氢对 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 在氮氢混合气氛退火中铁电性能的影响

赵庆勋* 耿波 王书彪 边芳 关丽 刘保亭

(河北大学物理科学与技术学院, 河北 保定 071002)

摘要: 采用基于密度泛函理论的第一性原理, 针对 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 无氢和含氢的顺电相和铁电相的二层超晶胞, 分别计算了 Ti 沿 c 轴位移时体系总能量的变化、电子云密度分布和 Ti—O、Zr—O 和 H—O 的重叠布居数。结果表明, 含氢铁电相的 Ti—O 键和 Zr—O 键相对无氢铁电相明显减弱, 氢氧之间较强的轨道杂化使它们趋于形成共价键; 晶格中氢氧键的钉扎效应使含氢情况下的顺电相能量始终低于铁电相能量, 说明氢的引入阻碍了 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 从立方顺电相到四方铁电相的相变, 并推断其为含氢气氛退火过程中 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 铁电性能下降的主要原因之一。所得结果对于深入理解铁电材料在氮氢混合气氛退火后铁电性能下降的微观机制具有参考价值。

关键词: 氮氢混合气氛退火; 铁电相; $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$; 第一性原理

中图分类号: O641; O482

Effect of Hydrogen on the Ferroelectric Properties of $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ during Forming Gas Annealing

ZHAO Qing-Xun* GENG Bo WANG Shu-Biao BIAN Fang GUAN Li LIU Bao-Ting

(College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, Hebei Province, P. R. China)

Abstract: Ferroelectric and paraelectric states of two-layer supercell $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ for hydrogen-free and hydrogenated were investigated using first principles density functional theory. We calculated the variation of the total energy with the displacement of Ti along the c axis, the density of states and the Mulliken population between Ti—O, Zr—O and H—O bonds. The results show that the Ti—O and Zr—O bonds of the ferroelectric phase for the hydrogen-free are stronger than those for the hydrogenated and that the strong hybridization between H and O is favorable to form covalent bond between the two atoms. The total energy of the ferroelectric phase for the hydrogenated is higher than that of the paraelectric phase because hydrogen incorporation into the lattice has a direct effect on polarization pinning by possibly forming hydroxyl bond. These data demonstrate that hydrogen introduction during forming gas annealing, hindering phase transition of the $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ from cubic paraelectric to tetragonal ferroelectric phase, is an important factor causing severe degradation of ferroelectricity in $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$. This study may be helpful to understand the mechanism of severe ferroelectricity degradation for ferroelectric materials during forming gas annealing.

Key Words: Forming gas annealing; Ferroelectric phase; $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$; First principles

铁电材料具有压电、热释电、电光、声光、光折变和非线性光学效应等性质, 在微电子和光电子领域有着广阔的应用前景^[1-5], 锆钛酸铅 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT) 是一种典型的钙钛矿型铁电体, 理想的 PZT 是由

PbZrO_3 和 PbTiO_3 组成的二元连续固溶体, PZT 因具有低工作电压、高介电常数、相对大的剩余极化强度和压电系数等特点, 成为铁电非易失存储器、微机电系统和热电传感器的首选材料之一^[6,7]。在

Received: August 6, 2008; Revised: October 7, 2008; Published on Web: December 1, 2008.

*Corresponding author. Email: zhaoqx@hbu.edu.cn; Tel: +86312-5049676.

973 前期研究专项基金(2007CB616910)、国家自然科学基金(50572021, 60876055)和河北省自然科学基金(E2008000620, 08B010)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

