

用横场伊辛模型研究应力对铁电薄膜的热力学性质的影响^{*}

陶永梅^{1)†} 蒋青¹⁾ 曹海霞¹⁾

¹⁾ 苏州大学物理系, 苏州 215006)

²⁾ 常熟理工学院物理系, 常熟 215500)

(2004 年 3 月 5 日收到, 2004 年 4 月 7 日收到修改稿)

用横场伊辛模型研究了铁电薄膜的热力学性质. 在体系的哈密顿量中引入一个两维的在平面内的应力, 并假设应力从基底材料和薄膜材料之间的界面层到薄膜的表面层是呈指数形式衰减的. 结果显示: 压应力有利于极化, 使居里温度向高温区移动, 而张应力对极化和居里温度的影响正好相反. 扩散长度对铁电薄膜的热力学性质有很大的影响.

关键词: 铁电薄膜, 应力, 横场伊辛模型

PACC: 6740K, 6860, 7780B

1. 引 言

随着现代薄膜制备技术的不断发展, 实验上可以运用多种实验手段, 如分子束外延、脉冲激光沉积、溶胶-凝胶法、金属-有机物汽相沉积、磁控溅射等, 来制备出各种材料的铁电薄膜^[1-4]. 铁电薄膜材料的研究正向小型化、实用化方向发展, 并已经成为当前国际上高新技术材料研究中活跃的领域之一. 铁电薄膜材料的铁电开关特性、介电效应、热释电效应、压电效应、声光效应、光折变效应、非线性光学效应等在微电子和光电子方面有很好的应用前景^[5].

铁电薄膜材料具有与均匀的块状材料不同的物理特性, 其热力学特性不仅与铁电材料的性质有关, 而且和基底材料的选取、实验制备手段、薄膜的厚度等因素有关^[6-8]. 其中应力是影响薄膜热力学性质的重要因素之一. 铁电薄膜中的应力主要来自于薄膜和基底之间的晶格常数失配、薄膜和基底材料之间的不同的热膨胀系数、氧空位等的缺陷, 以及相变构形^[9]. 实验上通常通过基底材料的选取, 或在基底上增加一层缓冲层的方法来改变铁电薄膜中的应力状态. 一些实验工作者已经深入研究了应力对铁电

薄膜极化、介电、热电、机电耦合等特性的影响. 比如 Park 等人用磁控溅射研究了在压应力作用下 BST 薄膜的结构和电性质^[10], Kumazawa 等人用溶胶-凝胶法研究了有应力作用下的 PZT 薄膜^[11], Yao 等人用溶胶-凝胶法研究了 PZT 薄膜的剩余应力^[12], 徐可为等人用 x 射线掠射法测薄膜的应力^[13]. 关于这方面的理论研究工作已有不少.

在理论上, 一般采用 Ginzburg-Landau 理论和横场伊辛模型来研究铁电薄膜的物理性质. Chew 等人用 Landau 理论研究了表面作用和表面引起的应力对铁电薄膜二级相变性质的影响^[14]. Wang 等人也用这个理论研究了在单轴应力作用下的铁电薄膜的一级相变性质^[15]. 我们小组曾研究了应力对具有长程相互作用的铁电薄膜体系的影响^[16]. 另外, 对 PT 和 ST 外延铁电薄膜的应力-温度相图也作了一定的研究^[17]. 运用横场伊辛模型来研究应力对铁电薄膜材料的热力学性质的影响, 目前尚未见报道. 自从 de-Gennes 引入基于横场伊辛模型的赝自旋理论来描述有序-无序型铁电相变以来^[18], 这个模型已经成功地应用于研究铁电薄膜、双层膜、超晶格等的介电、铁电特性. 本文是在横场伊辛模型的理论框架内, 研究应力对自发极化、居里温度、极化率等的影

^{*} 江苏省教育厅基金(批准号: JW970058)资助的课题.

[†] E-mail: ymt@cslg.cn

响.本文的理论结果和一些实验结果是一致的.

2. 模型和理论方法

我们所考虑的铁电薄膜是由 N 层构成的简立方结构,每一层都被定义在 $x-y$ 平面内,自发旋处于平面内的正方晶格中,如图 1(a)所示.把薄膜和基底材料接触的一面叫做界面层,而把薄膜的另一面叫做表面层, z 轴垂直于膜面,从界面层指向表面层.对于一个二级相变的铁电薄膜系统其哈密顿量可以写成

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} S_i^z S_j^z - \Omega \sum_i S_i^x - 2\mu E \sum_i S_i^z, \quad (1)$$

其中 S_i^x, S_i^z 是在第 i 个格点上自发旋 ($s = 1/2$) 在 x 方向和 z 方向上的分量, J_{ij} 是最近邻自发旋之间相互作用的耦合常数, Ω 是隧穿频率, μ 是单个离子的偶极动量, E 是外电场.

