

锆钛酸铅薄膜的铁电疲劳微观机理及其耐疲劳性增强

王志青 姚晓萍 沈杰 周静 陈文 吴智

Micromechanism of ferroelectric fatigue and enhancement of fatigue resistance of lead zirconate titanate thin films

Wang Zhi-Qing Yao Xiao-Ping Shen Jie Zhou Jing Chen Wen Wu Zhi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 146302 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20202196

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202196>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

单根SnO₂纳米线器件的电输运性能及其机理研究

Electrical transport properties and related mechanism of single SnO₂ nanowire device

物理学报. 2018, 67(24): 246801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181402>

具有氧空位BixWO₆(1.81 ≤ x ≤ 2.01)的第一性原理计算和光催化性能研究

First principle calculation and photocatalytic performance of BixWO₆ (1.81 ≤ x ≤ 2.01) with oxygen vacancies

物理学报. 2018, 67(6): 066801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172287>

空位及氮掺杂二维ZnO单层材料性质:第一性原理计算与分子轨道分析

Properties of vacancies and N-doping in monolayer g-ZnO: First-principles calculation and molecular orbital theory analysis

物理学报. 2019, 68(24): 246301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191258>

多铁性钙钛矿薄膜的氧空位调控研究进展

Oxygen vacancies induced tuning effect on physical properties of multiferroic perovskite oxide thin films

物理学报. 2018, 67(15): 156101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181028>

铌酸锶钡陶瓷中氧空位对离子电导率和弛豫现象的影响

Oxygen vacancy effect on ionic conductivity and relaxation phenomenon of Sr_xBa_{1-x}Nb₂O₆ ceramics

物理学报. 2019, 68(22): 227701 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190562>

铟掺杂钨位增强钨酸铋氧空位光催化效率

Enhancing oxygen vacancy photocatalytic efficiency of bismuth tungstate using In-doped W site

物理学报. 2019, 68(21): 217102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191010>

锆钛酸铅薄膜的铁电疲劳微观机理 及其耐疲劳性增强*

王志青¹⁾ 姚晓萍²⁾ 沈杰¹⁾ 周静^{1)†} 陈文¹⁾ 吴智^{3)‡}

1) (武汉理工大学材料科学与工程学院, 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

2) (浙江大学材料科学与工程学院, 杭州 310058)

3) (湖南工学院材料与化学工程学院, 衡阳 421002)

(2020年12月24日收到; 2021年2月27日收到修改稿)

铁电随机存储器 (ferroelectric random access memory, FeRAM) 因其卓越的数据存储性能与非易失性存储特性等优势而备受关注, 但其自身固有的铁电疲劳失效问题制约了 FeRAM 进一步的发展和商业化应用. FeRAM 的疲劳失效与铁电薄膜的畴壁运动密切相关, 但其内在疲劳机理仍有待深入研究. 本文采用基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的第一性原理计算方法, 研究了锆钛酸铅 ($\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$, PZT) 的疲劳失效机理并提出了增强其耐疲劳性能的方法. 计算结果表明: PZT 中氧空位与 180° 畴壁运动的耦合是其铁电疲劳的内在原因, PZT 铁电薄膜中越靠近畴壁的地方越容易形成氧空位, 畴壁处大量氧空位对畴壁运动的“钉扎”作用使畴壁迁移困难, 抑制了其极化反转最终导致了铁电疲劳; $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (BMN) 缓冲层的存在可吸收 PZT 中的氧空位, 降低畴壁处的氧空位浓度, 提升其耐疲劳性能. 实验结果表明, 经过 10^{10} 次极化反转后, PZT 铁电薄膜的剩余极化值降低了 51%, 而 PZT/BMN 薄膜的剩余极化值仅降低了 18%; 经过 10^{12} 次极化反转后, PZT/BMN 薄膜的剩余极化值仍保持有 82% 并持续稳定. 以上结果表明, BMN 缓冲层引入确实能提高 PZT 铁电薄膜的耐疲劳性, 有望满足 FeRAM 商业化应用的需求.

关键词: $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$, 180° 畴壁, 氧空位, 第一性原理计算

PACS: 63.20.dk, 77.55.fg, 77.80.Dj

DOI: 10.7498/aps.70.20202196

1 引言

当代大数据的开发, 云计算、通信和电子产品的发展对信息存储器性能提出了更高的要求, 信息存储市场对非易失性存储器的需求量与日剧增. 相较于其它新型存储器, 铁电随机存储器 (ferroelectric random access memories, FeRAM) 因其低

功耗、快读写速度、高密度存储、抗辐射性能好和非易失性存储等优势受到研究人员的广泛关注^[1-7]. FeRAM 的核心为铁电薄膜材料, 在特定方向上可以发生极化翻转, 从而实现数据“0”和“1”的存储^[8,9]. 然而, 铁电薄膜在多次极化翻转操作后, 容易发生剩余极化下降、铁电性能退化的问题, 此即为“铁电疲劳”, 对此研究人员已经开展了大量的研究工作, 但至今仍存在疲劳失效机制不清和不

* 国家自然科学基金 (批准号: 51572205, 51802093)、国家重点研发计划 (批准号: 2016YFB0303904)、教育部装备预研联合基金 (批准号: 6141A02022262)、中央高校基础研究经费 (批准号: 2018III019, 2019IVA108, 2020III021) 和湖南省教育厅科学研究项目 (批准号: 20B161) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhoujing@whut.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: wuzhi0549@163.com

能有效改善铁电薄膜耐疲劳性能等问题, 阻碍了 FeRAM 的进一步商业化发展^[10,11].

目前, 铁电薄膜的疲劳失效机制主要存在以下三种: 畴壁钉扎机制 (wall pinning mechanism)^[12]、籽畴抑制机制 (seed inhibition mechanism)^[13] 和局部疲劳机制 (local imprint mechanism)^[14]. 以上三种疲劳机制通常包括以下两个步骤: 一是缺陷的形成和重分布; 二是缺陷影响铁电薄膜的极化反转^[15]. 这些疲劳机制都涉及缺陷及缺陷浓度的变化, 研究人员多采用氧空位模型^[16] 和电荷注入模型^[17] 来有效解释缺陷浓度变化: 在氧空位模型中, Dawber 等^[18] 认为薄膜中本征氧空位会在外电场作用下迁移至界面处造成“籽畴”抑制或者畴壁“钉扎”, 最终导致铁电薄膜产生疲劳; 在电荷注入模型中, 交流电场下的电子和空穴会从金属电极注入到铁电薄膜中并在电极/铁电薄膜的界面处聚集产生低介电常数层进而削弱施加在铁电薄膜上的有效电场, 从而降低其极化强度, 最终导致铁电疲劳^[19,20].