PZT 与半导体集成工艺兼容的应用研究中,为了钝化器件和消除界面缺陷^[8-10],铁电薄膜需经历氢氮或含氢混合气氛(forming gas)的高温退火过程,实验发现 forming gas 高温退火后以铁电薄膜材料为介质的铁电电容器的性能会严重退化,如翻转电荷减少、电滞回线消失、漏电流急剧增长^[11-15]等.有关铁电薄膜材料铁电性退化的解释目前尚不统一, Lee 等人^[11]的研究指出 PZT 退火过程中会在电极表面形成活化的氢原子,由此会导致电极下 PZT 表面出现由 OH⁻ 形成的负电荷,从而使 PZT 铁电性退化; Aggarwal 等人^[14,15]的实验结果则指出:经forming gas 退火后 PZT 的晶体结构未变,但其中存在 OH⁻,说明氢进入了 PZT 晶胞内,并使用 La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ 电极替代 Pt 起到了减小 PZT 铁电失效的作用;其它的退化机理还包括缺陷电荷的产生机制^[11,16]、薄膜表面的金属损耗机制^[12,17,18]和整体分解机制^[19,20]等,但铁电性能的失效机理尚不完全清楚.因此,为揭示 forming gas 退火后铁电性失效机制,有必要对 PZT 进行第一性原理研究.本文针对代表性铁电材料 PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O₃ 和 PbZr_{0.4}Ti_{0.6}O₃ 建立了相应的含氢模型,采用第一性原理的方法从微观结构上研究氢对 PZT 铁电性能的影响.

1 模型构建与计算方法

PZT 在高于居里温度时为顺电立方结构,低于居里温度时为铁电四方结构. PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O₃ 的最小有序化晶胞含有 10 个原子,即 Pb₂ZrTiO₆.我们在计算中将一个 PbTiO₃ 晶胞与一个 PbZrO₃ 晶胞沿 c 轴方向叠加构建超晶胞 Pb₂ZrTiO₆,这样的处理方法是对实际固溶体的合理近似^[21,22].对于氢在 PZT 晶格中位置,可根据体系总能量最低的原理计算确

图 1 含氢铁电相 PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O₃ 晶体结构
Fig.1 Lattice structure of the hydrogenated ferroelectric PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O₃

定.在 PZT 模型中有 5 种氢的可能位置^[15,23]: A(0.5, 0.5, 0.375), B(0.75, 0.5, 0.25), C(0.25, 0.25, 0.125); D(1, 0, 0.25); E(0.5, 0.25, 0.025).如果氢位于 B、D 这两个位置,会导致弯曲振动(bending vibration),而 PZT 经 forming gas 退火后的拉曼光谱实验测量并没有发现这种弯曲振动,因此在 B、D 位置不会被氢占据.若将氢放在晶格中 A、C、E 位,计算所得不同氢占位情况下的总能量最小值为: A 位 $E_{\min} = -8840.516$ eV, H—O 键长 0.1036 nm; C 位 $E_{\min} = -8859.267$ eV, H—O 键长 0.1821 nm; E 位 $E_{\min} = -8860.257$ eV, H—O 键长 0.1029 nm.可以看出 E 位总能量最低,据此我们在 forming gas 退火计算中 H 的位置选在 E 位,如图 1 所示.对于 PbZr_{0.4}Ti_{0.6}O₃ 采用我们以前的工作所构建的五层超晶胞 Pb₅Zr₂Ti₃O₁₅^[21], H 的位置选在等价的 E 位.

计算采用基于密度泛函理论^[24,25]的 CASTEP^[26]软件包进行,选用平面波基组,截断能取为 300 eV, k 空间取样网格 5×5×2;采用超软赝势,交换关联能采用非局域化广义梯度近似(GGA)的 PBE 方法^[27].

图 2 无氢和含氢 PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O₃ 能量位移曲线
Fig.2 Total energy vs the displacement of Ti along c axis without and with hydrogen

图 3 铁电相 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ (200)面电子密度图
Fig.3 The electric density of (200) plane of $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ for ferroelectric
(a) hydrogen-free $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$; (b) hydrogenated $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$

图 4 铁电相 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ (200) 面的三维电子密度图
Fig.4 The three-dimensional electric density corresponding to (200) plane of $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ for ferroelectric
(a) hydrogen-free $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$; (b) hydrogenated $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$

晶胞结构中 与 z 轴垂直的晶面面心处的氧离子为 O1, 与 z 轴平行的四个侧面上的氧离子为 O2, $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 体心处的氧离子为 O4. 在 $\text{Pb}_2\text{ZrTiO}_6$ 超胞中氢的分数坐标为(0.5, 0.25, 0.025)和(0.5, 0.25, 0.525). 计算时针对钙钛矿 ABO_3 结构的 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 无氢顺电, 无氢铁电, 掺氢顺电和掺氢铁电四种模型, 研究体系能量随 B 位(Ti, Zr)离子偏移平衡位置的数值关系和体系的电子结构.

