

应变对四方相 BaTiO_3 缺陷及极化的影响

张 思^{1,2}, 马 颖^{1,2}, 周益春^{1,2}

(湘潭大学 1. 材料与光电物理学院; 2. 低维材料及其应用技术教育部重点实验室, 湘潭 411105)

摘 要: 采用第一性原理方法, 模拟了应变对四方相 BaTiO_3 (BTO) 空位形成能的影响, 并计算了应变和双空位共同作用下 BaTiO_3 体系的极化. 计算结果表明, 应变改变了空位形成能, 且在-3%到 3%的应变范围内, 氧空位的形成能逐渐减小, 亦即压应变抑制了氧空位的形成, 这与 Ti-O 键的变化有关. 此外压应变在改变双空位形成能的同时, 增大了体系的极化和极化偏移, 对于 1A 和 2A 组合的双空位即使在-3%的应变下其极化偏移也只有 $1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 $0.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 而极化偏移是印记效应的表现, 因此应变对印记效应的影响很小, 可以忽略.

关 键 词: 应变; 缺陷; 极化; 第一性原理; 印记效应

中图分类号: TM22 文献标识码: A

Effects of Strain on Defects and Polarization in Tetragonal BaTiO_3

ZHANG Si^{1,2}, MA Ying^{1,2}, ZHOU Yi-Chun^{1,2}

(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)

Abstract: The first-principle methods are used to calculate the effects of in-plane strain on the formation energies of neutral vacancies. It is shown that the formation energies of neutral O vacancy increase with compressive strain, while decrease for tensile strain. In other words, the O vacancy can be suppressed by compressive strain, which is contributed to the variation of the Ti-O bond. The formation energies of Ba-O divacancies and polarization of the tetragonal BaTiO_3 are studied under different strain conditions. The strain changes the formation energies of Ba-O divacancies and the polarization of the systems containing Ba-O divacancies. More over, the results show that the polarization offset increases gradually when the strain changes from tensile to compressive strain. In other words the polarization imprint of BaTiO_3 increase under compressive strain, but the changes are slight and negligible.

Key words: strain; defect; polarization; first-principles; imprint effect

作为一种典型的钙钛矿结构铁电材料, 钛酸钡在室温下具有四方相结构, 且自发极化可在外电场作用下翻转. 利用这一特性可以制造性能优越的铁电存储器(FeRAM). 由于铁电材料在微电子领域的广泛应用, 使得铁电薄膜成为目前研究的主要方向之一^[1].

在薄膜制备过程中, 由于铁电薄膜和衬底之间

的晶格差异以及热膨胀系数的不同, 会在薄膜中引入应变, 使得铁电氧化物薄膜的性质与块体材料有很大差异. 同时, 应变与极化之间存在强烈的耦合作用, 使得应变对体系结构有很大影响, 甚至引起相变^[2]. 此外, 应变对铁电材料的相变温度、压电和热电效应等性能参数有着明显影响, 并在理论和实验研究中受到广泛的关注. 例如室温下应变能够在

收稿日期: 2012-01-16; 收到修改稿日期: 2012-03-29

基金项目: 国家自然科学基金(11172257); 国家自然科学基金重点项目(11032010)

National Natural Science Foundation of China (11172257); State Key Program of National Natural Science of China (11032010)

作者简介: 张 思(1985-), 女, 硕士研究生. E-mail: zhangsi0825@163.com

通讯作者: 马 颖, 副教授. E-mail: yma@xtu.edu.cn

顺电相 SrTiO_3 中引发铁电相变^[3]. 当沉积在 DyScO_3 上的 BaTiO_3 薄膜的双轴向压应变达到 1.3% 时, 其相变温度提高 500 °C, 剩余极化也至少提高 2.5 倍以上^[4]. Ederer 等^[5]通过计算研究了应变对铁电材料极化的影响, 结果显示, 压应变增大体系的自发极化, 拉应变减小体系的自发极化.

