

外延压应变对 BaTiO₃ 铁电体抗辐射性能影响的分子动力学研究

王玉珍 马颖 周益春

Molecular dynamics study of epitaxial compressive strain influence on the radiation resistance of BaTiO₃ ferroelectrics

Wang Yu-Zhen Ma Ying Zhou Yi-Chun

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 63, 246101 (2014) DOI: 10.7498/aps.63.246101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.246101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2014/V63/I24>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

三维 H 形栅 SOINMOS 器件总剂量条件下的单粒子效应

Single event effect of 3D H-gate SOI NMOS devices in total dose ionizing

物理学报.2013, 62(17): 176106 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.176106>

辐照下背栅偏置对部分耗尽型绝缘层上硅器件背栅效应影响及机理分析

Back-gate bias effect on partially depleted SOI/MOS back-gate performances under radiation condition

物理学报.2012, 61(20): 206102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.206102>

BaTiO₃ 铁电体中辐射位移效应的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of radiation displacement effect in BaTiO₃ ferroelectrics

物理学报.2011, 60(4): 046105 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.046105>

外延压应变对BaTiO₃铁电体抗辐射性能影响的分子动力学研究*

王玉珍¹⁾ 马颖^{1)2)†} 周益春¹⁾²⁾

1) (湘潭大学材料科学与工程学院, 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)

(2014年6月6日收到; 2014年8月14日收到修改稿)

采用基于壳模型的分子动力学模拟方法, 研究了存在外延压应变时BaTiO₃铁电体的辐射位移效应, 以O原子作为初冲原子(primary knock-on atom, PKA), 能量为1 keV, 方向为[001], 分别计算了外延压应变为0, 0.4%, 0.8%, 1.2%, 1.6%, 2.0%时体系的缺陷数量、分布, 以及辐射前后的极化强度, 比较了压应变为2%以及无应变下损伤区域、缺陷离位距离和反向外电场下PKA的迁移距离. 结果表明, 随外延压应变增加体系极化近似线性增加, 辐射后极化降低幅度降低、缺陷产生的数量有所减小, 2%压应变存在时缺陷原子的离位距离、PKA在反向外电场作用下的迁移距离和损伤区域都小于无应变的情况, 说明外延压应变的存在对辐射造成的晶格损伤具有抑制作用, 对辐射损伤具有改善作用, 可以通过引入外延压应变来调控BaTiO₃的辐射损伤.

关键词: 应变, BaTiO₃, 辐射损伤, 分子动力学模拟

PACS: 61.80.Az, 61.82.Ms

DOI: 10.7498/aps.63.246101

1 引言

钙钛矿型铁电体是结构最简单的一类铁电材料, 具有铁电、介电、压电、热释电、电光、声光等效应, 利用上述特性可制备诸如铁电存储器等功能器件, 在微电子、集成光学、空间技术中应用前景广阔^[1]. 近些年, 随着航空航天、核技术的发展, 人们对电子元器件和集成电路的稳定性和可靠性提出了更高的要求, 铁电材料和器件具有很强的抗辐射性能, 特别适合空间、核爆炸等复杂服役环境下的应用, 日益受到人们的关注. 已有的实验结果表明, 对于锆钛酸铅(lead-zirconate-titanate, PZT)的电容结构, 抗中子辐射的能力大于 10^{15} n/cm²^[2], 抗总剂量能力大于5 Mrad^[3], 而对于铋层状钙钛矿型铁电电容, 其抗总剂量能力可达10 Mrad^[4], 远远优

于同等条件下的Si, SiO₂材料.

