

低驱动场钙钛矿铁电超薄薄膜设计 及其多态隧穿特性*

董言哲, 路晓艳

(哈尔滨工业大学 土木工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要: 铁电隧穿结通常为金属-超薄铁电薄膜-金属三明治结构, 利用铁电极化状态调控量子隧穿效应获得不同电阻态, 实现数据存储功能。其因读写速度快、功耗低、存储密度高及非易失性存储等特点, 成为了新一代信息存储技术重要发展方向。然而, 这种超薄铁电薄膜因极化翻转电场大、速度高, 往往存在局部温度升高、稳定性降低等问题, 因此, 进一步降低铁电薄膜驱动电场对铁电隧穿器件设计至关重要。研究表明, 铁电薄膜可通过调控衬底应变使其处于多畴共存状态, 各畴之间翻转驱动电场随着能量势垒的降低而大幅降低。该文基于 WKB 近似的电子隧穿理论并结合 Landau 唯象理论, 研究了衬底应变对铁电驱动电场、量子隧穿特性及隧穿电阻开关比的影响。计算结果表明: 通过衬底应变调控, 经典钙钛矿铁电薄膜 PbTiO_3 和 BaTiO_3 同时存在面外向上、向下极化以及面内极化 3 种电阻状态, 有效驱动电场可降低至 25 MV/m , 比单畴铁电隧穿结驱动电场减少了 76%。研究结果为低能耗、多阻态铁电存储器件设计提供了理论基础。

关键词: 铁电多态隧穿; 低能耗; 共存畴; Landau 唯象理论; 衬底应变

中图分类号: O369 **文献标志码:** A **DOI:** 10.21656/1000-0887.450224

Design and Multi-State Tunneling Characteristics of Perovskite Ferroelectric Ultrathin Films With Low-Driving Fields

DONG Yanzhe, LU Xiaoyan

(School of Civil Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, P.R.China)

Abstract: The ferroelectric tunneling junction, with a metal-ferroelectric ultra-thin film-metal structure, has different tunneling resistance states through polarization manipulation, leading to potential applications in next-generation information storage devices with low-power consumption, fast reading/writing speed, high storage density, and non-volatility. However, the ferroelectric thin films still experience high-temperature rises with reduced stability due to high driving fields, and reducing the driving electric field is crucial for designing ferroelectric tunneling devices. The ferroelectric thin films with coexisting domains have lowered barriers and decreased driving electric fields for domain switching, which are achieved through substrate manipulation. Herein the substrate effects on the driving field, the tunneling resistance switching ratio and the tunneling properties, were studied based on the WKB approximation combined with the Landau phenomenological theory. The results

* 收稿日期: 2024-08-01; 修订日期: 2024-09-18

基金项目: 国家自然科学基金(面上项目)(12372148); 国家重点研发计划(2021YFF0501001)

作者简介: 董言哲(1997—), 男, 硕士(通讯作者. E-mail: dyz121025@163.com);

路晓艳(1981—), 女, 教授, 博士, 博士生导师(E-mail: Luxy@hit.edu.cn).

引用格式: 董言哲, 路晓艳. 低驱动场钙钛矿铁电超薄薄膜设计及其多态隧穿特性[J]. 应用数学和力学, 2024, 45(10): 1320-1331.

show that, the ferroelectric tunnel junction with coexisting domains exhibits 3 resistive states corresponding to out-of-plane and in-plane polarizations. The effective driving electric field can be reduced to 25 MV/m, which is 76% lower than that with 2 resistive single domains. The proposed theoretical framework provides a fundamental understanding of the formation of multi-state and reduction of the driving field for low-energy, multi-resistance ferroelectric storage devices.

Key words: ferroelectric multi-level tunneling; low consumption; coexisting domain; Landau phenomenological theory; substrate misfit strain

0 引 言

随着人工智能与数字化转型提速,全球数据量迅猛攀升,数据的长期稳定存储与高速读写需求日益显著.铁电隧穿结是一种金属-超薄铁电-金属三明治结构,利用铁电极化状态调控量子隧穿效应从而获得不同的电阻态,具有读写速度高、功耗低、存储密度高及非易失性等特点,成为新一代信息存储技术重要发展方向.此外,铁电隧穿结因具有记忆功能的非线性电阻特性,还被用做忆阻器组建神经网络人工突触单元,在构建存算一体计算机及人工突触类脑计算等领域有广阔应用前景^[1-3].

铁电隧穿结最早于 1971 年由 Esaki 等设计,被称为“极化开关”^[4],但早期因薄膜制备工艺限制,铁电薄膜临界尺寸往往在 10 nm 以上,难以实现显著量子隧穿效应^[5-6].1992 年, Cohen 理论预测外延生长在一定衬底上的铁电薄膜临界厚度消失^[7],使得外延铁电薄膜制备工艺及理论研究得到迅速发展.2003 年, Junquera 等通过第一性原理计算得到 BaTiO₃ 薄膜的临界厚度为 2.4 nm^[8];2004 年, Fong 等也成功制备了 1.2 nm 的 PbTiO₃ 薄膜^[9].在证实了超薄薄膜的铁电性后, Contreras 等研究了异质结构 Pt/Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃/SrRuO₃ 的电子输运情况,发现其在 150 MV/m 的电场驱动极化翻转前后表现出两个稳定的电阻状态,电阻开关比为 4^[10].2005 年, Kohlstedt 等将这类金属-铁电薄膜-金属结构正式命名为铁电隧穿结,并基于 WKB 近似理论进一步证明了极化翻转可以改变隧穿电阻^[11].目前,铁电隧穿结的优化方向以电阻开关比和电阻状态数为主,增加电阻开关比可以提高存储信息的区分程度,增加电阻状态数可以增加信息存储密度^[12-14].

铁电隧穿结的电阻主要取决于一维电子穿过电绝缘的超薄铁电层的概率,这种现象也被称为隧穿电阻效应(tunnel electroresistance effect, TER).铁电隧穿结的隧穿电阻与铁电层的势垒厚度、势垒高度、极化特性和压电特性相关^[15-22].增加极化翻转前后的势垒高度差异,可以提升电阻开关比^[16-18].为了增加这一差异, Wang 等制备了 Pt/SiO₂/Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 复合铁电隧穿结,额外的介电层使极化翻转前后的势垒高度差增加了 0.25 eV,电阻开关比从 10 提高至 1 000^[16];Boyn 等用替换电极的方法,将 Ca_{0.96}Ce_{0.04}MnO₃/BiFeO₃/Co 隧穿结构的顶电极 Co 替换为 Ir,使势垒高度差增加了 1.17 eV,电阻开关比从 200 增加至 20 000^[17].同时增加极化翻转前后的势垒高度和厚度差异,可以进一步增大电阻开关比.例如 Wen 等制备的半导体电极隧穿结构 Pt/BaTiO₃/Nb:SrTiO₃,凭借极化翻转在半导电极内部产生额外的 Schottky 势垒,电阻开关比达到 12 800,相比传统铁电隧穿结提升了 2 个数量级^[18].然而,这一类方法属于对铁电层/电极的界面调制,需要高驱动电场来切换极化方向(高于 400 MV/m).除了界面调制以外,理论和实验结果表明,调控铁电层的极化强度和压电系数,也可以增加极化翻转前后的势垒高度/厚度差异,从而增加电阻开关比^[19-21].值得注意的是,通过衬底调控铁电层的极化强度还能降低薄膜的驱动电场^[22].例如 Sokolov 等发现,与 NdGaO₃ 衬底上制备的 BaTiO₃/SrRuO₃ 隧穿结构相比,在 SrTiO₃ 衬底上制备的同一隧穿结构的电阻开关比从 10 提升至 20 的同时,驱动电场从 750 MV/m 下降至 375 MV/m,这一结果表明,低驱动电场的铁电隧穿结可以通过衬底设计实现^[22].