与此同时, 在薄膜和器件制备过程中不可避免会引入缺陷, 而晶格缺陷的产生与铁电器件的失效行为密切相关^[6], 例如氧空位的有序化是引起 BaTiO_3 晶体中铁电疲劳的重要原因^[7]. 此外, 印记效应也是铁电失效的一种重要表现形式, 印记效应是指电滞回线沿电压轴的偏移, 进而导致无法正确区分上下极化状态^[8]. 目前解释印记效应有两种模型: 偶极矩模型^[9]和屏蔽模型^[10]. 同时, 对于立方相 BaTiO_3 缺陷的计算也有不少报道. Moriwake 计算了中性空位的形成能^[11], Lee 等^[12]在此基础上计算了不同离子价态的形成能. 由于缺陷和应变对铁电器件性能都有较大的影响, 因而研究应变对缺陷的影响以及应变和缺陷对体系极化的影响具有重要意义. 基于以上原因, 本工作利用第一性原理方法, 通过改变四方相 BaTiO_3 晶格常数来模拟应变, 分析了应变对中性空位和钡氧双空位形成能的影响以及应变和钡氧双空位共同作用下体系极化的变化.

1 计算模型和方法

以四方相 BaTiO_3 作为研究对象, 采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 利用广义梯度近似 (GGA) 处理电子之间的交换关联能^[13-14]. 考虑 $5s^2 5p^6 6s^2$ 、 $3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ 、 $2s^2 2p^4$ 电子作为 Ba、Ti、O 的价电子, 其他电子则作为芯电子. 由于 PBEsol 泛函计算钙钛矿结构铁电材料的理论结果更接近实验值^[15], 采用 PBEsol 泛函进行计算, 并用共轭梯度 (CG) 算法对原胞体积和离子位置进行弛豫. 首先对体系进行收敛测试, 结果表明采用 500 eV 和 $8 \times 8 \times 8$ 的 k 点网格已经达到精度要求. 计算得到四方相 BaTiO_3 晶格常数 $a=0.3974$ nm、 $c=0.4055$ nm, 结果列于表 1, 并与实验和其他理论计算结果进行了比较. Roman 等^[15]的结果表明采用 PBEsol 泛函计算结果与实验值符合得更好, 而本课题组的计算结果与其基本一致. 这为下一步采用 PBEsol 泛函得到的晶格结构进行形成能计算提供了依据.

利用改变 a 、 b 轴晶格常数并弛豫 c 轴晶格常数的方法来模拟平面应变, 空位则通过移除格点上的原子来实现, 其形成能定义式采用 Lee 等^[12]的形式.

表 1 四方相 BaTiO_3 晶格常数、原子位置沿 z 方向的偏移量、体积和自发极化

Table 1 Structural properties and macroscopic polarization of the tetragonal BaTiO_3

	Experimental ^[16]	PBE ^[17]	PBEsol ^[18]	Calculated
a/nm	0.3991	0.4013	0.3971	0.3974
c/nm	0.4035	0.4153	0.4054	0.4055
ΔTi	0.0224	0.018	0.015	0.0168
$\Delta\text{O I}$	-0.0244	-0.039	-0.028	-0.0256
$\Delta\text{O II}$	-0.0105	-0.027	-0.017	-0.0151
V/nm^3	0.06427	0.0669	0.06394	0.06403
$P/(\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2})$	27 ^[18]	39	31.4	31.6

Where a and c are the lattice parameters, V is the unit cell volume, and ΔTi , $\Delta\text{O I}$ and $\Delta\text{O II}$ are the atomic displacements parallel to z axes

对于中性氧空位的形成能由于其接近导带底, 采用 Padilla 等的方法对其进行修正^[19-20]. 各原子的化学势可以通过 Ba-Ti-O 体系的“相图”^[12]及求解相图所对应的各材料的低温稳定相的总能得到^[20-21].

