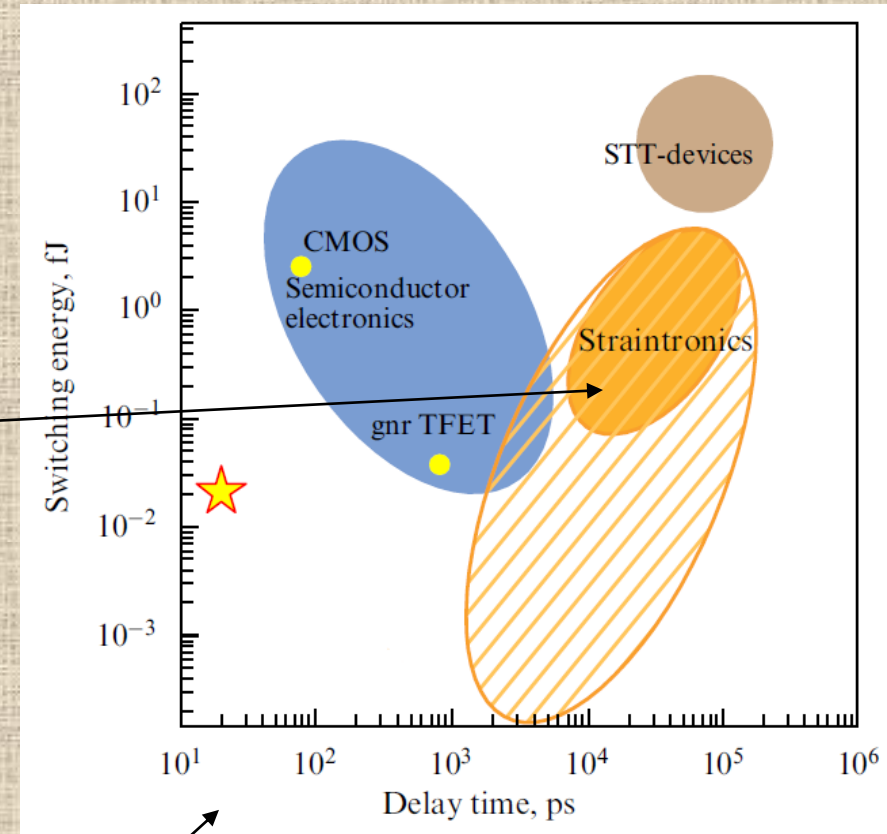
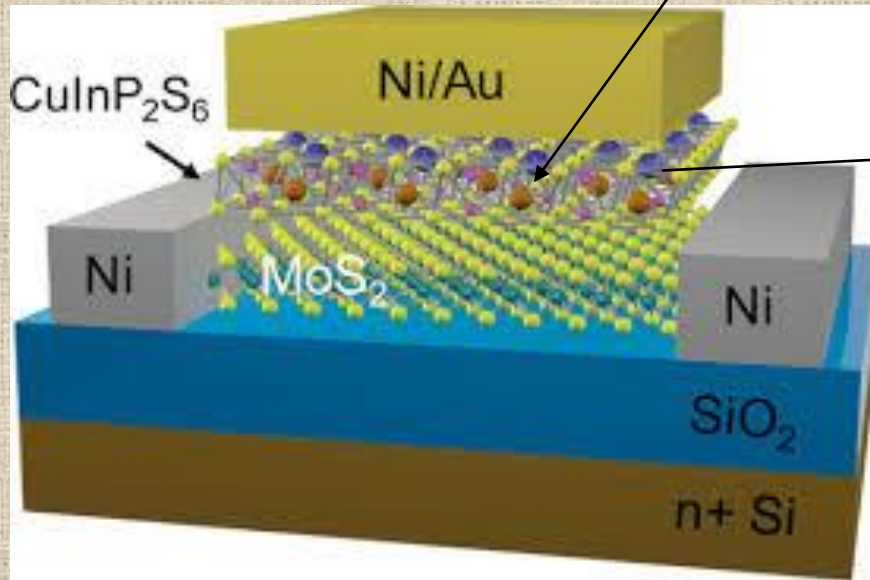
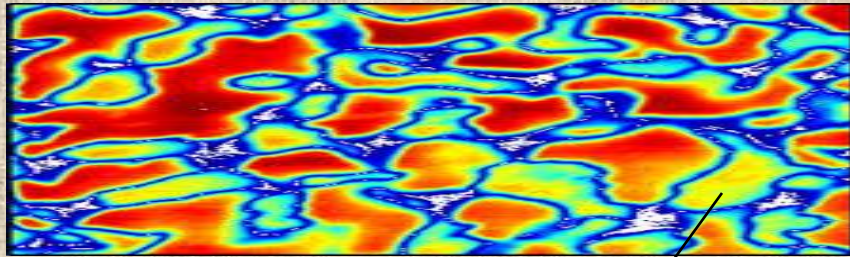
4 – ORNL



ПНК -2020, ІФ НАНУ, Київ, 2021, 9-10 лютого

Вступ

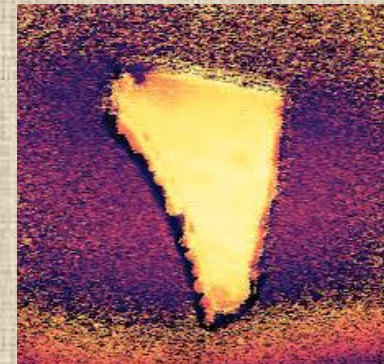
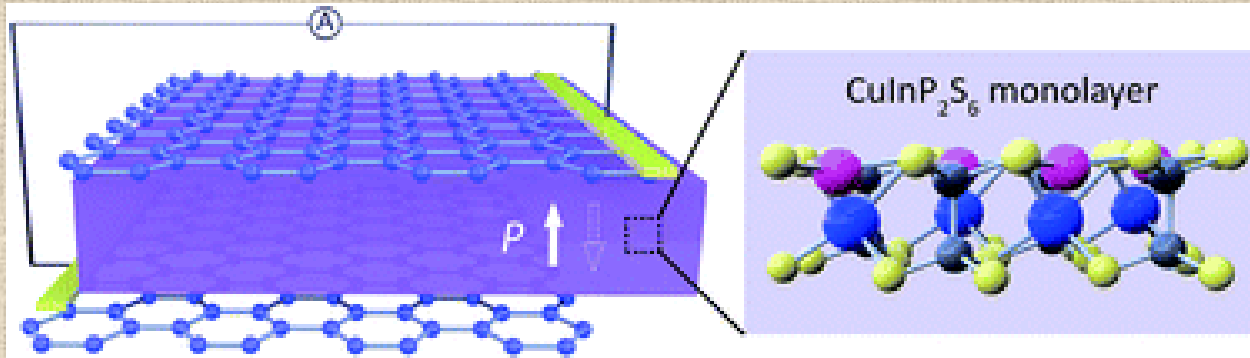
Нещодавно виявлені мультифероїки - шаруваті халькогеніди на основі Cu з хімічною формулою CuInP_2Q_6 (Q – це S або Se), є перспективними низьковимірними одновісними фероелектриками [1-3], наприклад, одно- або кілька-шаровими. Дослідження фізичної природи параметрів **структурного** та **полярного** дальнього порядку, фазових границь та особливостей формування доменної структури в цих матеріалах [3] мають фундаментальне значення і є важливими для їх застосувань у нанoeлектроніці.



