

取向相关的 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 外延薄膜的相图和介电性能

白刚 林翠 刘端生 许杰 李卫 高存法

Phase diagram and dielectric properties of orientation-dependent $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ epitaxial films

Bai Gang Lin Cui Liu Duan-Sheng Xu Jie Li Wei Gao Cun-Fa

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 70, 127701 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20202164

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202164>

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

铅基钙钛矿铁电晶体高临界转变温度的机器学习研究

High critical transition temperature of lead-based perovskite ferroelectric crystals: A machine learning study

物理学报. 2019, 68(21): 210502 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190942>

稀土发光铁电薄膜的研究进展

Research progress in rare earth doping photoluminescent ferroelectric thin films

物理学报. 2020, 69(12): 127712 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200738>

氧空位缺陷对 PbTiO_3 铁电薄膜漏电流的调控

Effect of oxygen vacancy defect on leakage current of PbTiO_3 ferroelectric thin film

物理学报. 2018, 67(18): 187701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181130>

柔性 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ 薄膜的高温铁电特性

Ferroelectricity of flexible $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ thin film at high temperature

物理学报. 2019, 68(8): 087302 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181967>

三元Nb系和Ta系硼碳化物稳定性和物理性能的第一性原理研究

First-principles calculations of stabilities and physical properties of ternary niobium borocarbides and tantalum borocarbides

物理学报. 2020, 69(11): 116201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200234>

多气隙电阻板室飞行时间谱仪技术

Time of flight technology based on multi-gap resistive plate chamber

物理学报. 2019, 68(10): 102901 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182192>

取向相关的 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 外延薄膜的相图和介电性能*

白刚^{1)2)3)†} 林翠¹⁾ 刘端生¹⁾ 许杰¹⁾ 李卫¹⁾ 高存法³⁾

1) (南京邮电大学电子与光学工程学院、微电子学院, 南京 210023)

2) (南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

3) (南京航空航天大学机械结构力学控制国家重点实验室, 南京 210016)

(2020 年 12 月 19 日收到; 2021 年 1 月 25 日收到修改稿)

探索相变和构建相图对于铁电物理和材料研究至关重要, 是相关理论和实验领域的研究焦点. 随着计算机和人工智能的迅猛发展, 利用机器学习方法并结合其他计算方法如第一性原理, 可以从海量的材料数据中选择符合目标的材料种类, 从而大大节约了实验成本. 本文利用神经网络方法和唯象理论计算准确预测出不同取向铁电薄膜的相图中可能出现的相, 进而建立了 (001), (110) 和 (111) 取向 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 铁电薄膜的温度-应变相图, 并计算了室温下不同取向的极化和介电性能. 通过预测准确率及损失随迭代次数的变化, 发现深度神经网络方法在薄膜温度-应变相图构建及预测相的种类方面具有准确快速等优势. 通过对室温极化与介电性能进行分析, 发现 (111) 取向的 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 薄膜面外极化最大, 面外介电系数最小, 且二者对应变变化都不敏感. 这对设计需要介电系数和极化性能处于稳定工作环境及对运行有特殊要求的微纳器件具有十分重要的理论指导意义.

关键词: 铁电薄膜, 相图, 机器学习, 唯象理论

PACS: 77.70.+a, 78.20.Bh, 77.80.B-, 77.84.-s

DOI: 10.7498/aps.70.20202164

1 前言

铁电薄膜材料具有优异的铁电、介电、压电、热电和电光性能, 被广泛应用于电容器、非易失性存储器、压电传感器、驱动器、红外探测器、光电器件等电子器件中, 在现代电子技术中发挥着重要作用^[1,2]. 由于与基底(衬底)的晶格不匹配而导致薄膜内产生失配应变, 大量的实验和理论研究表明, 失配应变可以显著调控外延薄膜的物理性能, 包括相变温度、相结构类型与相稳定性、铁电性能、介电电压性能等^[3-6]. 例如, 大的压应变可以显著提高 (001) 取向 BaTiO_3 薄膜的居里温度和剩余极化

强度^[7], 张应变会诱发量子顺电体 SrTiO_3 薄膜的铁电性^[8]. 另外沉积在柔性基底上的铁电薄膜在弯曲、拉、压下也会产生应变, 甚至产生更大的应变, 因此应变工程是调控铁电薄膜相变及物性的一种有力手段.

另外, 控制薄膜取向也是一种重要的调节物理性能的途径. 当薄膜处于不同的机械边界条件下, 改变基底的取向, 可以稳定不同晶体的对称相. 目前, 关于铁电薄膜的理论和实验研究主要集中在应变调控 (001) 取向薄膜的性能上, 而对 (110) 和 (111) 取向薄膜性能的研究相对较少. 随着现代薄膜制备技术的迅猛发展, 现在已经可以十分精确地控制铁电薄膜的晶体取向. 已有实验工作证明生长

* 国家自然科学基金(批准号: 51602159, 61804080)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: baigang@njupt.edu.cn

在 (110) 和 (111) 取向衬底上的铁电薄膜表现出独特的物理性能^[9–13]. 第一性原理计算^[14–17] 和唯象理论^[18–22] 也已经被用于研究 (110) 和 (111) 取向的铁电薄膜的应变效应. 但是第一性原理通常只能计算绝对零度下的材料性能, 因而不易与实验对比, 且计算工作量大. 因此第一性原理计算并不十分适用于建立薄膜的温度-应变相图. 而基于 Landau-Ginsburg-Devonshire (LGD) 的唯象热力学理论具有计算量小, 便于与实验对比等优点, 且在计算与温度相关的物理性能方面有着明显的优势. Tagantsev 等^[18] 最早建立了 (111) 取向的 PbTiO_3 铁电薄膜的唯象热力学理论, 但缺乏有效自由能的具体展开式. 之后, Ackay 等^[19] 和 Zhang 等^[20] 给出了不同取向的铁电薄膜的有效自由能表达式, 但是这些理论只包含极化的二阶项和四阶项, 不包括六阶项, 因此不能用于对一级相变的研究. 直到 2016 年, Wu 等^[21] 和 Mtebwa 等^[22] 建立了基于六阶极化项的 (110) 和 (111) 取向的铁电薄膜热力学理论. 最近, Wang 和 Ma^[23] 建立了基于极化八阶项的 (110) 取向铁电薄膜的热力学理论. 但是 (110) 和 (111) 取向的有效自由能表达式比较复杂, 以至于一些文献报道的结果存在不一致的地方^[21,22,24,25], 因此有必要对不同取向的有效自由能表达式和相变进行总结和澄清.

近年来, 机器学习在材料科学领域的地位日益突出, 已经成为了材料科学领域强有力的研究工具和方法, 并且该方法在铁电、压电材料领域也越来越受到重视. 利用机器学习方法并结合其他方法如第一性原理等, 可以从海量的材料数据中选择符合目标的材料种类, 这样可以大大节约实验的成本. 例如, 采用无监督机器学习方法分析电压-热激励

下压电弛豫的高维数据集, 自动识别材料的相变过程, 构建弛豫铁电晶体的电压-温度相图^[26]. Yuan 等^[27] 利用机器学习方法结合领域知识快速开发了低电场下具有高储能密度的钛酸钡基铁电陶瓷. 最近本研究小组利用机器学习方法结合非线性唯象理论对 (001) 取向无铅压电 $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$ 薄膜的相图构建以及相的精准分类进行了研究, 发现机器学习在复杂相图的构建方面具有明显优势. 但是, 目前机器学习在更复杂的 (110) 和 (111) 取向薄膜相图的构建和相的分类方面的应用研究还比较缺乏.