传统的单畴铁电薄膜仅有两个极化状态,对应铁电隧穿结的两个电阻状态.增加铁电隧穿结的电阻状态可以通过设计铁电薄膜的畴结构状态和铁电层/电极的界面来实现^[23-25].对畴结构施加不同幅值的驱动电场可以使畴结构连续翻转,从而获得多种电阻状态.Wang 等设计的 Au/Ti/PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃/Nb:SrTiO₃ 隧穿结构在 733 MV/m 到 1 900 MV/m 之间的 8 个驱动电场下,面外极化畴的体积分数连续变化,对不同体积分数的畴结构施加读取电压可以得到 8 种电阻状态^[23].除此之外,可以通过铁磁电极和氧空位迁移机制来设计界

面电阻状态^[24-25].Ruan 等制备了 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}\text{O}_3$ 隧穿结构,铁磁电极 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 在 600 Oe 的磁场下切换磁化方向, BaTiO_3 薄膜在 833 MV/m 的电场下切换极化方向,铁磁电极的 2 种相对磁化状态和铁电层的 2 种极化状态可以组合出 4 种电阻状态^[24].Lü 等对驱动电场为 357 MV/m 的 $\text{Pt}/\text{BaTiO}_3/\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$ 结构施加 628 MV/m 的电场时,铁电层/电极的界面发生氧空位迁移,随着高电阻状态的势垒降低,隧穿结构会产生一种阻值在高低阻态之间的电阻状态^[25].然而,这些增加电阻状态的方法同样需要相对较高的电场或者引入其他调控外场。

综上所述,切换极化方向所需的高驱动电场依然是设计铁电隧穿结存在的问题.近年来对钙钛矿铁电薄膜的实验结果表明,通过衬底调控可以使铁电薄膜产生两种以上的极化状态,例如在一定衬底上(衬底应变在 0% 和 0.8% 之间)生长的 PbTiO_3 薄膜中同时存在 c/a 畴和 $a1/a2$ 畴,此时薄膜内部同时存在面外极化向上、向下以及面内极化 3 种极化状态^[26-29].Lu 等还发现对于 70 nm 的 PbTiO_3 薄膜,当衬底应变变为 0.46% 时, c/a 畴和 $a1/a2$ 畴相互转换所需的电场仅为 28.5 MV/m,这是由于自由能相近的畴结构之间的能量竞争大大降低了畴结构的矫顽电场^[28].此外,近年的理论和实验结果表明,相边界附近的畴结构具有反常的压电系数^[30-32].这些结果为通过钙钛矿多畴结构设计低能耗、多阻态铁电隧穿结提供了思路.然而,对于此类铁电多畴结构的多态隧穿特性目前仍鲜有报道,因此本文将针对 PbTiO_3 和 BaTiO_3 钙钛矿铁电薄膜,基于 Landau 理论和电子隧穿理论建立其多畴铁电隧穿模型,分析了不同畴结构的隧穿特性,进一步讨论了衬底应变对电阻开关比和电阻状态数的影响。

1 理论模型

室温下钙钛矿铁电薄膜中多种畴结构共存的电子隧穿模型如图 1 所示。

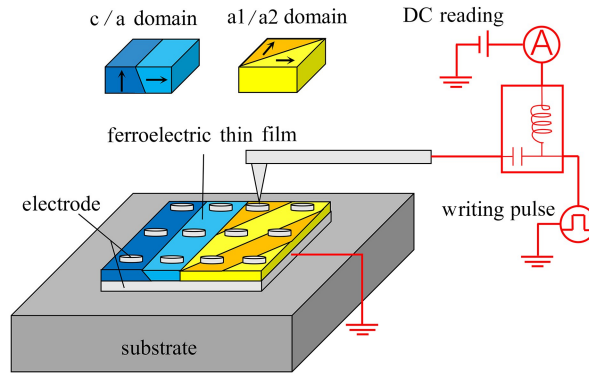


图 1 多畴共存的铁电隧穿模型示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the ferroelectric tunneling junction with coexisting domains

注 为了解释图中的颜色,读者可以参考本文的电子网页版本,后同。

电子穿过势垒层的概率可以基于 WKB 近似推导,将电子隧穿前后的透射波和入射波函数级数展开,再通过 Euler 变换,沿着某一方向 x 的电子透射概率 $D(E_x)$ 可写为透射波和入射波之间的比值,整理可得^[33]

$$D(E_x) = \exp\left(-\frac{4\pi}{h} \int_{s_1}^{s_2} \sqrt{2m(V(x) - E_x)} dx\right), \quad (1)$$

式中 h 为 Planck 常量 (6.626×10^{-34} J·s); m 为电子质量 (kg); $V(x)$ 为势垒沿 x 方向的高度变化函数 (eV); E_x 为电子动能 (eV); s_1, s_2 为势垒积分区域边界值.通常,势垒层的宽度为电介质薄膜厚度,且势垒高度沿着厚度方向不变.结合电介质的势垒状态可进一步推导得到电介质的隧穿电流密度 $J^{[33]}$:

$$j_1 = \left[\frac{4\bar{\varphi}}{A^2} + \frac{12}{A^4} (A\sqrt{\bar{\varphi}} + 1) \right] \exp(-A\sqrt{\bar{\varphi}}), \quad (2)$$

$$j_2 = - \left[\frac{4\bar{\varphi} + eV}{A^2} + \frac{12}{A^4} (A\sqrt{\bar{\varphi} + eV} + 1) \right] \exp(-A\sqrt{\bar{\varphi} + eV}), \quad (3)$$

$$j_3 = -\frac{2eV}{A^2}(A\sqrt{\eta + \bar{\varphi}} + 1)\exp(-A\sqrt{\eta + \bar{\varphi}}), \quad (4)$$

$$J = 1/2 \cdot me\pi^{-2}\tilde{h}^{-3}(j_1 + j_2 + j_3), \quad (5)$$

式中 $\bar{\varphi}$ 为极化调制后的薄膜平均势垒 (eV); e 为电子带电量 (1.6×10^{-19} C); V 为外加电压 (V); η 为 Fermi 能级 (eV); \tilde{h} 为约化 Planck 常量 (1.054×10^{-34} J·s); A 可通过下式来表示