虽然处于强辐射环境下的铁电材料具有很好的抗辐射性能, 然而由于高能粒子的作用, 辐射会造成铁电材料的性能退化, 产生辐照损伤, 如印记、保持性降低^[4,5]等. 通常铁电材料性能退化的机制十分复杂, 已有文献报道的影响因素有带点粒子钉扎、缺陷偶极矩和非反转畴的形成^[6]等, 因此探究高能粒子作用下铁电材料结构损伤过程及失效机理是十分重要的. 实际使用中, 铁电材料应用环境复杂, 使其处于力场、电场、温度场和辐射的共同作用下, 将应变与极化、温度、电场、辐射结合起来, 综合考虑力、电、热等因素对辐射环境下铁电材料及其器件性能的影响, 从模拟中对实际问题进行全面的还原和探究, 对铁电材料的应用具有重要意义. 铁电薄膜中不可避免地会存在应变, 如制备过程中薄膜与基底的晶格失配以及热膨胀系数的不同. 应

* 国家自然科学基金(批准号: 11172257)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: yma@xtu.edu.cn

变对极化有较强的影响^[7], 应变能够增强并稳定铁电性, 提高居里温度^[8], 使SrTiO₃的相变温度改变几百度, 从而使其在室温时具有铁电性^[9]. 第一性原理计算表明, 压应变的存在使BaTiO₃的缺陷形成能增加^[10,11], 所以可以考虑通过“应变工程”^[12]即引入应变的方式对铁电薄膜辐射性能进行调控.

目前, 对于辐射的研究方法主要有地面模拟实验、空间搭载和计算机模拟. 计算机模拟具有费用低、操作容易、可以从微观层次揭示辐射损伤过程等优点, 其中分子动力学模拟由于模拟体系大并且与级联碰撞在时间和空间尺度上相符合(ps, nm量级), 被广泛用于如级联碰撞、位移阈能、缺陷的演化^[13-15]等实验上无法直接获得的材料辐照损伤的微观结构变化细节. 目前对于辐射过程的模拟, 尚未考虑外延应变的作用, 由于外延拉应变使体系的极化强度降低, 对于应用于存储器上的铁电材料, 显然压应变更有意义. 本文只考虑外延压应变的作用, 采用分子动力学模拟方法, 模拟BaTiO₃的辐射位移效应, 探讨力、电、温度共同作用下BaTiO₃的辐射特点.

2 模拟方法

分子动力学模拟主要采用硬球模型和壳模型假设, 硬球模型依据点电荷近似的方法, 将粒子抽象为具有质量的点电荷. 然而用于存储器上的铁电材料主要基于其极化特性, 包括离子极化和电子极化, 分子动力学模型必须能够准确地表示其极化特性, 硬球模型显然无法表示电子极化. 壳模型将原子用壳-核结构表示, 用壳的坐标变化来表示电子极化, 所以选择壳模型对铁电材料进行模拟尤为合适^[16-18]. 但壳模型的引入会导致计算量的增加, 辐射过程中由于初冲原子(PKA)动能的突然增加会使壳核距离瞬间增大, 原子间剧烈碰撞也会导致离子与离子的距离被压得很近, 所以需要采用修正的壳模型对辐射进行模拟^[19,20], 以适应辐射过程中能量高、时间短、距离近的作用特点. 本文中势函数及参数、体系整体极化计算公式参见文献^[20].

模拟采用DL_POLY^[21]分子动力学软件包, 以四方相的BaTiO₃为研究对象, 模拟温度设置为300 K, 由于模型和计算时间的考虑, 模拟体系选为40 × 40 × 40, *x*, *y*, *z*方向分别包含40个BaTiO₃单胞, 壳与核的数量分别为320000个, 通过改变 α , b