研究表明, 在铁电薄膜与电极之间引入具有中低介电常数的缓冲层作为一层电容界面层, 可有效阻止源自底电极的电荷注入^[21,22]. 在课题组前期的研究中^[23], 在铁电薄膜和金属电极界面处引入 Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ (BMT) 作为介电氧化物缓冲层, 有效改善了铁电薄膜的耐疲劳性. 相较于 BMT 介电层, Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (BMN) 具有中低介电常数、低介电损耗、小漏电流, 同时与铁电薄膜具有相似的晶体结构和高的晶胞填充率, 可作为界面介电氧化物缓冲层, 有望阻碍铁电薄膜与电极之间的相互扩散, 改善铁电薄膜的疲劳性能.

在微观层面, 铁电薄膜的耐疲劳性能与铁电薄膜中畴壁的物理性质及其动力学演化过程息息相关. 铁电材料中铁电畴的产生及其尺寸由边界条件决定, 同时畴的尺寸也决定了畴壁的密度. FeRAM 会有反复的读写操作, 这就要求铁电薄膜在外电场下具有较高的极化反转次数, 归结到畴壁的动力学演化过程上, 就是要求畴壁可以在外场作用下实现迅速迁移. 研究人员采用粒子在力场中的运动方程来描述宏观上的铁电畴壁动力学, 认为畴壁运动受外加电场、有效势代表的内力、畴壁与声子和点缺陷相互作用所产生的摩擦力共同作用的影响^[24]. 在大量实验的基础上, 研究人员明确了铁电极化反转的整个过程, 主要包括以下四个过程: 一是新畴

成核; 二是畴的纵向长大; 三是畴的横向扩张; 四是畴的合并^[25,26]. Zhi 等^[27] 采用数字全息干涉技术, 获得了外电场作用下畴成核、生长和畴壁运动等过程的微观变化图. Shin 等^[28] 采用蒙特卡罗算法从微观角度模拟了畴成核、生长和畴壁运动的具体过程, Gopalan 等^[29] 研究了 180°畴的动力学演化过程. 借助基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的第一性原理计算, 将薄膜中的多畴简化为超晶格的双畴, 可在原子尺度上对畴壁及其演化过程进行模拟, 反映畴壁运动的实质, 进而可在原子尺度上深入分析铁电薄膜的疲劳失效机理.

锆钛酸铅 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃, (PZT) 是铁电材料的典型代表, 其优异的铁电性能受到研究人员的广泛关注. 在 PZT 中, 当 Zr/Ti 比为 52/48 时, PZT 结构中可能存在一条准同型相界 (morphotropic phase boundary, MPB), 此时的 PZT 薄膜受到外加电场作用时, 内部的铁电活性离子更容易发生迁移和极化, 可以获得更优异的铁电性能. 因此, 本文将借助 DFT 计算模拟, 以典型的锆钛酸铅 (Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃, PZT) 铁电材料为例, 在原子尺度上模拟氧空位与畴壁之间的耦合作用, 深入研究 PZT 的疲劳微观机理; 在此基础上, 在 PZT 与金属电极界面处引入 BMN 介电氧化物作为界面缓冲层以提升铁电薄膜的耐疲劳性, 并分析 BMN 增强 PZT 耐疲劳性能的内在机理.

2 实验与理论计算

2.1 实验部分

2.1.1 PZT/BMN 复合薄膜的制备

五氧化二铌 (Nb₂O₅, 纯度 ≥ 99.0%)、氢氧化钾 (KOH, 纯度 ≥ 99.0%)、柠檬酸 (C₆H₈O₇·H₂O, 纯度 ≥ 99.5%)、双氧水 (H₂O₂, 纯度 ≥ 30.0%)、钛酸钡 (BaCO₃, 纯度 ≥ 99.0%)、三水合乙酸铅 ((Pb(OAc)₂)·3H₂O、乙酰丙酮 (CH₃COCH₂COCH₃, 纯度 ≥ 99.0%) 和乙二醇甲醚 (HOCH₂CH₂OCH₃, 纯度 ≥ 99.5%) 均购自中国国药化学试剂有限公司. 正丙醇锆 (Zr(OCH₂CH₂CH₃)₄, 纯度 70%) 和异丙醇钛 (Ti(OCH(CH₃)₂)₄, 纯度 ≥ 98%) 均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 碱式碳酸镁 ((Mg CO₃)₄·Mg(OH)₂·5H₂O, 纯度 ≥ 99.0%) 购自上海泗联化工厂有限公司.

采用溶胶-凝胶法制备均一、稳定的淡黄色 PZT 前驱体溶液: 以 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 为溶剂, $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ 和 $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ 以及 $(\text{Pb}(\text{OAc})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为原料, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ 作为稳定剂. 采用水溶液凝胶法制备 BMN 前驱体溶液: 以水作为溶剂, Nb_2O_5 , KOH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, H_2O_2 , BaCO_3 和 $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 作为原料, $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ 作为稳定剂. 采用旋涂法制备 PZT/BMN 复合薄膜: 首先在基底上旋涂 BMN, 并在 180°C 下加热 2 min 去除薄膜内的水分, 在 380°C 下加热 2 min 去除薄膜中的有机物; 然后放入快速退火炉中, 在 600°C 下预退火 5 min; 最后放入马弗炉中, 700°C 下退火 1 h. 在 BMN 薄膜上继续旋涂 PZT 薄膜, 并在 150°C 下加热 5 min 去除薄膜内的水分, 在 350°C 下加热 5 min 去除薄膜中的有机物; 然后放入快速退火炉中, 在 600°C 下预退火 5 min; 最后放入马弗炉中, 650°C 下退火 30 min.

2.1.2 PZT/BMN 复合薄膜性能表征

X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 分析采用荷兰 PANalytical 公司 Pert-Pro 型 X 射线衍射仪, 选用 $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射源, 测角精度 $\Delta 2\theta \leq \pm 0.033^\circ$, 扫描范围为 $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$, 扫描速率为 $10^\circ/\text{min}$. 场发射扫描电镜 (field emission scanning electron microscopy, FESEM) 采用德国 Zeiss 公司 Ultra Plus 型场发射扫描电子显微镜. 薄膜铁电性能表征和疲劳性能测试采用美国 Radiant 公司的 Precision Workstation 铁电测试分析仪, 分别表征薄膜的铁电性能和疲劳性能.