考虑到应力,下面对横场伊辛模型作一些修正.假设这里的应力是一个二维的应力,它位于薄膜平面内.因此,仅仅对同一层上的两个最近邻格点之间的自发旋相互作用的耦合常数进行修正,相邻层间最近邻格点之间的自发旋相互作用的耦合常数保持

不变.其数学表达式为

$$J_{ij} = \begin{cases} J_b - \Delta_i & i, j \text{ 属于同一层,} \\ J_b & i, j \text{ 不属于同一层,} \end{cases} \quad (2)$$

其中 J_b 是体内的相互作用常数.实验结果表明,在薄膜和基底之间的界面层上的应力取最大值,依次往膜的表面层逐渐衰减^[14].因此(2)式中的 Δ_i 所表示的应力与其在薄膜中的位置有关,它表示第 i 层的应力.类似于文献[19],第 i 层应力的数学表达式为

$$\Delta_i = \Delta \cdot e^{-\frac{i-1}{\tau}}, \quad (3)$$

其中 Δ 代表薄膜和基底之间的界面层上的应力,其大小和性质依赖于薄膜和基底材料. $\Delta > 0$ 表示张应力, $\Delta < 0$ 表示压应力. τ 定义为扩散长度,它代表应力从薄膜和基底之间的界面层起应力的衰减程度.当 $i = \tau + 1$ 时,应力就衰减到界面层的 $\frac{1}{e}$,这时可以认为应力很小.也就是说 τ 代表应力所能传递的深度,即扩散长度的定义.由平均场理论,第 i 层的哈密顿量可以表示为

$$H_i = -h_i S_i^z - \Omega S_i^x, \quad (4)$$

其中

$$h_i = \sum_j J_{ij} m_j + 2\mu E = \begin{cases} 4(J_b - \Delta_1)m_1 + J_b m_2 + 2\mu E & i = 1, \\ 4(J_b - \Delta_i)m_i + J_b m_{i-1} + J_b m_{i+1} + 2\mu E & 1 < i < N, \\ 4(J_b - \Delta_N)m_N + J_b m_{N-1} + 2\mu E & i = N. \end{cases} \quad (5)$$

在单格点平均场理论的框架下,第 i 层的自发旋平均值可表述为

$$m_i = \langle S_i^z \rangle = \frac{h_i}{2\sqrt{h_i^2 + \Omega^2}} \tanh \frac{\sqrt{h_i^2 + \Omega^2}}{2k_B T} \quad (6)$$

$1 \leq i \leq N.$

在居里温度附近,由于 m_i 趋向于零,它的高阶项可以忽略不计,将(6)式按照 m_i 作线性展开.通过下面的三对角行列式可以得到薄膜的居里温度.

$$\begin{vmatrix} F_1 & J_b & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ J_b & F_2 & J_b & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & J_b & F_{N-1} & J_b \\ 0 & \cdots & 0 & 0 & J_b & F_N \end{vmatrix} = 0, \quad (7)$$

其中

$$F_i = 4J_i - 2\Omega \coth \frac{\Omega}{2k_B T}.$$

因此,第 i 层铁电薄膜的自发极化为

$$P_i = 2\bar{n} \mu S_i^z, \quad (8)$$

其中 \bar{n} 为单位体积的偶极子数目.第 i 层铁电薄膜的极化率为

$$\chi_i = \left. \frac{\partial P_i(E, T)}{\partial E} \right|_{E=0}. \quad (9)$$

3. 计算结果及讨论

下面研究应力对铁电薄膜材料的居里温度,自发极化和极化率的影响.为了计算简便,给定参数 $\Omega/J_b = 1.0$, $\mu = 1.0$ 以及 $J_b = 1.0$.