$$A = 2l\sqrt{2m^*/\hbar}, \quad (6)$$

式中 l 为电介质薄膜厚度 (nm). 当势垒层为铁电材料时, 隧穿电子的有效电子质量 m^* , 穿过的势垒高度 $\bar{\varphi}$ 和势垒厚度 l^* 受到铁电极化强度和压电系数的调制. 因此, 经过调制的 3 个要素的表达形式为^[11]

$$m^* = m_0(1 + \mu_{33}d_{33}E_{\text{eff}}), \quad (7)$$

$$l^* = l(1 + d_{33}E_{\text{eff}}), \quad (8)$$

$$\varphi^0 = \bar{\varphi}_1 + \kappa_3d_{33}E_{\text{eff}} \mp E_d e l^*/2, \quad (9)$$

$$\bar{\varphi} = \varphi^0 - eV/2, \quad (10)$$

式中 m_0 为隧穿方向的电子质量 (kg); $\bar{\varphi}_1$ 为铁电薄膜初始平均势垒 (eV); E_d 为薄膜内部产生的退极化场 (V/m); φ^0 为经过调制后的势垒层其中一端的势垒 (eV); κ_3 为薄膜形变势 (eV); μ_{33} 为电子质量调制系数; E_{eff} 为考虑退极化场后的薄膜内部有效电场 (V/m); d_{33} 为畴结构的面外压电系数 (pm/V). 其中薄膜内部的电场可以通过静电平衡原理计算, 薄膜的退极化场和有效电场可通过下式来表示^[34]

$$E_{\text{eff}} = \frac{V}{l}\theta, \quad (11)$$

$$E_d = -\frac{P_3(1 - \theta)}{\varepsilon_b}, \quad (12)$$

式中 ε_b 为薄膜的相对介电系数, P_3 为畴结构的面外极化强度 (C/m²), θ 可通过下式来表示

$$\theta = \frac{l/\varepsilon_b}{2l_{s1}/\varepsilon_{e1} + l/\varepsilon_b}, \quad (13)$$

式中 l_{s1} 为电极屏蔽长度 (m), ε_{e1} 为电极的相对介电常数.

从式(7)–(10)可以看出, 极化强度 P_3 和压电系数 d_{33} 是影响隧穿电流密度的重要因素. 由于 PbTiO_3 和 BaTiO_3 薄膜存在不同的极化状态, 形成的畴结构主要有 c 畴, c/a 畴和 $a1/a2$ 畴, 其结构形式和畴壁形式如图 2 所示.

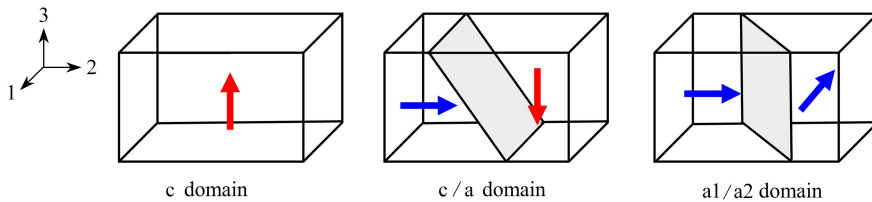


图 2 3 种畴结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of 3 kinds of domains

从图 2 可以看出, 对于四方相畴结构共存的 PbTiO_3 和 BaTiO_3 薄膜, 除了存在极化方向指向面外的两种自发极化的 c 畴以外, 还存在极化方向指向面内的 a 畴, 对应面外自发极化强度为 0. 为了计算不同畴结构经过调制后的势垒高度, 需要通过 Landau 理论确定不同畴结构的极化强度. 当铁电材料为块体时, 考虑弹性能, 电致伸缩能以及 Landau 自由能的畴结构总自由能表达式写成如下形式^[35]:

$$F = a_1(P_1^2 + P_2^2 + P_3^2) + a_{11}(P_1^4 + P_2^4 + P_3^4) + a_{12}(P_1^2P_2^2 + P_2^2P_3^2 + P_3^2P_1^2) + a_{111}(P_1^6 + P_2^6 + P_3^6) + a_{112}[P_1^2(P_2^4 + P_3^4) + P_2^2(P_3^4 + P_1^4) + P_3^2(P_1^4 + P_2^4)] + a_{123}P_1^2P_2^2P_3^2 - \frac{1}{2}s_{11}(\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2) - s_{12}(\sigma_1\sigma_2 + \sigma_2\sigma_3 + \sigma_1\sigma_3) -$$

$$\frac{1}{2} s_{44}(\sigma_4^2 + \sigma_5^2 + \sigma_6^2) - Q_{11}(\sigma_1 P_1^2 + \sigma_2 P_2^2 + \sigma_3 P_3^2) - Q_{12}[\sigma_1(P_2^2 + P_3^2) + \sigma_3(P_1^2 + P_2^2) + \sigma_2(P_1^2 + P_3^2)] - Q_{44}(P_2 P_3 \sigma_4 + P_1 P_3 \sigma_5 + P_2 P_1 \sigma_6), \quad (14)$$

式中, P_i 为 i 方向的自发极化强度 (C/m^2); σ_i 为 i 方向的应力 (N/m^2); a_i, a_{ij} 和 a_{ijk} 为 Landau 自由能系数 ($C^{-2} \cdot m^2 \cdot N, C^{-4} \cdot m^6 \cdot N, C^{-6} \cdot m^{10} \cdot N$); s_{ij} 为刚度系数 ($m^2 \cdot N^{-1}$); Q_{ij} 为电致伸缩系数 ($C^{-2} \cdot m^4$), $i = 1, 2, \dots, 6$. 当铁电薄膜外延生长在衬底上时, 需考虑薄膜与衬底之间的错配应变产生的弹性能, 此时总自由能可以写为

$$\tilde{F} = F + \sigma_1 S_1 + \sigma_2 S_2 + \sigma_6 S_6. \quad (15)$$

考虑薄膜所受面内错配应变对称, 且不考虑剪切应变, 即 $S_1 = S_2 = u_m, S_6 = 0$, 其中 u_m 为薄膜与衬底之间的错配应变 (%). 由于 3 方向为薄膜法向自由面, 因此 3 方向正应力为 0. 根据机械边界条件 $\partial G / \partial \sigma_1 = \partial G / \partial \sigma_2 = -u_m$ 和 $\partial G / \partial \sigma_6 = 0$, 并且忽略 4、5 方向的剪切应力, 可以得到 $\sigma_3 = \sigma_4 = \sigma_5 = 0$ [35]. 根据多畴结构之间的应力相容关系, 可进一步获得 3 种畴结构的总自由能以及自发极化的表达形式 [36].

c 畴的总自由能 F_c 和自发极化强度 P_c 可写为

$$F_c = \frac{u_m^2}{s_{11} + s_{12}} + a_3^* P_c^2 + a_{33}^* P_c^4 + a_{111} P_c^6, \quad (16)$$

$$P_c = \frac{-a_{33}^*}{3a_{111}} + \left(\frac{(a_{33}^*)^2}{9(a_{111})^2} - \frac{-a_3^*}{3a_{111}} \right)^{1/2}, \quad (17)$$

式中 $a_3^* = a_1 - 2Q_{12}u_m / (s_{11} + s_{12})$, $a_{33}^* = a_{11} + Q_{12}^2 / (s_{11} + s_{12})$.