2.2 理论计算

本文采用基于 DFT 的赝势平面波第一原理方法 [22,30] (VASP 软件包), 利用缀加平面波赝势 (project augmented wave, PAW) 描述电子-离子之间的相互作用, 在 PZT 体系中, 局域密度近似 (local density approximation, LDA) 泛函会低估晶体的晶格常数, 而广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 泛函能修正 LDA 的结果, 同时 GGA 中的 PBEsol 泛函在提高精度的同时可解决 PBE 泛函易高估四方 PZT 铁电性的问题. 因此, 计算时交换关联能采用 GGA 中的 PBEsol 泛函 [31]. PZT 为 PTO 和 PZO 的二元连续固溶体, 本文选用 Zr/Ti 比为 1:1 的 PZT 晶胞

进行建模和几何优化. 为了降低计算量, 在进行畴壁迁移和氧空位迁移的计算过程中, B 位只采用一种钛元素来简化模型, 但所有输入数据遵循 PZT 的实际计算参数进行设置. 同时, 将薄膜中的多畴简化为超晶格的双畴, 在简化计算模型的同时, 还可以在原子层面上反映畴壁运动的实质, 辅助分析铁电疲劳的内在机理. 模型原子量适中 (120 个), 可以在现有计算能力范围内实现模型的第一性原理计算.

2.2.1 结构优化

计算中交换关联能采用 GGA 中的 PBEsol 泛函 [31], 平面波截断能 (cut-off energy) 设置为 450 eV. 计算中涉及的价电子分别是 Pb: $5d^{10}6s^26p^2$, Ti: $3p^63d^24s^2$, O: $2s^22p^4$. 考虑到 GGA 的近似处理方法在处理一些具有强关联作用的体系 (过渡金属, 如 Ti 元素等) 时存在一定的缺陷, 故采用 Hubbard 模型 [32] 对 GGA 进行修正, 即 $\text{GGA} + U$ 方法, 以更准确地描述体系的电子结构. 其中, 采用 $U = 5 \text{ eV}$ 和 $J = 0.64 \text{ eV}$ 描述 Ti 原子的 d 轨道 [33-35]. 采用 Blöchl 修正的四面体方法和 $9 \times 9 \times 9$ 的 Monkhorst-Pack k 点网络对倒空间进行积分; 采用共轭梯度方法 (conjugate gradient method, CG) 对原子进行弛豫, 直到每个原子所受的力 (Hellmann-feynmann force) 小于 0.1 eV/nm .

2.2.2 畴壁能计算

构建超晶胞结构, 沿 x (100) 方向堆叠 $N \times 1 \times 1$ 个钙钛矿单胞 (图 1). 超晶胞中 $N/2$ 个单胞自发极化方向向上 (沿 $+z$ 方向), $N/2$ 个单胞的自发极化方向向下 (沿 $-z$ 方向), 该超晶胞包含两种畴, 畴的厚度为 $N/2$ 倍的晶格常数, DW(domain wall) 表示 180° 畴壁, 超晶胞中共有 2 个畴壁. 畴壁能的计算公式如下 [36]:

$$E_{\text{Dw}} = \frac{E_N - E_{\text{bulk}}N}{2S_{\text{Dw}}}, \quad (1)$$

其中, E_N 是包含 N 个 PTO 钙钛矿单胞的超晶胞

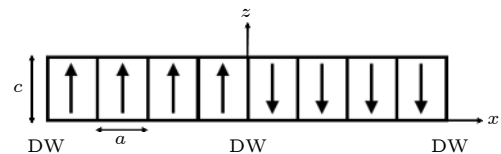


图 1 包含 8 个钙钛矿单胞的超晶胞结构

Fig. 1. Supercell structure containing 8 unit cells.

胞的能量, E_{bulk} 是一个 PZT 单胞的能量, S_{DW} 是 180° 畴壁的横截面积, 公式中的 2 表示超晶胞中共有 2 个畴壁.

2.2.3 NEB 方法模拟畴壁迁移

极化反转在微观上反映为畴壁的迁移, 微动弹性带 (nudged elastic band, NEB) 方法可以有效反映畴壁在两个平衡位置之间的动态运动. 采用 NEB 方法计算畴壁迁移的具体运动过程, 寻找畴壁迁移过程中的最小能量路径 (minimum energy path, MEP) 以及此路径上的过渡状态 (transition state, TS) 和发生反应所需要的活化能 (activation energy), 其具体计算过程如图 2 所示, 构建 $8 \times 1 \times 1$ 的超晶胞模型, 包含一个可以迁移的畴壁和一个固定的畴壁. 初始态结构是由 4 个自发极化方向向上的单胞和 4 个自发极化方向向下的单胞构成的超晶胞, 终止态结构是由 3 个自发极化方向向上的单胞和 5 个自发极化方向向下的单胞构成的超晶胞, 初始态和终止态之间采用线性插值的方法构建了 8 个中间相.

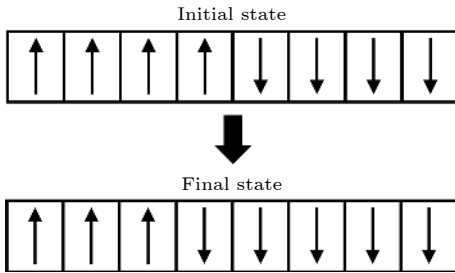


图 2 NEB 方法计算畴壁迁移中的初始态和终止态
Fig. 2. NEB method to calculate initial state and ending state in domain wall migration.

2.2.4 畴壁对氧空位形成能的影响

采用 $8 \times 1 \times 3$ 个单胞构成的超晶胞来计算畴壁对氧空位形成能的影响, 其中在 x 方向上一半的单胞自发极化方向向上, 另一半的单胞自发极化方向向下, 以位于中心不可移动的 Pb-O-Pb 链为畴壁. 钙钛矿结构的 PZT 中共有 3 种不同位置的氧离子: 沿 x 轴方向的氧离子 O_1 , 沿 y 轴方向的氧离子 O_2 和沿 z 轴方向的氧离子 O_3 , 这 3 种氧离子对应产生 3 种不同的氧空位, 分别记为 O_{V1} , O_{V2} 和 O_{V3} . 在该模型中, 只考虑氧空位与畴壁之间的耦合作用, 不考虑氧空位之间的耦合作用, 并以氧空位与畴壁之间的距离为变量, 研究这一距离对氧空位形成能的影响. 氧空位形成能的计算公式如下:

$$E_f = E_{\text{defect}} - E_{\text{perfect}} + u, \quad (2)$$

其中, E_f 是氧空位的形成能, E_{perfect} 是完美体系结构弛豫后的总能量, E_{defect} 是包含一个氧空位的体系结构弛豫后的总能量, u 是单个氧离子的能量.

