

专题：电介质材料和物理

相场模拟应变调控 $\text{PbZr}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 薄膜
微观畴结构和宏观铁电性能*刘迪¹⁾²⁾ 王静¹⁾²⁾ 王俊升¹⁾²⁾ 黄厚兵^{1)2)†}

1) (北京理工大学材料学院, 北京 100081)

2) (北京理工大学前沿交叉科学研究院, 北京 100081)

(2020年2月28日收到; 2020年3月29日收到修改稿)

外延生长铁电薄膜中基底失配应变能够调控微观铁电畴结构和宏观铁电性能. 本文选择了三种相结构(四方相、四方和菱方混合相、菱方相) $\text{PbZr}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0.8, 0.48, 0.2$) 铁电薄膜, 利用相场模拟研究了在不同基底失配应变 (ϵ_{sub}) 作用下, 三种成分铁电薄膜中微观畴结构的演化以及宏观极化-电场回线. 随着应变从-1.0%变化到1.0%, 三种相结构铁电薄膜的矫顽场、饱和极化值以及剩余极化值全都降低, 其中 $\text{PbZr}_{0.32}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 薄膜的饱和极化值和剩余极化值比另外两种薄膜降低更快. 模拟结果表明拉应变能提高铁电薄膜储能效率, 其中准同型相界面应变提升储能效率最快. 本工作揭示了应变对 $\text{PbZr}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 铁电薄膜中畴结构、电滞回线以及储能等方面的影响, 为铁电功能薄膜材料的实验设计提供了理论基础.

关键词: 相场模拟, 失配应变, 铁电畴, 电滞回线

PACS: 78.20.Bh, 77.80.Dj, 77.80.bn, 77.80.Fm

DOI: 10.7498/aps.69.20200310

1 引言

锆钛酸铅 $\text{PbZr}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) 因其优异的铁电、压电、热电和介电性能^[1-5], 在国防和工业中得到广泛应用, 包括非易失性存储器^[6,7]、压电传感器^[8,9]、光电器件^[10,11]以及铁电储能^[12-14]等. 其中铁电随机存储器因非易失性存储和低功耗等优势, 具有潜在的商业化应用前景. 铁电存储器主要通过外加电场翻转铁电极化来实现“0”和“1”存储状态的切换, 进而实现信息的快速写入过程. 目前, 铁电材料的极化翻转稳定性是实现铁电存储器商业化应用的重要指标^[6,7], 而其中铁电薄膜的力电耦合机制可以影响铁电极化翻转的稳定性.

随着外延薄膜生长技术的不断发展^[15,16], 可以选择不同的基底(衬底), 通过界面晶格参数差异产

生的失配应变来调控铁电薄膜性能^[17]. 前期已有相关实验和理论工作证明铁电材料的畴结构和宏观铁电、压电性能可以受外延应变的调控, 包括 BaTiO_3 (BTO)^[18-20], SrTiO_3 (STO)^[21,22], BiFeO_3 (BFO)^[23-25], PZT^[26-29]等. 例如, 实验上, 通过调节基底失配应变可以提升 BTO 薄膜的居里温度以及剩余极化值^[18]、提升 BFO 薄膜的压电性能^[25]和调控 PZT 薄膜的极化翻转以及畴结构演变^[30]. 理论上, Xue 等^[31]和 Lin 等^[32]通过相场模拟研究发现基底失配应变对四方相 PZT 薄膜中畴结构演化产生影响, 结果表明拉应变促进面内 a_1/a_2 畴长大, 而压应变促进面外 c 畴长大. 在 PbTiO_3 (PTO) 薄膜中, 基底拉应变触发铁弹畴翻转, 可提升 PTO 铁电薄膜的压电性能^[29]. 虽然基底失配应变在畴结构演变方面已被广泛研究, 但是基底失配应变对铁电薄膜不同铁电相的宏观铁电性能(即电滞回

* 国家自然科学基金(批准号: 51972028)和国家重点基础研究发展计划(批准号: 2019YFA0307900)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hbhuang@bit.edu.cn

线)的影响还需深入探讨.

因此,本文选择三种不同成分的 PZT ($x = 0.8, 0.48, 0.2$) 薄膜作为研究对象,通过相场方法模拟基底失配应变对其微观畴结构及宏观铁电性能的影响.研究不同基底失配应变对 PZT 薄膜四方相、四方和菱方混合相、以及菱方相的铁电畴结构演变影响.在此基础上分析基底失配应变对三相相结构电滞回线和铁电薄膜储能效率的影响,为铁电功能薄膜材料的实验设计提供理论基础.

2 相场模型

相场方法是基于 Ginzburg-Landau-Devonshire 理论^[33],通过微分方程表征具有特定物理机制的扩散、有序化势和热力学驱动的综合作用,通过求解包含序参量的相场方程,获取研究体系在时间和空间上的瞬时微观形貌.针对铁电材料,选用极化强度作为序参量,根据能量最小化原理,求解时间相关的 Ginzburg-Landau 方程,获得铁电材料畴结构演化过程^[34,35].

$$\frac{\partial P_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -L \frac{\delta F_P}{\delta P_i(\mathbf{r}, t)} \quad (i = x, y, z), \quad (1)$$

其中 t 表示时间, \mathbf{r} 表示空间矢量位置, $P_i(\mathbf{r}, t)$ 表示某一时刻及某一位置处极化强度分量, L 为动力学系数, F_P 为体系总能量.体系总能量由体自由能、梯度能、弹性能以及静电场能组成:

$$F_P = \iiint_V [f_{\text{bulk}}(\mathbf{P}_i) + f_{\text{grad}}(\mathbf{P}_{i,j}) + f_{\text{elas}}(\mathbf{P}_i, \varepsilon_{ij}) + f_{\text{elec}}(\mathbf{P}_i, \mathbf{E}_i)] dV. \quad (2)$$

体自由能密度 f_{bulk} 展开到六阶多项式,具体表达式如下:

$$\begin{aligned} f_{\text{bulk}} = & a_1 (P_1^2 + P_2^2 + P_3^2) + a_{11} (P_1^4 + P_2^4 + P_3^4) \\ & + a_{12} (P_1^2 P_2^2 + P_2^2 P_3^2 + P_3^2 P_1^2) \\ & + a_{111} (P_1^6 + P_2^6 + P_3^6) \\ & + a_{112} [P_1^4 (P_2^2 + P_3^2) + P_2^4 (P_3^2 + P_1^2) \\ & + P_3^4 (P_1^2 + P_2^2)] + a_{123} P_1^2 P_2^2 P_3^2, \end{aligned} \quad (3)$$

其中 a_1 是温度相关的介电刚度参数,根据居里-外斯定律, $a_1 = (T - T_C)/(2\varepsilon_0 C_0)$, T_C 为材料居里温度, ε_0 是真空介电常数, C_0 是居里常数; a_{11} , a_{12} , a_{111} , a_{112} , a_{123} 是高级介电刚度.

