

BaTiO<sub>3</sub> 铁电体中辐射位移效应的分子动力学模拟\*马颖<sup>1)2)†</sup> 孙玲玲<sup>1)</sup> 周益春<sup>1)2)‡</sup>

1) (湘潭大学材料与光电物理学院, 湘潭 411105)

2) (低维材料及其应用技术教育部重点实验室, 湘潭 411105)

(2010年3月19日收到; 2010年7月16日收到修改稿)

运用基于壳模型的分子动力学方法研究了 BaTiO<sub>3</sub> 铁电体中的辐射位移效应. 采用 O 原子作为初级击出原子, 模拟了当初级击出原子能量为 1 keV 时体系内缺陷的产生和演化. 模拟结果表明, 当入射方向为 [001] 时, 体系内产生的缺陷最多. 在所有缺陷中, 以 O 缺陷的含量为最高, 达 80% 以上. 同时, 这些缺陷的产生并不显著改变体系的自发极化强度, 对体系的极化翻转过程也基本没有影响. 在外电场作用下, 观察到了显著的缺陷迁移.

**关键词:** 分子动力学, BaTiO<sub>3</sub> 铁电体, 辐射位移效应

**PACS:** 61.80. Az, 61.82. Ms

## 1. 引言

近年来, 随着信息技术的不断发展, 高性能的信息存储材料和器件已越来越引起了广泛的重视. 基于铁电材料的铁电存储器具有存储密度高、读写速度快、能耗低等显著优点, 被广泛认为是下一代的高性能存储器<sup>[1]</sup>. 特别是实验证据表明, 铁电材料和器件具有优良的抗辐射性能. 例如, Scott 等人报道了基于锆钛酸铅 (PZT) 材料的铁电存储器的抗电离辐射总剂量能力达到 5 Mrad (1 rad = 10<sup>-2</sup> Gy) 以上<sup>[2]</sup>, 远远高于目前使用的磁存储器. 而最新的研究结果显示, 基于铋层状钙钛矿结构的铁电电容的抗电离辐射总剂量能力甚至更高, 达到 10 Mrad 以上<sup>[3]</sup>. 这一优良性能使得铁电材料和器件在航空航天中具有重要的应用价值.

考虑到空间环境的特殊性, 航天器搭载的各类电子器件都不可避免地受到空间辐射环境的影响. 空间辐射的表现形式多种多样, 包括宇宙射线、原子氧、太阳风等. 这些形式的辐射, 包括由它们产生的二次辐射, 都不同程度的对航天器及其器件产生影响. 一般来说, 这些效应可以分为总剂量效应、单粒子效应和位移损伤效应. 前两者都是由电离效应

引起, 即材料中的原子被入射射线电离, 引起电路扰动甚至器件烧毁. 位移效应则主要是由入射粒子与晶格的相互作用引起, 在材料中产生晶格缺陷从而导致材料性能的变化. 遗憾的是, 自上世纪四、五十年代开展辐射效应的研究以来, 由于电子器件中常用的 MOS 场效应管对位移损伤不敏感, 使得位移损伤效应多少被低估. 在铁电材料的研究中也是如此. 目前对铁电材料及其器件抗辐射能力的研究多针对于电离辐射效应, 而它们的抗位移效应的能力尚不清楚, 还需要深入研究.

研究材料在空间辐射下的行为可采取多种方法. 第一, 直接搭载样品进行飞行实验. 第二, 建立地面模拟实验室在地面上模拟空间辐射环境. 第三, 用计算机模拟材料在空间环境下的行为. 直接的飞行实验显然是不经济的. 人们通常利用地面模拟实验来研究材料在高速粒子、 $\gamma$  射线等辐照下的损伤与演化<sup>[4-6]</sup>. 计算机模拟同样是研究辐射效应的有效手段. 比之于地面模拟实验, 计算机模拟不但成本低, 而且常常能够给出实验现象的微观机理, 因而也被广泛地采用<sup>[7-9]</sup>. 主要运用的模拟手段有第一性原理计算、分子动力学、蒙特卡罗方法, 以及其他数值模拟方法<sup>[7]</sup>. 对于辐射位移效应而言, 分子动力学方法则尤为合适, 被广泛地运用于模拟

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10702059), 教育部博士点新教师基金 (批准号: 20070530009), 教育部留学回国人员科研启动基金 (批准号: 2008890), 国家博士后科学基金 (批准号: 20090451102) 和湘潭大学材料科学与工程博士后流动站资助的课题.