本文以准同型相界组分 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (PZ-T52/48) 外延薄膜为研究对象, 基于唯象 LGD 理论结合机器学习方法高精度地对不同取向的单畴单晶薄膜中的相进行分类, 并快速准确地构建了温度-应变相图. 此外, 也研究了室温下不同取向的铁电薄膜的铁电和介电性能, 通过调控应变和取向使极化和介电系数处于稳定或者较大的峰值状态, 这对设计对不同工作环境和运行有要求的微纳器件具有十分重要的理论指导意义.

2 理论和方法

2.1 不同取向单畴外延铁电薄膜的热力学

对于 (001) 取向外延薄膜, 选应变 u_{ij} 、极化 \mathbf{P} 和温度 T 作为自变量, 因此亥姆赫兹函数 F 可作为外延薄膜的热力学势. 其表达式可以从弹性吉布斯自由能 G 通过勒让德转换得到 $F = G + \sigma_1 u_1 + \sigma_2 u_2 + \sigma_6 u_6$.

对于生长在 (001) 取向立方基底上的外延铁电薄膜, 弹性吉布斯自由能为^[28,29]

$$\begin{aligned} G = & \alpha_1 (P_1^2 + P_2^2 + P_3^2) + \alpha_{11} (P_1^4 + P_2^4 + P_3^4) + \alpha_{12} (P_1^2 P_2^2 + P_1^2 P_3^2 + P_2^2 P_3^2) + \alpha_{111} (P_1^6 + P_2^6 + P_3^6) \\ & + \alpha_{112} [P_1^4 (P_2^2 + P_3^2) + P_2^4 (P_1^2 + P_3^2) + P_3^4 (P_1^2 + P_2^2)] + \alpha_{123} P_1^2 P_2^2 P_3^2 - \frac{1}{2} s_{11} (\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2) \\ & - s_{12} (\sigma_1 \sigma_2 + \sigma_1 \sigma_3 + \sigma_2 \sigma_3) - \frac{1}{2} s_{44} (\sigma_4^2 + \sigma_5^2 + \sigma_6^2) - Q_{11} (\sigma_1 P_1^2 + \sigma_2 P_2^2 + \sigma_3 P_3^2) \\ & - Q_{12} [\sigma_1 (P_2^2 + P_3^2) + \sigma_2 (P_1^2 + P_3^2) + \sigma_3 (P_1^2 + P_2^2)] - Q_{44} (\sigma_4 P_2 P_3 + \sigma_5 P_1 P_3 + \sigma_6 P_1 P_2), \end{aligned} \quad (1)$$

其中, α_1 , α_{ij} 和 α_{ijk} 为介电刚度系数; s_{ij} 为弹性柔度系数; Q_{ij} 为电致伸缩系数; σ_i 和 P_i 为晶体坐标系下的应力分量和极化分量. 其中, 铁电材料的介

电刚度系数 α_1 与温度之间关系为

$$\alpha_1 = \frac{T - T_0}{2\epsilon_0 C}, \quad (2)$$

式中, C 是居里-外斯常数, ε_0 是真空中介电常数, T_0 是材料的居里-外斯温度. 计算所采用的材料参数见参考文献 [30].

对于 (001) 取向, 引入晶体坐标系 $\mathbf{X} = (x_1, x_2, x_3)$, 其中 x_1, x_2 和 x_3 分别沿 [100], [010] 和 [001] 晶向. 前人已经进行了大量的理论研究, 这里不详细讨论. 假定生长在立方衬底上, $u_m = (b - a_0)/a_0$ 是外延系统中的失配应变, 其由衬底有效晶格参数 b 和自由支撑膜的等效立方晶格常数 a_0 定义, 根据机械边界条件 $u_1 = u_2 = u_m, \sigma_3 = \sigma_4 = \sigma_5 = 0$, 可得到 (001) 薄膜亥姆赫兹函数 $F^{[28]}$ (见附录 A).

本文着重研究 (110) 和 (111) 取向的单晶单畴 PZT52/48 铁电薄膜. 为了方便研究讨论, 需要引进新的坐标系来描述薄膜的极化平衡态和应力状态. 对于 (110) 取向, 引入全局坐标系 $\mathbf{X}' = (x'_1, x'_2, x'_3)$, x'_1, x'_2, x'_3 分别沿着 [001], $[1\bar{1}0]$, [110] 晶向; 对于 (111) 取向, 引入 $\mathbf{X}'' = (x''_1, x''_2, x''_3)$, 其中 x''_1, x''_2, x''_3 分别沿着 $[1\bar{1}0]$, $[11\bar{2}]$, [111] 晶向. 在全局坐标系 \mathbf{X}' 和 \mathbf{X}'' 中, x'_3 和 x''_3 轴都垂直于薄膜, 而 $x'_1(x'_2)$ 和 $x''_1(x''_2)$ 都在薄膜面内. 因此在全局坐标系 \mathbf{X}' 和 \mathbf{X}'' 中的亥姆赫兹函数分别为 F' 和 F'' , 相应的极化分量和应力分量可以利用坐标转化矩阵 \mathbf{T}'_{ij} 和 \mathbf{T}''_{ij} 将晶体坐标下的极化分量 P_i 和应力分量 σ_{ij} 转化到全局坐标系 \mathbf{X}' 和 \mathbf{X}'' 下得到 [21].

对于 (110) 取向,

$$\mathbf{T}'_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ \frac{\sqrt{2}}{2} & -\frac{\sqrt{2}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} & 0 \end{bmatrix}. \quad (3)$$

根据相应的机械边界条件, $u'_1 = u'_2 = u_m, \sigma'_3 = \sigma'_4 = \sigma'_5 = 0$, 可得 (110) 薄膜的亥姆赫兹函数 F' (见附录 B)

对于 (111) 取向,

$$\mathbf{T}''_{ij} = \begin{bmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} & -\frac{\sqrt{2}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{6}}{6} & \frac{\sqrt{6}}{6} & -\frac{\sqrt{6}}{3} \\ \frac{\sqrt{3}}{3} & \frac{\sqrt{3}}{3} & \frac{\sqrt{3}}{3} \end{bmatrix}. \quad (4)$$

根据相应的机械边界条件, $u''_1 = u''_2 = u_m, \sigma''_3 = \sigma''_4 = \sigma''_5 = 0$, 可得 (110) 薄膜的亥姆赫兹函数 F'' (见附录 C)

基于自由能最小原理来得到极化平衡态, 即通过对自由能最小值得到, 利用 python 编程使用全局最优算法分别对 (001), (110) 和 (111) 取向求得不同温度和应变条件下亥姆赫兹函数的最小值, 从而得到全局坐标下的平衡极化分量. 下面以 (110) 取向为例, 可以通过

$$\eta' = \chi'^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 F'}{\partial P'_1 \partial P'_1} & \frac{\partial^2 F'}{\partial P'_1 \partial P'_2} & \frac{\partial^2 F'}{\partial P'_1 \partial P'_3} \\ \frac{\partial^2 F'}{\partial P'_2 \partial P'_1} & \frac{\partial^2 F'}{\partial P'_2 \partial P'_2} & \frac{\partial^2 F'}{\partial P'_2 \partial P'_3} \\ \frac{\partial^2 F'}{\partial P'_3 \partial P'_1} & \frac{\partial^2 F'}{\partial P'_3 \partial P'_2} & \frac{\partial^2 F'}{\partial P'_3 \partial P'_3} \end{pmatrix}^{-1} \quad (5)$$

确定介电极化率, 然后利用

$$\varepsilon'_{ij} = 1 + \frac{\eta'_{ij}}{\varepsilon_0} \quad (6)$$

得到相对介电常数. 其他取向按照类似的方法计算.