1. Актуальність роботи

Останньою «знахідкою» є незвичайні «яскраві» границі доменів у $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$, які посилюють локальний п'єзоелектричний відгук, виміряний за допомогою п'єзоелектричної силової мікроскопії (**PFM**) [4]. Існування яскравих границь нічим не заборонено, але детальний фізичний механізм, за допомогою якого ці границі стають п'єзоелектрично активними, їхні фізичні властивості, такі як незвична форма та рухливість, а також існування подібних границь у інших фероїках не зрозумілі.

Ми спробували пояснити «яскраві» стінки співіснуванням п'єзоелектричної (**FE** або **FEI**) та неп'єзоелектричної (**AFE**) фаз у $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$. Атомарна структура доменних областей розрахована нашими співавторами на основі теорії функціональної густини (**DFT**).



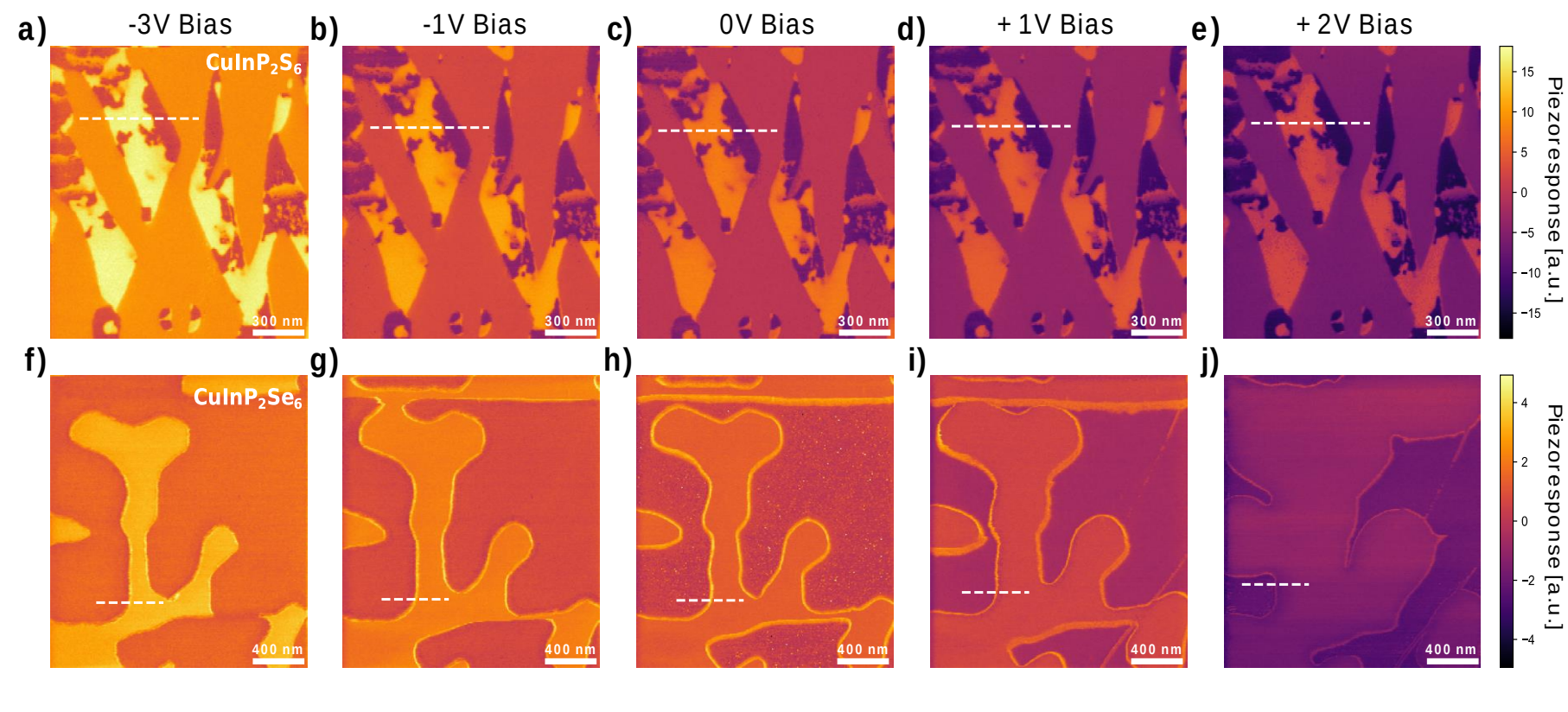
[1]. A. Belianinov et al. "CuInP₂S₆-Room Temperature Layered Ferroelectric." *Nano Lett.*, 15 (6), pp 3808–3814 (2015).

[2]. Liubachko, V. et al. Anisotropic thermal properties and ferroelectric phase transitions in layered CuInP₂S₆ and CuInP₂Se₆ crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **111**, 324–327 (2017).

[3]. E. A. Eliseev et al. Labyrinthine domains in ferroelectric nanoparticles: Manifestation of a gradient-induced morphological phase transition. *Phys.Rev. B* **98**, 054101 (2018)

[4]. A. Dziaugys, et al. Piezoelectric domain walls in van der Waals antiferroelectric CuInP₂Se₆. *Nature Communications* **11**, Article number: 3623 (2020)