方向的晶格常数, 弛豫 c 方向晶格常数的方法来引入外延压应变. 应变大小定义为: $(a_0 - a_1)/a_0$, a_0 , a_1 分别为应变前后的晶格常数, 本文模拟的最大应变为2%, 更大的应变会导致体系以位错、畴壁等方式释放应变能, 不在本文的考虑范畴. 模拟采用微正则系综, 弛豫过程的时间步长为0.4 fs, 采用简单周期性边界条件, 模拟总时间为30 ps. 弛豫时间为20 ps, 在模拟进行到20.3 ps时, 假设外部高能粒子把部分能量传递给晶格原子, 使其获得反冲能. 由于BaTiO₃体系中氧原子的百分含量较Ti和Ba大, 选择体系中心平行于极化方向的Ti-O链上的氧原子作为PKA, 与晶格中其他原子发生级联碰撞, 初始能量为1 keV, 方向为[001]. 辐射初期由于碰撞原子具有很大能量, 原子运动快, 需要使用小的时间步长来准确记录碰撞过程每一时间步长末原子的状态, 但小的时间步会使计算时间增加, 所以模拟采用变步长积分算法, 模拟中对时间步长进行动态调整. 为了精确地记录辐射过程中的原子状态, 需要使用较小的数据保存间隔, 但这会降低计算速度. 所以对于级联碰撞过程采取每隔0.1 ps保存一次数据的方式, 级联碰撞作用后每隔1 ps保存一次数据. 缺陷分析采用晶格匹配法^[22], 即通过辐射后得到的原子结构文件和参考点阵(通常为弛豫后稳定状态下的原子结构文件)比较来确定缺陷的数量及分布情况, 进而定量地判断材料中的辐照损伤程度. 级联碰撞过程, 正常格点上的原子可能形成稳定的Frenkel缺陷, 也可能与空位复合跃迁到其他点阵位置, 所以缺陷数包括间隙原子和与空位复合占据其他点阵位置的原子数量.

3 结果与讨论

对于无外延应变的情况下, 在PKA作用之前, 对体系弛豫50000步, 使体系达到能量最小的稳定状态, 如图1所示.

由图1可见, 弛豫初期总能量随时间迅速变化, 1 ps之后能量基本稳定, 可以认为经过20 ps的弛豫, 体系已经达到稳定状态. 对外延压应变为0.4%, 0.8%, 1.2%, 1.6%, 2.0%的模拟体系同样进行了50000步弛豫, 稳定状态均用此方法判断. 以稳定状态的结构作为辐射模拟的初始结构和缺陷分析过程的参考点阵, 进一步模拟了不同外延压应变下BaTiO₃的辐射位移效应, 辐射过程中产生的缺陷

数目的变化如图2—图4所示, 图4只给出了不同压应变下30 ps时体系中的Ba, Ti 缺陷数.