梯度能密度 f_{grad} 的具体表达式如下:

$$f_{\text{grad}} = \frac{1}{2} G_{ijkl} P_{i,j} P_{k,l}, \quad (4)$$

其中 $P_{i,j} = \partial P_i / \partial x_j$, G_{ijkl} 称作梯度能系数,通过 Voigt 标记法表示, g_{ij} 和 G_{ijkl} 可以相互转换,例如 $g_{11} = G_{1111}$. 梯度能密度展开式如下:

$$\begin{aligned} f_{\text{grad}} = & \frac{1}{2} g_{11} (P_{1,1}^2 + P_{2,2}^2 + P_{3,3}^2) \\ & + g_{12} (P_{1,1} P_{2,2} + P_{3,3} P_{2,2} + P_{3,3} P_{1,1}) \\ & + \frac{1}{2} g_{44} [(P_{1,2} + P_{2,1})^2 + (P_{2,3} + P_{3,2})^2 + (P_{1,3} + P_{3,1})^2] \\ & + \frac{1}{2} g'_{44} [(P_{1,2} - P_{2,1})^2 + (P_{2,3} - P_{3,2})^2 + (P_{1,3} - P_{3,1})^2]. \end{aligned} \quad (5)$$

对各向同性体系,梯度能密度可以简化为

$$f_{\text{grad}} = \frac{1}{2} g_{11} (P_{1,1}^2 + P_{1,2}^2 + P_{1,3}^2 + P_{2,1}^2 + P_{2,2}^2 + P_{2,3}^2 + P_{3,1}^2 + P_{3,2}^2 + P_{3,3}^2). \quad (6)$$

弹性能密度 f_{elas} 具体表达如下:

$$f_{\text{elas}} = \frac{1}{2} C_{ijkl} (\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ij}^0) (\varepsilon_{kl} - \varepsilon_{kl}^0), \quad (7)$$

式中 C_{ijkl} 表示弹性刚度张量; ε_{ij} 表示体系总应变; ε_{ij}^0 表示本征应变,其中 $\varepsilon_{ij}^0 = Q_{ijkl} P_k P_l$, Q_{ijkl} ($i, j, k, l = 1, 2, 3$) 为电致伸缩常数.求解力学平衡方程^[36]: $\sigma_{ij,j} = 0$, 其中 $\sigma_{ij} = C_{ijkl} e_{kl} = C_{ijkl} (\varepsilon_{kl} - \varepsilon_{kl}^0)$. 薄膜上表面设为无应力边界条件,即为 $\sigma_{i3}|_{x_3=hf} = 0$. $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = \varepsilon_{\text{sub}}$, ε_{sub} 指基底对薄膜的约束值,即基底失配应变值^[37]. 本征应变和电致伸缩常数以及极化强度之间的关系如下:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{11}^0 &= Q_{11} P_1^2 + Q_{12} (P_2^2 + P_3^2), \\ \varepsilon_{22}^0 &= Q_{11} P_2^2 + Q_{12} (P_1^2 + P_3^2), \\ \varepsilon_{33}^0 &= Q_{11} P_3^2 + Q_{12} (P_1^2 + P_2^2), \\ \varepsilon_{23}^0 &= Q_{44} P_2 P_3, \quad \varepsilon_{13}^0 = Q_{44} P_1 P_3, \\ \varepsilon_{12}^0 &= Q_{44} P_1 P_2, \end{aligned} \quad (8)$$

其中, $\varepsilon_{12}^0 = \varepsilon_{21}^0 = Q_{44} P_1 P_2$, $\varepsilon_{23}^0 = \varepsilon_{32}^0 = 0$, $\varepsilon_{13}^0 = \varepsilon_{31}^0 = 0$. 其中铁电薄膜在外加电场和应变作用下产生的力电耦合效应和材料的电致伸缩常数 Q_{ijkl} 密切相关^[38,39].

体系静电场自由能密度由退极化场和外电场两项组成,因此静电场能密度 f_{elec} 具体表达如下:

$$f_{\text{elec}} = -\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{2} E_i E_j - E_i P_i, \quad (9)$$

其中真空介电常数 $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ F/m, 电势可

通过求解静电平衡方程得^[40].

本文通过半隐性傅里叶变换谱方法求解 Ginzburg-Landau 方程^[41], PZT 薄膜的参数来源于文献^[42], 表 1 列出了三种 PZT 薄膜介电刚度系数和电致伸缩常数. 模拟尺寸 $128\Delta x \times 128\Delta y \times 16\Delta z$, 其中 $\Delta x = \Delta y = \Delta z = 1$ nm, 选择 10 个格点 Δz 来模拟 PZT 薄膜, 其厚度为 10 nm. 力学和电学边界条件设为薄膜边界条件^[34,36]. 模拟过程中, 初始畴结构为随机畴. 为了便于计算, 在模拟过程中使用无量纲变量 (右上角标记星号)^[27,43], 为此选定当体系的温度 $T = 25$ °C 时, 定义 $a_0 = a_1$, 选定自发极化强度 $P_0 = |P_0| = 0.757$ C/m². 因此本文中模拟电场和极化强度无量纲变量的转化如下: $E^* = E/(a_0 P_0)$, $P^* = P/P_0$.

3 结果与讨论

PZT 是典型的 ABO_3 钙钛矿结构氧化物. 当温度高于 T_C 时, PZT 表现为顺电相, 其晶体结构

为立方相 (cubic phase, C 相), 如图 1(a) 所示. 其中立方六面体的顶点 A 位被金属铅 (Pb) 原子占据, 中心 B 位被金属钛 (Ti) 或锆 (Zr) 原子占据. 氧原子位于立方体的 6 个面心, 构成氧八面体. 当温度低于 T_C 时, 顺电相晶胞中的原子发生位移, 导致正负离子中心不重合而产生电偶极矩, 此时 PZT 转变为铁电相. 图 1(b)–(d) 分别为 PZT 铁电相的三种典型的晶体结构示意图, 四方相 (tetragonal phase, T 相)、正交相 (orthorhombic phase, O 相) 以及菱方相 (rhombohedral phase, R 相).

在考虑基底应变效应之前, 首先通过相场模拟确定不同成分 PZT ($x = 0.8, 0.48, 0.2$) 处于铁电相时对应的稳态晶体结构和极化取向. 在室温 $T = 25$ °C ($T < T_C$ ^[44]) 下, 通过 (3) 式对体自由能密度求最小值, 可以获得 PZT 材料的三维自由能曲面. 图 2(a)–(f) 分别展示了随 Ti 原子百分比降低 PZT 所对应的三维自由能曲面. 当 $x = 0.8$ 时, 三维自由能曲面中的极小点沿着 $\langle 001 \rangle$ 晶体轴方向,

表 1 三种成分 PZT 铁电薄膜介电刚度系数和电致伸缩常数

Table 1. Corresponding material constants for the Landau free energy, the electrostrictive coefficients of three components PZT thin films.