† E-mail: yma@xtu.edu.cn,

‡ E-mail: zhouyc@xtu.edu.cn

高能粒子入射条件下材料中各原子的位移阈能、缺陷的产生与复合、级联碰撞等. 基于此, 本文采用分子动力学模拟的方法, 探讨了 BaTiO<sub>3</sub> 铁电体中的辐射位移效应.

## 2. 模拟方法

高能粒子进入材料内部后, 会与晶格中的原子发生一系列碰撞, 并将其动能转移给晶格原子. 如果原子得到的能量大于其位移阈能, 则会离开其平衡位置, 成为初级击出原子 (primary knock-on atom, PKA) 并在原地留下一个空位. PKA 还可以和晶格中的其他原子发生碰撞, 进而得到二级击出原子. 依此类推, 形成了所谓的级联碰撞过程, 从而在材料中产生大量的缺陷. 这就是一种典型的辐射位移效应. 为模拟这一效应, 往往先利用分子动力学方法得到材料的平衡结构. 随后, 在某一给定时刻, 选取 PKA 并改变其动能, 这相当于入射粒子将能量传递给了 PKA. PKA 在这一能量的作用下运动, 与晶格内其他原子发生一系列碰撞. 记录下体系内原子运动的轨迹, 就可以得到体系内的缺陷分布、温度分布等信息. 对这些信息进行分析, 不难得到辐射位移效应带来的材料宏观性能的变化. 这是分子动力学模拟辐射位移效应的一般过程.

对铁电材料而言, 问题则更加复杂一些. 铁电材料的一个重要特征就是具有不为零的自发极化, 且在电场作用下, 自发极化可以转向. 制备铁电存储器正是利用了这一特征. 因此, 对铁电材料的分子动力学模拟, 必须能够正确地描述它的自发极化. 自发极化包括离子极化和电子极化的贡献. 离子极化来源于离子偏离平衡位置产生的极化, 而电子极化来源于电子云分布的畸变而导致的极化. 目前, 分子动力学模拟一般是基于硬球模型 (rigid ion model) 和壳模型 (shell model) 假设. 在硬球模型中, 原子或离子被抽象为一个具有一定质量的点电荷. 通过合适选取势函数及其参数, 硬球模型能够描述铁电材料的结构、弹性等性质<sup>[10-12]</sup>. 然而, 简单的硬球模型显然对描述电子极化无能为力. 在壳模型中, 每个原子被抽象为一个带正电的核 (core) 和一个带负电的壳 (shell), 核与壳通过一个无质量的虚拟弹簧相连接<sup>[13]</sup>. 核和壳则可以分别描述铁电材料中的离子极化和电子极化. 因此, 对铁电材料的模拟采用基于壳模型的分子动力学方法更为合适. 但

是, 壳的引入不可避免地导致了计算量的增加. 在辐射效应的模拟中, 为了获得更加可靠的模拟结果, 往往使用较大的模拟体系. 目前常用的体系大小在几十万甚至几百万个原子左右. 对于壳模型分子动力学模拟而言, 这显然是一个较大的挑战.

为解决这一矛盾, 我们采用了一个折中的方案. 一方面, 选取一种修正的壳模型方法, 该方法特别适合模拟铁电材料的辐射效应<sup>[14, 15]</sup>. 关于该模型的函数形式和参数见参考文献<sup>[15]</sup>; 另一方面, 出于计算量的考虑, 我们采用了一个较小的、40 × 40 × 40 的模拟体系. 该体系含有 320000 个壳和 320000 个核. 首先利用恒温恒压分子动力学方法得到体系的平衡结构, 随后在微正则系综下平衡 20 ps. 在 20.4 ps 时, 选取位于平行于极化方向的 Ti—O 链上且靠近体系中央的某一 O 原子作为 PKA. 这是由于 O 空位及相关缺陷与铁电材料的疲劳、印记等有密切联系<sup>[16]</sup>. 由于体系大小的限制, PKA 能量取为 1 keV, 并分别模拟了 [00 $\bar{1}$ ], [00 $\bar{1}$ ], [100], [110], [111] 等不同的入射方向. 最终体系演化至 30 ps. 体系的温度控制则采用了辐射效应模拟中常用的边界热浴的方法, 使体系的热量通过边界层耗散. 本文中的分子动力学模拟均采用了 DL\_POLY 软件包<sup>[17]</sup>.