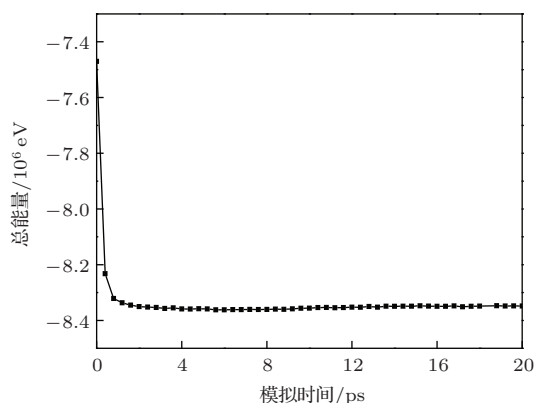


图1 弛豫过程中体系能量随模拟时间的变化

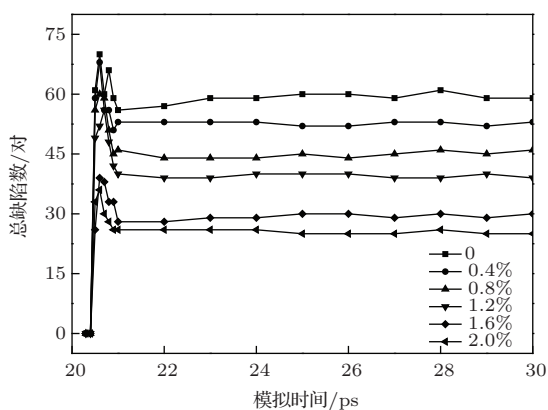


图2 不同应变下总离位原子数随模拟时间的变化

由图2和图3可见, 无论体系中是否存在应变, 级联碰撞缺陷的演化趋势并未受到影响, 演化过程依然符合弹道运动过程、复合过程和稳定过程特征的划分. 辐射初期PKA与体系发生剧烈碰撞, 产生了二次、三次等次级反冲原子, 次级反冲原子仍可以继续与其他原子作用, 进而产生级联碰撞, 碰撞时间在1 ps内, 此时体系产生的缺陷数量快速增加, 缺陷数量达到峰值意味着弹道过程的结束. 由于体系中除了产生Frenkel缺陷外, 部分原子由于获得的能量不足以克服自身的位移阈能, 进而转变为晶格点阵的动能, 并将能量传递给周围原子带动其振动, 最终这种无规则的热运动以热能的方式耗散, 使局部温度升高, 加快了缺陷的复合和聚集, 体系中产生的缺陷数目下降, 进入复合过程, 而后达到稳定阶段, 产生了永久的缺陷. 稳定阶段产生的缺陷数量常常作为衡量辐照损伤程度的标准, 随着应变的增加, 辐射后产生的总缺陷数不断减少, 2%应变时辐射后产生的总缺陷数明显少于无应变的

情况, O缺陷数随压应变变化趋势与之基本相同, 其物理本质与原子间的结合方式有关. 随着压应变的增加, 四方相BaTiO₃ c轴方向的Ti-O链上的Ti-O原子结合力不断加强, O空位的形成能随之增加. 由于选择O原子作为PKA, 运动方向为[001], 1 keV的能量只能在Ti-O链的上方和下方产生缺陷, 所以图4中Ba, Ti的缺陷数量较少, 但是仍有随应变增加而减少的趋势. 模拟结果表明1 keV能量下O缺陷为主要缺陷, 随压应变的增加, 辐射后产生缺陷的数量减少, 因此可以通过引入外延压应变抑制辐照产生的晶格损伤.

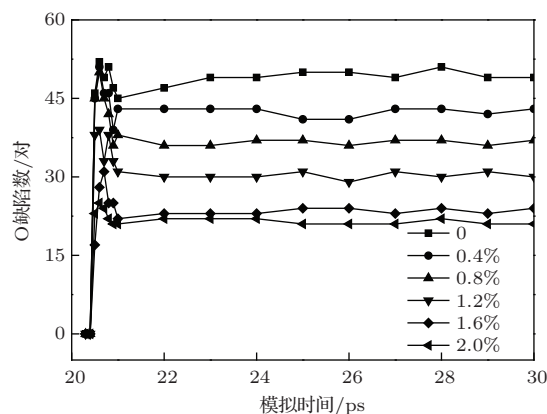


图3 不同应变下O的离位原子数随模拟时间变化

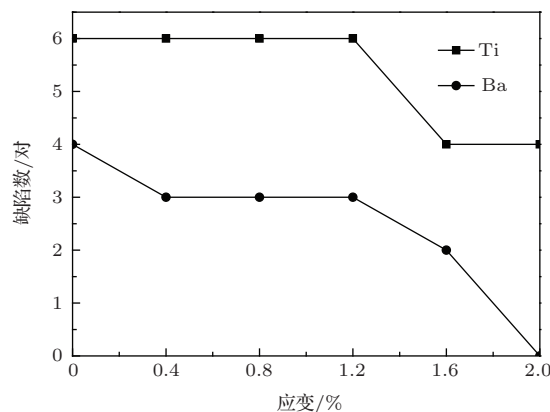


图4 30 ps时不同应变下Ba, Ti离位原子数

为了更直观地表示存在外延应变时辐射后体系微观结构变化细节, 选择应变为0和2.0%, 图5给出了30 ps时体系的损伤区域结构.