2. Польова поведінка яскравих і темних доменних стінок

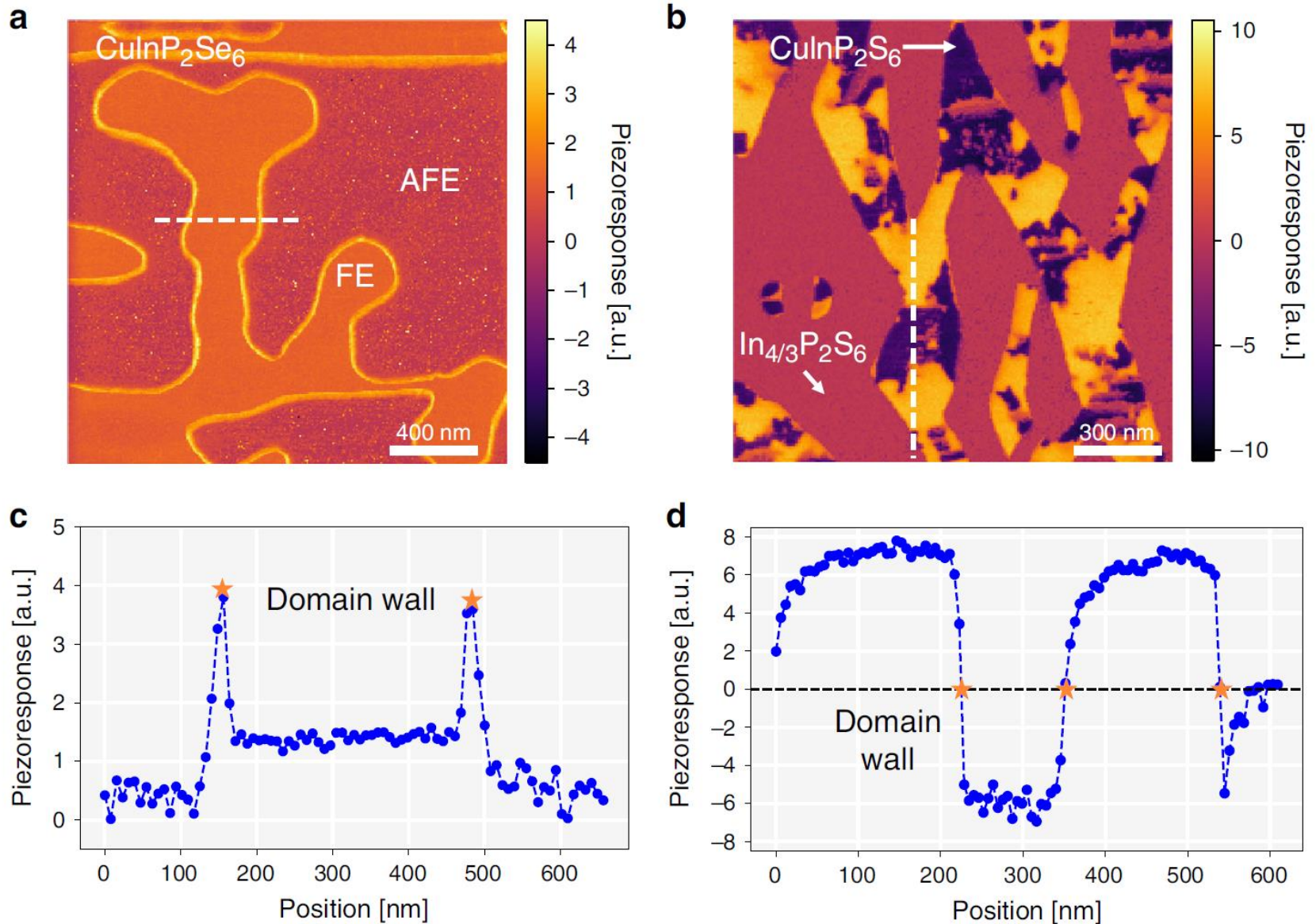


PFM зображення CuInP_2S_6 та $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$. **(a – e)** CuInP_2S_6 (розмір зображення 1,5 мкм x 1,5 мкм) при кімнатній температурі в контрольованому середовищі.

(f – j) $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ (розмір зображення 2,0 мкм x 2,0 мкм) при 140 K у надвисокому вакуумі.

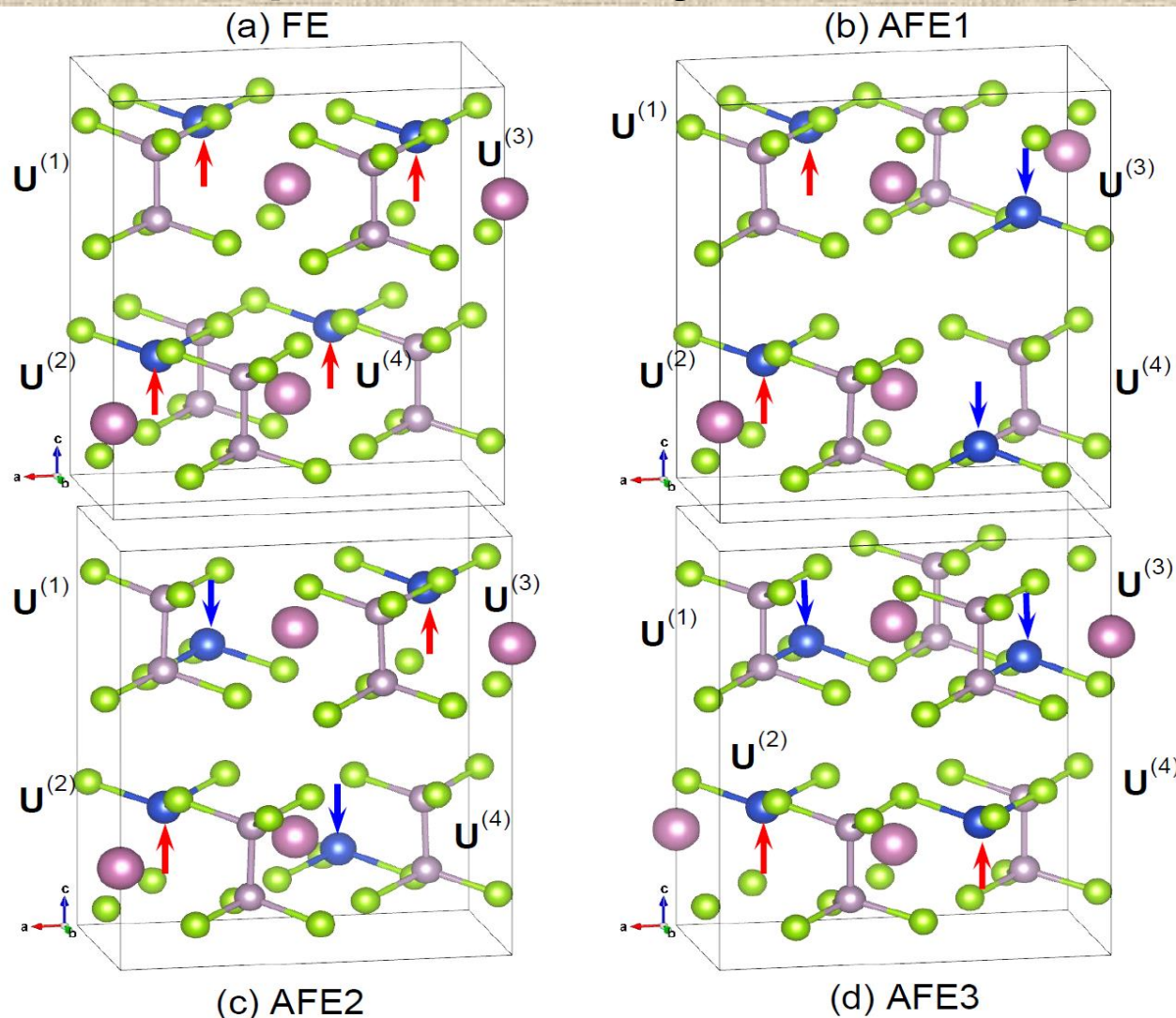
A. Dziaugys et al. Piezoelectric domain walls in van der Waals antiferroelectric $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$. *Nature Communications* **11**, Article number: 3623 (2020), (<https://doi.org/10.1038/s41467-020-17137-0>)