## 3. 结果与讨论

在壳模型中, 壳与核通过一个无质量的弹簧相连. 通常情况下, 壳与核间的距离在 0.1 Å 左右. 而在研究辐射效应时, 往往给 PKA 原子一初始动能. 在这一能量下, PKA 原子核的运动速度迅速提高. 此时, 如果壳与核间的相互作用势选取不当, 壳将无法跟上核的运动, 从而导致壳与核的分离, 这显然是没有任何物理意义的. 因此, 为了保证模拟结果的可靠性, 我们首先观察了入射方向为 [001] 时 PKA 原子壳与核间的距离, 如图 1 所示. 在 PKA 原子核能量增加之前, 壳核间距在 0.1 Å 左右. 在 20.4 ps 时, PKA 原子核能量迅速增加, 此时壳与核的间距达到 0.6 Å 左右. 随后, 在壳核间弹性力的作用下, 壳与核的间距又回落到 0.1 Å 附近. 当然, 由于此时壳与核的运动速度都较高, 壳核间距也出现了较大的涨落. 其他方向上壳核间距演化规律基本相同.

我们进一步观察了体系的温度变化. 高能粒子

入射到材料内,其能量通过弹性或非弹性碰撞的形式传递给材料. 这将带来材料局部温度的升高,形成所谓的热峰相. 图 2 给出了入射方向为 $[001]$ 时体系温度随模拟时间的演化. 在 20.4 ps 时,体系温度迅速上升至 325 K 左右,对应于热峰相的产生. 但此热峰相的存在时间较短,仅为 0.1 ps 左右. 随后,在边界热浴的作用下,体系热量通过边界层耗散,相应的温度也逐步降低至 300 K 附近. 其他入射方向上体系温度的演化规律也基本相同.

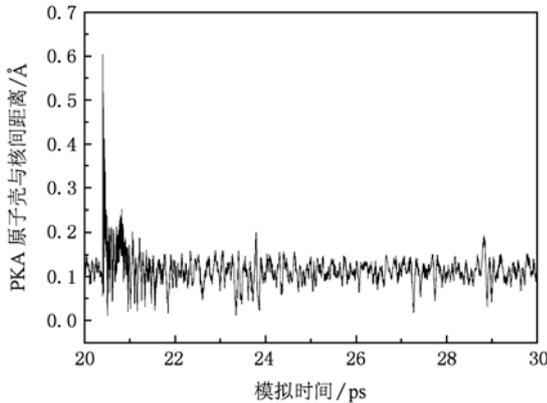


图 1 PKA 原子壳与核间距随模拟时间的演化

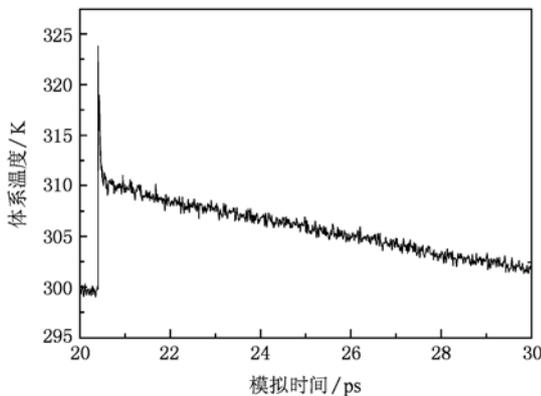


图 2 体系温度随模拟时间的演化

我们进一步考察了体系内缺陷的产生与演化规律. 在入射粒子的作用下,体系内原子得到能量离开其平衡位置,从而形成一个空位和一个间隙原子,亦即一个 Frenkel 缺陷对. 图 3 给出了不同入射方向条件下体系内产生的缺陷对数目随模拟时间的演化. 从图中可以明显看出缺陷产生与演化的三个阶段. 在 PKA 获得能量之后,体系内缺陷数量迅速增加,对应于热峰相的产生. 参考图 2 可知,此段时间在 20.4—20.5 ps 之间. 随后体系进一步演化,一方面,PKA 产生的次级击出原子继续与晶格其他

原子发生碰撞,从而产生更多的缺陷;另一方面,已产生的缺陷则有可能回复,如在图 3 中 $[111]$ 方向和方向都观察到了缺陷数的减少. 此阶段持续时间大约在 1 ps 左右. 最后,从 22 ps 至模拟结束体系基本稳定,缺陷数目不再发生显著变化.