应力起源于薄膜和基底之间晶格常数失配、不同的热力学膨胀系数、缺陷等因素.因此,应力是从

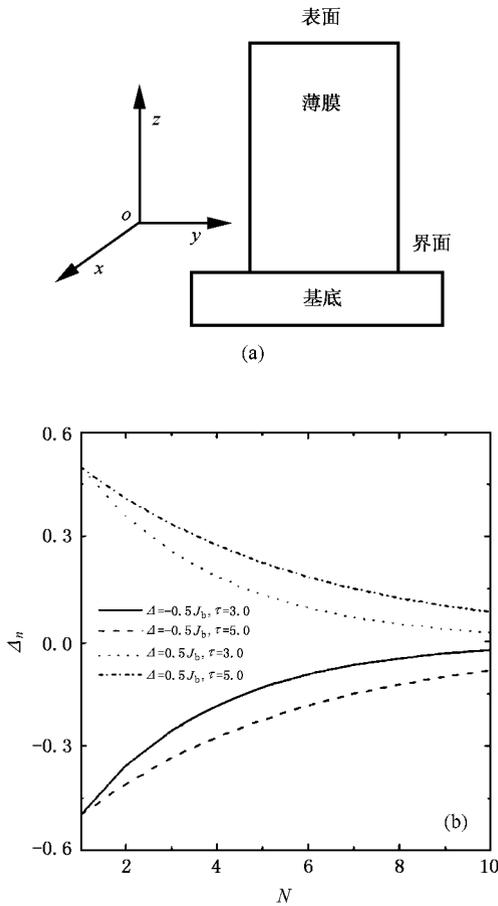


图 1 (a) 薄膜结构 (b) 在不同扩散长度下应力随膜厚的关系

界面层逐渐往表面层衰减的. 在这里假设其衰减的形式为指数衰减. 从图 1(b)可以看出, 不管对薄膜施于张应力还是压应力, 扩散长度越长, 应力衰减得越慢. 扩散长度与薄膜和基底的材料性质有关. 从扩散长度的定义也能看出, 扩散长度表示应力能够传递的深度. 扩散长度越长, 应力传递的深度就越接近于表面, 衰减的速度也就越慢.

下面就具体来讨论扩散长度对铁电薄膜热力学性质的影响. 固定膜厚 $N = 4$. 图 2 描述了不同应力下居里温度随扩散长度的变化. 从图中可以看到对于同一个扩散长度, 居里温度随张应力的增加而减小, 随压应力的增加而增加. 这个结论和有关文献的实验结果是一致的^[15, 16, 20, 21]. 这是因为沿着薄膜平面的张应力使 c 轴压缩, 而使晶格平面内的 a 轴拉伸, 导致了 c/a 值的降低, 因此由立方相到四方相的铁电相变被抑制. 相反的, 压应力使薄膜平面内的 a 轴收缩而使 c 轴拉伸, 有利于铁电相的形成. 在图 1(b)中提到不管是张应力还是压应力扩散长度越长, 应力衰减的速度越慢. 这也导致了在张应力的情