2 结果与讨论

图 2 为 $\text{Pb}_2\text{ZrTiO}_6$ 的能量-位移曲线, 由图可看出在无氢情况下, 顺电和铁电能量位移曲线均为单阱曲线, 而且相同偏移距离处顺电相能量始终高于铁电相能量. 这样当温度从高温降低到居里温度以下时, $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 会从顺电相转变到铁电相. 而在掺氢情况下, 两条能量曲线也为单阱曲线, 但顺电和铁电能量的高低分布与无氢时恰好相反, 在偏离相同距离时顺电相能量始终低于铁电相能量. 这样在 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 经历从高温降到低温的退火过程中其很难发生从顺电相到铁电相的相变.

图 3(a, b)和图 4(a, b)为 $\text{Pb}_2\text{ZrTiO}_6$ 无氢和含氢

的(200)面电荷密度分布及其三维分布图, 可以看出氢的引入使 H—O 间电子云发生了严重的重叠, 并进而影响了 Ti—O 和 Zr—O 间的电子云重叠, 使得 Ti—O 键和 Zr—O 键相互作用减弱. 表 1 给出的重叠布居数也证实了这一点, 掺氢后 Ti—O 和 Zr—O 的重叠布居数为正值并均明显减少, 说明 Ti—O 键和 Zr—O 键的共价性明显减弱, 推断这是导致铁电状态不稳定的主要原因; 同时掺入的氢与其近邻的氧原子的重叠布居数均为 0.56, 说明氢氧之间形成了较强的共价键. 这一结论可解释实验发现经过高温 forming gas 退火的 PZT 内存在 $\text{OH}^{-[14,15]}$ 的结果.

为了进一步验证含氢 PZT 会导致铁电相和顺

表 1 铁电相 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 重叠布居分析
Table 1 The calculated Mulliken population analysis of ferroelectric $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$

Bond	Population of hydrogen-free	Population of hydrogenation
Ti—O1	0.51	0.34
Ti—O4	0.51	0.39
Zr—O1	0.49	0.42
Zr—O4	0.49	0.39
H1—O1	—	0.56
H2—O4	—	0.56

电相能量变化并形成 H—O 键, 同时计算了超晶胞 $\text{Pb}_5\text{Zr}_2\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ ^[21] 的含氢结构, 得到含氢的铁电相和顺电相的能量最小值分别为 -22311.356 eV, -22312.483 eV, H—O 之间的重叠布居数为 0.56, Ti—O 和 Zr—O 沿 *c* 轴方向的重叠布居数与无氢情况相比也均减小, 与 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的结论相一致。

对于 ABO_3 结构铁电体, B 位离子与 O 离子间的轨道杂化可以减小短程斥力使之更易产生铁电畸变^[23,28,29]; 对于 PZT, 铁电相中钛、锆两离子和氧离子的外层电子沿 *c* 轴方向存在强烈的轨道杂化, 这种杂化降低了离子间的短程排斥力, 使得具有铁电性的四方结构更为稳定^[21,22]。PZT 含氢后 H—O 的相互作用间接削弱了 Ti—O 间的轨道杂化, 从而使得铁电畸变难以稳定, 由此可推断高于居里温度退火后, 晶格中氢氧键的钉扎效应使 Ti 离子和 Zr 离子很难沿 *c* 轴发生位移而产生铁电畸变, PZT 内氢的存在阻碍了 PZT 薄膜在高于居里温度的退火过程中从立方顺电相到四方铁电相的相变^[23]。