2.2.5 氧空位对畴壁迁移的影响

钙钛矿结构的 PZT 铁电极化主要沿 z 方向的钛氧相对位移产生^[37], 该方向钛氧链上的氧空位 O_{V3} 即是 PZT 中一种最重要的氧空位, 因此只需考虑 O_{V3} 对畴壁迁移的影响. 采用由 $7 \times 1 \times 3$ 个单胞构成的超晶胞来计算氧空位对畴壁迁移的影响, 其中 O_{V3} 位于最中间的单胞的钛氧链上. 180° 畴壁迁移的整个过程为由远离氧空位的位置到经过氧空位再到远离氧空位位置, 子过程即为 180° 畴壁从第 $n-1$ 个 PZT 晶胞和第 n 个 PZT 晶胞之间 (初始态) 迁移到第 n 个 PZT 晶胞和第 $n+1$ 个 PZT 晶胞之间 (终止态), n 的范围为 $n \in [2, 6]$ 且 n 为 N^* . 对每个子过程采用 NEB 计算方法, 由线性插值方法在每个子过程的初始态和终止态之间建立 8 个中间相结构.

2.2.6 PZT/BMN 结构优化

采用缀加平面波赝势描述电子-离子之间的相互作用, 平面波截断能设置为 450 eV, 交换关联能采用 PBEsol 泛函. 计算中涉及的价电子分别是 Pb: $5d^{10}6s^26p^2$, Zr: $4p^64d^25s^2$, Ti: $3p^63d^24s^2$, O: $2s^22p^4$, Ba: $5s^25p^66s^2$, Mg: $2s^2$, Nb: $4s^24p^64d^35s^2$. 采用 $U = 5$ eV 和 $J = 0.64$ eV 描述 Ti 原子的 d 轨道, 采用 $U = 6.8$ eV 描述 Nb 的 d 轨道. 固定底部的 3 层晶面 (7 个原子), 以此近似模拟无限大的衬底并构建 20 Å 的真空层以消除 [001] 晶面方向上由周期性边界条件而产生的人为伪电场. 采用偶极修正来消除偶极矩之间的相互作用, 并利用 Blochl 修正的四面体方法和 $9 \times 9 \times 1$ 的 Monk horst-Pack k 点网络对倒空间进行积分. 采用共轭梯度方法对原子进行弛豫, 收敛阈值为 0.2 eV/nm.

3 结果与讨论

3.1 PZT 耐疲劳性能增强

在 Si/SiO₂/Ti/Pt 衬底上成功制备了 PZT/BMN 复合薄膜, 其结构示意图如图 3(a) 所示. 图 3(b)—图 3(d) 分别为 PZT 薄膜、BMN 薄膜和 PZT/BMN

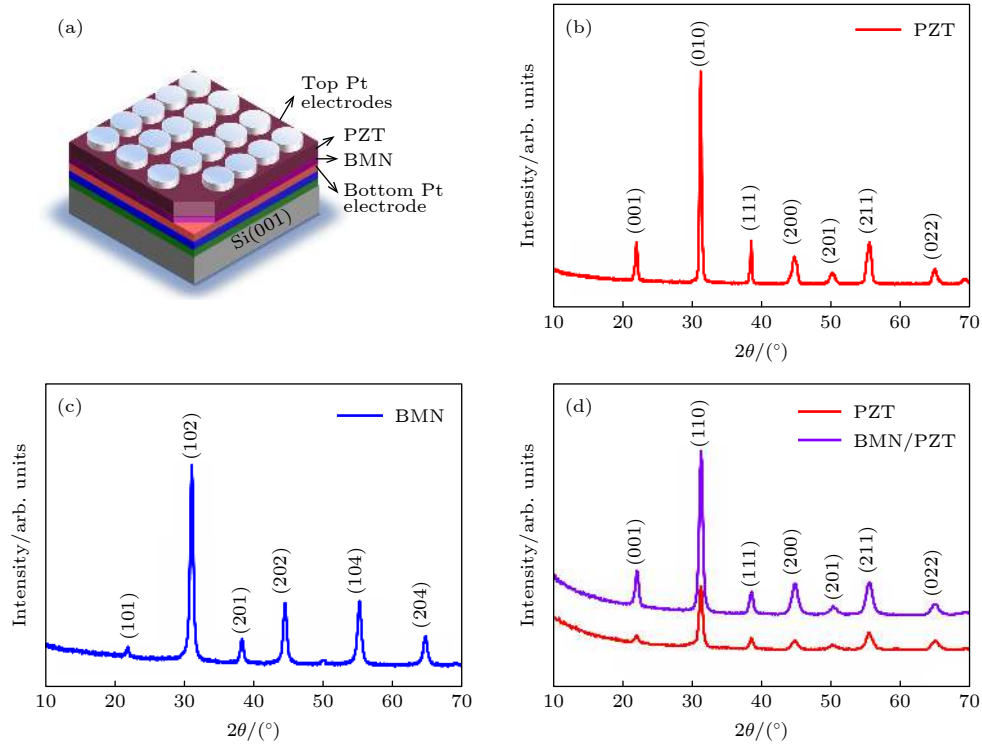


图 3 (a) PZT/BMN 薄膜的结构示意图; (b) PZT, (c) BMN 和 (d) PZT/BMN 薄膜的 XRD 图谱
 Fig. 3. (a) Schematic of PZT/BMN films; XRD patterns of (b) PZT, (c) BMN, and (d) PZT/BMN films.

复合薄膜的 XRD 图谱. 从图 3 可以看出, 薄膜均已结晶, PZT 薄膜和 BMN 薄膜的 XRD 图谱分别与标准 PDF 卡片 ICDD#17-0173 和 ICDD#73-2022 相对应, 表明结晶状态良好的 PZT 薄膜和 BMN 薄膜得以成功制备. 由 PZT/BMN 复合薄膜的 XRD 图谱可以看出, 复合薄膜仍为典型的钙钛矿结构, BMN 缓冲层的引入未破坏 PZT 的晶体结构且其特征衍射峰得到了明显增强, 这是由于 BMN 与 PZT 薄膜均为钙钛矿结构且衍射峰峰位非常接近, BMN 缓冲层的引入相当于给 PZT 薄膜提供了一层促进其生长的籽晶层, 有利于提升 PZT 薄膜的结晶质量.

PZT/BMN 复合薄膜的表面和断面 FESEM 图像如图 4 所示. 图 4(a), (b) 所示分别为无 BMN 薄膜和 BMN 薄膜厚度为 10 nm 时上层 PZT 薄膜的表面扫描图像, 图 4(c), (d) 分别对应于图 4(a), (b) 的断面扫描图像, 可见引入 BMN 缓冲层后薄膜与基底的界面结合得到了明显增强. 插图所示为表面 PZT 薄膜的 AFM 图像, 引入 BMN 缓冲层后, PZT 表面均方根 (root mean square, RMS) 粗糙度从 4.04 nm 降低为 2.3 nm, 由 FESEM 图像和 AFM 图像可以看出, BMN 缓冲层的引入可有效提升 PZT 薄膜的生长质量.