3. Профілі яскравих та темних доменних стінок



A. Dziaugys, et al. Piezoelectric domain walls in van der Waals antiferroelectric $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$. Nature Communications **11**, Article number: 3623 (2020)

4. Атомарні зміщення у FE та AFE фазах $\text{CuInP}_2(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_6$



Елементарна комірка $\text{CuInP}_2(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_6$, зміщення атомів отримано методом DFT. Маленькі жовті, сині, фіолетові та більші фіолетові кульки є атомами S (або Se), Cu, P та In. Червоні та сині стрілки всередині 4-х атомарних груп - напрямок дипольного моменту відповідних атомних змещень $U(i)$ у фероелектричному FE стані (a) та трьох по-різному впорядкованих антифероелектричних станах: AFE1 (b), AFE2 (c) та AFE3 (d).

A. N. Morozovska et al. Phenomenological description of bright domain walls in ferroelectric-antiferroelectric layered chalcogenides. Phys. Rev.B, **102**, 174108 (2020)

<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.102.174108>

5. Підхід Ландау-Гінзбурга-Девоншира для 4-х підрешіток

Використовуючи феноменологічний підхід Ландау-Гінзбурга-Девоншира (**LGD**) у поєднанні з моделлю чотирьох підрешіток (**FSM**), можна дослідити виникнення, стабільність та структуру границь між антифероелектричною, фероелектричною та феріелектричною фазами в шаруватих антиферо-фероелектричних (**AFE-FE**) фероїках, таких як $\text{CuInP}_2(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_6$.

Гібридний підхід LGD-FSM забезпечує зв'язок між “мікроскопічними” параметрами порядку - зміщеннями $\mathbf{U}$ полярно-активних атомних груп та “континуальними” параметрами дальнього порядку, такими як поляризація $\mathbf{P}$ та антиполярний параметр $\mathbf{A}$. Вільна енергія Ландау для феріелектрика з неполярною параелектричною фазою, яка містить парні ступені $\mathbf{U}$, має вигляд

$$G_{\text{Landau}} = \alpha_{ij}(\mathbf{U}^{(i)}, \mathbf{U}^{(j)}) + \beta_{ijkl}(\mathbf{U}^{(i)}, \mathbf{U}^{(j)})(\mathbf{U}^{(k)}, \mathbf{U}^{(l)}) + \gamma_{ijklmn}(\mathbf{U}^{(i)}, \mathbf{U}^{(j)})(\mathbf{U}^{(k)}, \mathbf{U}^{(l)})(\mathbf{U}^{(m)}, \mathbf{U}^{(n)})$$

Верхній індекс $i, j, k, l = 1, 2, 3, 4$ позначає вектори зміщення $\mathbf{U}$, що відповідають одній з чотирьох підрешіток у AFE-FE фероїку. Зв'язок зміщень $\mathbf{U}$ з $\mathbf{P}$ та $\mathbf{A}$:

$$P_i = \frac{q}{2} (U_i^{(1)} + U_i^{(2)} + U_i^{(3)} + U_i^{(4)}), \quad A_i = \frac{q}{2} (U_i^{(1)} - U_i^{(2)} - U_i^{(3)} + U_i^{(4)}),$$
$$B_i = \frac{q}{2} (U_i^{(1)} - U_i^{(2)} + U_i^{(3)} - U_i^{(4)}), \quad \tilde{A}_i = \frac{q}{2} (U_i^{(1)} + U_i^{(2)} - U_i^{(3)} - U_i^{(4)}).$$

6. Функціонал вільної енергії LGD

Для одновісного фероїка з фазовими переходами другого роду між парата впорядкованими FE та AFE фазами об'ємна густина вільної енергії LGD у безрозмірних змінних дорівнює:

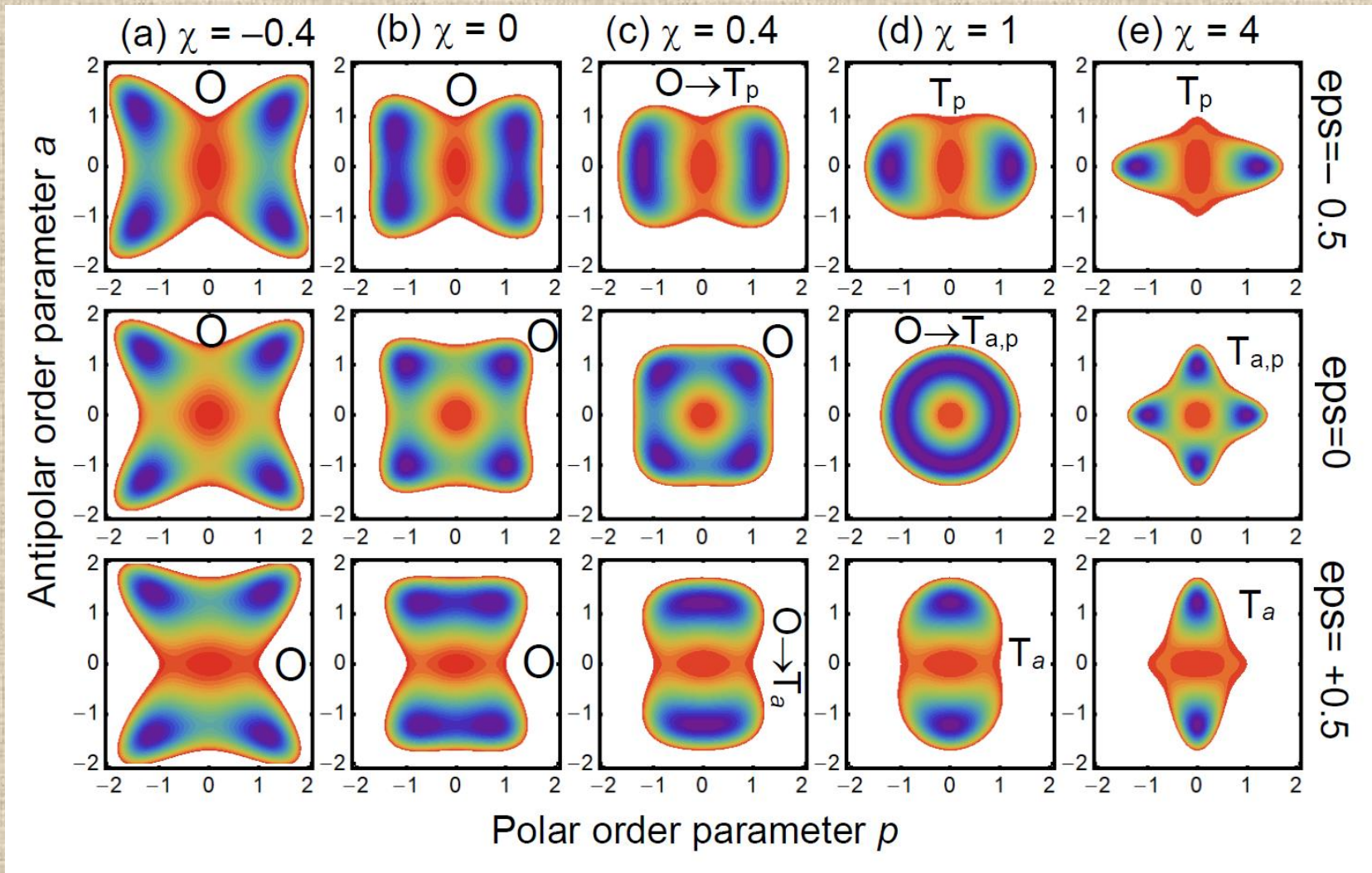
$$g_{LGD} = -(1 - \epsilon) \frac{p^2}{2} - (1 + \epsilon) \frac{a^2}{2} + \frac{p^4 + a^4}{4} + \frac{\chi}{2} p^2 a^2 + \frac{g}{2} \left[\left(\frac{dp}{dx} \right)^2 + \left(\frac{da}{dx} \right)^2 \right]$$