$V_{\text{Ba}}-V_{\text{O}}$ 双空位通过移除格点上的 Ba 离子和 O 离子得到, 并采用 Zhang 和 Northrup^[22]的方法来计算 $V_{\text{Ba}}-V_{\text{O}}$ 的形成能. 由于第二近邻 $V_{\text{Ba}}-V_{\text{O}}$ 双空位的形成能在几种组合中最低^[23], 本文采用 PBEsol 利用计算得到的晶格常数计算了应变对第二近邻 $V_{\text{Ba}}-V_{\text{O}}$ 形成能的影响. 在此基础上利用现代极化理论计算含有 $V_{\text{Ba}}-V_{\text{O}}$ 双空位体系的极化, 并把移除了 Ba、O 离子的四方中心对称结构作为初始构型, 通过 Berry 相方法计算体系的极化值^[23].

2 计算结果和讨论

2.1 应变对完整晶格性质的影响

图 1 为 BTO 自发极化随应变的变化, 图中直线利用 Ederer 等的极化增量与应变关系得到^[5], 其公式为:

$$\Delta P_3 = \left(2c_{31} - \frac{c_{33}}{n} \right) \varepsilon_1 = c_{\text{eff}} \varepsilon_1 \quad (1)$$

其中 c_{33} 、 c_{31} 和 c_{eff} 为压电常数, n 为泊松比. 通过比较可以发现, 本文结果与 Ederer 等的计算结果基本一致. 如图 2 所示, c 轴应变与 ab 轴平面应变呈线性变化关系, 即在平面应变从压应变到拉应变的范围内, c 轴应变由拉应变逐渐变为压应变; 而体积则在 -3% 到 3% 的应变范围内呈线性增大.

2.2 应变下中性空位形成能

利用计算得到的晶格常数对空位形成能进行计

算. 空位的形成能与原子化学势有关, 在不同的相平衡点空位形成能也不同. 图 3 给出了不同相平衡点的空位形成能, 在氧化环境下 Ti 空位的形成能最低是主要缺陷; 而从 A 点到 G 点即从氧化环境到还

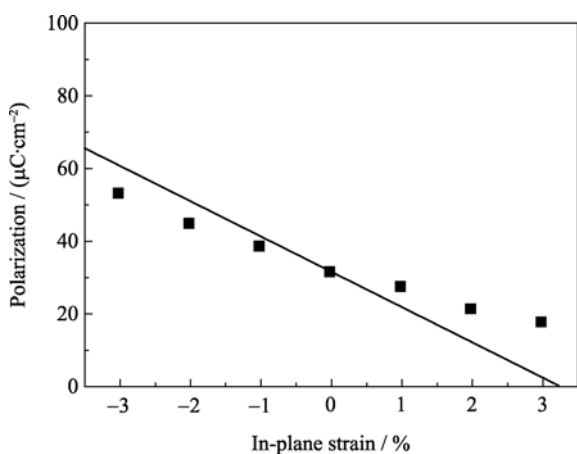


图 1 BTO 自发极化随应变的变化, 直线由式(1)得到
Fig. 1 Variation of spontaneous polarizations with in-plane strain, line is calculated using Eq.(1)

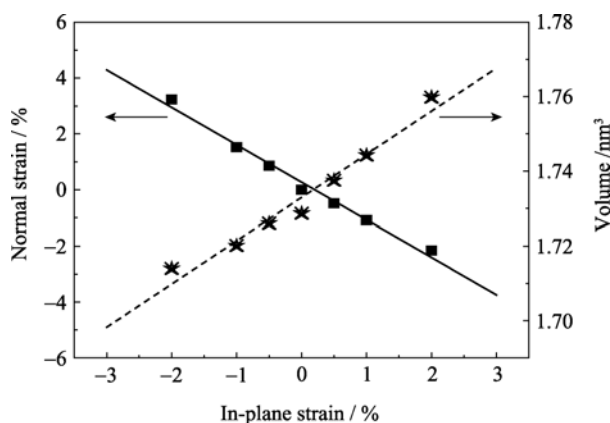


图 2 *c* 轴应变和体积随 *ab* 轴平面应变的变化
Fig. 2 Variation of normal strain and volume with in-plane strain