不同入射方向产生的缺陷数量也不同,其中 $[001]$ 方向产生缺陷数最多. 同时, $[001]$ 方向与 $[00\bar{1}]$ ,方向的缺陷数也有显著差别. 在立方顺电相 $\text{BaTiO}_3$ 中, $[001]$ 方向与 $[00\bar{1}]$ ,方向等价. 而在四方铁电相中,由于 Ti 原子和 O 原子的位移,二者不再等价. 特别是 O 原子和位于其下方的 Ti 原子形成了较强的共价键. 当入射方向为 $[00\bar{1}]$ ,时,O 原子迅速将其能量传递给其下方的 Ti 原子. 由于 Ti 原子具有较大的原子量,吸收能量后速度增加不明显,因此其级联碰撞效应受到一定限制,产生的缺陷也较少. 与此相反,当入射方向为 $[001]$ 方向时,作为 PKA 的 O 原子迅速脱离 Ti 原子的束缚,且 O 原子质量较小,吸收相同能量后速度增加更显著,从而有可能与更大范围内的其他原子碰撞,产生更多的缺陷. 这就解释了我们观察到的 $[001]$ 方向与 $[00\bar{1}]$ ,方向缺陷数的显著差别. 另外,由于体系内 Ba 原子、Ti 原子和 O 原子的质量不同,对应的缺陷数也应不同. O 原子质量小,更容易被 PKA 或者次级击出原子击出而形成 Frenkel 缺陷对. 由图 4 可以很明显地看到这一点,O 缺陷占总缺陷数的 80% 以上.

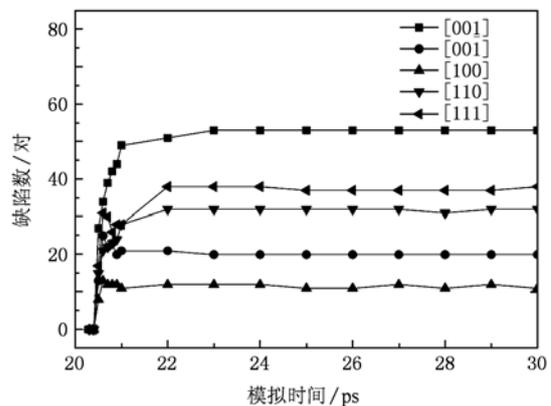


图 3 不同入射方向体系内产生的缺陷对数目随模拟时间的演化

我们还观察了缺陷在体系内的分布情况. 图 5 给出了入射方向为 $[001]$ 时体系在 30 ps 时的结构图. 为便于观察,我们只画出了偏离其初始位置大于  $1.5 \text{ \AA}$  的原子. 同时,在每个原子内,壳基本位于

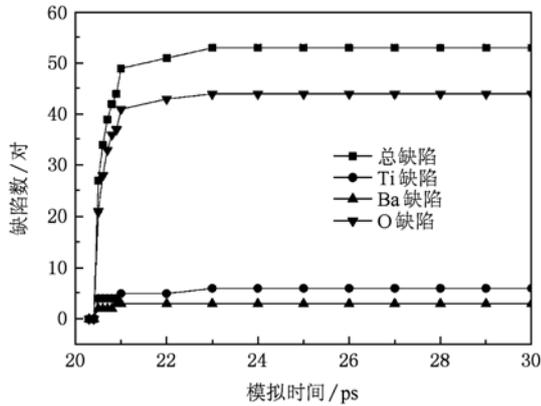


图4 入射方向为[001]时体系内各种缺陷数随模拟时间的演化

核附近的  $0.1 \text{ \AA}$  左右,因而图中只画出了核的位置. PKA 原子的初始位置位于体系正中央处. PKA 原子获得动能后沿[001]方向运动,与晶格上的原子发生级联碰撞,在其上方产生了一系列 Ba, Ti 和 O 缺陷,并形成了缺陷簇. 碰撞后,PKA 原子损失了部分能量,且运动方向发生改变,在 PKA 原子初始位置下方也产生了一系列缺陷. 由于此时 PKA 原子能量已经降低,因而只有 O 缺陷产生.