Тут введені безрозмірні параметри порядку $p = P/P_S$ та $a = A/P_S$; P_S - це спонтанна поляризація у FE фазі; g - компонента тензора градієнта поляризації g_{ijkl} . Величина параметру ϵ відображає вплив домішки Se на температуру Кюрі. Величина FE-AFE зв'язку, $\frac{\chi}{2} p^2 a^2$, визначається безрозмірною незалежною від температури константою χ . Оскільки величина FE-AFE зв'язку може залежати від вмісту Se, то параметр χ залежить від y .

Table I. Thermodynamic phases, order parameters, and phase boundaries

Phase	Order parameters	Free energy	Existence	Absolute stability	Phase boundaries
$\mathbf{T}_p$	$p = \pm \sqrt{1 - \epsilon}$ $a = 0$	$-\frac{1}{4}(1 - \epsilon)^2$	$\chi > \chi_{cr}^p(\epsilon)$ and $\epsilon < 1$	$\chi > \chi_{cr}^p(\epsilon)$ and $\epsilon < 0$	$\mathbf{T}_p$ with $\mathbf{T}_a$ $\epsilon = 0$ at $\chi > 1$
$\mathbf{T}_a$	$p = 0$ $a = \pm \sqrt{1 + \epsilon}$	$-\frac{1}{4}(1 + \epsilon)^2$	$\chi > \chi_{cr}^a(\epsilon)$ and $\epsilon > -1$	$\chi > \chi_{cr}^a(\epsilon)$ and $\epsilon > 0$	$\mathbf{T}_p$ with $\mathbf{O}$ $\chi = \chi_{cr}^p(\epsilon)$ at $\chi^2 < 1$
$\mathbf{O}$	$p = \pm \sqrt{\frac{1 - \epsilon - \chi(1 + \epsilon)}{1 - \chi^2}}$ $a = \pm \sqrt{\frac{1 + \epsilon - \chi(1 - \epsilon)}{1 - \chi^2}}$	$-\frac{1 + \epsilon^2 - \chi(1 - \epsilon^2)}{2(1 - \chi^2)}$	$-\frac{1 - \chi}{1 + \chi} < \epsilon < \frac{1 - \chi}{1 + \chi}$ and $\chi^2 < 1$	$-\frac{1 - \chi}{1 + \chi} < \epsilon < \frac{1 - \chi}{1 + \chi}$ and $\chi^2 < 1$	$\mathbf{T}_a$ with $\mathbf{O}$ $\chi = \chi_{cr}^a(\epsilon)$ at $\chi^2 < 1$