2.2 机器学习分类算法

机器学习的一般流程可以概括为以下 4 个步骤: 1) 样本特征选择; 2) 准备数据集; 3) 选择模型和训练; 4) 模型评估. 值得一提的是, 数据集按照一定的比例分为训练集、验证集和测试集, 其中训练集和测试集尽可能互斥, 这意味着测试集尽量不在训练集中出现, 未在训练过程中使用过. 通过模型训练过程, 对训练集样本的特征进行统计和归纳, 然后通过不同的算法可以有效地对未经训练的测试集数据进行预测, 从而完成分类任务.

在进行机器学习前, 利用 python 编程使用全局最优算法分别对 (001), (110) 和 (111) 取向求得不同温度和应变下亥姆赫兹函数的最小值, 从而得到全局坐标下的平衡极化分量. 下面以最复杂的 (110) 取向为例说明如何利用机器学习方法对未知相图进行预测. 对于 (110) 取向薄膜, 可能出现的相有以下 8 个相 (因为事先并不知道什么相, 先以字母标记): a 相 ($P'_1 = P'_2 = P'_3 = 0$), b 相 ($P'_1 \neq 0, P'_2 = P'_3 = 0$), c 相 ($P'_1 = P'_2 = 0, P'_3 \neq 0$), d 相 ($P'_1 = P'_3 = 0, P'_2 \neq 0$), e 相 ($P'_1 \neq 0, P'_3 \neq 0, P'_2 = 0$), f 相 ($P'_1 = 0, P'_2 \neq 0, P'_3 \neq 0$), g 相 ($P'_1 \neq 0, P'_2 \neq 0, P'_3 = 0$), h 相 ($P'_1 \neq 0, P'_2 \neq 0, P'_3 \neq 0$), 通过计算发现所有极化大小范围是 $0 \leq P'_i < 1$ (也可以找出最大值极化, 其他极化都除以最大值极化, 称之为归一化,

这里不赘述, 详细见文献 [31]). 选取极化 P_i 作为样本的特征, 构成的样本类似这样: $x_m = [P'_1, P'_2, P'_3]$ ($1 \leq m \leq n$), n 为样本总数, x_m 由训练集样本 X_{train} 与测试集样本 X_{test} 组成. 通过 python 的 numpy 库中的 random 类可以生成 0—1 的随机浮点数, 因此 X_{train} 可以这样被定向构成. 测试集样本 X_{test} 为利用全局最优算法计算的 (110) 取向薄膜的极化分量. 而要建立关于样本预测的模型, 需要样本的“结果”信息, 称之为标记, 记作 y_m , 由训练集标记 y_{train} 和测试集标记 y_{test} 组成. y_m 在分类问题中必须是整数, 可以设定 $y_m = 0$ (a 相), 1 (b 相), 2 (c 相), 3 (d 相), 4 (e 相), 5 (f 相), 6 (g 相), 7 (h 相), 数值大小仅仅代表所属类别, 与 x_m 中的特征无关, 只要保证将不同类别样本的标记设置为不同数值即可, 图 1(a) 为最终定向构造的训练集示例. 这里采用深度神经网络 (deep neural networks, DNNs) 的方法对相进行分类. 一般来说, DNNs 的综合性能最优 [31], 因为 DNNs 自适应和可调性很强, 且预测准确率高, 高于 k 近邻 (k -nearest neighbours, k -NN) 法和支持向量机 (support vector machine, SVM) 法. DNNs 在中等以及大量数据的机器学习过程中能发挥更大的优势. k -NN 算法简单有效, 易于实现, 但缺点是需要计算预测样本与所有训练集样本之间的距离, 这一过程比较耗时. SVM 算法的运行时间短、效率高, 更适用于小数据量的机器学习过程.

DNNs 一般由输入层、隐藏层和输出层组成. 虽然 Hornik 等 [32] 证明隐藏层的神经元只要够多, 多层前馈网络就可以达到任意所需精度, 但是迭代时间会随着神经元个数的增加而增加, 且过多的神经元会产生过拟合问题, 因此如何设置隐藏层神经元的个数仍然亟待解决. 本文在隐藏层的第 1 和

第 2 层中分别采用了 300 和 100 个神经元, 这不仅达到了所需精度, 而且避免了过拟合问题. 具体研究了 DNNs 的模型训练过程, 图 1(b) 展示了 DNNs 预测准确率及损失随迭代次数的变化, 通过观察验证集准确率 val_acc , 准确率 acc , 验证集损失 val_loss 以及损失 loss , 可以判断该神经网络模型是否产生过拟合. 图 1(b) 显示 val_acc 和 acc 稳定上升且在第 14 次迭代时分别达到了 0.988 和 0.993, 同时 val_loss 和 loss 也平稳下降, 这意味着该神经网络模型没有发生“过拟合”, 达到了预期效果. 通过前面的分析已知, 这是一个 8 分类的问题, 而输出层神经元个数的选取一般取决于分类的总数, 因此最终输出层的神经元个数设定为 8. 通过 DNNs 方法预测结果输出只有 0, 1, 2, 4, 6, 7, 如图 1(c) 所示.

3 结果与讨论

由于相结构的类型取决于薄膜的晶体结构, 所以都需要在材料的晶体坐标系下进行判定. 表 1 为不同取向下相的极化分量的特征.

从图 2 可以看出, (001) 取向生长的单畴 PZT52/48 铁电薄膜主要存在的是面内极化分量相等的对称相, 这是由于沿 (001) 面生长的铁电薄膜, 其所受晶格失配应变是面内双轴应变, 在薄膜的接触面处产生面内等效二维夹持作用, 最终形成面内极化分量相等的对称相. 在高温下, (001) 取向单畴薄膜的相结构表现为顺电相. 在室温附近, (001) 取向单畴薄膜的相结构发生了两次相变: T - M - O , 且 T - M 和 M - O 为二级相变, 这是因为极化在相变点是连续变化 (图 3(a)). 当薄膜受到较大的压应变作用时, 会形成一个稳定的四方 T 相; 反之, 当薄