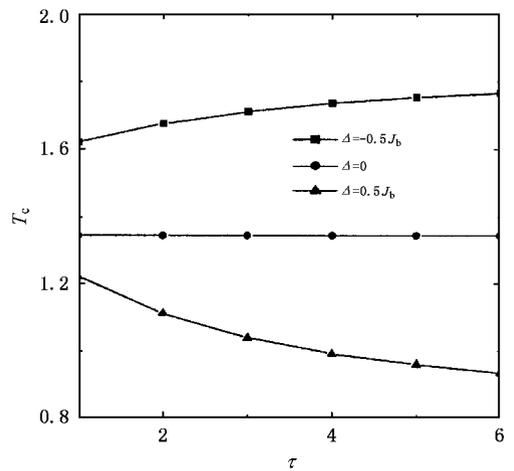


图 2 膜厚 $N = 4$, 在不同应力下居里温度随扩散长度的变化

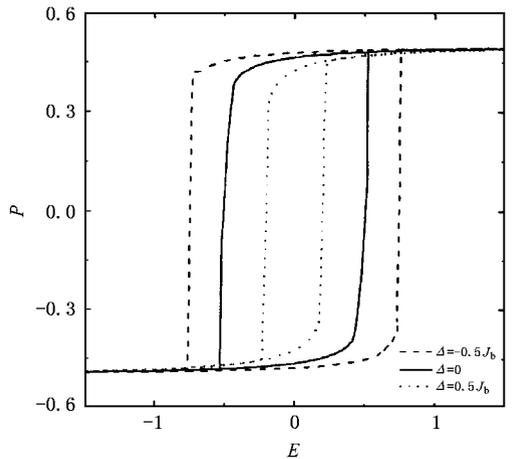


图 3 膜厚 $N = 4$, 在零温附近的电滞回线图

况下, 随着扩散长度的增加居里温度逐渐降低. 在压应力的情况下, 随着扩散长度的增加居里温度逐渐增加. 图 3 描述了给定膜厚 $N = 4$, 扩散长度 $\tau = 6$ 时, 在零温附近应力对电滞回线的影响. 其计算方法如下: 固定温度, 分别取不同的外电场值, 从方程 (6) 出发, 解关于 m_1, m_2, m_3, m_4 四个变量的方程组, 由 (8) 式得到不同外电场下的自发极化 P_1, P_2, P_3, P_4 , 计算它的平均值 $P = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 P_i$. 用 Mathematica 4.1 软件进行数值计算. 从图中可以看到, 张应力使铁电薄膜体系的自发极化、剩余极化以及矫顽场都减小, 而压应力增强了自发极化、剩余极化和矫顽场, 并且使电滞回线的面积增大, 有利于能量的储存.