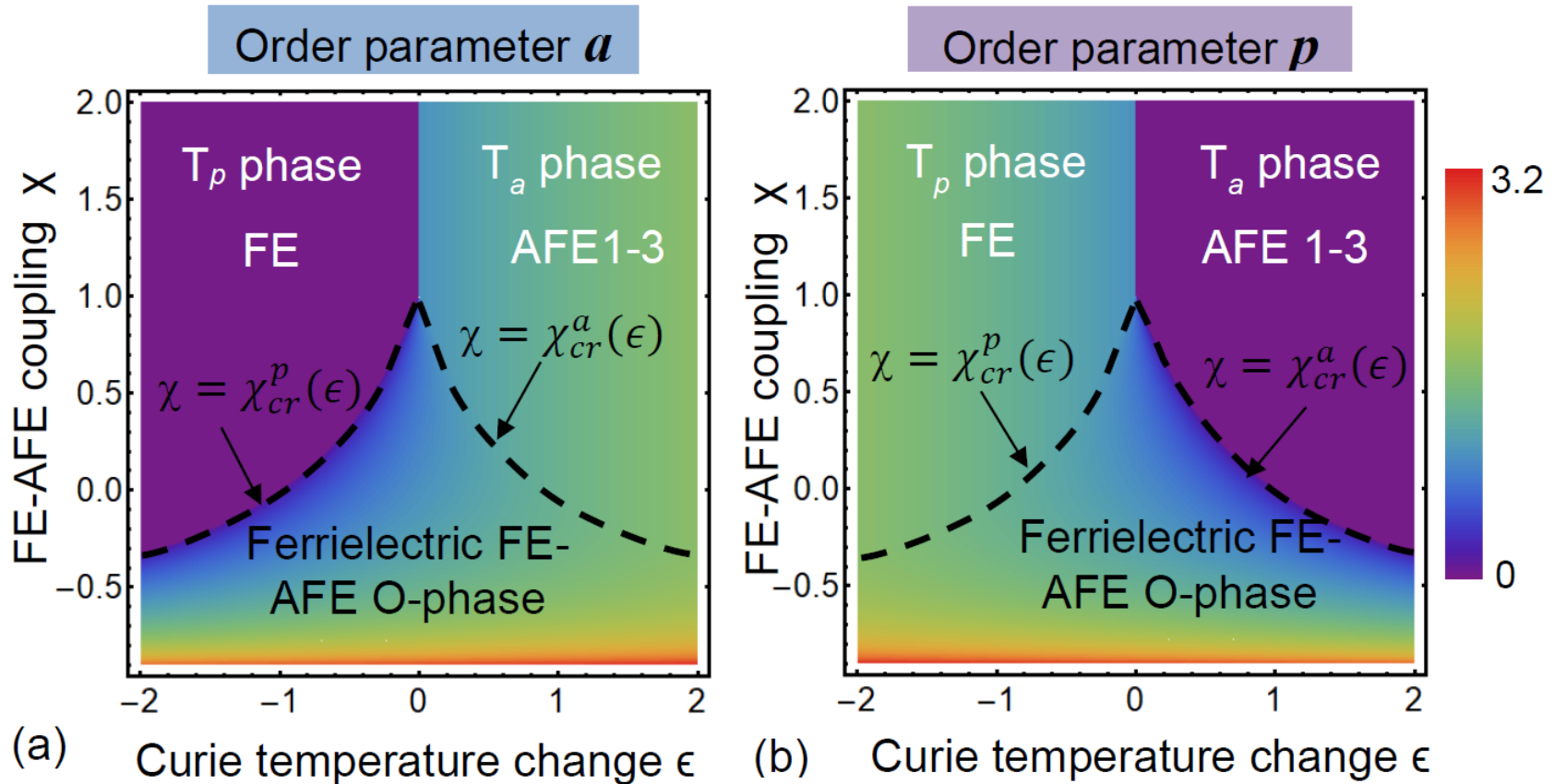
7. Рельєф вільної енергії



Вільна енергія, як функція компонентів параметрів порядку p та a для різних значень константи AFE-FE зв'язку χ : **(a)** $\chi = -0.4$, **(b)** $\chi = 0$, **(c)** $\chi = 0.4$, **(d)** $\chi = 1$ та $\chi = 4$ **(e)**. Параметр $\epsilon = -0.5$ (перший рядок), $\epsilon = 0$ (другий рядок), $\epsilon = +0.5$ (третій рядок). Червоний колір позначає нульову енергію, а фіолетовий колір – її мінімальне негативне значення. Літери "O" та " $T_{a,p}$ " позначають орторомбічну та тетрагональну просторово-однорідні фази.

8. Фазова діаграма і параметри порядку

$$g_{LGD} = -(1 - \epsilon) \frac{p^2}{2} - (1 + \epsilon) \frac{a^2}{2} + \frac{p^4 + a^4}{4} + \frac{\chi}{2} p^2 a^2 + \frac{g}{2} \left[\left(\frac{dp}{dx} \right)^2 + \left(\frac{da}{dx} \right)^2 \right]$$



Кольорові карти параметрів порядку a **(a)** та p **(b)** у координатах χ та ϵ .
Кольорова шкала праворуч – відносна величина параметрів порядку

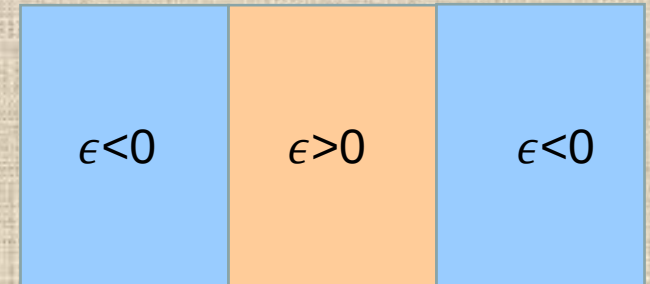
9. Зв'язані рівняння Ейлера-Лагранжа

Варіація вільної енергії

$$g_{LGD} = -(1 - \epsilon) \frac{p^2}{2} - (1 + \epsilon) \frac{a^2}{2} + \frac{p^4 + a^4}{4} + \frac{\chi}{2} p^2 a^2 + \frac{g}{2} \left[\left(\frac{dp}{dx} \right)^2 + \left(\frac{da}{dx} \right)^2 \right]$$

Приводить до зв'язаних рівнянь Ейлера-Лагранжа (Е-Л):

$$\begin{aligned} -[1 - \epsilon(x)]p + p^3 + \chi p a^2 - g \Delta p &= 0, \\ -[1 + \epsilon(x)]a + a^3 + \chi p^2 a - g \Delta a &= 0. \end{aligned}$$