图5中, 绿色原子为Ti, 紫色原子为Ba, 银白色原子为O, 黑色原子所在位置为PKA的初始位置, 黄色原子所在位置为30 ps时PKA的位置. 图5(a)中PKA作用后, 在体系上方和下方产生较多的缺陷; 图5(b)中PKA在体系中产生的缺陷较少, Ba缺陷没有产生. 这进一步表明辐射模拟中产

生的是局域缺陷, 外延压应变的存在对辐射后产生的缺陷数量和分布有影响.

缺陷的离位距离决定着缺陷的稳定程度, 因此图6中描述了外延压应变存在对缺陷原子离位距离的影响.

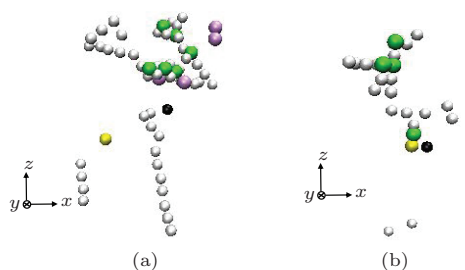


图5 30 ps 时缺陷区域结构可视化 (a) 无应变时辐射后的缺陷结构; (b) 应变为2% 时辐射后缺陷结构

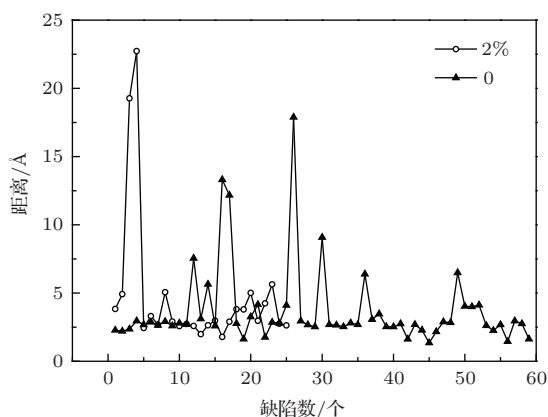


图6 30 ps 时缺陷原子的离位距离

图6比较了应变为0和2% 时, 缺陷原子离开初始晶格的距离, 横坐标代表缺陷原子的编号. 可以看出, 两种情况下, 所产生的缺陷中大多数原子的离开距离在2.5 Å附近, 2% 应变时, 离位距离较大的原子数量明显减少. 对于辐射过程, 缺陷原子离开初始晶格的距离越大, 在升温或电场等外场作用下越不容易回复, 从而越容易形成稳定的Frenkel缺陷, 进而产生辐照损伤. 所以应变的存在不利于稳定Frenkel缺陷的产生. 图6进一步表明本文中辐射产生的是局部损伤.

为了探讨应变存在时对辐射前后极化值的影响, 模拟了辐射前后极化随应变的变化. 由于引入的外延应变基本上不改变 x, y 方向的极化分量, 体系仍然保持着室温下的四方相结构, 所以仅给出了 z 方向的极化分量, 对于辐射后的极化, 以PKA作用后的体系达到的稳定状态为研究对象, 对25 ps后的极化值求平均, 只给出了极化降低的百分数,

如图7所示.

从图7可以看出, 辐射前极化随着压应变的增加几乎呈线性增加趋势, 应变为2% 时极化强度达到了 $33 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, 这是由于应变的存在使得 c 轴方向Ti—O键变得更强, 进而极化值增加; 1 keV 能量产生的局部损伤虽然对自发极化影响不是很大, 但仍可以看到应变使辐射后极化减小百分数降低, 所以无论辐射与否压应变的存在对于体系极化都是有益的. 虽然辐射对体系极化的影响很小, 但辐射产生的缺陷在外电场的作用下可以发生迁移聚集以及被畴壁俘获. 已有研究表明: 氧空位在铁电材料中的迁移和聚集是导致其失效的主要原因[23,24], 由于级联碰撞作用大大地增加了缺陷的离位距离, 进而增加了缺陷在外电场下的迁移距离. 为此我们研究了应变、辐射、电场共同作用下PKA的迁移距离, 边辐射边加电场, 所加的外电场为2.0 MV/cm, 得到无应变和应变为2.0% 时PKA的迁移距离, 如图8所示.