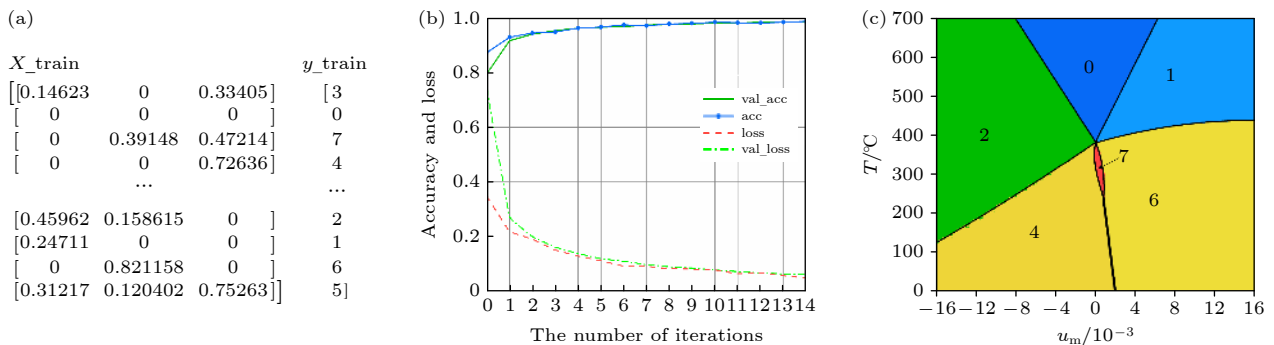


图 1 (a) 定向构造的训练集示例; (b) DNNs 预测准确率及损失随迭代次数的变化; (c) DNNs 预测的 (110) 取向的 PZT52/48 相图
Fig. 1. (a) Constructed training set example; (b) the accuracy and loss of DNNs as a function of the number of iterations; (c) the temperature-misfit strain phase diagram of (110) oriented PZT52/48 thin film obtained by DNNs classification.

表 1 不同取向 PZT52/48 薄膜相图中出现的相的极化分量的特征

Table 1. Polarization components of the different phases occurring in strain-temperature phase diagrams of (001), (110), and (111) oriented PZT52/48 films.

| | 相结构 | 全局坐标 | 晶体坐标 |
|-------|----------|---|--------------------------------|
| (001) | 顺电 p | $P_1 = P_2 = P_3 = 0$ | $P_1 = P_2 = P_3 = 0$ |
| | 四方 T 相 | $P_1 = P_2 = 0, P_3 \neq 0$ | $P_1 = P_2 = 0, P_3 \neq 0$ |
| | 单斜 M 相 | $P_1 = P_2 \neq 0, P_3 \neq 0$ | $P_1 = P_2 \neq 0, P_3 \neq 0$ |
| | 正交 O 相 | $P_1 = P_2 \neq 0, P_3 = 0$ | $P_1 = P_2 \neq 0, P_3 = 0$ |
| (110) | 顺电 p | $P'_1 = P'_2 = P'_3 = 0$ | $P_1 = P_2 = P_3 = 0$ |
| | 正交 O | $P'_1 = P'_2 = 0, P'_3 \neq 0$ | $P_1 = P_2 \neq 0, P_3 = 0$ |
| | 单斜 M_B | $P'_1 < P'_3/\sqrt{2}, P'_2 = 0$ | $P_1 = P_2 > P_3$ |
| | 单斜 M_A | $P'_1 > P'_3/\sqrt{2}, P'_2 = 0$ | $P_1 = P_2 < P_3$ |
| | 四方 T | $P'_1 \neq 0, P'_2 = 0, P'_3 = 0$ | $P_1 = P_2 = 0, P_3 \neq 0$ |
| (111) | 顺电 p | $P''_1 = P''_2 = P''_3 = 0$ | $P_1 = P_2 = P_3 = 0$ |
| | 三方 R | $P''_1 = P''_2 = 0, P''_3 \neq 0$ | $P_1 = P_2 = P_3 \neq 0$ |
| | 单斜 M_B | $P''_1 = 0, P''_2 \neq 0, P''_3 \neq 0$ | $P_1 = P_2 > P_3 \neq 0$ |

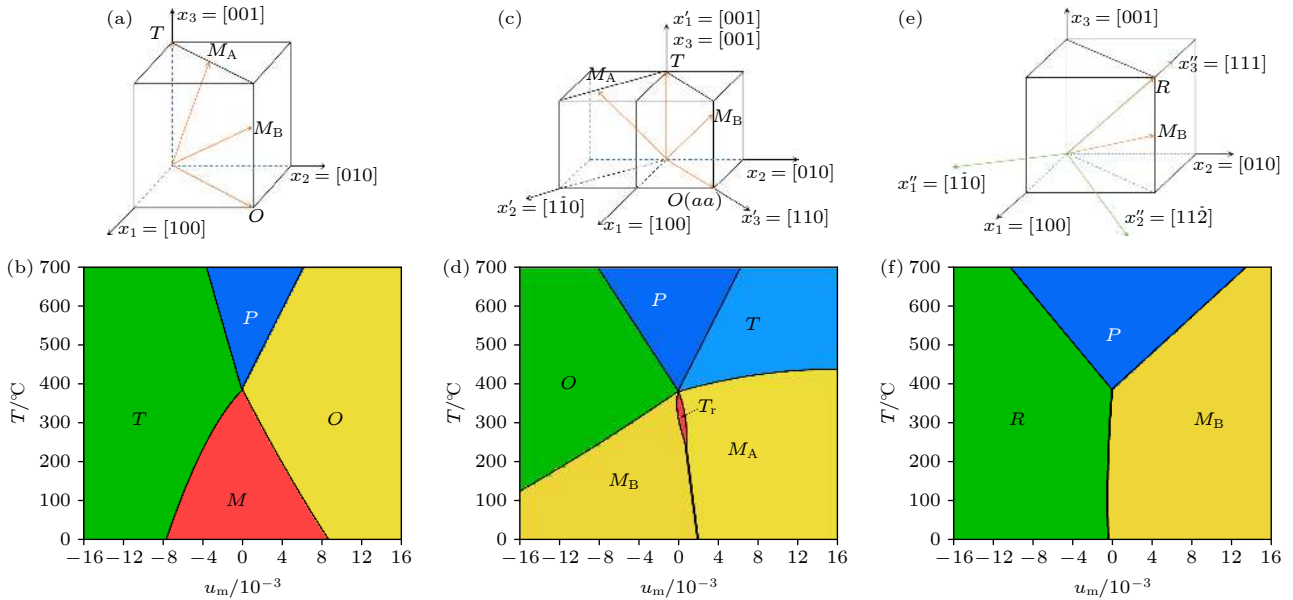


图 2 (a), (c), (e) 分别为 (001), (110), (111) 取向薄膜可能存在相的结构示意图; (b), (d), (f) 分别为 (001), (110), (111) 取向 PZT52/48 薄膜的相图, 其中粗线表示一级相变, 细线表示二级相变

Fig. 2. Schematic diagrams of phase structures for (001) (a), (110) (c) and (111) (e) oriented ferroelectric PZT52/48 films; temperature-strain phase diagrams of (001) (b), (110) (d) and (111) (f) oriented PZT52/48 films. Thick and thin lines denote the first order and second order transitions, respectively.