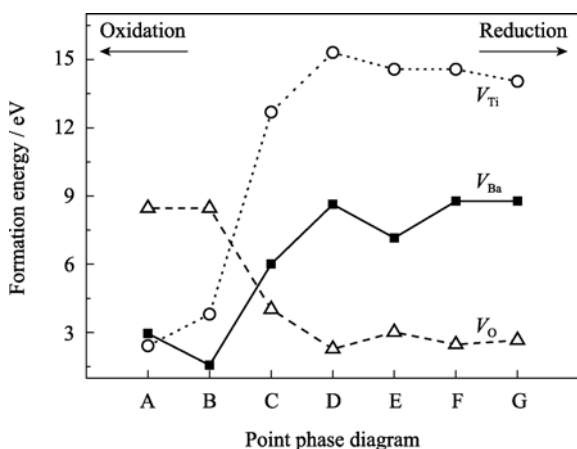


图 3 Ba、Ti 和 O 中空位在相平衡点的形成能
Fig. 3 Formation energy of neutral vacancies at each equilibrium point

原环境的过程中, O 空位逐渐成为主要缺陷, 形成能不断降低. 其变化趋势与 Lee 等^[12]立方相的结果一致, 且空位形成能的计算结果与采用 PBE 泛函计算得到的结果基本一致^[21].

为了模拟应变下空位形成能的变化, 对体系施加-3%到3%的平面应变, 其定义为 $\varepsilon_s = (a_1 - a_0)/a_0$, 其中 a_0 、 a_1 表示应变前后 a 、 b 晶格常数, ε_s 为体系应变. 图 4 给出了应变下 V_{Ba} 、 V_O 、 V_{Ti} 空位相平衡点 E 点的形成能, 结果表明在压应变到拉应变的整个变化范围内 V_O 形成能逐渐减小, 与体积随应变变化趋势相反. 换言之 V_O 形成能随体积的增大而减小, 随体积的减小而增大; 而 V_{Ba} 形成能在应变作用下的变化, 具有和 V_O 相反的变化趋势; V_{Ti} 的形成能从拉应变到 1%的压应变变化范围内逐渐增大, 在-1%处达到最大值, 当压应变继续增大其形成能开始下降.

三种空位形成能随应变的不同变化趋势与 BaTiO₃ 中三种原子的结合方式有关, 在 BaTiO₃ 中 Ti 与 O 原子存在较强的共价杂化作用, 在压应变下 c 轴方向的 Ti-O 作用不断加强, 使得 O 空位更难脱离体系. 而 Ti 与下方 O 原子的作用不断减弱, 当压应变达到 1%时已基本无共价杂化作用, 所以其形成能在-1%的应变下开始下降. 对于 Ba 在 Ti-O 之间共价杂化不断加强的同时, Ba-O 之间作用减弱, 使得在压应变下 Ba 的形成能随压应变的增大而减小. 本文的计算结果表明, 可以利用压应变来抑制氧空位的形成.

2.3 应变下 Ba-O 双空位形成能

在 $3 \times 3 \times 3$ 的超胞格点中移除 Ba 离子和 O 离子来模拟 $V_{Ba}-V_O$ 双空位, 从而计算其形成能. 已有研究表明, 对于不同组合 $V_{Ba}-V_O$, 第二近邻的形