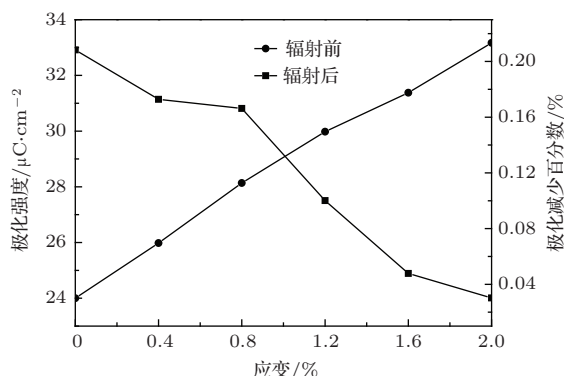


图7 不同应变下的极化和辐射后的极化减小百分数

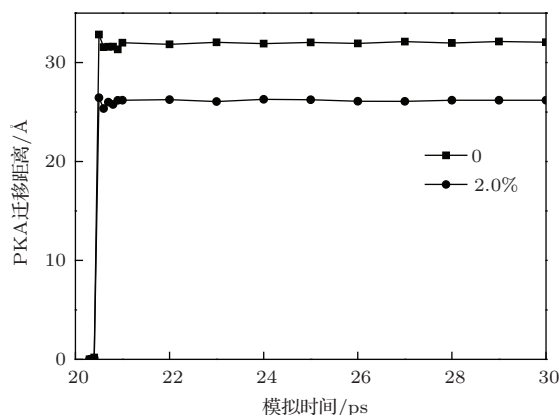


图8 反向外电场下随模拟时间PKA的迁移距离

由图8可见, 在1 ps内PKA的迁移距离迅速增加, 而后基本不变, 2% 应变的存在不利于PKA

原子在反向外场作用下的迁移.

4 结 论

辐射条件下铁电材料的性能退化的主要原因是高能粒子作用下材料产生了损伤, 模拟中如何全面考虑实际环境、减弱材料的辐照损伤具有重要的研究意义. 本文采用一种修正的壳模型方法, 对外延压应变存在时四方相 BaTiO₃ 的辐射性能进行了研究, 表征了不同的压应变存在时, 辐射后体系缺陷的产生数量以及原因, 计算了无应变和 2% 的应变下缺陷分布、离位距离和反向外电场下 PKA 的迁移距离, 并分析了原因. 可以看出, 压应变的存在抑制了辐射晶格损伤, 减少了缺陷的形成数量, 使辐射前的极化几乎呈线性增加, 辐射后极化的降低幅度也有所降低, 应变为 2% 时反向外电场作用下 PKA 的迁移距离、缺陷的离位距离都有所减小, 即不利于形成稳定的缺陷和缺陷的迁移. 因此, 可以通过引入外延压应变来调控 BaTiO₃ 的辐射性能, 进而为辐射服役环境下铁电材料的制备提供指导, 利用壳模型对铁电多畴结构多场耦合进行模拟, 是今后工作的研究方向.