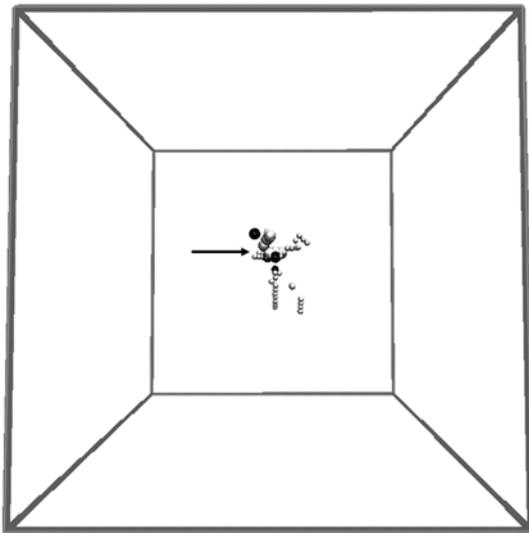


图5 入射方向为[001]时体系在 30 ps 时的结构图. 其中较大、深色原子为 Ba 原子,较大、灰色原子为 Ti 原子,较小原子为 O 原子. 其中较小、深色的原子位于 PKA 原子的初始位置. 箭头所示为缺陷簇的位置

值得指出的是,所有的缺陷均位于 PKA 初始位置的  $20 \text{ \AA}$  以内. 这表明  $1 \text{ keV}$  的 PKA 只能够产生局域化的缺陷. 为研究这种局域化的缺陷对铁电性能的影响,我们计算了体系自发极化强度随模拟时间

的演化,如图 6 所示. 在引入 PKA 原子之前,体系自发极化强度约为  $24.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,与  $\text{BaTiO}_3$  自发极化强度的实验值  $27.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  比较接近<sup>[14]</sup>. 随后,体系自发极化强度出现了一定的降低,但最低仍然在  $23.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  以上. 最后,体系自发极化强度维持在  $23.95 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  左右. 可见,局域化的缺陷对体系自发极化强度无实质性影响. 但是,并不能因此而低估辐射位移效应对铁电材料的影响. 本文的模拟结果表明,辐射位移效应能在铁电材料内产生较多的氧空位及相关缺陷. 这些缺陷虽然对体系自发极化强度基本没有直接的影响,但是在外电场作用下,缺陷有可能发生迁移、聚集、和有序化,进而带来铁电材料性能的退化<sup>[16]</sup>. 为此,我们进一步模拟了在外加电场下  $\text{BaTiO}_3$  铁电体中的辐射效应. 模拟方法与上述方法基本相同,但是在引入 PKA 原子的同时,施加了与体系极化强度方向相反的电场. 为研究不同电场强度大小的影响,选取了  $1.4, 1.6, 1.8$  和  $2.0 \text{ MV}/\text{cm}$  等四组电场强度. 在这些反向电场的作用下,体系内极化强度发生翻转,如图 7 所示. 作为比较,图 7 还给出了在无辐射条件下对应的极化翻转过程. 在铁电存储器中,这种极化翻转就对应于“0”和“1”存储状态的转化. 必须指出的是,我们所采用的电场远远大于实验所需的翻转电场. 这是由于我们模拟的是单一电畴整体翻转的过程,而实验上的电畴翻转则包括了形核、长大、合并等过程<sup>[18]</sup>. 由图 7 不难看出,当外加反向电场大于  $1.8 \text{ MV}/\text{cm}$  时,体系能够正常翻转. 而当电场强度降低至  $1.6 \text{ MV}/\text{cm}$  时,虽然体系可以翻转,但翻转后的极化强度仅为约  $15.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . 当进一步降低电场强度至  $1.4 \text{ MV}/\text{cm}$  时,体系显然无法翻转. 同时,PKA 原子的引入虽然带来了极化强度的少许降低,但是从整体上看,辐射效应并不显著改变体系的极化翻转过程. 显然,即使是辐射位移效应在体系内产生了较多的缺陷,体系的极化翻转过程并无显著变化. 这也与图 6 中的结果一致,亦即缺陷的产生并不影响体系整体的极化强度.