Coefficients	$PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$	$PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$	$PbZr_{0.8}Ti_{0.2}O_3$
$a_1/C^{-2}\cdot m^2\cdot N$	$3.44 \times 10^5(T - 456.38)$	$1.45 \times 10^5(T - 387.06)$	$2.71 \times 10^5(T - 300.57)$
$a_{11}/C^{-4}\cdot m^6\cdot N$	-3.05×10^7	5.83×10^7	3.13×10^8
$a_{12}/C^{-4}\cdot m^6\cdot N$	6.32×10^8	1.82×10^8	-3.45×10^6
$a_{111}/C^{-6}\cdot m^{10}\cdot N$	2.47×10^8	1.50×10^8	4.29×10^8
$a_{112}/C^{-6}\cdot m^{10}\cdot N$	9.68×10^8	6.88×10^8	1.81×10^9
$a_{123}/C^{-6}\cdot m^{10}\cdot N$	-4.90×10^9	-3.24×10^9	-7.54×10^9
$Q_{11}/C^{-2}\cdot m^4$	0.081	0.094	0.056
$Q_{12}/C^{-2}\cdot m^4$	-0.024	-0.044	-0.017
$Q_{44}/C^{-2}\cdot m^4$	0.032	0.040	0.026

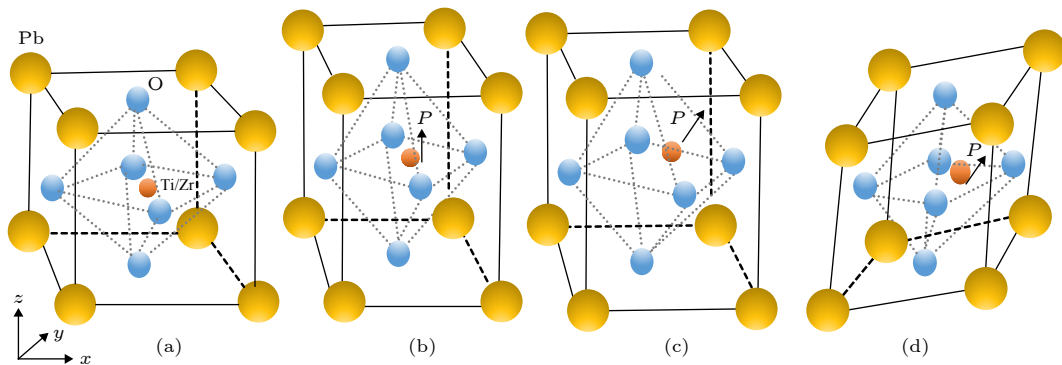


图 1 PZT 铁电材料的晶体结构示意图 (a) 立方顺电相结构; (b) 四方铁电相结构; (c) 正交铁电相结构; (d) 菱方铁电相结构
Fig. 1. Schematic of PZT ferroelectric structure: (a) Paraelectric cubic phase; (b) ferroelectric tetragonal phase; (c) ferroelectric orthorhombic phase; (d) ferroelectric rhombohedral phase.

因此 PZT ($x = 0.8$) 的稳态相为 T 相 (图 2(a)). 随着 Ti 成分降低, 当 $x = 0.48$ 时 (图 2(d)), 三维自由能曲面中的极小点转到 $\langle 111 \rangle$ 晶体轴方向, 但 $\langle 001 \rangle$ 晶体轴方向存在局域极小值点, 因此, $x = 0.48$ 时 PZT 为 T 相、R 相共存, 但 R 相结构相对稳定. 随着 Ti 成分进一步降低 ($x = 0.3$ 或 0.2), 三维自由能曲面的极小点仍然沿 $\langle 111 \rangle$ 晶体轴方向 (图 2(e) 和图 2(f)), 因此 PZT ($x = 0.3$ 或 0.2) 的稳态相为 R 相.

根据朗道唯象理论, T 相结构的铁电极化沿 $\langle 001 \rangle$ 晶体轴方向, 而 R 相结构的铁电极化沿 $\langle 111 \rangle$ 方向. 图 2(g) 和图 2(i) 分别给出了 T 相和 R 相的自由能二维双势阱示意图. 当 PZT 位于准同型相界附近时 ($x = 0.48$)^[44], 表现为 T 相与 R 相共存的状态, 势垒高度降低^[45,46], 如图 2(h) 所示. 在后续讨论中, 本文将 $\langle 001 \rangle$ 取向的 T 相畴结构分别记为 $a1 + [100]$, $a1 - [\bar{1}00]$, $a2 + [010]$, $a2 - [0\bar{1}0]$, $c1[001]$, $c2[00\bar{1}]$; $\langle 111 \rangle$ 取向的 R 相畴结构分别记为 $R1[111]$, $R2[\bar{1}\bar{1}1]$, $R3[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $R4[1\bar{1}\bar{1}]$, $R5[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $R6[1\bar{1}\bar{1}]$, $R7[11\bar{1}]$, $R8[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$; 将 $\langle 011 \rangle$ 取向的 O 相畴结构记为 O 畴.

下面将详细探讨基底失配应变对 PZT 薄膜微观畴结构的影响. 图 3 为 PZT ($x = 0.8, 0.48, 0.2$) 薄膜在不同基底应变 ($\epsilon_{\text{sub}} = 0, -0.5\%, 0.5\%$) 作用下畴结构的演化. 对于 T 相 PZT ($x = 0.8$) 薄膜, 当不施加基底失配应变时, 薄膜的畴结构最终演变为 $a1/a2/c1/c2$ 畴, 且相邻畴区域之间形成 90° 畴壁, 具体如图 3(a) 所示. 当基底应变为 -0.5% 时 (图 3(b)), $a1/a2$ 畴消失, 整个薄膜最终演化为 $c1/c2$ 畴, 且相邻畴区域之间形成 180° 畴壁, 这是由于基底面内压应变促进面内 $a1/a2$ 畴翻转形成面外 $c1/c2$ 畴. 当基底应变为 0.5% 时 (图 3(c)), PZT ($x = 0.8$) 薄膜中 $a1/a2$ 畴的比例增加, 同时伴随着 $c1/c2$ 畴的比例减小, 这是由于面内拉应变使得面外 $c1/c2$ 畴向面内翻转形成 $a1/a2$ 畴. 而对于准同型相界附近的 PZT ($x = 0.48$) 薄膜, 在无应变时 (图 3(d)), R 畴为稳定相, 同时伴随少量的 T 畴, 这与图 2 中所示的热力学计算结果一致. 当施加面内压应变 ($\epsilon_{\text{sub}} = -0.5\%$) 时 (图 3(e)), 除了 R 畴, 薄膜中新形成 a 畴和 c 畴, 说明压应变使得 PZT ($x = 0.48$) 薄膜形成 R/T 混合相. 其中 a 畴产生原因是相邻 R 畴在压应变下铁电极化分量产