参考文献

- [1] Dawber M, Rabe K M, Scott J F 2005 *Rev. Mod. Phys.* **77** 1083
- [2] Moore R A, Benedetto J M, McGarrity J M, McLean F B 1991 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **38** 1078
- [3] Scott J F, Araujo C A, Meadows Brett H, McMillan L D, Shawabkeh A 1989 *J. Appl. Phys.* **66** 1444
- [4] Li Y S, Ma Y, Zhou Y C 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 042903
- [5] Gruverman A, Rodriguez B J, Nemanich R J, Kingon A I 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 2734
- [6] Yang S M, Kim T H, Yoon J G, Noh T W 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 2310
- [7] Qiu J H, Ding J N, Yuan N Y, Wang X Q 2012 *Chin. Phys. B* **21** 097701
- [8] 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
- [9] 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
- [10] Zhang S, Ma Y, Zhou Y C 2012 *J. Inorg. Mater.* **27** 1169 (in Chinese) [张思, 马颖, 周益春 2012 无机材料学报 **27** 1169]
- [11] Yang Q, Cao J X, Ma Y, Zhou Y C, Jiang L M, Zhong X L 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 184110
- [12] Schlom D G, Chen L Q, Darrell G, Pan X Q, Schmehl A, Zurbuchen M A 2008 *J. Am. Ceram. Soc.* **91** 2429
- [13] Wooding S J, Howe L M, Gao F, Calder A F, Bacon D J 1998 *J. Nucl. Mater.* **254** 191
- [14] Xu S Z, Hao Z M, Su Y Q, Hu W J, Yu Y, Wan Q 2012 *Radiat. Eff. Defects Solids* **167** 12
- [15] Zhu Y, Li B H, Xie G F 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 046103 (in Chinese) [朱勇, 李宝华, 谢国峰 2012 物理学报 **61** 046103]
- [16] Fen S X, Li B H, Jin Q H, Guo Z Y, Ding D T 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2433 (in Chinese) [冯少新, 李宝会, 金庆华, 郭振亚, 丁大同 2000 物理学报 **49** 2433]
- [17] Sepliarsky M, Tinte S 2009 *Phys. B: Condens Matter* **404** 2730
- [18] 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]
- [19] Ma Y, Sun L L, Zhou Y C 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 046105 (in Chinese) [马颖, 孙玲玲, 周益春 2011 物理学报 **60** 046105]
- [20] Chen Y X, Liu B N, Ma Y, Zhou Y C 2009 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B: Beam Interact. Mater.* **267** 3090
- [21] www.ccp5.ac.uk /DL_POLY [2014.6.5]
- [22] Xu H X 2010 *Ph. D. Dissertation* (Gainesville: University of Florida)
- [23] Chen L, Xiong X M, Meng H, Lü P, Zhang J X 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 071916
- [24] Warren W L, Tuttle B A, Dimos D 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 1426

Molecular dynamics study of epitaxial compressive strain influence on the radiation resistance of BaTiO₃ ferroelectrics*

Wang Yu-Zhen¹⁾ Ma Ying^{1)2)†} Zhou Yi-Chun¹⁾²⁾

1) (Faculty of Material Science and Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

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

(Received 6 June 2014; revised manuscript received 14 August 2014)

Abstract

Radiation displacement effect of BaTiO₃ ferroelectric under epitaxial compressive strain is studied by using molecular dynamics simulations which is based on shell model. The numbers of defects, distributions and changes of polarization in the system are calculated before and after radiation under epitaxial compressive strains of 0, 0.4%, 0.8%, 1.2%, 1.6%, 2.0% respectively by using O atom of 1 keV and [001] direction as a primary knock-on atom (PKA). The damaged areas, the displacement distances of the defect, and migration distances of PKA under reverse applied electric field, obtained in the two cases: 2% compressive strain and no strain, are compared. The results show that the polarization of system increases almost linearly with increasing the epitaxial compressive strain, and that both the polarization amplitude and the number of defects decrease after irradiation. The displacement distance of defects under 2% compressive strain, migration distance of PKA under reverse applied electrical field and damaged area are all smaller than under no strain condition, which indicates that epitaxial compressive strain can suppress lattice irradiation damage, and the damage in BaTiO₃ can be tuned by introducing epitaxial compressive strain.

Keywords: strain, BaTiO₃, radiation damage, molecular dynamics simulation

PACS: 61.80.Az, 61.82.Ms

DOI: 10.7498/aps.63.246101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11172257).

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