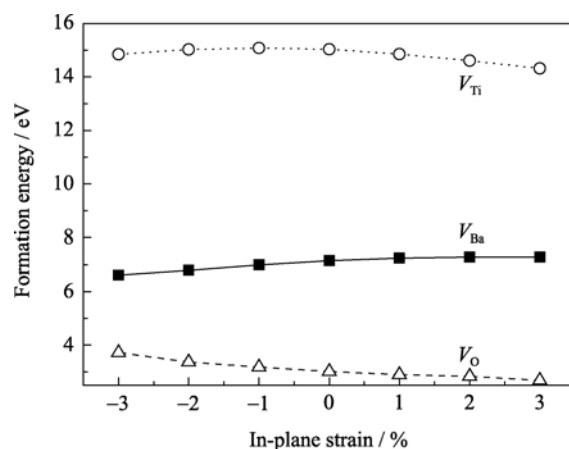


图 4 Ba、Ti 和 O 中空位形成能
Fig. 4 Variation of neutral vacancy formation energy of Ba, Ti and O with in-plane strain

成能最低^[23]. 基于此, 本文中只计算了应变对第二近邻 $V_{Ba}-V_O$ 双空位缺陷形成能的影响. 图 5 给出了应变下 $V_{Ba}-V_O$ 双空位的形成能, 其中 1A、1B、2A 和 2B 分别对应第二近邻 $V_{Ba}-V_O$ 双空位的四种不同组合. 在拉应变到压应变的变化范围内, 1B 与 1A 形成能的变化趋势基本相同, 都是随拉应变的增大而减小, 随压应变的增大先增大后减小, 当应变达到 -1% 时形成能开始减小. 对于 2B 与 2A 其形成能在由拉应变到压应变的范围内逐渐增大, 其变化幅值约为 0.6 eV. 由图 5 可知, 1B 与 1A 以及 2B 与 2A 相互间的形成能差值随压应变的增大而增大, 随着拉应变的增大而减小, 能量差值反映了体系结构的不对称性, 压应变在增大其差值的同时, 增大了体系印记, 但是其影响很小.

2.4 应变下 Ba-O 双空位体系极化

由于应变和双空位对体系极化都有影响, 因此在形成能的基础上计算了应变下含有双空位体系的

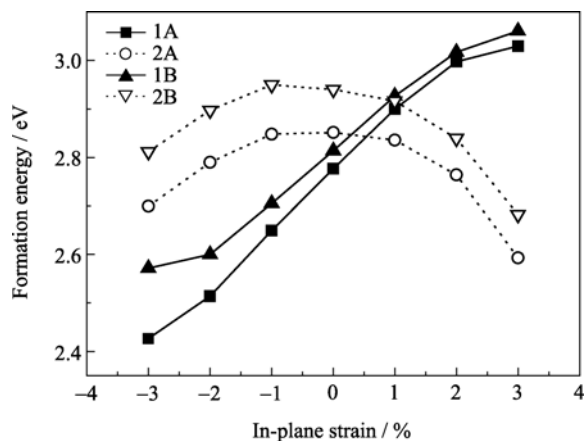


图 5 $V_{Ba}-V_O$ 双空位形成能随应变的变化

Fig. 5 Variation of formation energy of $V_{Ba}-V_O$ divacancies with in-plane strain

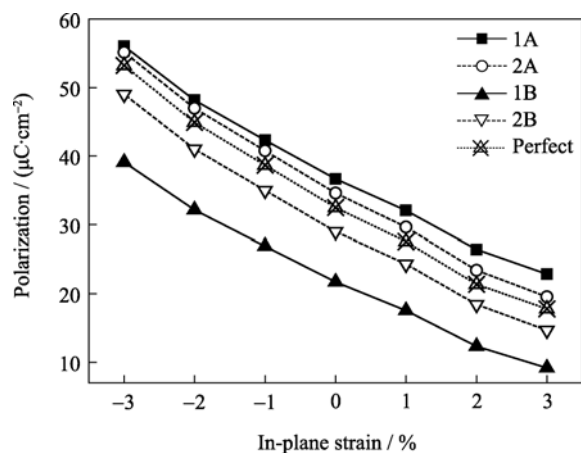


图 6 含有 $V_{Ba}-V_O$ 双空位体系极化随应变的变化

Fig. 6 Variation of polarization with in-plane strain for systems containing $V_{Ba}-V_O$ divacancy