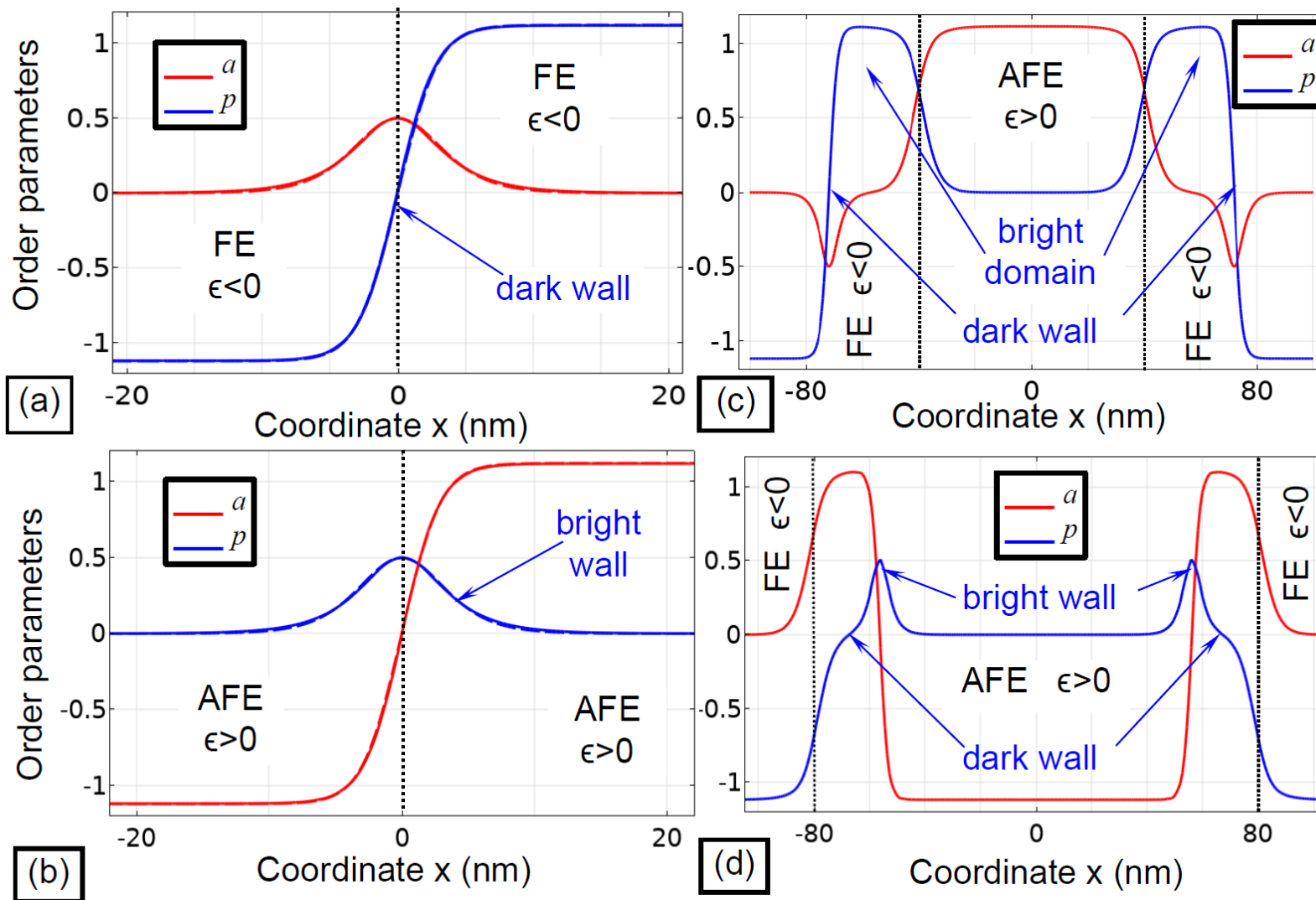


Рівняння Е-Л розв'язувались за допомогою FEM у шаруватій системі, яка містила шари з різним хімічним складом, що моделювалися областями з $\epsilon > 0$ та $\epsilon < 0$. Також прямим варіаційним методом були знайдені наближені розв'язки для темних (DW) та яскравих (BW) р- та а-стінок у FE та AFE фазах:

$$\begin{aligned} \text{DW: } p(x) &= \frac{p_s}{2} \left[\tanh\left(\frac{x+x_w}{L_p}\right) + \tanh\left(\frac{x-x_w}{L_p}\right) \right], & a(x) &= \frac{a_s}{2} \left[\tanh\left(\frac{x+x_w}{L_a}\right) - \tanh\left(\frac{x-x_w}{L_a}\right) \right], \\ \text{BW: } p(x) &= \frac{p_s}{2} \left[\tanh\left(\frac{x+x_w}{L_p}\right) - \tanh\left(\frac{x-x_w}{L_p}\right) \right], & a(x) &= \frac{a_s}{2} \left[\tanh\left(\frac{x+x_w}{L_a}\right) + \tanh\left(\frac{x-x_w}{L_a}\right) \right]. \end{aligned}$$

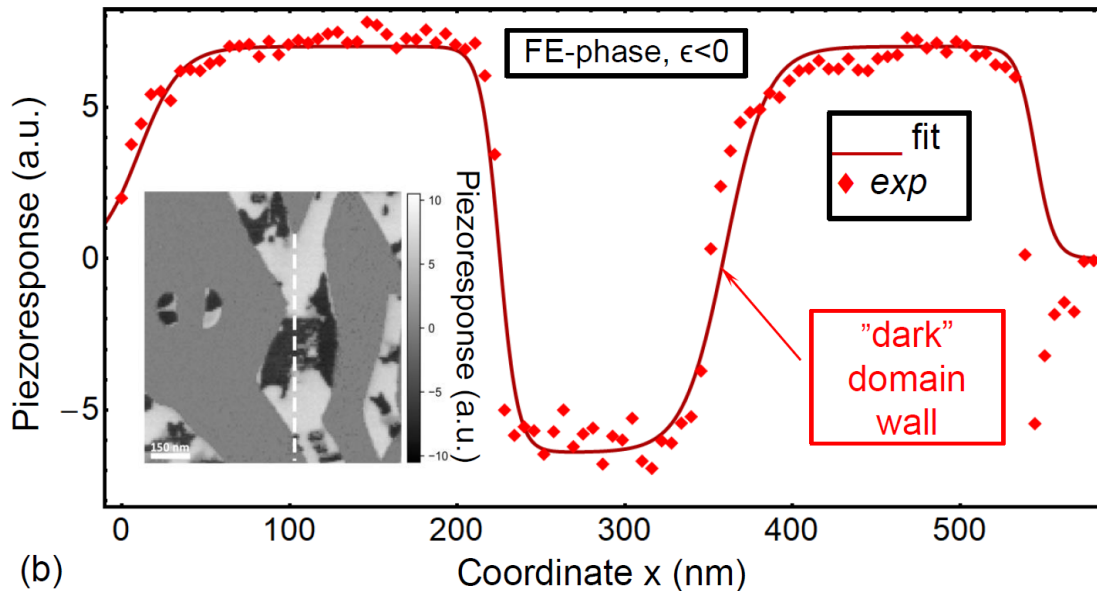
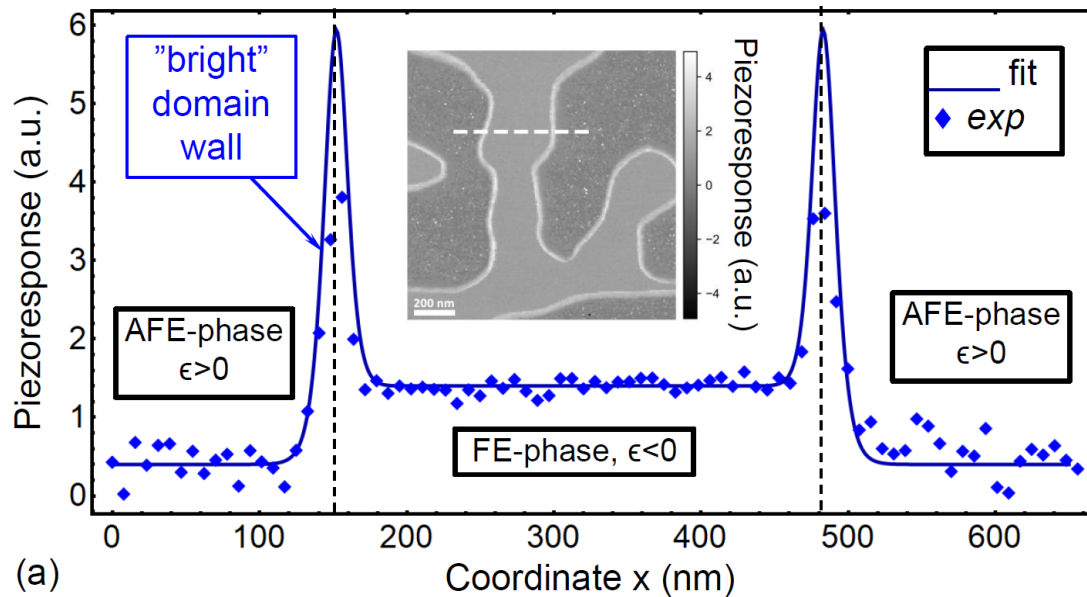
Хоча $\tanh$ -профілі не є загальними, FEM підтверджує, що дещо більш складні пробні функції можуть бути використані для опису темних та яскравих стінок у FE та AFE фазах. L_p – кореляційна довжина, x_w – положення стінки.

10. Розраховані профілі яскравих та темних доменних границь на межі FE та AFE фаз



Розподіл FE та AFE параметрів порядку, p (голубі криві) та a (червоні криві). У FE p -стілки темні, а у AFE p -стілки яскраві. PFM «бачить» лише p -стілки.