c/a 畴的总自由能 $F_{c/a}$ 和自发极化强度 $P_{c/a}$ 可写为

$$F_{c/a} = \frac{u_m^2}{2s_{11}} + a_3^* P_{c/a}^2 + a_{33}^* P_{c/a}^4 + a_{111} P_{c/a}^6, \quad (18)$$

$$P_{c/a} = \frac{-a_{33}^*}{3a_{111}} + \left(\frac{(a_{33}^*)^2}{9(a_{111})^2} - \frac{-a_3^*}{3a_{111}} \right)^{1/2}, \quad (19)$$

式中 $a_3^* = a_1 - Q_{12}u_m / s_{11}$, $a_{33}^* = a_{11} + Q_{12}^2 / s_{11}$.

a1/a2 畴的总自由能 $F_{a1/a2}$ 和自发极化强度 $P_{a1/a2}$ 可写为

$$F_{a1/a2} = \frac{u_m^2}{s_{11} + s_{12}} + a_1^* P_{a1/a2}^2 + a_{11}^* P_{a1/a2}^4 + a_{111} P_{a1/a2}^6, \quad (20)$$

$$P_{a1/a2} = \frac{-a_{11}^*}{3a_{111}} + \left(\frac{(a_{11}^*)^2}{9(a_{111})^2} - \frac{-a_1^*}{3a_{111}} \right)^{1/2}, \quad (21)$$

式中 $a_1^* = a_1 - (Q_{11} + Q_{12})u_m / (s_{11} + s_{12})$, $a_{11}^* = a_{11} + (Q_{11} + Q_{12})^2 / [4(s_{11} + s_{12})]$. c/a 畴和 a1/a2 畴的共存状态可以通过热力学统计方法判断. 将以上 3 种畴结构所具有的能量作为不同系综, 代入热力学统计公式, 可以计算各畴在整个系统中的体积分数 f_i :

$$f_i \propto \frac{\exp\left(-\frac{G_i - G_0}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{G_i - G_0}{kT}\right)}, \quad (22)$$

式中 k 为 Boltzmann 常数, 取 1.381×10^{-23} J/K; G_0 为系统的基础能量 (MJ/m^3); G_i 为各系综能量 (MJ/m^3). 通过畴结构的自由能密度与所占体积, 求得 $G_i = F_i V_i$, 其中 i 为 a1/a2 畴、c/a 畴和纯 c 畴的系综指数; V_i 为各畴结构所占体积, 通过实验结果来大致估算.

压电系数 d_{33} 可通过 3 方向的应变对面外方向的电场进行一阶微分获得: $d_{33} = \partial S_3 / \partial E_3 = \partial S_3 / \partial P_3 \cdot \chi_3$, χ_3 为自由能 G 的二阶微分 $\chi_3 = (\partial^2 G / \partial P_3^2)^{-1}$. 其中, c 畴的压电系数 $d_{33} = 2Q_{12}P_c^2(1 - 2s_{12} / (s_{11} + s_{12})) \cdot \chi_3$. 对 c/a 畴, 只考虑 c/a 畴中 c 畴的面外压电特性, 其压电系数为 $d_{33} = 2Q_{12}P_{c/a}^2(1 - s_{12} / s_{11}) \cdot \chi_3$. 对于 a1/a2 畴, 由于面外自发极化为 0, 其对应的面外压电系数 d_{33} 为 0. 此外由于压电系数 d_{31} 很小, 因此忽略面内压电系数对

面外应变的影响^[37]。根据不同畴结构的压电系数和极化强度结合隧穿电流密度表达式可以讨论不同畴结构的隧穿特性。

2 结 果

2.1 衬底对自发极化和压电系数的影响

在分析不同畴结构的隧穿特性之前,首先计算衬底对畴结构状态以及极化状态的影响。室温下 ($T = 300$ K) 两种钙钛矿铁电薄膜的 Landau 系数如表 1 所示^[35]。

表 1 铁电薄膜的 Landau 系数、电致伸缩系数和刚度系数

Table 1 The Landau coefficient, the stiffness coefficient, and the electromechanical coefficient of ferroelectric thin films

	PbTiO ₃	BaTiO ₃
$a_1 / (\text{C}^{-2} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{N})$	$3.8 \times (T - 752) \times 10^5$	$3.8 \times (T - 383) \times 10^5$
$a_{11} / (\text{C}^{-4} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{N})$	-7.3×10^7	$3.6 \times (T - 448) \times 10^6$
$a_{12} / (\text{C}^{-4} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{N})$	7.5×10^8	4.9×10^8
$a_{111} / (\text{C}^{-6} \cdot \text{m}^{10} \cdot \text{N})$	2.6×10^8	6.6×10^9
$a_{112} / (\text{C}^{-6} \cdot \text{m}^{10} \cdot \text{N})$	6.1×10^9	2.9×10^9
$Q_{11} / (\text{C}^{-2} \cdot \text{m}^4)$	0.089	0.11
$Q_{12} / (\text{C}^{-2} \cdot \text{m}^4)$	-0.026	-0.043
$s_{11} / (\text{m}^2 \cdot \text{N}^{-1})$	8.0×10^{-12}	8.3×10^{-12}
$s_{12} / (\text{m}^2 \cdot \text{N}^{-1})$	-2.5×10^{-12}	-2.7×10^{-12}

对厚度 $l = 2$ nm 的铁电薄膜,根据近年的实验结果取 3 种畴宽 20 nm,畴长 1 000 nm^[26-28]。结合畴尺寸和表 1 的参数,不同畴结构的极化强度、自由能以及体积分数随衬底应变的变化情况可通过式 (16) — (22) 计算,如图 3—6 所示。从极化强度的结果可以看出,PbTiO₃ 薄膜中不论哪种畴结构的自发极化强度都高于 BaTiO₃ 薄膜。从图 4 和图 6 的插图中可看出,当 PbTiO₃ 薄膜的衬底应变在 0% ~ +0.8% 区间,BaTiO₃ 薄膜的衬底应变在 -0.3% ~ +0.4% 区间时(区间标注在图 3 和图 5 上),系统中的 c/a 畴和 $a1/a2$ 畴共存,在该应变区间内两种畴结构自由能相近,势垒极大降低, c/a 畴和 $a1/a2$ 畴更容易相互转化^[28]。在共存区间以外,薄膜中以 c/a 畴或 $a1/a2$ 畴的形式单独存在,两种畴结构的自由能差异增大,相互转化所需的外场增加^[27]。

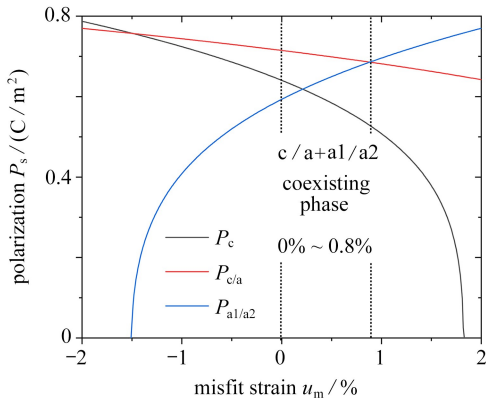


图 3 衬底对畴结构和自发极化的影响 (PbTiO₃)