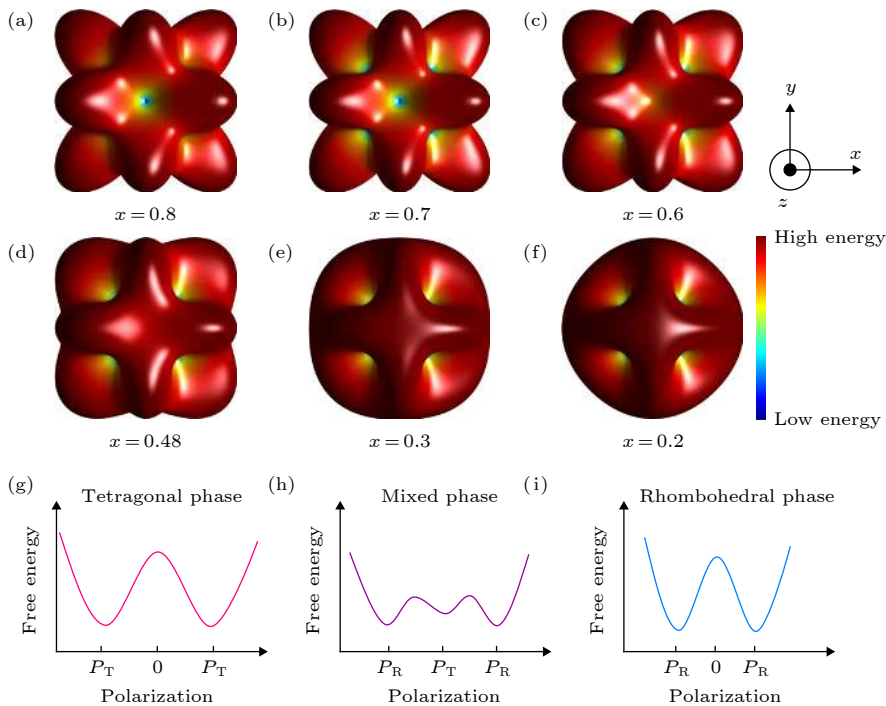


图 2 (a)–(f) 室温下随 Ti 成分降低 ($x = 0.8–0.2$) PZT 的三维自由能曲面, 蓝色代表最小值, 红色代表最大值; (g)–(i) T 相、R/T 混合相及 R 相二维自由能双势阱示意图

Fig. 2. (a)–(f) Free energy surface of PZT with the decrease of Ti composition ($x = 0.8–0.2$) at room temperature. Blue and red color represents the minimum and maximum value respectively; (g)–(i) Schematic of double well potential of tetragonal phase (g), mixed phase (h) and rhombohedral phase (i).

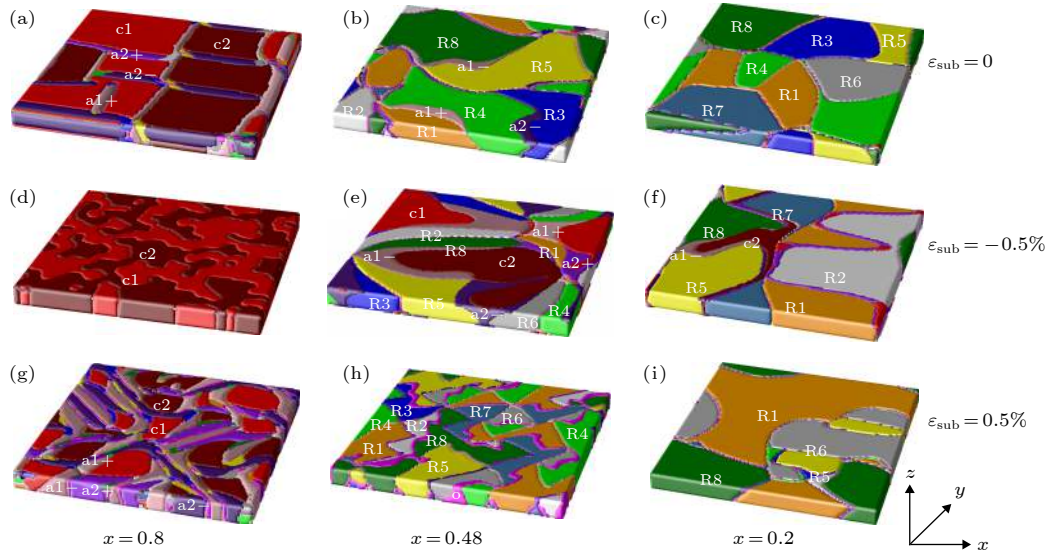


图 3 相场模拟 PZT 薄膜在不同基底失配应变下的畴结构 (a)–(c) 分别对应于 PZT ($x = 0.8$) 薄膜 $\epsilon_{\text{sub}} = 0, \epsilon_{\text{sub}} = -0.5\%, \epsilon_{\text{sub}} = 0.5\%$; (d)–(f) 分别对应于 PZT ($x = 0.48$) 薄膜 $\epsilon_{\text{sub}} = 0, \epsilon_{\text{sub}} = -0.5\%, \epsilon_{\text{sub}} = 0.5\%$; (g)–(h) 分别对应于 PZT ($x = 0.2$) 薄膜 $\epsilon_{\text{sub}} = 0, \epsilon_{\text{sub}} = -0.5\%, \epsilon_{\text{sub}} = 0.5\%$

Fig. 3. Domain structures of PZT ($x = 0.8, x = 0.48, x = 0.2$) thin film with different substrate biaxial misfit strain ($\epsilon_{\text{sub}} = 0, \epsilon_{\text{sub}} = -0.5\%, \epsilon_{\text{sub}} = 0.5\%$): (a)–(c) Domain structures of PZT ($x = 0.8$) thin films at $\epsilon_{\text{sub}} = 0, \epsilon_{\text{sub}} = -0.5\%, \epsilon_{\text{sub}} = 0.5\%$; (d)–(f) domain structures of PZT ($x = 0.48$) thin films at $\epsilon_{\text{sub}} = 0, \epsilon_{\text{sub}} = -0.5\%, \epsilon_{\text{sub}} = 0.5\%$; (g)–(h) domain structures of PZT ($x = 0.2$) thin films at $\epsilon_{\text{sub}} = 0, \epsilon_{\text{sub}} = -0.5\%, \epsilon_{\text{sub}} = 0.5\%$.

生叠加或抵消. 以 $a1-[\bar{1}00]$ 畴为例, 其相邻 R 畴分别是 $R5[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 和 $R8[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, y 方向铁电极化分量相互抵消, x 和 z 方向铁电极化分量相互叠加, 因此在压应变下 R 畴紧邻畴是 $a1-$ 和 $c2$ 畴. 当施加面内拉应变 ($\epsilon_{\text{sub}} = 0.5\%$) 时 (图 3(f)), R 畴的尺寸减小, 畴壁密度增加, 且有少量 O 畴出现. 而对于 R 相的 PZT ($x = 0.2$) 薄膜, 在无应变时 (图 3(g)), R 畴为稳定相, 这与图 2 中的热力学计算结果相符. 当施加面内压应变 ($\epsilon_{\text{sub}} = -0.5\%$) 时 (图 3(h)), 与 PZT ($x = 0.48$) 薄膜类似, 也形成了 R/T 混合相, 但是 T 相的比例远小于 PZT ($x = 0.48$) 薄膜. 而当施加面内拉应变 ($\epsilon_{\text{sub}} = 0.5\%$) 时 (图 3(i)), 与 PZT ($x = 0.48$) 薄膜的情况不同, R 畴的平均尺寸只有很小程度的减小, 畴壁密度变化也不大. 因此基底失配应变对四方相和混合相畴类型与畴尺寸的影响比菱方相更加显著. 从自由能角度分析 (见图 2) 准同型相界面 PZT ($x = 0.48$) 自由能势垒较低, 铁电畴翻转对应变比较敏感, 因此应变对畴结构尺寸改变明显. 菱方 PZT ($x = 0.48$) 薄膜自由能势垒较高, 所以应变对 R 畴尺寸影响较小.