11. Порівняння з експериментом



Локальний п'єзовідгук (у відносних одиницях) поверхні $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ (a) та $\text{Cu}_{1-x}\text{InP}_2\text{S}_6$ (b). Червоні та сині символи - це дані PFM, виміряні при 140 К у надвисокому вакуумі для $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ та CuInP_2S_6 при кімнатній температурі в контрольованому середовищі. Суцільні темно-червоні та сині криві – наш аналітичний розв'язок. Стрілки вказують на області "яскравих" (a) та "темних" (b) доменних стінок. Профілі п'єзовідгуку стінок (a, b) вимірювали вздовж білих пунктирних ліній, показаних на вставках до (a) та (b), відповідно.

12. Висновки

Використовуючи підхід Ландау-Гінзбурга-Девоншира у поєднанні з розробленою нами моделлю чотирьох-підґраток, ми пояснили появу та поведінку незвичайних “яскравих”, “змішаних” або “темних” доменних границь у феріелектрику $\text{CuInP}_2(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_6$ співіснуванням антифероелектричного (AFE) та фероелектричного (FE) дальнього порядку.

Виявлено, що просторовий градієнт локальної температури Кюрі може призвести до співіснування просторово-однорідних FE і AFE фаз, і просторово модульованої феріелектричної FE-AFE фази, а також до істотно посиленого (“яскрава стінка”) або послабленого (“темна стінка”) локального електромеханічного контрасту на межі між фазами.

Теоретичні результати узгоджуються кількісно з результатами п'єзоелектричної силової мікроскопії, отриманими для шаруватого халькогенідного феріелектрика $\text{CuInP}_2(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_6$, де $0 \leq y \leq 1$. Але польова поведінка стінок нами так і не пояснена.

Одержані результати мають фундаментальне значення для розуміння фізичної природи параметрів дальнього порядку та особливостей формування доменної структури у феріелектричних шаруватих халькогенідах $\text{CuInP}_2(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_6$.

Результати можна використати для прогнозування властивостей низьковимірних шаруватих халькогенідів, що дозволить розширити їх застосування у багатофункціональних приладах наноелектроніки, зокрема для розробки нових принципів створення комірок енергонезалежної пам'яті.

Дякую за увагу!

Велике спасибі організаторам ПНК-2020!

A.N.M. work is supported by the National Academy of Sciences of Ukraine (the Target Program of Basic Research of the National Academy of Sciences of Ukraine "Prospective basic research and innovative development of nanomaterials and nanotechnologies for 2020 - 2024", Project № 1/20-Н, state registration number: 0120U102306) and has received funding from the National Research Foundation of Ukraine (Grant application 2020.02/0027).

Доповідь ґрунтується на публікаціях:

1. A. Dziaugys, K. Kelley, J. A. Brehm, L. Tao, A. Puretzky, T. Feng, A. O'Hara, S. Neumayer, M. Chyasnachichyus, E. A. Eliseev, J. Banys, Y. Vysochanskii, F. Ye, B. C. Chakoumakos, M. A. Susner, M. A. McGuire, S. V. Kalinin, P. Ganesh, N. Balke, S. T. Pantelides, A. N. Morozovska & P. Maksymovych. Piezoelectric domain walls in van der Waals antiferroelectric $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$. *Nature Communications* **11**, 3623 (2020), (<https://doi.org/10.1038/s41467-020-17137-0>) (JIF=12,12)
2. A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, K. Kelley, Y. M. Vysochanskii, S. V. Kalinin, and P. Maksymovych. Phenomenological description of bright domain walls in ferroelectric-antiferroelectric layered chalcogenides. *Phys. Rev.B*, **102**, 174108 (2020) <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.102.174108> (JIF=3,57)

S1. Comparison with experiment

To fit the PFM response of CuInP_2S_6 in the ferroelectric phase, at first we used the Jacobi elliptic functions – “snoids”, each of which are exact solutions for uncharged domain walls satisfying the static LGD equations with cubic nonlinearity and without depolarization fields [39]:

$$PR(x) = u_0 + \sum_{i=1}^2 u_i(x) \operatorname{sn} \left(\frac{x-x_i}{w_i \sqrt{1+m}} \middle| m \right). \quad (13c)$$

where the constant offset u_0 , slow-varying (due to the presence of surface defects) amplitudes $u_i(x)$, “module” $0 \leq m \leq 1$, and “shifts” x_i of snoids are fitting parameters. The best fitting was to the red symbols [31] obtained using Eqs.(13c) corresponds to $m = 0.999$, i.e. it tends unity. This result means that the wall profile is strongly nonlinear, and the limit $\operatorname{sn} \left(\frac{x-x_i}{w_i \sqrt{1+m}} \middle| m \right) \Big|_{m \rightarrow 1} \rightarrow \tanh \left(\frac{x-x_i}{2w_i} \right)$ is well-grounded. That is why, as a next stage, we used the functional form (13a) for the fitting of local PR and determine that the following best fitting parameters $u_0 = 0$, $u_1 = -u_4 = 3.5$, $u_2 = -u_3 = -6.7$ (a.u.), $w_1 = w_3 = 25$, $w_2 = w_4 = 11$ (nm) and $x_1 = 10, x_2 = 225, x_3 = 360, x_4 = 545$ (nm), correspond to CuInP_2S_6 .

S2. Comparison with experiment

To fit the PFM response (PR) of $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$, we use the kink-type profiles similar to Eqs.(11), which are inherent to the diffuse Bloch-Ising type domain walls and typical for multiaxial ferroelectrics in mixed phases [37, 39]. The functions are:

$$PR(x) = u_0 + \sum_{i=1}^4 u_i \tanh\left(\frac{x-x_i}{w_i}\right). \quad (13a)$$

The number “4” in the sum originates from 2 bright well-separated domain walls, each of which is described by 2 tanh-functions with their own amplitudes u_i , intrinsic width w_i and shifts x_i . The constant offset level is U_0 . The best fitting to the blue symbols [31] corresponds to the following parameters $u_0 = 0.4$, $u_1 = -u_4 = 11$, $u_2 = -u_3 = -10.5$ (a.u.), $w_1 = w_4 = 11$, $w_2 = w_3 = 10$ (nm) and $x_1 = 150, x_2 = 155, x_3 = 480, x_4 = 485$ (nm). Using the symmetry of the fitting parameters the solution can be rewritten as:

$$PR(x) = u_0 + u_1 \left[\tanh\left(\frac{x-x_1}{w_1}\right) - \tanh\left(\frac{x-x_4}{w_1}\right) \right] + u_2 \left[\tanh\left(\frac{x-x_2}{w_2}\right) - \tanh\left(\frac{x-x_3}{w_2}\right) \right]. \quad (13b)$$

Actually, it was shown [39], that the difference (or sum) of 2 tanh-functions with the same scale parameter w can be considered as trial functions describing Bloch-Ising type domain walls.