Fig. 3 Substrate strain-dependent spontaneous polarization of different domains in the PbTiO₃ thin film

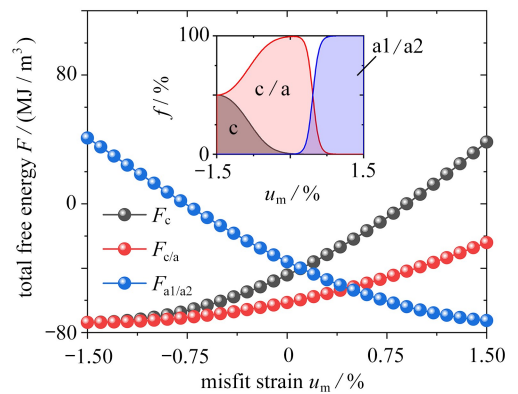


图 4 衬底对多畴自由能、体积分数的影响 (PbTiO₃)

Fig. 4 Substrate strain-dependent total free energy and the fractions of different domains in the PbTiO₃ thin film

我们进一步计算了衬底对不同畴结构的面外压电系数的影响,如图 7 和图 8 所示。可以看出,在图 3 和图 5 的自发极化消失对应的相边界处,压电系数会发生突变(PbTiO₃ 薄膜突变点 +1.8%, BaTiO₃ 薄膜突变点 +0.25% 和 +0.8%)。此时结合式 (8)、(9) 可以发现,在势垒调控中,突变压电系数对势垒宽度的影响变得不可忽略,这一结果为隧穿势垒厚度的调节提供了巨大的潜力。

2.2 读写电压设计

基于以上不同衬底应变下薄膜的自发极化和畴结构状态,在多畴结构上沉积电极并设计读写电压.以 PbTiO_3 薄膜为例,当多畴结构共存时,薄膜中存在图9所示的面外极化向上(c^+)、极化向下(c^-)以及面内极化(a)3种极化状态,由于三种极化状态对势垒的调制作用不同(式(12)),可分别构成铁电隧穿结的3种电阻状态.

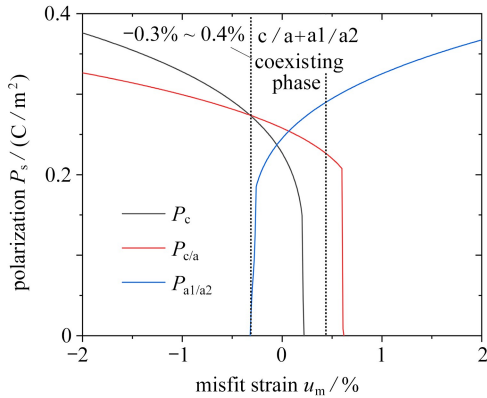


图5 衬底对不同畴结构自发极化的影响(BaTiO_3)

Fig. 5 Substrate strain-dependent spontaneous polarization of different domains in the BaTiO_3 thin film

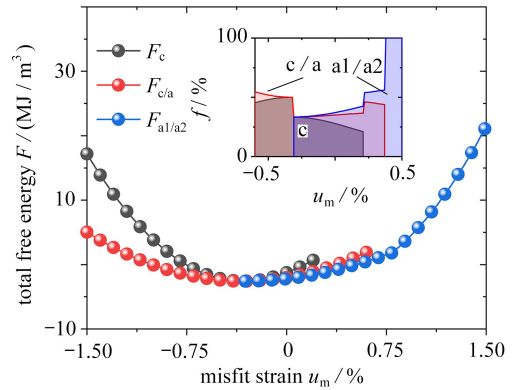


图6 衬底对多畴自由能、体积分数的影响(BaTiO_3)

Fig. 6 Substrate strain-dependent total free energy and the fraction of different domains in the BaTiO_3 thin film

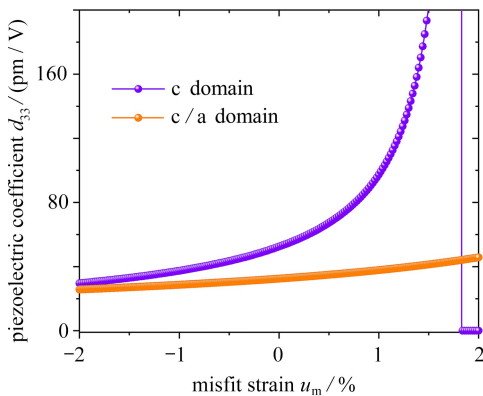


图7 面外压电系数随衬底的变化(PbTiO_3)

Fig. 7 Substrate strain-dependent out-of-plane piezoelectric coefficient in the PbTiO_3 thin film

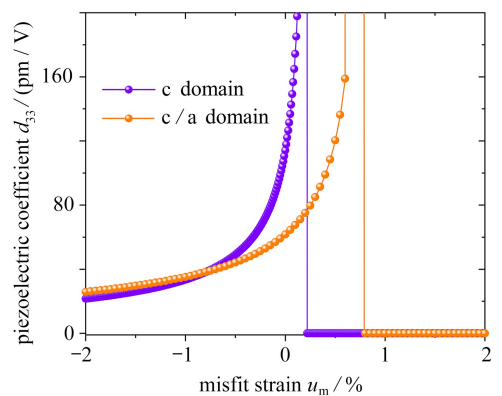


图8 面外压电系数随衬底的变化(BaTiO_3)

Fig. 8 Substrate strain-dependent out-of-plane piezoelectric coefficient in the BaTiO_3 thin film

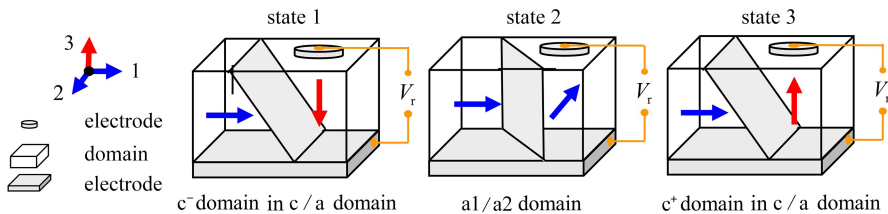


图9 多畴铁电隧穿结的3种电阻状态示意图

Fig. 9 The schematic of 3 resistance states of the ferroelectric tunnel junction with coexisting domains

为了使隧穿结构能够产生上述3种电阻状态,需要确定薄膜在不同畴结构状态下的矫顽电场来设计不会破坏畴结构状态的读写电压.此外,由于沉积电极的横向尺寸通常为微米或百纳米^[38],大于共存多畴结构的横向尺寸(20 nm),电极覆盖的多畴结构之间存在大量的畴壁,畴壁的导电性会影响多畴结构的隧穿特性^[25].因此在沉积电极后,需先施加一次写入电压使电极覆盖的多畴结构统一极化方向并消除畴壁,再施加切换不同极化方向所需的写入电压来切换电阻状态^[28].