在充分了解基底失配应变对 PZT 薄膜中微观畴结构的影响之后, 接下来利用相场模拟研究其

对 PZT 薄膜宏观铁电性能的影响. 图 4 展示了不同基底应变 ($\epsilon_{\text{sub}} = \pm 0.1\%, \pm 0.5\%, \pm 1.0\%$) 下 PZT ($x = 0.8, 0.48, 0.2$) 薄膜的电滞回线. 在压应变情况下 (如图 4(a)–(c) 所示), 随着 Ti 比例的降低, PZT 薄膜的矫顽场、饱和极化值以及剩余极化值都相应减小. 对于 PZT ($x = 0.8$) 和 PZT ($x = 0.48$) 薄膜, 矫顽场受压应变的调控比 PZT ($x = 0.2$) 薄膜更敏感, 这主要是因为在这两种成分的 PZT 薄膜中, 基底面内压应变使得 c 畴比例明显增加. 然而相比于 PZT ($x = 0.8$) 和 PZT ($x = 0.2$) 薄膜, PZT ($x = 0.48$) 薄膜的饱和极化和剩余极化值对压应变要更敏感, 这是由于 PZT ($x = 0.48$) 薄膜在准同型相界处的强力电耦合效应, 畴结构对应变响应较为敏感 [38,47,48]. 这主要体现在面内压应变使得 PZT ($x = 0.48$) 薄膜中 T 相比例增加, 而 R 相比例减小. 而在施加基底拉应变情况下, 与 PZT ($x = 0.48$) 和 PZT ($x = 0.2$) 薄膜相比, PZT ($x = 0.8$) 薄膜展现出更大的饱和极化和剩余极化值, 这是因为其主要由 T 畴构成, 而前两者主要由 R 畴构成. 随着拉应变增加, PZT ($x = 0.8$) 薄膜中面内 a 畴比例增加, 同时面外 c 畴比例减小. 而 PZT ($x = 0.48$) 薄膜 R 畴尺寸减小, 同时伴随畴壁密度增大, 所以这两个成分的 PZT 薄

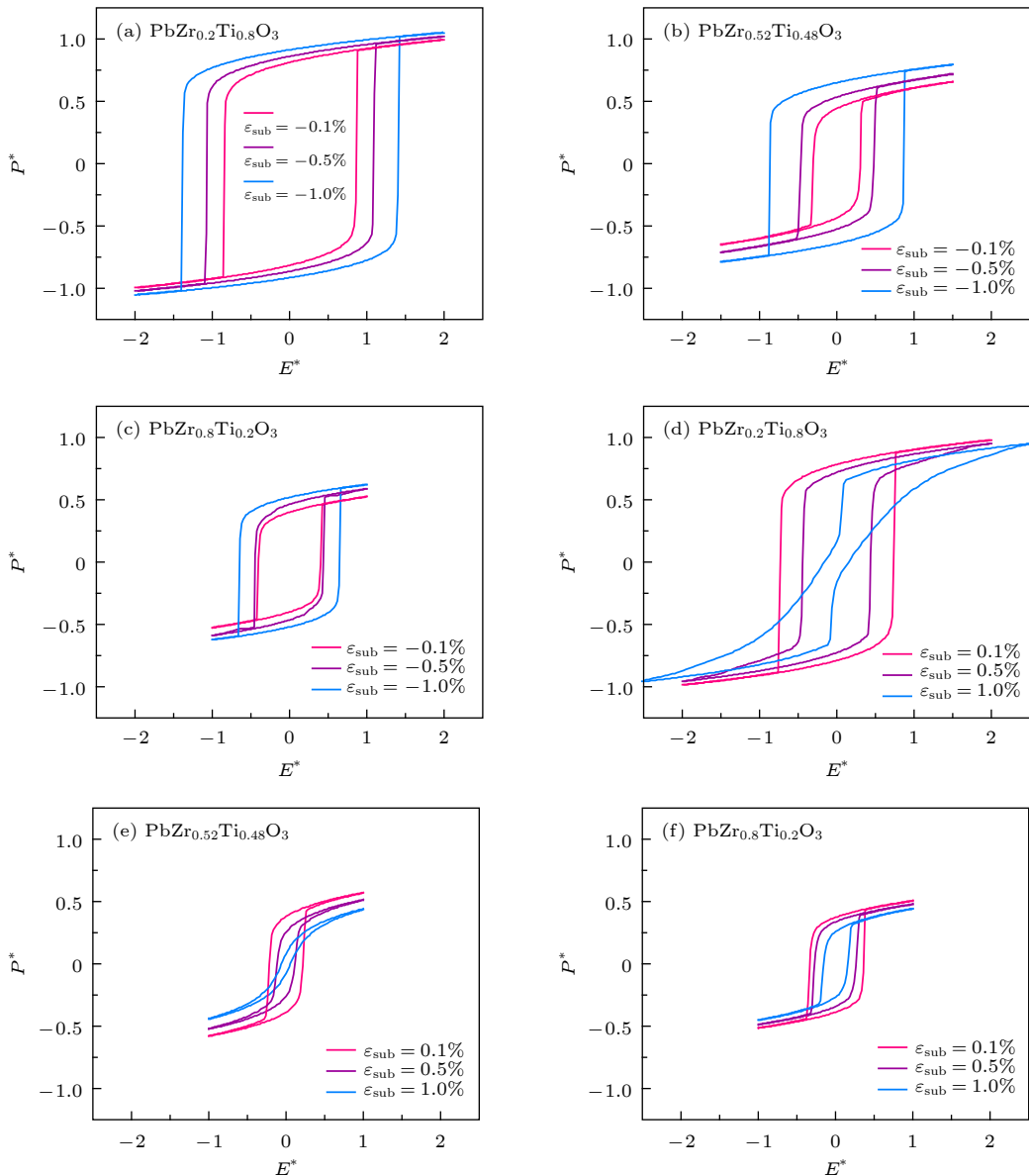


图 4 室温下 PZT 铁电薄膜四方相 ($x = 0.8$), 混合相 ($x = 0.48$) 以及菱方相 ($x = 0.2$) 在不同的基底失配应变下 ($\epsilon_{\text{sub}} = \pm 0.1\%$, $\pm 0.5\%$, $\pm 1.0\%$) 的电滞回线, 其中 P^* 和 E^* 表示归一化后的极化强度和电场强度值 (a)–(c) 分别表示压应变下四方相、混合相和菱方相的电滞回线; (d)–(f) 分别表示拉应变下四方相、混合相和菱方相的电滞回线

Fig. 4. Hysteresis loops of PZT thin films with three Ti components at different substrate biaxial misfit strains ($\epsilon_{\text{sub}} = \pm 0.1\%$, $\pm 0.5\%$, $\pm 1.0\%$), and P^* and E^* are normalized polarization and electric field: (a)–(c) The case of compressive strains; (d)–(f) the case of tensile strains.