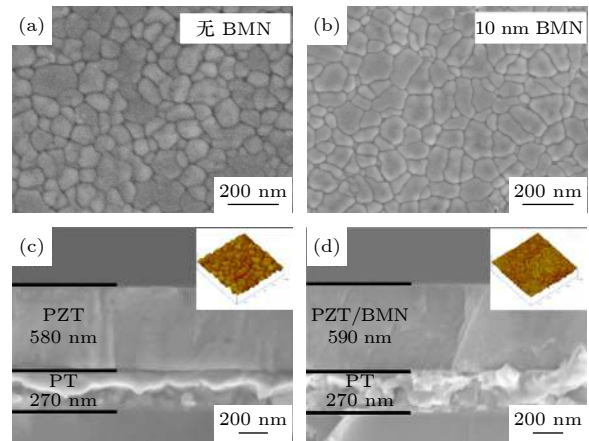


图 4 (a) 无 BMN 缓冲层和 (b) 有 BMN 缓冲层的 PZT 薄膜表面; (c) 无 BMN 缓冲层和 (d) 有 BMN 缓冲层的薄膜断面 FESEM 图像

Fig. 4. FESEM images of the surface PZT films (a) without or (b) with BMN buffer layer; cross-section of films (c) without or (d) with BMN buffer layer.

图 5(a) 所示为 PZT 和 PZT/BMN 薄膜的电滞回线. 从图 5(a) 可以看出, 与不引入 BMN 缓冲层的 PZT 薄膜剩余极化强度 ($P_r = 43.78 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) 相比, PZT/BMN 复合薄膜的 P_r 增强至 $60.85 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 同时电场和极化轴的不对称性加剧. BMN 界面层的引入促进了 PZT 薄膜的生长, 提高了其结晶质量, 有利于 PZT/BMN 复合薄膜铁电性能的提高,

同时 BMN 缓冲层的引入加剧了上下电极-薄膜界面的不对称性, 导致了在电场和极化轴不对称性的加剧.

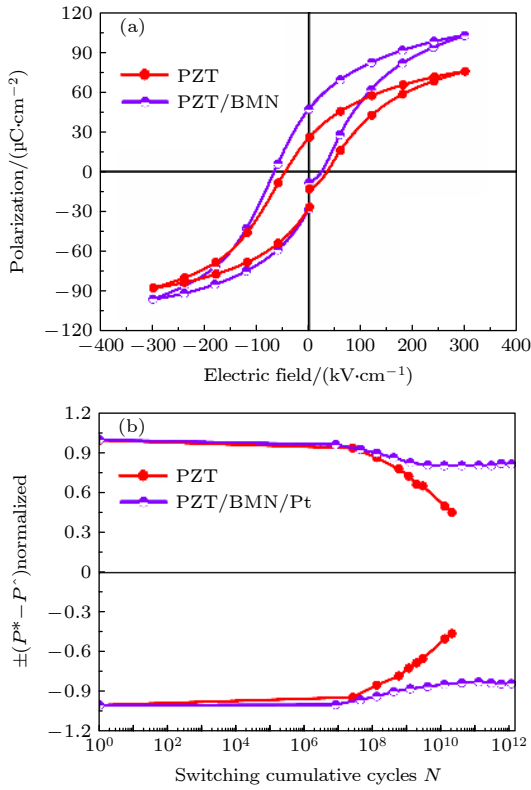


图 5 PZT 薄膜和 PZT/BMN 薄膜的 (a) 电滞回线和 (b) 疲劳性能
Fig. 5. (a) Hysteresis loop and (b) fatigue failure of PZT and PZT/BMN films.

图 5(b) 所示为 PZT 和 PZT/BMN 复合薄膜的极化疲劳特性曲线, 其中 P^* 代表可翻转极化, 包括剩余极化部分和非剩余极化部分; \hat{P} 代表不可翻转极化, 仅包括非剩余极化部分. 我们最感兴趣

的是 P^* 与 \hat{P} 的差值, 即剩余极化部分. 从图 5(b) 中可以看出, 随极化反转次数不断增加, PZT 薄膜的剩余极化值 P_r 在循环 10^7 周期后迅速降低; 当极化反转周期为 10^{10} 时, PZT 薄膜的剩余极化值降低了 51%. 在 PZT 薄膜与 Pt 电极之间引入 BMN 缓冲层后, 当极化反转周期为 10^{10} 时, PZT/BMN 复合薄膜的剩余极化值仅降低了 18%, 并且当极化反转 10^{12} 次时, PZT/BMN 复合薄膜的剩余极化值仍保持稳定, 依旧保持有 82%. 这一极化疲劳性能有望满足 FRAM 应用的需求.

3.2 PZT 疲劳机理理论计算

在四方相 PZT 晶体结构中, 在 Pb-O 面 O 原子相对于 Pb 原子在 z 方向上发生位移; 在 Ti(Zr)-O 面 Ti 原子相对于 O 原子在 z 方向下发生位移. 晶体结构、能带结构图和分波态密度 (partial density of states, PDOS) 图如图 6 所示, 单胞体积为 65.56 \AA^3 , 能带结构显示 PZT 禁带宽度为 1.867 eV, 与文献 [38,39] 计算得到的 PZT 禁带宽度保持一致.

3.2.1 180° 畴壁迁移

超晶胞中畴壁运动过程中的能量变化与畴壁迁移的最小能量路径如图 7 所示. 其中, 畸变程度为 0% 和 100% 分别对应畴壁迁移过程中的初始态 (顺电相) 和终止态 (铁电相). 初始态和终止态之间对应的 8 个点分别对应 8 个中间相结构. 畴壁迁移的能量势垒由鞍点和初始态 (终止态) 之间的能量差值决定, 其中初始态到鞍点的能量势垒是 84.6 meV, 势垒能量密度是 5.3 mJ/m^2 , 终止态到鞍点的能量势垒是 83.0 meV, 势垒能量密度是