为了切换电阻状态,写入电压的幅值应大于微畴结构的矫顽电场,而微畴结构的矫顽电场与微畴共存状态相关^[26-28]。为研究畴共存状态和压电特性对隧穿特性的影响,在压应变区间选取-1.5%,畴共存应变区间选取临界应变+0.5%,以及在压电系数突变区间选取衬底应变为+1.8%的 PbTiO₃ 薄膜,结合对 PbTiO₃ 薄膜矫顽电场的计算结果和近年的实验结果^[26-28,39],设计不同衬底下写入电压和读取电压的幅值。设计结果如表 2 所示。

表 2 铁电隧穿结的读写电压设计(PbTiO₃ 薄膜)

Table 2 The design of reading and writing voltages of the ferroelectric tunnel junction (PbTiO₃)

misfit strain $u_m / \%$	coercive field $E_c / (\text{MV/m})$	writing voltage V_w / V	reading voltage V_r / V
-1.5	120	0.25	-0.05~0.05
+0.5	28.5	0.06	-0.05~0.05
+1.8	200	0.4	-0.05~0.05

从表 2 可以看出,当 PbTiO₃ 衬底应变为+0.5%时,c/a 畴和 a1/a2 畴共存且体积分数相近,此时的写入电压矫顽电场为 28.5 MV/m,相比另外两种单畴状态降低了 76%。为了进一步比较不同衬底下的电阻开关比和电阻状态数,设计读取电压为相同幅值。当读取电压为-0.05~0.05 V 时,薄膜等效电场为 25 MV/m,小于矫顽电场,从而不会破坏畴结构^[28]。这一计算结果为低能耗的铁电隧穿器件设计提供了新途径。然而,由于衬底对 BaTiO₃ 薄膜畴结构状态以及对应矫顽电场的影响目前尚未有报道,暂定 BaTiO₃ 薄膜的读取电压 V_r 与 PbTiO₃ 一致。

2.3 低驱动场下的多态隧穿特性

为了研究衬底对隧穿结构电阻状态和电阻开关比的影响,我们分别对比了同一读取电压下 PbTiO₃ 和 BaTiO₃ 薄膜在特征应变衬底上的隧穿特性。选取 SrRuO₃ 作为电极,计算需要的参数如表 3 所示^[40-41]。

表 3 铁电隧穿结的计算参数

Table 3 Coefficients of the ferroelectric tunnel junction

component of FTJ	relative coefficient	
ferroelectric layer	$\epsilon_b / (8.854 \times 10^{-12})$	90
	$\bar{\varphi}_1 / \text{eV}$	0.5
	κ_3 / eV	-4.5
	μ_{33}	10
	ν	0.3
electrode (SrRuO ₃)	l_{s1} / m	6×10^{-11}
	$\epsilon_{e1} / (8.854 \times 10^{-12})$	8.45
	m_0 / kg	9.109×10^{-31}

将选取的 3 种应变状态下的压电系数和极化强度代入电流密度计算公式(2)~(5),通过设计读取电压 V_r , 获得最大电流密度和最小电流密度,用其比值来计算最大电阻开关比 R_{TER} , 如下式所示:

$$R_{\text{TER}} = \frac{J(P_3 > 0) - J(P_3 < 0)}{J(P_3 < 0)}. \quad (23)$$

我们通过比较衬底在-1.5%和+0.5%下 PbTiO₃ 薄膜的 I - V 曲线(图 10、11)和最大电阻开关比来分析畴共存对隧穿特性的影响。在-1.5%的压应变下,隧穿结构的 I - V 曲线有两条,在读取电压下两个阻态的最大电流密度分别为 $9.2 \times 10^6 \text{ A/m}^2$ 和 $1.8 \times 10^4 \text{ A/m}^2$,对应的 R_{TER} 约为 450。而当薄膜处于畴共存应变区间(衬底应变+0.5%)时,存在 3 条 I - V 曲线,对应的最大电流密度分别为 $7.7 \times 10^6 \text{ A/m}^2$, $3.2 \times 10^5 \text{ A/m}^2$ 和 $2.3 \times 10^4 \text{ A/m}^2$,此时的最大电阻开关比约为 380,较小的开关比主要因为畴共存区压电系数相对稳定,且面外极化强度相对压应变区减小^[32]。尽管 R_{TER} 相比薄膜在压应变状态下减少了 15%,处于临界应变的 PbTiO₃ 薄膜的驱动电场仅为 25 MV/m,远小于单畴铁电隧穿的驱动电场(120 MV/m),并且拥有 3 种电阻状态。这些结果为低能耗、多阻态铁电隧穿结设计提供了新思路。

为了进一步利用增强压电效应提高隧穿开关比,选用由图7给出的压电系数突变点附近,衬底应变变为+1.8%的铁电薄膜计算 I - V 特性(图12).由于 c 畴压电系数突变,对势垒宽度的调制作用大幅提升,最大电流密度分别为 $3.1 \times 10^7 \text{ A/m}^2$, $3.2 \times 10^5 \text{ A/m}^2$ 和 $1.1 \times 10^4 \text{ A/m}^2$,其最大电阻开关比达到 2 908.与前两个畴结构状态下的铁电隧穿特性相比,电阻开关比提升了 1 个数量级,但是需要更大的驱动电场(200 MV/m,如表2所示)才能在该应变条件下切换电阻状态.

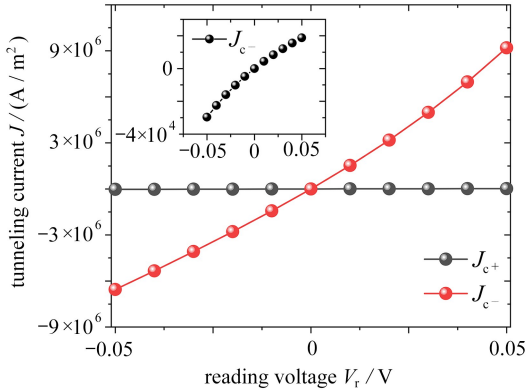


图10 应变为-1.5%时 PbTiO_3 薄膜的 I - V 曲线

Fig. 10 Current-voltage curves of the PbTiO_3 thin film under a substrate strain of -1.5%

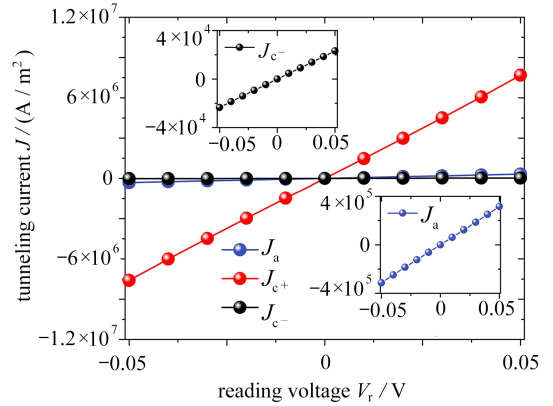


图11 应变为+0.5%时 PbTiO_3 薄膜的 I - V 曲线

Fig. 11 Current-voltage curves of the PbTiO_3 thin film under a substrate strain of +0.5%