3 结 论

采用第一性原理研究了 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 铁电体在从顺电相到铁电相的相变过程中的氢阻碍机制, 含氢 PZT 铁电相的 Ti—O 键和 Zr—O 键相对无氢铁电相明显减弱, 氢氧之间较强的轨道杂化使它们趋于形成共价键; 晶格中氢氧键的钉扎效应使含氢情况下的顺电相能量始终低于铁电相能量, 说明氢的引入阻碍了 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 从立方顺电相到四方铁电相的相变, 并推断其为含氢气氛退火过程中 PZT 铁电性能下降的主要原因之一。本文结果对于深入理解铁电材料在 forming gas 退火后铁电性能下降的微观机制具有参考价值。

References

- Kim, K.; Lee, S. *J. Appl. Phys.*, **2006**, **100**(5): 051604
- Dawber, M.; Rabe, K. M.; Scott, J. F. *Rev. Mod. Phys.*, **2005**, **77**(4): 1083
- Scott, J. F. *Science*, **2007**, **315**(5814): 954
- Setter, N.; Damjanovic, D.; Eng, L.; Fox, G. *J. Appl. Phys.*, **2006**, **100**(5): 051606
- Chang, C. Y.; Juan, T. P.; Lee, J. Y. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, **88**: 072917
- Maki, K.; Liu, B. T.; Vu, H.; Nagarajan, V.; Ramesh, R. *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, **82**: 1263
- Kang, B. S.; Kim, D. J.; Jo, J. Y.; Noh, T. W.; Yoon, J. G.; Song, T. K. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, **84**: 3127
- Abdelghafar, K. K.; Miki, H.; Torii, K. *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, **69**: 3188
- Shimamoto, Y.; Abdelghafar, K. K.; Miki, H.; Fujisaki, Y. *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, **70**: 3096
- Park, C. H.; Chadi, D. J. *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, **84**: 4717
- Lee, J. K.; Park, Y.; Chung, L. J. *Appl. Phys.*, **2002**, **92**: 2724
- Ikarashi, N. *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, **73**: 1955
- Tamura, T.; Matsuura, K.; Ashida, H.; Kondo, K.; Otani, H. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, **74**: 3395
- Aggarwal, S.; Perusse, S. R.; Nagaraj, B.; Ramesh, R. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, **74**: 3023
- Aggarwal, S.; Perusse, S. R.; Tipton, C. W.; Ramesh, R. *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, **73**: 1973
- Han, J. P.; Ma, T. P. *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, **71**: 1267
- Im, J.; Auciello, O.; Krauss, A. R. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, **74**: 1162
- Poonawala, N. V.; Dravid, V.; Auciello, O.; Im, J. *J. Appl. Phys.*, **2000**, **87**: 2227
- Shimakawa, Y.; Kubo, Y. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, **75**: 2839
- Chon, U.; Kim, K. B.; Jang, H. M. *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, **79**: 2450
- Zhao, Q. X.; Wang, S. B.; Guan, L.; Liu, B. T. *J. Atom. Mol. Phys.*, **2007**, **24**(5): 951 [赵庆勋, 王书彪, 关 丽, 刘保亭. 原子分子物理学报, **2007**, **24**(5): 951]
- Wang, Y. X.; Wang, C. L.; Zhong, W. L. *Piezoelectrics and Acoustooptics*, **2005**, **27**(5): 544 [王渊旭, 王春雷, 钟维烈. 压电与声光, **2005**, **27**(5): 544]
- Huang, H. Y.; Chu, W. Y.; Su, Y. J. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, **89**: 142904
- Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.*, **1964**, **136**: B864
- Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.*, **1965**, **140**: A1133
- Segall, M. D.; Lindan, P. J. D.; Probert, M. J.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J. *J. Phys.: Condens. Matter*, **2002**, **14**: 2717
- Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, **77**(18): 3865
- Cohen, R. E.; Krakauer, H. *Phys. Rev. B*, **1990**, **42**(10): 6416
- Cohen, R. E. *Nature*, **1992**, **358**(6382): 136