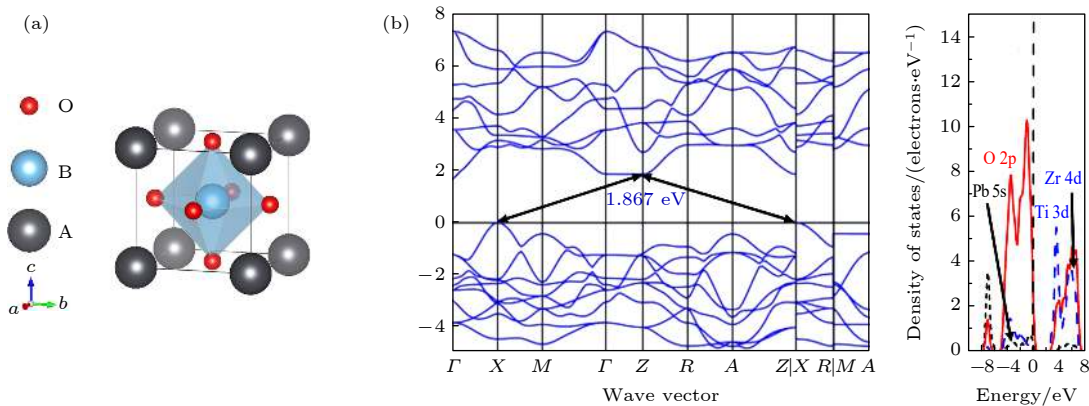


图 6 四方相的 PZT (a) 晶体结构; (b) 能带结构图和 PDOS 图
Fig. 6. (a) Crystal structures; (b) band structure and PDOS of tetragonal PZT.

5.2 mJ/m². 具有不同单胞数目的超晶胞畴壁能计算结果如表 1 所示, 可见所有超晶胞的畴壁能均在 110.0 mJ/m² 左右, 表明超晶胞中单胞的数目对 180° 畴壁能和畴结构的稳定性具有较小影响.

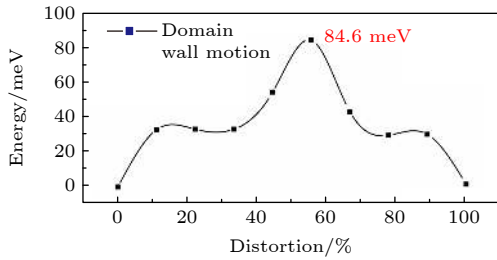


图 7 PZT 畴壁运动过程中的能量变化图

Fig. 7. Diagram of energy changes during PZT domain wall motion.

表 1 具有不同 PZT 单胞数目的体系的畴壁能

Table 1. Domain wall energy of systems with different numbers of PZT unit cells.

n	2	4	6	8	10
$E_{DW}/(\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$	108.5	114.9	116.0	111.4	109.6

注: 其中 n 表示超晶胞中单胞的数量.

3.2.2 氧空位和 180° 畴壁的耦合

不同类型的氧空位形成能随畴壁与氧空位之间的距离变化如图 8 所示, 可以看出: 氧空位 O_{V1} 形成能最高, 说明沿 x 轴方向的氧空位最不容易形成; 氧空位 O_{V2} 和 O_{V3} 形成能较低, 说明沿 y 轴和 z 轴方向的氧空位比较容易形成. 另外, 随着氧空位与畴壁之间距离的缩小, 所有类型的氧空位形成能均降低, 尤其是 O_{V1} 与畴壁重合时, 氧空位形成能最低. 以上结果说明, 畴壁可显著影响氧空位的形成, 越靠近畴壁的地方越容易形成氧空位, 畴壁处最容易形成氧空位.

氧空位存在时超晶胞中发生畴壁迁移所需的能量变化如图 9 所示, 其中能量势垒的高低直接反映畴壁迁移的难易程度, 能量势垒越高畴壁迁移越困难, 可见氧空位的存在对畴壁迁移具有一定的影响: 在引入氧空位后, 畴壁迁移势垒从原来的 84.6 meV 增加到 250.0 meV 左右, 表明氧空位的存在导致畴壁迁移势垒增大, 畴壁迁移困难, 这直接反映了氧空位对畴壁的“钉扎”作用; 此外在畴壁迁移过程中的能量变化按氧空位所在位置呈左右对称分布, 在远离氧空位处畴壁迁移的能量势垒非常大 (~ 0.25 eV), 随着畴壁与氧空位距离的下

降, 畴壁迁移的能量势垒降低, 尤其是在经过氧空位的子过程中, 畴壁迁移的能量势垒最低 (约为 0.14 eV).

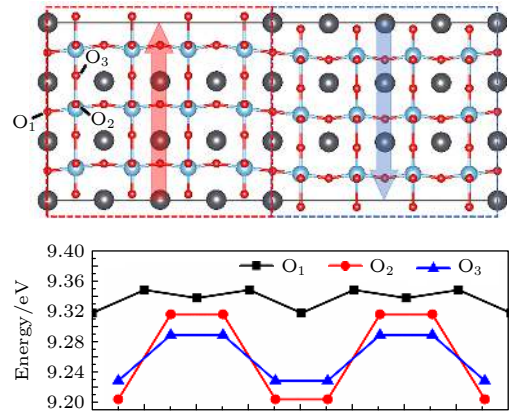


图 8 PZT 中不同类型氧空位的能量随畴壁与氧空位之间的距离变化图

Fig. 8. The energy variations of different types of oxygen vacancies in PZT with the distance between the domain wall and the oxygen vacancies.

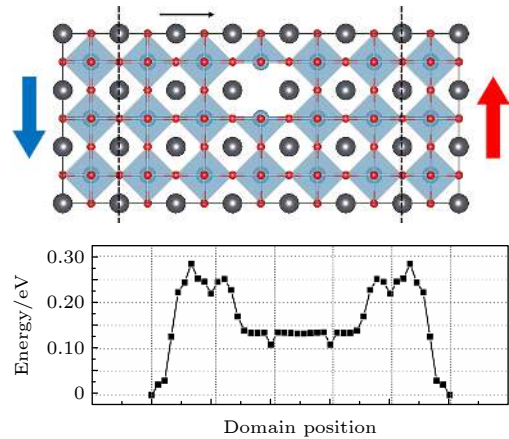


图 9 氧空位下 PZT 中畴壁迁移过程中的能量变化图

Fig. 9. Energy change diagram during the migration of domain walls in PZT with oxygen vacancies.

从计算结果同样可以看出, 畴壁在向靠近氧空位迁移的过程中超晶胞能量不断降低, 体系越来越稳定; 畴壁在向远离氧空位迁移的过程中超晶胞能量不断升高, 体系越来越不稳定. 当畴壁迁移到氧空位处时即落入由氧空位形成的势阱, 从而导致畴壁的可动性大大降低, 这就是氧空位对畴壁的“钉扎”作用, 一旦畴壁被氧空位形成的势阱所困, 体系需要外界提供很高的能量“去钉扎”, 才能够保证畴壁迁移 (也就是极化反转) 的顺利进行, 这即从微观角度解释了氧空位对畴壁的“钉扎”作用. 而氧空位对畴壁的“钉扎”作用也是导致铁电薄膜产生疲劳

的根本原因之一^[12], 在氧空位的作用下, 畴壁因在氧空位形成的势阱处发生“钉扎”而迁移困难, 导致极化反转被抑制, 最终导致铁电薄膜产生疲劳.