膜矫顽场对拉应变都非常敏感. 而 PZT ($x = 0.2$) 薄膜中, R 相畴尺寸随拉应变变化不是很明显, 所以其对应的矫顽场的变化幅度也最小.

依据上述模拟结果, 进一步统计了基底失配应变 ($\epsilon_{\text{sub}} = \pm 0.1\%$, $\pm 0.5\%$, $\pm 1.0\%$) 对不同成分的 PZT ($x = 0.8, 0.48, 0.2$) 薄膜矫顽场、饱和极化值以及剩余极化值的影响. 如图 5 所示, 随基底失配应变从压应变逐渐过渡到拉应变, PZT ($x = 0.8, 0.48, 0.2$) 薄膜中矫顽场、饱和极化值以及剩余极

化值都呈现出减小的趋势. 结合上面对图 3 与图 4 的讨论可知, 这主要与 PZT ($x = 0.8, 0.48, 0.2$) 薄膜中 T 相与 R 相的相对比例以及 R 相畴的尺寸随应变的变化是密切相关的. 对于 PZT ($x = 0.48, 0.2$) 薄膜来讲, 所有随应变变化的函数曲线 (包含矫顽场、饱和极化与剩余极化) 都存在一个交点 (图 5 中蓝色和紫色曲线). 在交点左侧, PZT ($x = 0.48$) 薄膜的相关铁电性能 (矫顽场、饱和极化和剩余极化) 都优于 PZT ($x = 0.2$) 薄膜. 在压应变情

况下, 虽然这两个 R 相薄膜中都有 T 相畴的形成, 但 PZT ($x = 0.48$) 薄膜中 T 相畴的比例更高, 所以造成上面的现象. 而在交点右侧, PZT ($x = 0.2$) 薄膜的相关铁电性能要优于 PZT ($x = 0.48$) 薄膜. 这是因为随着拉应变的增加, PZT ($x = 0.2$) 薄膜中 R 相畴的尺寸变化不大, 而 PZT ($x = 0.48$)

薄膜中 R 相畴的尺寸急剧减小, 畴壁密度迅速增加所导致的. PZT ($x = 0.2$) 薄膜中, 随着应变从 -1.0% 变化到 1.0% 时, 矫顽场、剩余极化值和饱和极化值都缓慢降低, 而对于 PZT ($x = 0.48$) 薄膜随应变增加, 矫顽场、剩余极化值以及饱和极化值显著降低. 从自由能角度分析, 准同型相界面 PZT ($x = 0.48$) 双势阱能垒小于 PZT ($x = 0.8$) 和 PZT ($x = 0.2$), 在能量双势阱中能垒被拉平 (图 2(h)), 准同型相界面 PZT 薄膜对应变响应更为敏感, 其铁电极化强度也更容易翻转. 因此, $x = 0.48$ 时 PZT 薄膜随基底失配应变从 -1.0% 变化到 1.0% , 矫顽场、饱和极化和剩余极化等值的变化速率大于另外两种 PZT 薄膜.

我们继续探讨应变调控 PZT 铁电薄膜在储能方面的应用. 储能密度和储能效率之间的计算公式为

$$\eta = \frac{w_1}{w_1 + w_2} \times 100\%, \quad (10)$$

其中 η 表示储能效率, w_1 为可放电能量密度, w_2 为损失能量密度, 具体定义可见文献 [49]. 图 6(a) 表示电滞回线中对应的能量储存示意图, 其中绿色面积表示可放电能量密度, 黄色区域表示放电过程中损失能量密度.

基底失配应变能够有效地调控 PZT 薄膜电滞回线, 计算了三种 PZT 薄膜中应变对储能效率的影响 (具体数值列于表 2). 计算结果表明随着基底失配应变从压应变过渡到拉应变, 材料储能效率值逐渐增加. 图 6(b) 表示 PZT 薄膜储能效率和应变之间的关系. 其中相比于另外两种成分 PZT, PZT ($x = 0.48$) 薄膜从压应变到拉应变其储能效率提升最快. 而 R 相 PZT ($x = 0.2$) 薄膜储能效率提升速

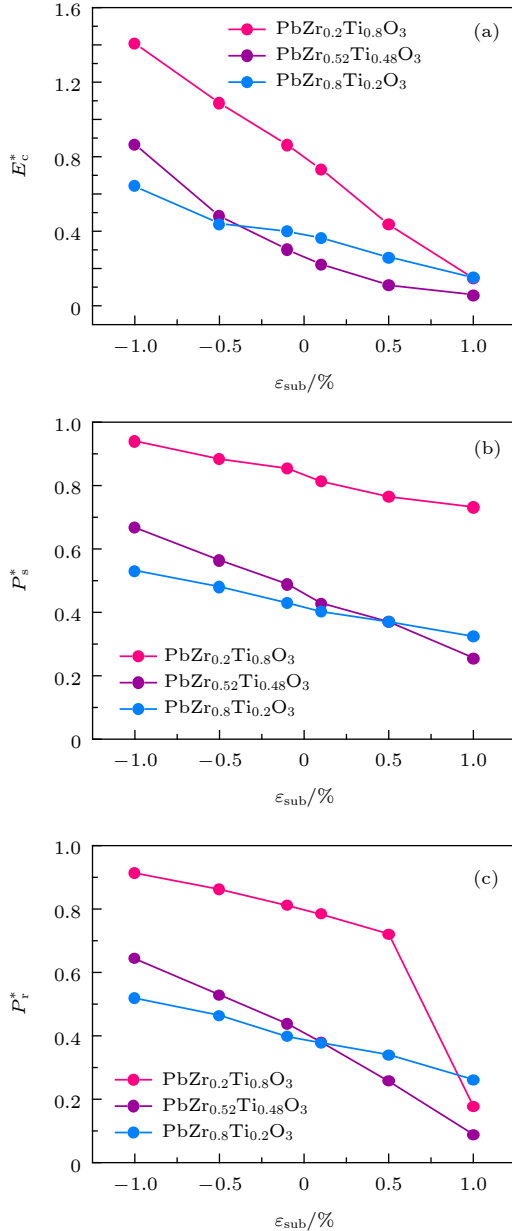


图 5 三种相 PZT 铁电薄膜的矫顽场、饱和极化和剩余极化值与基底应变的关系 (a) 矫顽场 E_c^* ; (b) 饱和极化值 P_s^* ; (c) 剩余极化值 P_r^*

Fig. 5. Normalized coercive field (E_c^*), saturation polarization (P_s^*), and remnant polarization (P_r^*) as a function of substrate misfit strain (ϵ_{sub}), where three PZT ferroelectric thin films with $x = 0.8, 0.48$ and 0.2 Ti component are considered: (a) Coercive field vs. strain; (b) saturation polarization vs. strain; (c) remnant polarization vs. strain.