膜受到较大的拉应变作用时, 会形成一个稳定的正交 O 相. 因此, 在压应变作用下, (001) 取向单畴 PZT52/48 薄膜将产生垂直于薄膜方向的变形; 而在拉应变作用下, 将会产生一个平面内变形. 对于 (110) 取向, 从相的分布看, (110) 取向相图中相是 (001) 取向相图中相位置的左右对调的结果, 例如, O 相存在于压应变, 而 T 相存在于拉应变区域, 这正好与 (001) 取向相图相反, 中间区域为单斜相 M_A 和 M_B , 三斜 T_r 相出现在 M_A 和 M_B 的中间靠

近居里点 T_c 的区域, 其原因是尽管在全局坐标系中 (110) 面受到的是等方双轴应变, 但是在材料自身晶体学局部晶体坐标系中, 这种双轴应变在晶胞轴上效果并不相同, 即 $x'_1 = [001]$ 和 $x'_2 = [1\bar{1}0]$ 并不等价, 其中作用在 $x'_2 = [1\bar{1}0]$ 上的应变转移到晶轴 $[100]$ 和 $[0\bar{1}0]$ 上要缩小 $1/\sqrt{2}$. 这些相的种类与 (110) 取向的 PbTiO_3 薄膜的应变-温度相图是一致的 [22], 即对于 (110) 取向薄膜来说, 从压应变到拉应变分别经历了 O - M_B - T_r - M_A - T 的相转变. 值

得注意的是, M_B - M_A 的相变为一级相变, 其余相变均为二级相变. 此外, Angsten 等^[17] 在采用第一性原理方法计算 (110) 取向 PbTiO_3 薄膜相结构的过程中, 也发现了与本文计算结果相同的相结构, 一定程度上证明了本文计算结果的正确性. 相比较 (001) 和 (110) 取向, (111) 取向的相图要简单得多, 只有三方 R 相和单斜 M_B 两个铁电相, 这是由于 (111) 取向具有高的空间对称性所导致的, 实验上已经观察到 (111) 取向 PZT52/48 薄膜室温存在三方相^[33].

图 3 为不同取向 PZT52/48 薄膜的室温极化随应变变化的关系图. 对于 (001) 取向单畴 PZ-

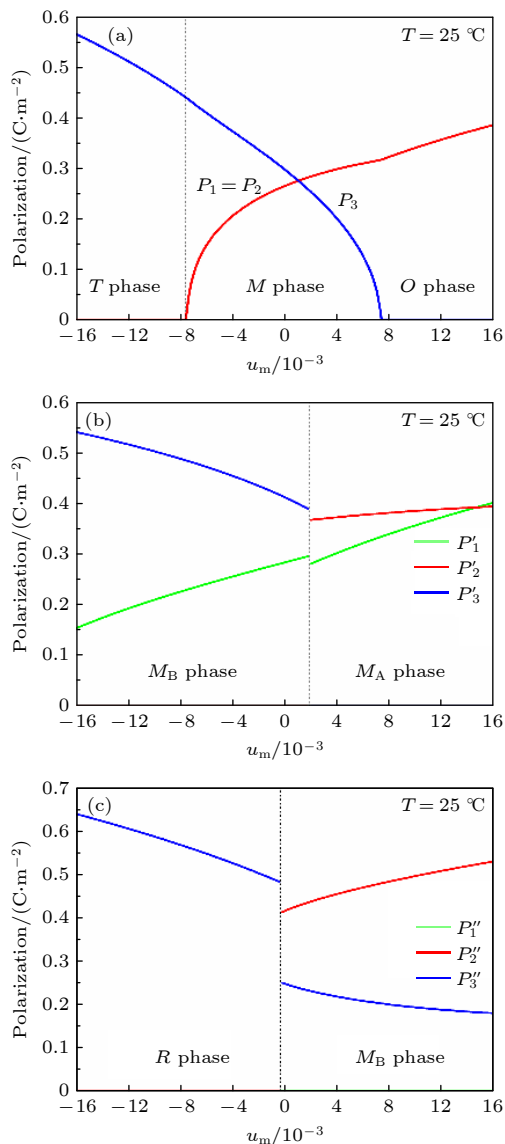


图 3 (a) (001), (b) (110) 和 (c) (111) 取向 PZT52/48 薄膜的室温极化随应变的变化

Fig. 3. Strain dependent polarization of (a) (001), (b) (110), (c) (111) oriented PZT52/48 films at room temperature.

T52/48 薄膜, 随着压应变的逐渐增加, 薄膜的面外极化 P_3 逐渐增加, 面内极化分量 $P_1 = P_2$ 逐渐减小; 随着拉应变的逐渐增加, 面内极化 $P_1 = P_2$ 逐渐增加, 面外极化分量 P_3 逐渐减小; 且从拉应变到压应变, 经历 T - M - O 两个相变, T - M 和 M - O 为二级相变, 因为极化在两个相变点附近连续变化 (图 3(a)). 对于 (110) 取向, 应变由压应变转化为拉应变的过程中, 薄膜经历了 M_B - M_A 相变, 且为一级相变, 因为极化在相变点附近是不连续变化的 (图 3(b)). 对于 (111) 取向, 在压应变到拉应变的变化过程中, 薄膜经历 R - M_B 一级相变, 因为极化在相变点附近不连续变化 (图 3(c)). 对比发现, 在相同压应变下, (111) 取向的面外极化值大于 (001) 取向和 (110) 取向的面外极化值, 这与实验结果也是一致的^[33]. 通过上述分析可以看出, 应变可以调控不同取向单畴 PZT52/48 薄膜的极化分量, 并能使铁电材料具有较好的面内、面外极化值. 其主要原因是: 应变致使薄膜内部晶体发生变形, 导致晶体内部电荷中心发生偏移, 偏移的大小和方向取决于应变的大小和方向, 从而导致晶体内部极化发生改变, 且晶体内部极化的改变也将会引起介电性能的变化.

图 4 为不同取向 PZT52/48 薄膜的介电性能随应变变化的关系图. 对于 (001) 取向 PZT52/48 薄膜来说 (图 4(a)), 平面内介电系数 $\epsilon_{11} = \epsilon_{22}$ 在 T - M 相变点具有峰值, 平面外介电系数 ϵ_{33} 在 M - O 相变点处具有峰值. 由于都是二级相变, 峰值在相变点两侧都异常大, 这是因为介电系数与极化成分负相关, 在二级相变点附近, 极化连续变化为零. 对于 (110) 取向, 平面外介电系数 ϵ'_{33} 在 M_A - M_B 一级相变点附近有不连续的有限值突变, 且峰值出现在 M_A - M_B 相变点的右侧, 这是由于右侧的面外极化较小, 且面外介电性能与面外极化成分负相关的缘故. 平面内介电系数 ϵ'_{22} 峰值出现在一级 M_A - M_B 相变的左侧 (左侧 P_2 较小), 但是平面内介电系数 ϵ'_{11} 最大值不出现在一级相变 M_A - M_B 处, 而是在最大压应变处, 这是因为在最大压应变处, 面内极化 P_1 最小, M_A - M_B 相变右侧拉应变区域平面内介电系数 ϵ'_{11} 和 ϵ'_{22} 具有较好的介电稳定性 (因为在拉应变面区域内, 面内极化随应变的变化比较平缓). 对于 (111) 取向, 介电系数同样在一级 R - M_B 相变点附近发生不连续突变, 由于平面外极化随应变的变化比较平缓, 因此平面外介电系数 ϵ'_{33} 在应变范围内变化也比较平缓, 即对应变不敏感, 且平面外介