3.3 BMN 增强 PZT 耐疲劳性能机理

氧空位在 PZT/BMN 界面迁移过程中的能量变化如图 10 所示, 可以看出, 氧空位从 PZT 迁移到 BMN 的能垒值为 0.601 eV, 从 BMN 迁移到 PZT 的能垒值为 1.293 eV, 即从热力学角度说明了位于 BMN 层中的氧空位比位于 PZT 层中的结构更稳定. 图 11 给出了引入 BMN 缓冲层后 PZT 耐疲劳性能增强的机理示意图. 在不引入 BMN 的初始状态时, 如图 11(a) 所示, 薄膜制备过程中产生的氧空位随机分布在 PZT 薄膜中, 此时氧空位的存在并未对 PZT 的极化反转产生影响. 随着 PZT 极化反转次数增加, 如图 11(b) 所示, 由于畴壁在越向靠近氧空位的位置处体系越稳定, 在电场作用下氧空位会逐渐迁移至畴壁处, 并对畴壁进行“钉扎”, 致使 PZT 的极化反转被抑制, PZT 薄膜产生疲劳.

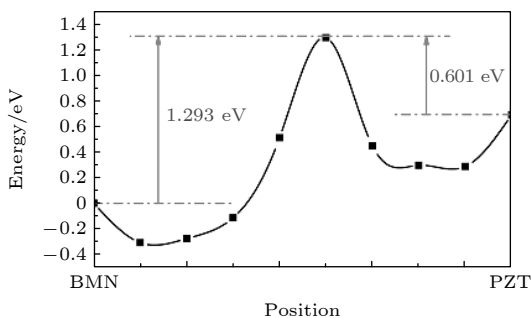


图 10 氧空位在 PZT/BMN 界面迁移过程中的能量变化图
Fig. 10. Energy change diagram of oxygen vacancies during the migration process at PZT/BMN interface.

由于氧空位迁移到 BMN 层中具有更低的能垒 (0.601 eV), 引入 BMN 缓冲层以后, 能量壁垒的不同导致氧空位可以很容易迁移进入到 BMN 缓冲层内部, 因此 BMN 层可以很好地吸收 PZT 中的氧空位. 当在 PZT 与衬底之间引入 BMN 后, 如图 11(c) 所示, 氧空位逐渐从 PZT 层迁移进入 BMN 层中并稳定存在. 如图 11(d) 所示, 大量的氧空位迁移至 BMN 缓冲层中, PZT 中留下了少量的氧空位, PZT 薄膜中氧空位浓度的减少降低了氧空位对畴壁运动的“钉扎”作用, PZT 耐疲劳性能得以增强.

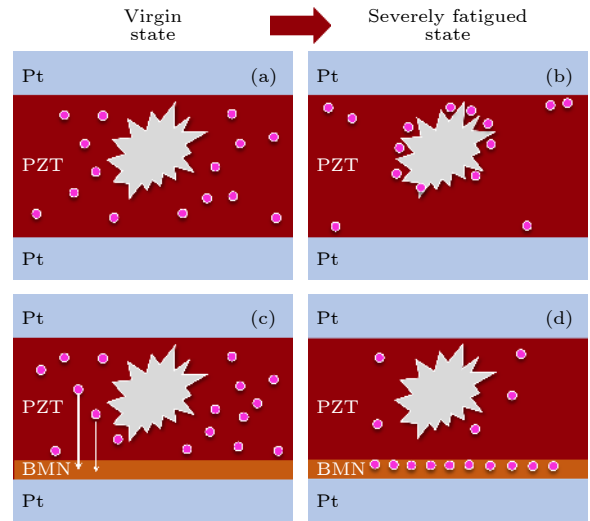


图 11 体系耐疲劳性增强的机理图 (a), (c) 引入 BMN 缓冲层前后的体系初始状态; (b), (d) 引入 BMN 缓冲层前后的体系发生严重疲劳后的状态 (图中圆点表示氧空位)
Fig. 11. The mechanism diagram of system fatigue resistance enhancement: (a), (c) The initial state of the system before and after the introduction of the BMN buffer layer; (b), (d) the state of the system before and after the introduction of the BMN buffer layer after severe fatigue (The dots in the figure indicate oxygen vacancies).

4 结 论

本文以 BMN 薄膜作为缓冲层来增强 PZT 薄膜的铁电耐疲劳性能, 分析了 PZT 薄膜的疲劳机理和耐疲劳增强机理. 实验结果表明, PZT 铁电薄膜在经过 10^{10} 次极化反转后的剩余极化值降低了 51%, 在引入 BMN 缓冲层后, PZT/BMN 叠层薄膜在经过 10^{12} 次极化反转后的剩余极化值仍持有 82% 并保持稳定. 第一性原理计算表明, 氧空位与 180° 畴壁运动的耦合是 PZT 薄膜铁电疲劳的内在原因, BMN 缓冲层的引入可有效降低 PZT 薄膜中的氧空位浓度, 消除由于氧空位“钉扎”作用而导致的 PZT 薄膜的铁电疲劳问题, 从而增强了 PZT 薄膜铁电疲劳性能. 以上结果表明, BMN 缓冲层引入确实能提高 PZT 铁电薄膜的耐疲劳性, 有望满足 FeRAM 商业化应用的需求.