表 2 三种 PZT 薄膜材料在不同应变下的储能效率值 η

Table 2. Energy storage efficiency values of the PZT thin films under different strains.

Strain/%	Energy storage efficiency η /%		
	PbZr _{0.2} Ti _{0.8} O ₃	PbZr _{0.52} Ti _{0.48} O ₃	PbZr _{0.8} Ti _{0.2} O ₃
-1.0	8.0	7.8	11.2
-0.5	12.0	17.4	18.7
-0.1	16.8	31.0	23.4
0.1	20.0	40.6	27.4
0.5	30.7	61.0	34.7
1.0	43.9	73.6	55.8

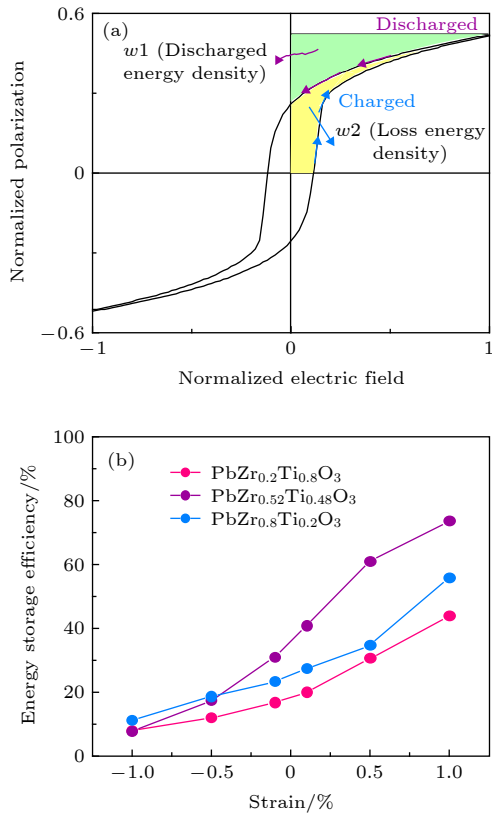


图 6 (a) 电滞回线中充放电过程中储能示意图; (b) 三种 PZT 薄膜材料能量存储效率与基底应变之间的关系
Fig. 6. (a) Schematic of P - E loop used for energy storage; (b) the energy storage efficiency as a function of substrate misfit strain.

率高于 T 相 PZT ($x = 0.8$) 薄膜. 因此, 拉应变能够有效地提高 PZT 薄膜储能效率, 其中准同型相界面处 PZT ($x = 0.48$) 薄膜随应变增加其储能效率提升最快.

4 结 论

本文通过相场方法系统研究了基底失配应变对三种结构 PZT ($x = 0.8, 0.48, 0.2$) 薄膜中铁电畴结构演变以及宏观铁电性能的影响. 在应变调控畴结构演变方面, 四方相中应变可以实现面内 a 畴和面外 c 畴的翻转; 混合相中压应变可以诱导从 R 畴到 T 畴的相变, 而拉应变则诱导 R 畴尺寸减小; 菱方相中, 压和拉应变对于 R 畴尺寸产生差异较小. 随着应变从 -1.0% 变化到 1.0%, 三种相结构铁电薄膜中的矫顽场、饱和极化值和剩余极化值全部都降低, 其中准同型相界面处 PZT ($x = 0.48$) 薄膜的矫顽场、饱和极化和剩余极化等值变化速率大于另外两种 PZT 薄膜. 模拟结果表明拉应变能够

有效地提高铁电薄膜储能效率, 在准同型相界面处铁电薄膜随应变增加其储能效率提升最快. 本工作揭示了应变能够有效地调控铁电畴结构、电滞回线和铁电薄膜储能效率, 这为铁电功能薄膜材料的实验设计提供理论基础.

参考文献

- [1] Xu F, Trolier-McKinstry S, Ren W, Xu B, Xie Z L, Hemker K J 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 1336
- [2] Kim D J, Maria J P, Kingon A I, Streiffer S K 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 5568
- [3] Karthik J, Martin L 2011 *Phys. Rev. B* **84** 024102
- [4] Karthik J, Damodaran A R, Martin L W 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 167601
- [5] Zhao X Y, Liu S J, Chu J H, Dai N, Hu G J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5968 (in Chinese) [赵晓英, 刘世建, 褚君浩, 戴宁, 胡古今 2008 *物理学报* **57** 5968]
- [6] Arimoto Y, Ishiwara H 2004 *MRS Bull.* **29** 823
- [7] Ganapathi K L, Rath M, Rao M S R 2019 *Semicond. Sci. Technol.* **34** 055016
- [8] Won S S, Seo H, Kawahara M, Glinsek S, Lee J, Kim Y, Jeong C K, Kingon A I, Kim S H 2019 *Nano Energy* **55** 182
- [9] Hoshyarmansh H, Ebrahimi N, Jafari A, Hoshyarmansh P, Kim M, Park H H 2019 *Sensors* **19** 13
- [10] Gupta R, Gupta V, Tomar M 2020 *Mater. Sci. Semicond. Process.* **105** 104723
- [11] Rath M, Varadarajan E, Premkumar S, Shinde S, Natarajan V, Rao M S R 2019 *Ferroelectrics* **551** 17
- [12] Yao Z H, Song Z, Hao H, Yu Z Y, Cao M H, Zhang S J, Lanagan M T, Liu H X 2017 *Adv. Mater.* **29** 1601727
- [13] Pan H, Li F, Liu Y, Zhang Q, Wang M, Lan S, Zheng Y, Ma J, Gu L, Shen Y, Yu P, Zhang S, Chen L Q, Lin Y H, Nan C W 2019 *Science* **365** 578
- [14] Wang J J, Su Y J, Wang B, Ouyang J, Ren Y, Chen L Q 2020 *Nano Energy* **72** 104665
- [15] Li A D, Mak C L, Wong K H, Shao Q Y, Wang Y J, Wu D, Ming N B 2002 *J. Cryst. Growth* **235** 307
- [16] Ehara Y, Shimizu T, Yasui S, Oikawa T, Shiraiishi T, Tanaka H, Kanenko N, Maran R, Yamada T, Imai Y, Sakata O, Valanoor N, Funakubo H 2019 *Phys. Rev. B* **100** 104116
- [17] Izyumskaya N, Alivov Y I, Cho S J, Morkoç H, Lee H, Kang Y S 2007 *Crit. Rev. Solid. State Mater. Sci.* **32** 111
- [18] Choi K J, Biegalski M, Li Y L, Sharan A, Schubert J, Uecker R, Reiche P, Chen Y B, Pan X Q, Gopalan V, Chen L Q, Schlom D G, Eom C B 2004 *Science* **306** 1005
- [19] Noguchi Y, Maki H, Kitanaka Y, Matsuo H, Miyayama M 2018 *Appl. Phys. Lett.* **113** 012903
- [20] Li Y L, Chen L Q 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 072905
- [21] Pertsev N A, Tagantsev A K, Setter N 2000 *Phys. Rev. B* **61** R825
- [22] Haeni J H, Irvin P, Chang W, Uecker R, Reiche P, Li Y L, Choudhury S, Tian W, Hawley M E, Craigo B, Tagantsev A K, Pan X Q, Streiffer S K, Chen L Q, Kirchoefer S W, Levy J, Schlom D G 2004 *Nature* **430** 758
- [23] Zhang J X, Li Y L, Choudhury S, Chen L Q, Chu Y H, Zavaliche F, Cruz M P, Ramesh R, Jia Q X 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 094111
- [24] Ren W, Yang Y, Diéguez O, Íñiguez J, Choudhury N, Bellaiche L 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 187601