极化, 如图 6 所示. 由图 6 可知, 应变下缺陷结构的极化随应变的变化趋势与完整晶格随应变的变化趋势相同. 且顺极化方向的 $V_{Ba}-V_O$ 双空位组合增大了体系极化, 逆极化方向 $V_{Ba}-V_O$ 双空位组合减小了体系极化. 但是应变下 1A、2A 组合极化值较完整晶格极化值的偏移量减小了, 而 1B、2B 则具有增大的趋势. 如果把顺极化方向组合的极化看做 $+P_r$, 而把逆极化方向组合的极化看做 $-P_r'$, 从而给出极化偏移 ΔP , 其定义为:

$$\Delta P = \left(+P_r - |-P_r'| \right) / 2 \quad (2)$$

利用式(2)得到应变与极化偏移的关系如图 7 所示, 在压应变作用下 1A 和 2A 所对应的极化偏移都随压应变的增大而增加, 随拉应变的增大而减小. 同时, 有序的 $V_{Ba}-V_O$ 双空位引起印记效应的产生^[23], 则由图 7 可知压应变增大了有序的 $V_{Ba}-V_O$ 双空位引起的印记效应, 但是其影响很小. 1A 结构在 -3% 的应变条件下增大了 $1 \mu C/cm^2$, 而 2A 只有 $0.3 \mu C/cm^2$, 相对于应变对体系极化的影响可以忽略.

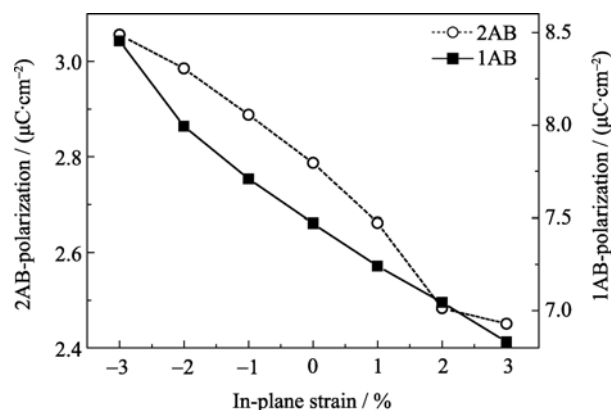


图 7 极化偏移随应变的变化

Fig. 7 Variation of polarization offset with in-plane strain

3 结论

采用第一性原理计算了应变对四方相钛酸钡缺陷和极化的影响, 应变改变了空位形成能, 这与钛酸钡中存在较强的共价杂化有关. 氧空位作为还原环境下的主要缺陷, 由于其形成能随压应变的增大而增大, 从而可以利用压应变来抑制氧空位的形成. 通过计算 $V_{Ba}-V_O$ 双空位形成能, 我们发现虽然不同组合形成能随应变的变化趋势不同, 但是 1A-1B 以及 2A-2B 相互之间的能量差都随压应变的增大而增大, 使得体系结构的不对称性增大, 从而增大了体系的印记. 此外, 应变下含有双空位的体系极化在

拉应变到压应变的范围内线性增大, 同时 1A 和 2A 结构对应的极化偏移也具有相同的变化趋势. 由于极化偏移是印记效应的主要表现, 所以压应变增大了有序钡氧双空位体系的印记效应, 但是其影响较小可以忽略.