然而,在外电场的作用下,辐射产生的缺陷有可能发生迁移、聚集等,进而改变体系的宏观性能. 图 8 给出了在外场下和无外场时入射方向为[001]时 PKA 原子的迁移距离. 显然,在外电场的作用下,PKA 原子的迁移距离极大地增加. 这种长距离的迁移,使得缺陷原子被畴界俘获从而在畴界聚集的概率大大增加,而缺陷在畴界的聚集所导致的钉扎效

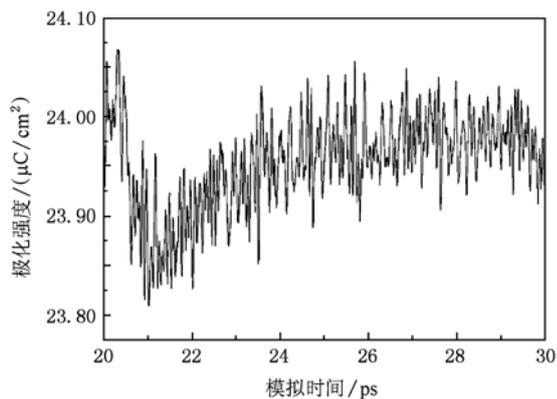


图6 体系自发极化强度随模拟时间的演化

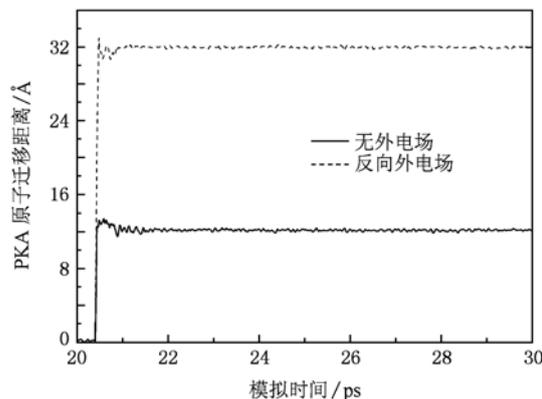


图8 在外场下和无外场时入射方向为[001]时 PKA 原子的迁移距离

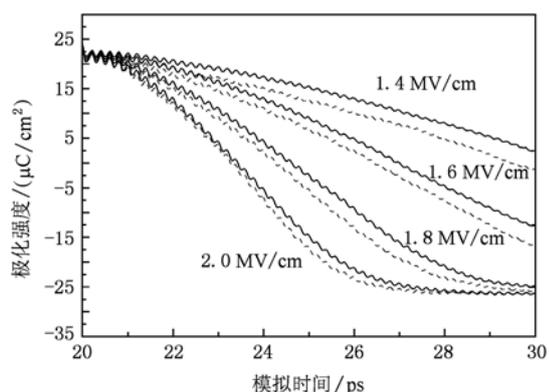


图7 不同外场条件下的极化翻转,实线为无辐射条件下的极化翻转,虚线表示入射方向为[001]时的极化翻转

应是铁电疲劳的重要原因之一<sup>[16]</sup>. 遗憾的是,由于计算量的限制,我们还无法模拟多畴体系. 但是,从本文的模拟结果不难推断出畴界的重要作用.

## 4. 结 论

综上所述,我们运用壳模型分子动力学方法对 BaTiO<sub>3</sub> 铁电体的辐射位移效应进行了研究. 得到了不同入射方向下体系内缺陷的产生与演化,并探讨了在外电场下的辐射位移效应及其与材料铁电性能的联系. 模拟结果表明,辐射位移效应并不会直接改变体系的自发极化强度,也不会显著改变体系的极化翻转过程. 但是,绝不能因此而低估辐射位移效应的影响. 这是由于在外场的作用下,辐射位移效应所产生的缺陷的迁移距离大大增加,进而有可能在畴界聚集而导致畴壁的钉扎. 然而,由于壳的引入带来了计算量的极大增加,在本文中我们还无法模拟多畴结构中的辐射位移效应,这将是今后进一步研究的方向.