图 4 描述了下列 3 种不同情况下在给定应力作

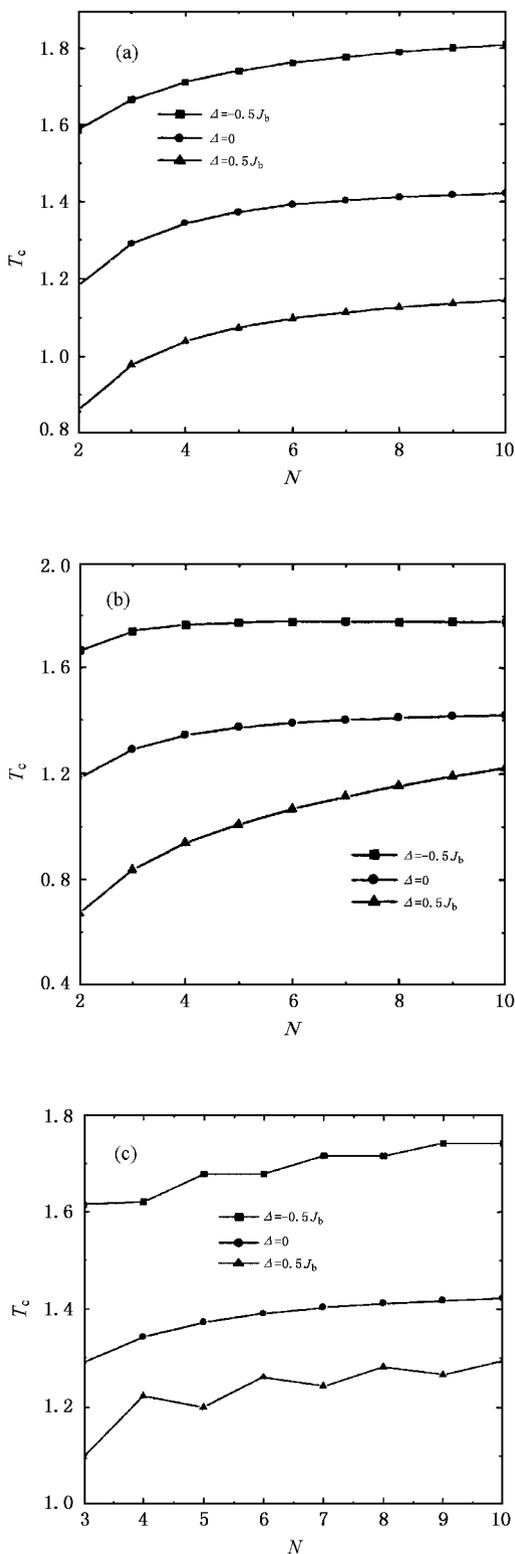


图 4 (a)应力可由界面层传至表面层 (b)应力可由界面层传至第 7 层 (c)应力可由界面层传至中间层

用时,居里温度和铁电薄膜厚度之间的关系:图(a)应力能够由界面层传递到表面层。(b)应力能够传递

到体内的某一层.如 $\tau = 6$,表示应力能够传到第七层。(c)应力能够传递到中间层.这几种情况的结果都是一样的:不管体系是否存在应力,也不管是张应力还是压应力,居里温度都是随着膜厚的增加而增加的.在没有应力作用的情况下,随着薄膜厚度的增加 T_C 总是增加的,由于表面的配位数与膜内不同,当膜比较薄时表面效应影响增加,从而使得 T_C 减小;当膜增厚,表面影响减弱,越来越表现出体材料特征.有应力的情况下图 4(c)之所以会出现起伏,主要是由于膜中间层的选取:当膜厚 N 为偶数时,中间层为第 $N/2$ 层;当膜厚 N 为奇数时,中间层为第 $(N+1)/2$ 层.例如 $N=3, 4$,应力传递到中间层即为 $\tau=2$.相同的应力作用下,膜越厚, T_C 越大; $N=5$ 时应比在同一扩散长度下 4 层膜的 T_C 大,但这时应力传递到中间层即为 $\tau=3$,由图 2 可知,在张应力作用下 τ 越大 T_C 越小,这两者相互竞争,由于参数的选取使得最终居里温度降低.而在压应力的情况下,膜越厚, τ 越大, T_C 越大,因此居里温度总是上升的.

图 5 是膜厚 $N=10$,给定扩散长度 $\tau=9$,不同应力时在零温附近的每一层的自发极化分布图.显然,没有考虑应力时,自发极化在图中的分布是对称的,这时表面层和界面层的物理性质是一样的.当考虑应力作用时,这种对称性就被破坏了.从表面层到界面层,应力对自发极化的影响越来越大,并且张应力的影响要大于压应力.因此,在实验研究时,对于薄膜基底材料的选取很重要,不同的材料对薄膜的极化特性有显著的差异.

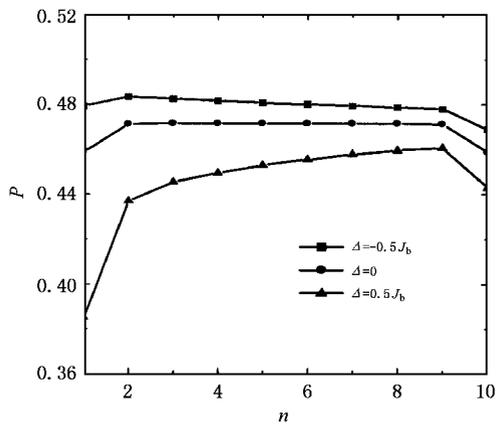


图 5 膜厚 $N=10$,在零温附近每一层的自发极化分布图

图 6 描述了膜厚 $N=10$,给定扩散长度 $\tau=9$,自发极化平均值和极化率随温度的变化.从图中可

以看到,在给定温度时,压应力增加了极化强度,而张应力减小了极化强度.在低温时,应力对极化强度的影响比较小.随着温度的升高,应力的影响越来越明显.张应力使居里温度降低,而压应力使居里温度

升高.自发极化是连续地变化到零,极化率的峰值是发散的,这是典型的二级相变特征,并且张应力使极化率峰值向低温区移动,而压应力有相反的作用效果.

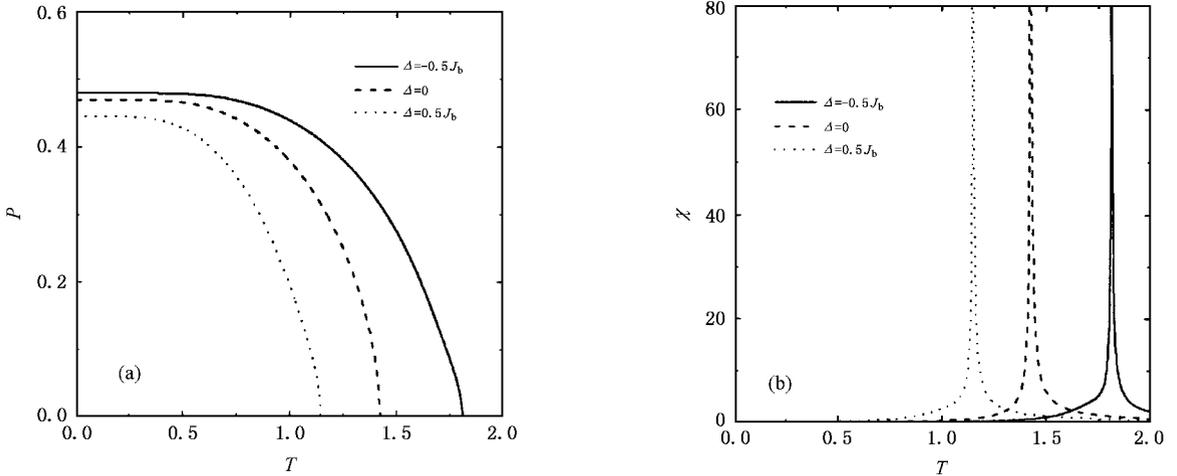


图6 (a)膜厚 $N=10$, 扩散长度 $\tau=9$, 自发极化平均值和温度之间的关系 (b)膜厚 $N=10$, 扩散长度 $\tau=9$, 极化率和温度之间的关系

4. 结 论

本文通过修正横场伊辛模型中的最近邻赝自旋相互作用耦合常数来考虑应力对自发极化、居里温

度和极化率的影响.计算结果显示,张应力增加使自发极化和居里温度都减小,压应力增加使自发极化增加,使居里温度升高.另外,扩散长度对铁电薄膜的热力学性质也有显著的影响.