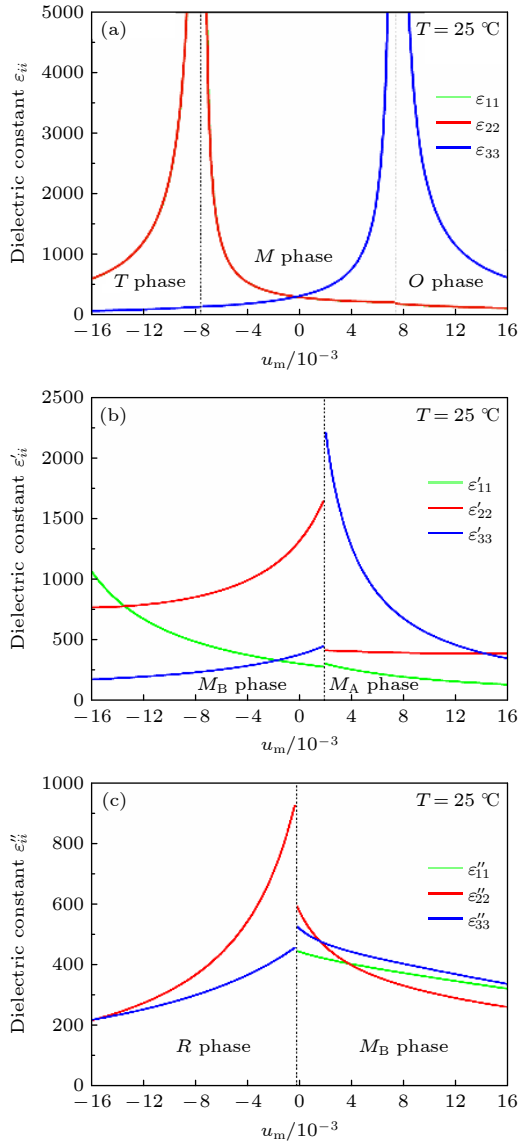


图 4 在室温下, (a) (001), (b) (110) 和 (c) (111) 取向 PZT52/48 薄膜的介电系数随应变的变化

Fig. 4. Strain dependent dielectric coefficients of (a) (001), (b) (110) and (c) (111) oriented PZT52/48 films at room temperature.

电系数 ϵ''_{33} 峰值出现在 R - M_B 一级相变点右侧 (因为右侧平面外极化较小), 而平面内介电系数 ϵ'_{11} 和 ϵ''_{22} 峰值出现在 R - M_B 一级相变点左侧 (左侧平面

内极化较小). 由图 4 可以看出, (001) 取向 PZT52/48 薄膜的介电最大, (110) 取向次之, (111) 取向最小. 不同晶体取向对于相同铁电材料的介电性能具有较大影响, 尤其对于介电系数的稳定性、峰值大小和位置的影响较为显著. (111) 取向的面外介电系数的峰值较 (001) 和 (110) 取向的值要小, 但对应变最不敏感. 因此, 可以采用不同的晶体取向来设计特定需求的电容器件.

4 结 论

对于受基底夹持的单晶单畴铁电薄膜, 晶体取向和应变对其物理性能具有显著影响. 本文通过建立不同取向的单晶单畴铁电薄膜的热力学模型, 分析了 (001), (110), (111) 取向 PZT52/48 的温度-应变相图以及介电性能. 研究发现, 应变和晶体取向很大程度上会改变薄膜的空间对称性, 导致复杂的相出现, 如 (110) 取向的薄膜出现了复杂的低对称相三斜相, 并且随着面内应变的改变发生相变, 不同的相变将会导致物理性能的巨大变化. (111) 取向的薄膜面外极化最大, 介电性能最小, 且随应变变化最稳定, 峰值出现在一级相变 M_B - M_A 相变的右边; (001) 取向的面外极化最小, 介电最大且随应变变化最不稳定, 峰值出现在二级相变 M - O 处. 因此, 可以制备不同取向的铁电薄膜, 通过调控应变使介电系数和极化性能处于稳定或者较大的峰值状态, 这对设计对不同工作环境和运行有特殊要求的微纳器件具有十分重要的理论指导意义. 最近的研究发现, 薄膜取向和应变对电卡效应也有显著影响^[34,35], 因此本文工作对探索不同取向的薄膜的电卡性能实验和理论研究也具有参考价值.

附录A (001) 薄膜亥姆赫兹函数 F

$$\begin{aligned}
 F = & \alpha_1^* (P_1^2 + P_2^2) + \alpha_3^* P_3^2 + \alpha_{11}^* (P_1^4 + P_2^4) + \alpha_{33}^* P_3^4 + \alpha_{12}^* P_1^2 P_2^2 + \alpha_{13}^* (P_1^2 + P_2^2) P_3^2 \\
 & + \alpha_{111} (P_1^6 + P_2^6 + P_3^6) + \alpha_{112} [P_1^4 (P_2^2 + P_3^2) + P_2^4 (P_1^2 + P_3^2) + P_3^4 (P_1^2 + P_2^2)] \\
 & + \alpha_{123} P_1^2 P_2^2 P_3^2 + \alpha_{1111} (P_1^8 + P_2^8 + P_3^8) + \alpha_{1112} [P_1^6 (P_2^2 + P_3^2) + P_2^6 (P_1^2 + P_3^2) + P_3^6 (P_1^2 + P_2^2)] \\
 & + \alpha_{1122} (P_1^4 P_2^4 + P_1^4 P_3^4 + P_2^4 P_3^4) + \alpha_{1123} (P_1^4 P_2^2 P_3^2 + P_2^4 P_1^2 P_3^2 + P_3^4 P_1^2 P_2^2) + \frac{u_m^2}{s_{11} + s_{12}} \\
 & - E_1 P_1 - E_2 P_2 - E_3 P_3,
 \end{aligned} \tag{A1}$$

$$\alpha_1^* = \alpha_1 - \frac{Q_{11} + Q_{12}}{s_{11} + s_{12}} u_m, \quad (\text{A2})$$

$$\alpha_3^* = \alpha_1 - \frac{2Q_{12}}{s_{11} + s_{12}} u_m, \quad (\text{A3})$$

$$\alpha_{11}^* = \alpha_{11} + \frac{[(Q_{11}^2 + Q_{12}^2)s_{11} - 2Q_{11}Q_{12}s_{12}]}{2(s_{11}^2 - s_{12}^2)}, \quad (\text{A4})$$

$$a_{33}^* = a_{11} + \frac{Q_{12}^2}{s_{11} + s_{12}}, \quad (\text{A5})$$

$$\alpha_{12}^* = \alpha_{12} - \frac{[(Q_{11}^2 + Q_{12}^2)s_{12} - 2Q_{11}Q_{12}s_{11}]}{s_{11}^2 - s_{12}^2} + \frac{Q_{44}^2}{2s_{44}}, \quad (\text{A6})$$

$$\alpha_{13}^* = \alpha_{12} + \frac{Q_{12}(Q_{11} + Q_{12})}{s_{11} + s_{12}}. \quad (\text{A7})$$