参考文献

[1] Tsymbal E Y, Kohlstedt H 2006 *Science* **313** 181
 [2] Boni A G, Chirila C, Pasuk I, Negrea R, Pintilie L, Pintilie L 2017 *Phys. Rev. Appl.* **8** 034035
 [3] Chen J D, Han W H, Yang C, Zhao X S, Guo Y Y, Zhang X D, Yang F H 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 137701 (in Chinese) [陈俊东, 韩伟华, 杨冲, 赵晓松, 郭仰岩, 张晓迪, 杨富华 2020 物理

- 学报 69 137701]
- [4] Lü X M, Huang F Z, Zhu J S 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 127704 (in Chinese) [吕笑梅, 黄凤珍, 朱劲松 2020 物理学报 **69** 127704]
- [5] Wang Z Q, Liu Y L, Shen J, Chen W, Miao J, Li A, L K, Zhou J 2020 *Sci. China Mater.* **63** 2497
- [6] Deng C, He C, Chen Z, Chen H, Mao R, Liu Y, Zhu K, Gao H, Ding Y 2019 *J. Appl. Phys.* **126** 085702
- [7] Wang Z Q, Chen B B, Shen J, Chen W, Liu Y L, Gong S K, Zhou J 2020 *Chem. J. Chinese Universities* **41** 1908
- [8] Zhong H, Wen Y, Zhao Y, Zhang Q, Huang Q, Chen Y, Cai J, Zhang X, Li R, Bai L, Kang S, Yan S, Tian Y 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1805380
- [9] Jiang J, Bai Z L, Chen Z H, He L, Zhang D W, Zhang Q H, Shi J A, Park M H, Scott J F, Hwang C S, Jiang A Q 2018 *Nature Mater.* **17** 2
- [10] Ma J, Ma J, Zhang Q, Peng R, Wang J, Liu C, Wang M, Li N, Chen M, Cheng X, Gao P, Gu L, Chen L, Yu P, Nan C 2018 *Nature Nanotech.* **13** 947
- [11] Noguchi Y, Matsuo H, Kitanaka Y, Miyayama M 2019 *Sci. Rep.* **9** 4225
- [12] Warren W L, Dimos D, Tuttle B A, Nasby R D, Pike G E 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 87185
- [13] Colla E L, Tagantsev A K, Taylor D V, Kholkin A L 2006 *Integr. Ferroelectr.* **341** 3
- [14] Grossmann M, Lohse O, Bolten D, Waser R, Hartner W, Kastner M, Schindler G 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 363
- [15] Tagantsev A K, Stolichnov I, Colla E L, Setter N 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 1387
- [16] Scott J F, Dawber M 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 25
- [17] Jiang A Q, Lin Y Y, Tang T A 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 034102
- [18] Dawber M, Scott J F 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 1060
- [19] Stolichnov I, Tagantsev A, Colla E, Gentil S, Hiboux S, Baborowski J, Muralt P, Setter N 2000 *J. Appl. Phys.*, **88** 2154
- [20] Tagantsev A K, Stolichnov I A 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 1326
- [21] Du X, Chen I W 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 7789
- [22] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [23] Wu Z, Zhou J, Chen W, Shen J, Hu L, Lü C 2015 *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **75** 551
- [24] Placeres Jiménez R, Pedro Rino J, Marino Gonçalves A, Antonio Eiras J 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 112901
- [25] Hayashi M 1972 *J. Phys. Soc. Japan* **33** 616
- [26] Landauer R 1957 *J. Appl. Phys.* **28** 227
- [27] Zhi Y, Liu D, Sun J, Yan A, Zhou Y, Dai E, Liu L, Qu W 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 024106
- [28] Shin Y H, Grinberg I, Chen I W, Rappe A M 2007 *Nature* **449** 881
- [29] Gopalan V, Mitchell T E 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 941
- [30] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [31] Perdew J P, Ruzsinszky A, Csonka G I, Vydrov O A, Scuseria G E, Zhou X, Burke K 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 136406
- [32] Dudarev S L, Botton G A, Savrasov S Y, Humphreys C J, Sutton A P 1998 *Phys. Rev. B* **57** 1505
- [33] Lim T L, Nazarov M, Yoon T L, Low L C, Fauzi M N 2014 *Phys. Scripta* **89** 095102
- [34] Okamoto S, Millis A J, Spaldin N A 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 056802
- [35] Mizokawa T, Fujimori A 1995 *Phys. Rev. B* **51** 18
- [36] Meyer B, Vanderbilt D 2002 *Phys. Rev. B* **65** 104111
- [37] Yang Q, Cao J X, Zhou Y C, Zhang Y, Ma Y, Lou X J 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 141101
- [38] Cohen R E 1992 *Nature* **358** 136
- [39] Cohen R E, Krakauer H 1992 *Ferroelectrics* **136** 1

Micromechanism of ferroelectric fatigue and enhancement of fatigue resistance of lead zirconate titanate thin films*

Wang Zhi-Qing¹⁾ Yao Xiao-Ping²⁾ Shen Jie¹⁾ Zhou Jing^{1)†}
Chen Wen¹⁾ Wu Zhi^{3)‡}

1) (*State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China*)

2) (*School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China*)

3) (*School of Materials and Chemistry Engineering, Hunan Institute Technology, Hengyang 421002, China*)

(Received 24 December 2020; revised manuscript received 27 February 2021)

Abstract

Ferroelectric random access memory (FeRAM) has been regarded as a promising technology for next-generation nonvolatile storage due to its excellent data storage performance and nonvolatile storage characteristics. However, fatigue degradation properties seriously impede the development and large-scale commercial use of FeRAM. In this paper, the interaction mechanism and enhancement of ferroelectric fatigue in lead zirconate titanate (PZT) thin film are investigated by the first-principles calculations (DFT). Theoretical calculations suggest that the coupling between oxygen vacancies and 180° domain walls in PZT is responsible for ferroelectric fatigue. Oxygen vacancies are more likely to be formed closer to domain wall, the “pinning” between oxygen vacancies and domain wall makes the migration of domain wall difficult, resulting in the suppression of polarization reversal and ultimately fatigue in ferroelectric thin film. The insertion of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (BMN) can absorb the oxygen vacancies in PZT and reduce the concentration of oxygen vacancies, and in doing so, the ferroelectric fatigue problem caused by the “pinning” effect of the oxygen vacancies can be eliminated. Moreover, the PZT thin films are deposited on Pt/Ti/SiO₂/Si(100) by the sol-gel method with using BMN buffer layer. The remnant polarization (P_r) of PZT film decreases by 51% and the PZT/BMN film remains 85% after 10^{10} cycles. Furthermore, it keeps stable even up to 10^{12} cycles. This paper demonstrates that the PZT/BMN film with excellent ferroelectric and fatigue endurance possesses the promising applications in FeRAM.

Keywords: $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$, 180° domain wall, oxygen vacancy, first-principles calculation

PACS: 63.20.dk, 77.55.fg, 77.80.Dj

DOI: [10.7498/aps.70.20202196](https://doi.org/10.7498/aps.70.20202196)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51572205, 51802093), the State's Key Project of Research and Development Plan, China (Grant No. 2016YFB0303904), the Joint Fund of Ministry of Education for Pre-research of Equipment, China (Grant No. 6141A02022262), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant Nos. 2018III019, 2019IVA108, 2020III021), and the Scientific Research Project of Hunan Education Department, China(Grant No. 20B161).

† Corresponding author. E-mail: zhoujing@whut.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: wuzhi0549@163.com