- [1] Wu A Y , Li Y , Vilarinho P M , Miranda Salvado I M and Baptista J L 2000 *Thin Solid Films* **375** 24
- [2] Yang P X , Deng H M , Zheng L R and Lin C L 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 1449 (in Chinese] 杨平雄、邓红梅、郑立荣、林成鲁 1997 *物理学报* **46** 1449]
- [3] Huang L , Hippias K W , Dickinson J T , Mazur Ursula and Wang X D 1997 *Thin solid Films* **299** 104
- [4] Sun L , Chen Y F , Yu T and Ming N B 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 1729 (in Chinese] 孙 力、陈延峰、于 涛、闵乃本 1996 *物理学报* **45** 1729]
- [5] Polla D L 1995 *Microelectronic Engineering* **29** 51
- [6] Pertsev N A , Koukhar V G , Waser R and Hoffmann S 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 2596
- [7] Yang P X , Deng H M and Chu J H 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1222 (in Chinese] 杨平雄、邓红梅、褚君浩 1998 *物理学报* **47** 1222]
- [8] Lu D X , Li Z Y , Liu J S , Huang L B and Liang J W 1994 *Acta Phys. Sin.* **43** 1932 (in Chinese] 卢德新、李佐宜、刘建设、黄龙波、梁俊文 1994 *物理学报* **43** 1932]
- [9] Janssen G C A M , Dammers A J , Sivel V G M and Wang W R 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 3287

- [10] Park W Y , Ahn K H and Hwang C S 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 4387
- [11] Kumazawa T , Kumagai Y , Miura H and Kitano M 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 608
- [12] Yao K , Yu S H and Tay F E 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 4540
- [13] Xu K W , Gao R S , Yu L G and He J W 1994 *Acta Phys. Sin.* **43** 1295 (in Chinese] 徐可为、高润生、于利根、何家文 1994 *物理学报* **43** 1295]
- [14] Chew K H , Wang C L , Shin F G , Chan H L W and Tilley D R 2002 *Solid State Comm.* **123** 457
- [15] Wang X S , Wang C L , Zhong W L and Tilley D R 2002 *Solid State Comm.* **121** 111
- [16] Cao H X , Wu Y Z , Dong W and Li Z Y 2003 *Phys. Stat. Sol. (b)* **238** 213
- [17] Emelyanov A Yu , Pertsev N A and Kholkin A L 2002 *Phys. Rev. B* **66** 214108
- [18] de-Gennes P G 1963 *Solid State Comm.* **1** 132
- [19] Joon Kim H , Hoon Oh S and Jang H M 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3195
- [20] Lu X M , Zhu J S , Liu Z G , Xu X S and Wang Y N 2000 *Thin Solid Films* **375** 15

Impact of stress on the thermodynamic properties of ferroelectric films within the Transverse Ising model^{*}

Tao Yong-Mei^{1,2†} Jiang Qing¹⁾ Cao Hai-Xia¹⁾

¹⁾(*Department of Physics , Suzhou University , Suzhou 215006 , China*)

²⁾(*Department of Physics , Changshu College , Changshu 215500 , China*)

(Received 5 March 2004 ; revised manuscript received 7 April 2004)

Abstract

The thermodynamic properties of ferroelectric thin films are investigated within the framework of the transverse Ising model. A two-dimensional in-plane stress is introduced into the Hamiltonian of the system , and is supposed exponentially decreasing from the interface between the substrate and the film to the surface of the film. It is demonstrated that the compressive stress is beneficial to the polarization and shifts the Curie temperature to higher temperatures , but the tensile stress has the inverse influence on the Curie temperature and polarization. Besides , it is also shown that the diffusive length greatly affects the thermodynamic properties of the film.

Keywords : ferroelectric films , stress , transverse field Ising model

PACC : 6740K , 6860 , 7780B

^{*} Project supported by the Jiangsu Provincial Education Foundation (Grant No. JW970058).

[†] E-mail : ymt@cslg.cn