参考文献:

- [1] Scott J F. Applications of modern ferroelectrics. *Science*, 2007, **315**(5814): 954–959.
- [2] Pertsev N A, Zembilgotov A G, Tagantsev A K. Effect of mechanical boundary conditions on phase diagrams of epitaxial ferroelectric thin films. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **80**(9): 1988–1991.
- [3] Haeni J H, Irvin P, Chang W, *et al.* Room-temperature ferroelectricity in strained SrTiO₃. *Nature*, 2004, **430**(7001): 758–761.
- [4] Choi K J, Biegalski M, Li Y L, *et al.* Enhancement of ferroelectricity in strained BaTiO₃ thin films. *Science*, 2004, **306**(5698): 1005–1009.
- [5] Ederer C, Spaldin N. Effect of epitaxial strain on the spontaneous polarization of thin film ferroelectrics. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **95**(25): 257601–1–4.
- [6] Dawber M, Rabe K M, Scott J F. Physics of thin-film ferroelectric oxides. *Rev. Mod. Phys.*, 2005, **77**(4): 1083–1130.
- [7] Woodward D I, Reaney I M, Yang G Y, *et al.* Vacancy ordering in reduced barium titanate. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(23): 4650–4652.
- [8] Lee J, Ramesh R, Keramidas V G, *et al.* Imprint and oxygen deficiency in (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ thin-film capacitors with La-Sr-Co-O electrodes. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**(11): 1337–1339.
- [9] Warren W L, Dimos D, Pike G E, *et al.* Voltage shifts and imprint in ferroelectric capacitors. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**(6): 866–868.
- [10] Dimos D, Warren W L, Sinclair M B, *et al.* Photoinduced hysteresis changes and optical storage in (Pb, La)(Zr, Ti) O₃ thin films and ceramics. *Journal of Applied Physics*, 1994, **76**(7): 4305–4315.
- [11] Moriwake H. First-principles calculation of formation energy of neutral point defects in perovskite-type BaTiO₃. *Int. J. Quantum Chem.*, 2004, **99**(5): 824–827.
- [12] Lee H S, Mizoguchi T, Yamamoto T, *et al.* First-principles calculation of defect energetics in cubic-BaTiO₃ and a comparison with SrTiO₃. *Acta Mater.*, 2007, **55**(19): 6535–6540.
- [13] Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comp. Mater. Sci.*, 1996, **6**(1): 15–50.
- [14] Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 1999, **59**(3): 1758–1775.
- [15] Wahl R, Vogtenhuber D, Kresse G. SrTiO₃ and BaTiO₃ revisited using the projector augmented wave method: performance of hybrid and semilocal functionals. *Phys. Rev. B*, 2008, **78**(10): 104116–1–11.
- [16] Kwei G H, Lawson A C, Billinge S J L, *et al.* Structures of the ferroelectric phases of barium titanate. *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**(10): 2368–2377.
- [17] Bilc D I, Orlando R, Shaltaf R, *et al.* Hybrid exchange-correlation functional for accurate prediction of the electronic and structural properties of ferroelectric oxides. *Phys. Rev. B*, 2008, **77**(16): 165107–1–13.
- [18] Rabe K, Ghosez P. First-principles studies of ferroelectric oxides. *Top. Appl. Phys.*, 2007, **105**: 117–174.
- [19] Padilla J, Vanderbilt D. Ab initio study of BaTiO₃ surfaces. *Phys. Rev. B*, 1997, **56**(3): 1625–1631.
- [20] Tanaka T, Matsunaga K, Ikuhara Y, *et al.* First-principles study on structures and energetics of intrinsic vacancies in SrTiO₃. *Phys. Rev. B*, 2003, **68**(20): 205213–1–8.
- [21] Liu B N, Ma Y, Zhou Y C. First principles study of defect properties in tetragonal BaTiO₃. *Acta Phys. Sin.*, 2010, **59**(5): 3377–3383.
- [22] Zhang S, Northrup J. Chemical potential dependence of defect formation energies in GaAs: application to Ga self-diffusion. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **67**(17): 2339–2342.
- [23] Ma Y, Liu B N, Zhou Y C, *et al.* Alignment of Ba–O divacancies as a mechanism for polarization imprint in BaTiO₃ as revealed by first principles and classical molecular dynamics simulations. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **96**(12): 122904–1–3.