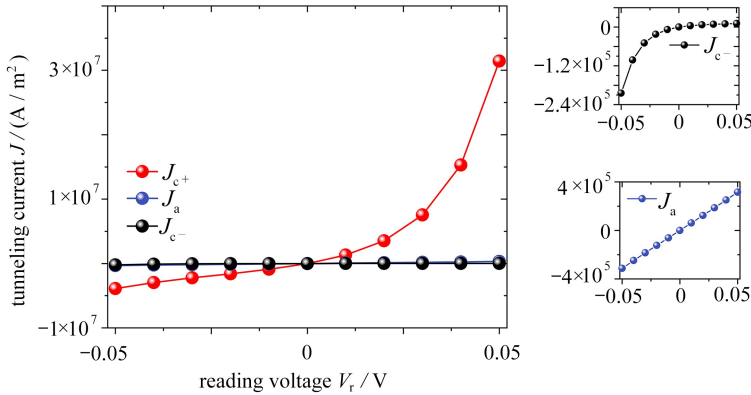


图12 应变为+1.8%时 PbTiO_3 薄膜的 I - V 曲线

Fig. 12 Current-voltage curves of the PbTiO_3 thin film under a substrate strain of +1.8%

以 BaTiO_3 薄膜作为隧穿绝缘层,由于压电系数在应变区+0.25%和+0.8%附近突增,对势垒宽度的调制作用增强.相比压应变-0.3%时的最大电流密度 $1.1 \times 10^6 \text{ A/m}^2$ 和 $1.1 \times 10^5 \text{ A/m}^2$,电阻开关比为 10,衬底为+0.3%时, BaTiO_3 薄膜的隧穿电流密度分别为 $8.6 \times 10^6 \text{ A/m}^2$, $3.2 \times 10^5 \text{ A/m}^2$ 和 $8.1 \times 10^4 \text{ A/m}^2$,最大电阻开关比从 10 提升到了 100(图13、14).

为了深入研究衬底应变对隧穿特性的影响,我们进一步计算了-2%至+2%的应变区间内电阻状态数和最大电阻开关比的变化情况,计算结果如图15和图16所示.可以看出,从-2%开始,随着衬底应变增加,最大电阻开关比有一定的减小,这是因为面外极化强度随着衬底应变增加而减小,导致对势垒高度差的调制作用变小^[11].当到达畴共存应变区间时,电阻状态数增加 1 个.直到靠近压电系数突变区间时,最大电阻开关比发生突变,突变点与图7、8压电系数突变点对应,这是因为突变的压电系数大幅增加了极化翻转前后的势垒宽度差异.此外,由于 BaTiO_3 的极化强度和畴共存应变区间比 PbTiO_3 小,导致 BaTiO_3 多态隧穿的应变可调范围要比 PbTiO_3 的小,极化翻转对势垒高度差的调制作用更小,最大电阻开关比也更低.随着衬底应变进一步增加,薄膜中仅存在面内畴结构,在读取电压下仅表现出一种电阻状态.

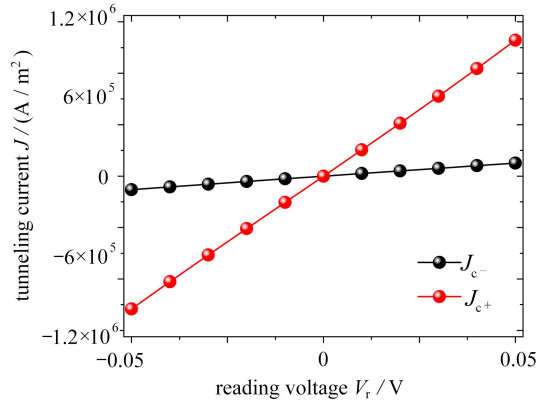


图 13 应变为-0.3%时 BaTiO₃ 薄膜的 I - V 曲线

Fig. 13 Current-voltage curves of the BaTiO₃ thin film under a substrate strain of -0.3%

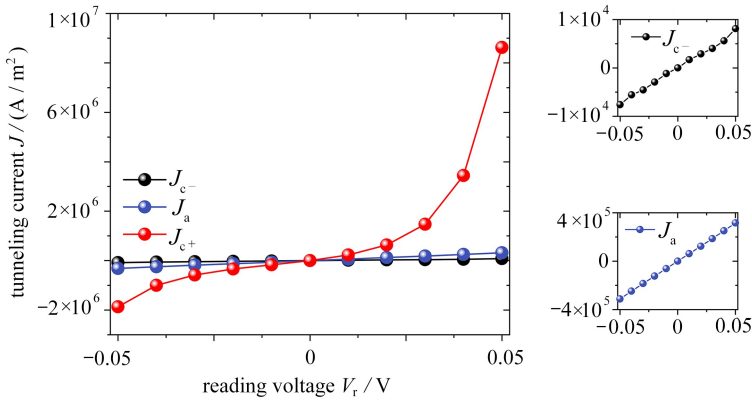


图 14 应变为+0.3%时 BaTiO₃ 薄膜的 I - V 曲线

Fig. 14 Current-voltage curves of the BaTiO₃ thin film under a substrate strain of +0.3%

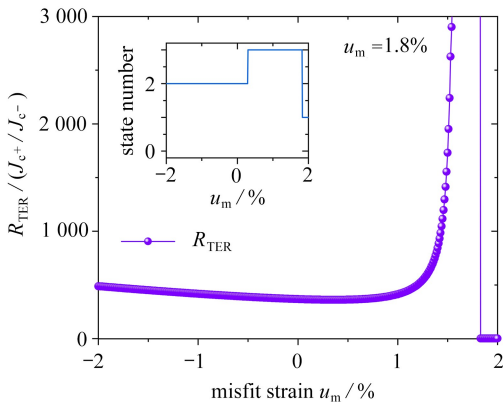


图 15 衬底应变对最大电阻开关比的影响 (PbTiO₃)

Fig. 15 Substrate strain-dependent R_{TER} in the PbTiO₃ thin films

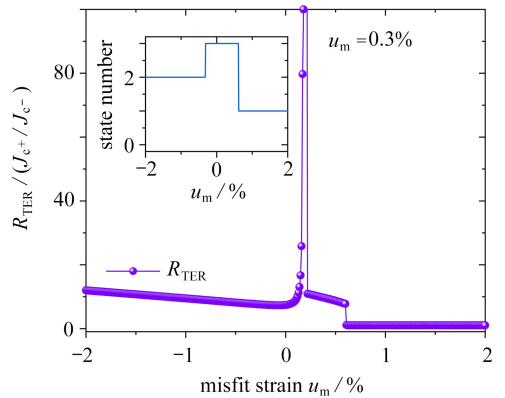


图 16 衬底应变对最大电阻开关比的影响 (BaTiO₃)

Fig. 16 Substrate strain-dependent R_{TER} in the BaTiO₃ thin films

3 结 论

本文基于电介质隧穿理论和 Landau 理论,建立了多态隧穿理论模型,计算分析了衬底应变对最大电阻开关比和电阻状态数的影响,发现在相边界附近电阻开关比显著提升,并且当多畴结构共存时,切换电阻状态所需的写入电压大幅度降低.计算结果为低能耗、高密度的铁电存储器件设计提供了理论依据,主要结论