附录B (110) 薄膜亥姆赫兹函数 F'

$$\begin{aligned} F' = & a_1^* P_1'^2 + a_2^* P_2'^2 + a_3^* P_3'^2 + a_{11}^* P_1'^4 + a_{22}^* P_2'^4 + a_{33}^* P_3'^4 + a_{12}^* P_1'^2 P_2'^2 + a_{13}^* P_1'^2 P_3'^2 + a_{23}^* P_2'^2 P_3'^2 + a_{111} P_1'^6 \\ & + \frac{1}{4}(a_{111} + a_{112})(P_2'^6 + P_3'^6) + a_{112} P_1'^4 (P_2'^2 + P_3'^2) + \frac{1}{4}(2a_{112} + a_{123}) P_1'^2 (P_2'^4 + P_3'^4) \\ & + \frac{1}{4}(15a_{111} - a_{112}) P_2'^2 P_3'^2 (P_2'^2 + P_3'^2) + \frac{1}{2}(6a_{112} - a_{123}) P_1'^2 P_2'^2 P_3'^2 \\ & + \frac{(6s_{11} - 6s_{12} + s_{44})u_m^2}{4(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12}) + 2s_{11}s_{44}}, \end{aligned} \quad (\text{B1})$$

其中

$$a_1^* = a_1 - u_m \frac{2(Q_{11} + 2Q_{12})(s_{11} - s_{12}) + Q_{11}s_{44}}{2(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12}) + s_{11}s_{44}}, \quad (\text{B2})$$

$$a_2^* = a_1 - u_m \frac{(2Q_{11} + 4Q_{12} + Q_{44})(s_{11} - s_{12}) + Q_{12}s_{44}}{2(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12}) + s_{11}s_{44}}, \quad (\text{B3})$$

$$a_3^* = a_1 - u_m \frac{(2Q_{11} + 4Q_{12} - Q_{44})(s_{11} - s_{12}) + Q_{12}s_{44}}{2(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12}) + s_{11}s_{44}}, \quad (\text{B4})$$

$$a_{11}^* = a_{11} + \frac{4Q_{12}^2 s_{11} - 8Q_{11}Q_{12}s_{12} + Q_{11}^2(2s_{11} + 2s_{12} + s_{44})}{4(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12}) + 2s_{11}s_{44}}, \quad (\text{B5})$$

$$\begin{aligned} a_{22}^* = & \frac{1}{4}(2a_{11} + a_{12}) + \frac{1}{16(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12}) + 8s_{11}s_{44}} [(4Q_{11}^2 + Q_{44}^2 + 4Q_{11}Q_{44})s_{11} \\ & + 8Q_{11}Q_{12}(s_{11} - 2s_{12}) + 4Q_{12}Q_{44}(s_{11} - 2s_{12}) + 4Q_{12}^2(3s_{11} - 2s_{12} + s_{44})], \end{aligned} \quad (\text{B6})$$

$$\begin{aligned} a_{33}^* = & \frac{1}{4}(2a_{11} + a_{12}) + \frac{1}{16(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12}) + 8s_{11}s_{44}} [(4Q_{11}^2 + Q_{44}^2 - 4Q_{12}Q_{44}) \\ & + 8Q_{11}Q_{12} - 4Q_{11}Q_{44})s_{11} + 8(Q_{12}Q_{44} - 2Q_{11}Q_{12})s_{12} + 4Q_{12}^2(3s_{11} - 2s_{12} + s_{44})], \end{aligned} \quad (\text{B7})$$

$$a_{12}^* = a_{12} + \frac{Q_{12}[Q_{44}s_{11} + 2Q_{12}(s_{11} - 2s_{12})] - Q_{11}[(2Q_{11} + Q_{44})s_{12} - Q_{12}(4s_{11} + s_{44})]}{2(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12}) + s_{11}s_{44}} + \frac{Q_{44}^2}{2s_{44}}, \quad (\text{B8})$$

$$a_{13}^* = a_{12} + \frac{Q_{12}[2Q_{12}(s_{11} - 2s_{12}) - Q_{44}s_{11}] + Q_{11}[(Q_{44} - 2Q_{11})s_{12} + Q_{12}(4s_{11} + s_{44})]}{2(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12}) + s_{11}s_{44}}, \quad (\text{B9})$$

$$a_{23}^* = 3a_{11} - \frac{a_{12}}{2} + \frac{(4Q_{11}^2 - Q_{44}^2)s_{11} + 8Q_{11}Q_{12}(s_{11} - 2s_{12}) + 4Q_{12}^2(3s_{11} - 2s_{12} + s_{44})}{2(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12}) + s_{11}s_{44}}. \quad (\text{B10})$$

附录C (111) 薄膜亥姆赫兹函数 F''

$$F'' = a_1^*(P_1''^2 + P_2''^2) + a_3^*P_3''^2 + a_{11}^*(P_1''^2 + P_2''^2)^2 + a_{33}^*P_3''^4 + a_{13}^*P_3''^2(P_1''^2 + P_2''^2) + a_{2223}P_2''P_3''(P_2''^2 - 3P_1''^2) + G^{(6)} + \frac{6u_m^2}{4s_{11} + 8s_{12} + s_{44}}, \quad (\text{C1})$$

其中,

$$a_1^* = a_1 - u_m \frac{4Q_{11} + 8Q_{12} + Q_{44}}{4s_{11} + 8s_{12} + s_{44}}, \quad a_3^* = a_1 - u_m \frac{2(2Q_{11} + 4Q_{12} - Q_{44})}{4s_{11} + 8s_{12} + s_{44}}, \quad (\text{C2})$$

$$a_{11}^* = \frac{1}{4}(2a_{11} + a_{12}) + \frac{1}{24} \left[\frac{2(Q_{11} - Q_{12} + Q_{44})^2}{s_{11} - s_{12} + s_{44}} + \frac{(4Q_{11} + 8Q_{12} + Q_{44})^2}{4s_{11} + 8s_{12} + s_{44}} \right], \quad (\text{C3})$$

$$a_{33}^* = \frac{1}{3}(a_{11} + a_{12}) + \frac{(2Q_{11} + 4Q_{12} - Q_{44})^2}{6(4s_{11} + 8s_{12} + s_{44})}, \quad (\text{C4})$$

$$a_{13}^* = 2a_{11} + \frac{1}{6} \left[\frac{(2Q_{11} + 4Q_{12} - Q_{44})(4Q_{11} + 8Q_{12} + Q_{44})}{4s_{11} + 8s_{12} + s_{44}} + \frac{(2Q_{11} - 2Q_{12} - Q_{44})^2}{s_{11} - s_{12} + s_{44}} \right], \quad (\text{C5})$$

$$a_{2223} = \frac{\sqrt{2}}{3}(a_{12} - 2a_{11}) + \frac{(Q_{11} - Q_{12} + Q_{44})(2Q_{12} + Q_{44} - 2Q_{11})}{3\sqrt{2}(s_{11} - s_{12} + s_{44})}, \quad (\text{C6})$$

$$G^{(6)} = \frac{1}{108} \{ 27P_1''^6(a_{111} + a_{112}) + 12P_2''^2P_3''^4(15a_{111} + 6a_{112} - a_{123}) + 9P_2''^4P_3''^2(30a_{111} + a_{123}) - 4\sqrt{2}P_2''^3P_3''^3(30a_{111} - 12a_{112} + a_{123}) + 6\sqrt{2}P_2''^5P_3''(-15a_{111} + 3a_{112} + a_{123}) + 4P_3''^6(3a_{111} + 6a_{112} + a_{123}) + P_2''^6(33a_{111} + 21a_{112} + 2a_{123}) + 3P_1''^2[P_2''^4(15a_{111} + 39a_{112} - 4a_{123}) + 4\sqrt{2}P_2''^3P_3''(15a_{111} - 3a_{112} - a_{123}) + 4P_3''^4(15a_{111} + 6a_{112} - a_{123}) + 6P_2''^2P_3''^2(30a_{111} + a_{123}) + 4\sqrt{2}P_2''^3P_3''^3(30a_{111} - 12a_{112} + a_{123})] + 9P_1''^4[2\sqrt{2}P_2''P_3''(15a_{111} - 3a_{112} - a_{123}) + P_3''^2(30a_{111} + a_{123}) + P_2''^2(15a_{111} + 3a_{112} + 2a_{123})] \}. \quad (\text{C7})$$