- [25] Zhang Y, Xue F, Chen Z H, Liu J M, Chen L Q 2020 *Acta Mater.* **183** 110
- [26] Li Y L, Hu S Y, Liu Z K, Chen L Q 2002 *Acta Mater.* **50** 395
- [27] Li Y L, Hu S Y, Chen L Q 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 034112
- [28] Yu Q, Li J, Zhu F, Li J 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 5836
- [29] Lu X Y, Chen Z H, Cao Y, Tang Y L, Xu R J, Saremi S, Zhang Z, You L, Dong Y Q, Das S, Zhang H B, Zheng L M, Wu H P, Lv W M, Xie G Q, Liu X J, Li J Y, Chen L, Chen L Q, Cao W W, Martin L W 2019 *Nat. Commun.* **10** 3951
- [30] Nguyen M D, Dekkers M, Houwman E, Steenwelle R, Wan X, Roelofs A, Schmitz-Kempen T, Rijnders G 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 252904
- [31] Xue F, Wang J J, Sheng G, Huang E, Cao Y, Huang H-H, Munroe P, Mahjoub R, Li Y, Valanoor N, Chen L 2013 *Acta Mater.* **61** 2909
- [32] Lin F Y, Cheng X, Chen L Q, Sinnott S B 2018 *J. Am. Ceram. Soc.* **101** 4783
- [33] Devonshire A F 1949 *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **40** 1040
- [34] Chen L Q 2008 *J. Am. Ceram. Soc.* **91** 1835
- [35] Chen L Q 2002 *Ann. Rev. Mater. Res.* **32** 113
- [36] Li Y L, Hu S Y, Liu Z K, Chen L Q 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3878
- [37] Li Y L, Choudhury S, Liu Z K, Chen L Q 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 1608
- [38] Shu W L, Wang J, Zhang T Y 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 064108
- [39] Wang J J, Wang B, Chen L Q 2019 *Ann. Rev. Mater. Res.* **49** 127
- [40] Li Y L, Chen L Q, Asayama G, Schlom D G, Zurbuchen M A, Streiffer S K 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 6332
- [41] Chen L Q, Shen J 1998 *Comput. Phys. Commun.* **108** 147
- [42] Haun M J, Zhuang Z Q, Furman E, Jang S J, Cross L E 1989 *Ferroelectrics* **99** 45
- [43] Hu H L, Chen L Q 1998 *J. Am. Ceram. Soc.* **81** 492
- [44] Damjanovic D 2005 *J. Am. Ceram. Soc.* **88** 2663
- [45] Liu W F, Ren X B 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 257602
- [46] Li F, Lin D B, Chen Z B, Cheng Z X, Wang J L, Li C C, Xu Z, Huang Q W, Liao X Z, Chen L Q, Shrout T R, Zhang S J 2018 *Nat. Mater.* **17** 349
- [47] Liao Z Y, Xue F, Sun W, Song D S, Zhang Q Q, Li J F, Chen L Q, Zhu J 2017 *Phys. Rev. B* **95** 214101
- [48] Liu H, Chen J, Huang H B, Fan L L, Ren Y, Pan Z, Deng J X, Chen L Q, Xing X R 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 055501
- [49] Ma Z, Ma Y, Chen Z, Zheng F, Gao H, Liu H, Chen H 2018 *Ceram. Int.* **44** 4338

SPECIAL TOPIC—Dielectric materials and physics

Phase field simulation of misfit strain manipulating domain structure and ferroelectric properties in $\text{PbZr}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$ thin films*

Liu Di¹⁾²⁾ Wang Jing¹⁾²⁾ Wang Jun-Sheng¹⁾²⁾ Huang Hou-Bing^{1)2)†}1) (*School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*)2) (*Advanced Research Institute of Multidisciplinary Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*)

(Received 28 February 2020; revised manuscript received 29 March 2020)

Abstract

Ferroelectric domain structures and ferroelectric properties in the hetero-epitaxially constrained ferroelectric thin films can be manipulated by substrate misfit strain. In this work, three kinds of phase structures of $\text{PbZr}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$ thin films, including tetragonal, tetragonal-rhombohedral-mixed and rhombohedral phases, are investigated. Firstly, the ferroelectric domain structures at different substrate misfit biaxial strains are obtained by the phase-field simulation. Then we calculate the polarization-electric field hysteresis loops at different misfit strains, and obtain the coercive field, saturation polarization, and remnant polarization. In the tetragonal $\text{PbZr}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0.8$) thin film, compressive strain contributes to the formation of out-of-plane $c1/c2$ domain, and tensile strain favors in-plane $a1/a2$ domain formation. With the increase of compressive strain, the tetragonal phase and the rhombohedral phase coexist in $\text{PbZr}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0.48$) film near the morphotropic phase boundary, while the tensile strain reduces the rhombohedral domain size. In the rhombohedral $\text{PbZr}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0.2$) film, the rhombohedral domains are steady states under compressive strain and tensile strain. As the misfit strain changes from -1.0% to 1.0% , the value of the coercive field, saturation polarization and remnant polarization decrease. Among them, for tetragonal-rhombohedral mixed phase, the reductions of saturation field and remnant polarization are larger than for tetragonal phase and rhombohedral phase. The coercive field of mixed phase decreases rapidly under the compressive strain, but decreases slowly under the tensile strain. It is worth noting that the remnant polarization decreases faster than the saturation polarization in three components of ferroelectric thin film. Due to the electromechanical coupling, when $x = 0.48$ at the morphotropic phase boundary it is shown that the remnant polarization reduction is faster than those of the other two types of ferroelectric thin films, and the small coercive field is obtained in the case of large tensile strain. Therefore, tensile strain can effectively improve the energy storage efficiency in ferroelectric thin films, and the efficiency of $x = 0.48$ thin film increases significantly compared with that of $x = 0.8$ or 0.2 thin film. Both the ratio of rhombohedral/tetragonal phase and the domain size will play a significant role in ferroelectric performance. Therefore, our results contribute to the understanding of the electromechanical coupling mechanism of $\text{PbZr}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$, and provide guidance for the experimental design of ferroelectric functional thin film materials.

Keywords: phase-field simulation, misfit strain, ferroelectric domain structure, hysteresis loops

PACS: 78.20.Bh, 77.80.Dj, 77.80.bn, 77.80.Fm

DOI: 10.7498/aps.69.20200310

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51972028) and the National Key R&D Program of China (Grant No. 2019YFA0307900).

† Corresponding author. E-mail: hbhuang@bit.edu.cn