- [1] Scott J F, Paz De Araujo C A 1989 *Science* **246** 1400
- [2] Scott J F, Araujo C A, Meadows H B, McMillan L D, Shawabkeh A 1989 *J. Appl. Phys.* **66** 1444
- [3] Li Y, Ma Y, Zhou Y C 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 042903
- [4] Meng K, Jiang S L, Hou L N, Li C, Wang K, Ding Z B, Yao S D 2006 *Acta. Phys. Sin.* **55** 2476 (in Chinese) [蒙 康,姜森林,侯利娜,李 蝉,王 坤,丁志博,姚淑德 2006 物理学报 **55** 2476]
- [5] Hu J M, Wu Y Y, Qian Y, Yang D Z, He S Y 2009 *Acta. Phys. Sin.* **58** 5051 (in Chinese) [胡建民,吴宜勇,钱 勇,杨德庄,何世禹 2009 物理学报 **58** 5051]
- [6] Zhang C H, Chen K Q, Wang Y S, Sun J G 1997 *Acta. Phys. Sin.* **46** 1774 (in Chinese) [张崇红,陈克勤,王引书,孙继光 1997 物理学报 **46** 1774]
- [7] He X F, Yang W, Fan S 2009 *Acta. Phys. Sin.* **58** 8657 (in Chinese) [贺新福,杨 文,樊 胜 2009 物理学报 **58** 8657]
- [8] Yang T, Zu X T, Xiao H Y, Yang S Z, Liu, K Z, Gao F 2005 *Acta. Phys. Sin.* **54** 4857 (in Chinese) [杨 莉,祖小涛,肖海燕,杨树政,刘柯钊, Gao F 2005 物理学报 **54** 4857]
- [9] He B P, Chen W, Wang G Z 2006 *Acta. Phys. Sin.* **55** 3546 (in Chinese) [何宝平,陈 伟,王桂珍 2006 物理学报 **55** 3546]
- [10] Tanaka H, Tabata H, Ota K, Kawai T 1996 *Phys. Rev. B* **53** 14112
- [11] Chen Y X, Xie G F, Ma Y, Zhou Y C 2009 *Acta. Phys. Sin.* **58** 4085 (in Chinese) [陈育祥,谢国锋,马 颖,周益春 2009 物理学报 **58** 4085]
- [12] Ma Y, Chen Y X, Zhou Y C 2008 *Radiat. Eff. Def. Solid* **163**

- [13] Sepliarsky M, Asthagiri A, Phillpot S R, Stachiotti M G, Migoni R L 2005 *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **9** 107
- [14] Tinte S, Stachiotti M G, Sepliarsky M, Migoni R L, Rodriguez C O 1999 *J. Phys. : Condens. Matter.* **11** 9679
- [15] Chen Y X, Liu B N, Ma Y, Zhou Y C 2009 *Nucl. Instr. and Meth. B* **267** 3090
- [16] Dawber M, Rabe K M, Scott J F 2005 *Rev. Mod. Phys.* **77** 1083
- [17] www.ccp5.ac.uk/DL\_POLY.
- [18] Ma Y, Liu B N, Zhou Y C, Ding J W 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 122904

## Molecular dynamics simulation of radiation displacement effect in BaTiO<sub>3</sub> ferroelectrics\*

Ma Ying<sup>1)2)†</sup> Sun Ling-Ling<sup>1)</sup> Zhou Yi-Chun<sup>1)2)</sup>

1) (Faculty of Materials, Optoelectronics and Physics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

2) (Key Laboratory of Low Dimensional Materials & Application Technology, Ministry of Education, Xiangtan 411105, China)

(Received 19 March 2010; revised manuscript received 16 July 2010)

### Abstract

Radiation displacement effect is studied using shell model molecular dynamics simulations. Using oxygen atom as a primary knock-on atom, the creation and the evolution of various defects in the system corresponding to the primary knock-on atom (PKA) energy of 1 keV are studied. The results show that a largest number of defects are created when the incidence is along the [001] direction. Among all the defect species, oxygen atom defects are dominant, and its concentration reaches 80%. The creation of defects does not change the spontaneous polarization of the system significantly, and the polarization reversal also changes little. Defect migration is observed under an applied electric field.

**Keywords:** molecular dynamics, BaTiO<sub>3</sub> ferroelectrics, radiation displacement effect

**PACS:** 61.80.Az, 61.82.Ms

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10702059), the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20070530009), the Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars, Ministry of Education (Grant No. 2008890), China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 20090451102) and the Materials Science and Engineering Postdoctoral Station at Xiangtan University.

† Corresponding author. E-mail: yma@xtu.edu.cn