参考文献

- [1] Scott J 2007 *Science* **315** 954
- [2] Dawber M, Rabe K, Scott J 2005 *Rev. Mod. Phys.* **77** 1083
- [3] Schlom D, Chen L, Eom C, Rabe K, Streiffer S, Triscone J 2007 *Annu. Rev. Mater. Res.* **37** 589
- [4] Agar J, Pandya S, Xu R, Yadav A, Liu Z, Angsten T, Saremi S, Asta M, Ramesh R, Martin L 2016 *MRS Commun.* **6** 151
- [5] Martin L, Chu Y, Ramesh R 2010 *Mater. Sci. Eng.* **68** 89
- [6] Schlom D, Chen L, Pan X, Schmehl A, Zurbuchen M 2008 *J. Am. Ceram. Soc.* **91** 2429
- [7] Choi K, Biegalski M, Li Y, Sharan A, Schubert J, Uecker R, Reiche P, Chen Y, Pan X, Gopalan V, Chen L, Schlom D, Eom C 2004 *Science* **306** 1005
- [8] Haeni J, Irvin P, Chang W, Uecker R, Reiche P, Li Y, Choudhury S, Tian W, Hawley M, Craigo B, Tagantsev A, Pan X, Streiffer S, Chen L, Kirchoefer S, Levy J, Schlom D 2004 *Nature (London)* **430** 758
- [9] Sone K, Naganuma H, Miyazaki T, Nakajima T, Okamura S 2010 *Jpn. J. Appl. Phys.* **49** 09MB03
- [10] Xu R, Liu S, Grinberg I, Karthik J, Damodaran A, Rappe A, Martin L 2015 *Nat. Mater.* **14** 79
- [11] Simon W, Akdogan E, Safari A 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 103530
- [12] Simon W, Akdogan E, Safari A, Bellotti J 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 082906

- [13] Simon W, Akdogan E, Safari A, Bellotti J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 132902
- [14] Gui Z, Prosandeev S, Bellaiche L 2011 *Phys. Rev. B* **84** 214112
- [15] Raeliarijaona A, Fu H 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 054105
- [16] Oja R, Johnston K, Frantti J, Nieminen R 2008 *Phys. Rev. B* **78** 094102
- [17] Angsten T, Martin L, Asta M 2017 *Phys. Rev. B* **95** 174110
- [18] Tagantsev A K, Pertsev N A, Muralt P, Setter N 2002 *Phys. Rev. B* **65** 012104
- [19] Akcay G, Misirlioglu I B, Alpay S P 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 042903
- [20] Zhang J X, Li Y L, Wang Y, Lliu Z K, Chen L Q, Chu Y H, Zavaliche F, Ramesh R 2007 *J. Appl. Lett.* **101** 114105
- [21] Wu H, Ma X, Zhang Z, Zeng J, Wang J, Chai G 2016 *AIP Adv.* **6** 015309
- [22] Mtebwa M, Tagantsev A K, Yamada T, Gemeiner P, Dkhil B, Setter N 2016 *Phys. Rev. B* **93** 144113
- [23] Wang F, Ma W 2019 *J. Appl. Lett.* **125** 082528
- [24] Qiu J, Chen Z, Wang X, Yuan N, Ding J 2016 *Solid State Comm.* **246** 5
- [25] Qiu J, Chen Z, Wang X, Yuan N, Ding J 2016 *Solid State Comm.* **236** 1
- [26] Li L, Yang Y, Zhang D, Ye Z, Jesse S, Kalinin S, Vasudevan R 2018 *Sci. Adv.* **4** eaap8672
- [27] Yuan R, Tian Y, Xue D, Xue D, Zhou Y, Ding X, Sun J, Lookman T 2019 *Adv. Sci.* **6** 1901395
- [28] Pertsev N, Zembilgotov A, Tagantsev A 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 1988
- [29] Liu Y and Li J 2011 *Phys. Rev. B* **84** 132104
- [30] Chen L 2007 *Landau Free-Energy Coefficients, Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective* (Berlin: Springer-Verlag)
- [31] Liu D, Bai G, Gao C 2020 *J. Appl. Lett.* **127** 154101
- [32] Hornik K, Stinchcombe M, White H 1989 *Neural. Netw.* **2** 359
- [33] Zhu Z, Li J, Lai F, Zhen Y, Lin Y, Nan C, Li L 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 222910
- [34] Peng B, Zhang Q, Bai G, Leighton G, Shaw C, Milne S, Zou B, Sun W, Huang H, Wang Z 2019 *Energy Environ. Sci.* **12** 1708
- [35] Huang H, Zhang G, Ma X, Liang D, Wang J, Liu Y, Wang Q, Chen L 2018 *J. Am. Ceram. Soc.* **101** 1566

Phase diagram and dielectric properties of orientation-dependent $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ epitaxial films^{*}

Bai Gang^{1)2)3)†} Lin Cui¹⁾ Liu Duan-Sheng¹⁾ Xu Jie¹⁾
Li Wei¹⁾ Gao Cun-Fa³⁾

1) (*College of Electronic and Optical Engineering & College of Microelectronics, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China*)

2) (*Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

3) (*State Key Laboratory of Mechanics and Control of Mechanical Structures, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China*)

(Received 19 December 2020; revised manuscript received 25 January 2021)

Abstract

Exploring phase transition behaviors and constructing phase diagrams are of importance for theoretically and experimentally studying ferroelectric physics and materials. Because of the rapid development of computers and artificial intelligence, especially machine learning methods combined with other computational methods such as first principle calculation, it is possible to predict and choose appropriate materials that meet the target requirements from a large number of material data, which greatly saves the cost of experiments. In this work, we use neural network method and phenomenological theoretical calculations to accurately predict the phase structures that may appear in the phase diagrams of different orientated $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ferroelectric films, and establish the temperature-strain phase diagrams of (001), (110) and (111) oriented thin film, and calculate the polarization and dielectric properties of different oriented films at room temperature. By analyzing the changes of prediction accuracy and loss with the number of iterations, it is found that the deep neural network method has the advantages of high accuracy and speed in the construction of the film temperature-strain phase diagram and the prediction of the types of phases. Through the analysis of the room temperature polarization and dielectric properties, it is found that the (111)-oriented $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ film has the largest out-of-plane polarization and the smallest out-of-plane dielectric coefficient, and they are insensitive to misfit strain. This work provides guidelines for designing micro-nano devices that require the stable dielectric coefficient and polarization performance in the special working environment and operation.

Keywords: ferroelectric thin films, phase diagram, machine learning, phenomenological theory

PACS: 77.70.+a, 78.20.Bh, 77.80.B-, 77.84.-s

DOI: 10.7498/aps.70.20202164

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51602159, 61804080).

[†] Corresponding author. E-mail: baigang@njupt.edu.cn