如下:

1) 相较于 BaTiO₃ 铁电隧穿结, PbTiO₃ 隧穿结的电阻开关比高 1 个数量级, 主要原因可归结于 PbTiO₃ 较高的自发极化强度, 但 PbTiO₃ 薄膜的漏电情况仍需考虑。

2) 相较于常规压应变的二阻态铁电隧穿结, 畴结构共存区的 PbTiO₃ 隧穿结同时存在 3 个电阻状态, 且在临界应变 0.5% 附近, 驱动电场相比传统铁电隧穿结降低了 76%。

3) 相较于单畴铁电隧穿结, 当衬底应变为 0.3% 附近时, BaTiO₃ 隧穿结的电阻开关比提升了至少 1 个数量级, 主要原因可归结于在该应变附近的面外压电系数突变。

参考文献 (References):

- [1] ATHLE R, BORG M. Ferroelectric tunnel junction memristors for in-memory computing accelerators[J]. *Advanced Intelligent Systems*, 2024, **6**(3): 2300554.
- [2] GARCIA V, BIBES M. Ferroelectric tunnel junctions for information storage and processing[J]. *Nature Communications*, 2014, **5**(1): 4289.
- [3] DU X Z, SUN H Y, WANG H, et al. High-speed switching and giant electroresistance in an epitaxial Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂-based ferroelectric tunnel junction memristor[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14**(1): 1355-1361.
- [4] ESAKI A L, LAIBOWITZ R B, STILES P J. Polar switch[J]. *IBM Technical Disclosure Bulletin*, 1971, **13**(8): 2161-2164.
- [5] YANO Y, LLJIMA K, DAITOH Y, et al. Epitaxial growth and dielectric properties of BaTiO₃ films on Pt electrodes by reactive evaporation[J]. *Journal of Applied Physics*, 1994, **76**(12): 7833-7838.
- [6] MARUYAMA T, SAITOH M, SAKAI I, et al. Growth and characterization of 10-nm-thick *c*-axis oriented epitaxial PbZr_{0.25}Ti_{0.75}O₃ thin films on (100)Si substrate[J]. *Applied Physics Letters*, 1998, **73**(24): 3524-3526.
- [7] COHEN R E. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides[J]. *Nature*, 1992, **358**: 136-138.
- [8] JUNQUERA J, GHOSEZ P. Critical thickness for ferroelectricity in perovskite ultrathin films[J]. *Nature*, 2003, **422**(6931): 506-509.
- [9] FONG D D, STEPHENSON G B, STREIFFER S K, et al. Ferroelectricity in ultrathin perovskite films[J]. *Science*, 2004, **304**(5677): 1650-1653.
- [10] CONTRERAS J R, KOHLSTEDT H, POPPE U, et al. Resistive switching in metal-ferroelectric-metal junctions[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, **83**(22): 4595-4597.
- [11] KOHLSTEDT H, PERTSEV N A, CONTRERASJ R, et al. Theoretical current-voltage characteristics of ferroelectric tunnel junctions[J]. *Physical Review B*, 2005, **72**(12): 125341.
- [12] WEN Z, WU D. Ferroelectric tunnel junctions: modulations on the potential barrier[J]. *Advanced Materials*, 2020, **32**(27): 1904123.
- [13] JIA Y Y, YANG Q Q, FANG Y W, et al. Giant tunnelling electroresistance in atomic-scale ferroelectric tunnel junctions[J]. *Nature Communications*, 2024, **15**(1): 693.
- [14] MAX B, HOFFMANN M, MULAOSMANOVIC H, et al. Hafnia-based double-layer ferroelectric tunnel junctions as artificial synapses for neuromorphic computing[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2020, **2**(12): 4023-4033.
- [15] WANG X, WU M, WEI F S, et al. Electroresistance of Pt/BaTiO₃/LaNiO₃ ferroelectric tunnel junctions and its dependence on BaTiO₃ thickness[J]. *Materials Research Express*, 2019, **6**(4): 046307.
- [16] WANG H, GUAN Z, LI J, et al. Silicon-compatible ferroelectric tunnel junctions with a SiO₂/Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ composite barrier as low-voltage and ultra-high-speed memristors[J]. *Advanced Materials*, 2024, **36**(15): 2211305.
- [17] BOYN S, GARCIA V, FUSIL S, et al. Engineering ferroelectric tunnel junctions through potential profile shaping[J]. *APL Materials*, 2015, **3**(6): 061101.
- [18] WEN Z, LI C, WU D, et al. Ferroelectric-field-effect-enhanced electroresistance in metal/ferroelectric/semiconductor tunnel junctions[J]. *Nature Materials*, 2013, **12**(7): 617-621.
- [19] LI X Q, LIU J Q, HUANG J Q, et al. Epitaxial strain enhanced ferroelectric polarization toward a giant tunne-

- ling electroresistance[J]. *ACS Nano*, 2024, **18**(11): 7989-8001.
- [20] WANG J, JU S, LI Z Y. The converse piezoelectric effect on electron tunnelling across a junction with a ferroelectric-ferromagnetic composite barrier[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010, **43**(13): 135003.
- [21] LU X Y, CAO W W, JIANG W H, et al. Converse-piezoelectric effect on current-voltage characteristics of symmetric ferroelectric tunnel junctions[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, **111**: 014103.
- [22] SOKOLOV A, BAK O, LU H, et al. Effect of epitaxial strain on tunneling electroresistance in ferroelectric tunnel junctions[J]. *Nanotechnology*, 2015, **26**(30): 305202.
- [23] WANG Z J, GUAN Z Y, SUN H Y, et al. High-speed nanoscale ferroelectric tunnel junction for multilevel memory and neural network computing[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14**(21): 24602-24609.
- [24] RUAN J J, QIU X B, YUAN Z S, et al. Improved memory functions in multiferroic tunnel junctions with a dielectric/ferroelectric composite barrier[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, **107**(23): 232902.
- [25] LÜ W M, LI C J, ZHENG L M, et al. Multi-nonvolatile state resistive switching arising from ferroelectricity and oxygen vacancy migration[J]. *Advanced Materials*, 2017, **29**(24): 1606165.
- [26] DAMODARAN A R, PANDYA S, AGAR J C, et al. Three-state ferroelastic switching and large electromechanical responses in PbTiO₃ thin films[J]. *Advanced Materials*, 2017, **29**(37): 1702069.
- [27] LANGENBERG E, PAIK H, SMITH E H, et al. Strain-engineered ferroelastic structures in PbTiO₃ films and their control by electric fields[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12**(18): 20691-20703.
- [28] LU X Y, CHEN Z H, CAO Y, et al. Mechanical-force-induced non-local collective ferroelastic switching in epitaxial lead-titanate thin films[J]. *Nature Communications*, 2019, **10**(1): 3951.
- [29] DONG Y Z, LU X Y, FAN J H, et al. Strain engineering of domain coexistence in epitaxial lead-titanite thin films[J]. *Coatings*, 2022, **12**(4): 542.
- [30] LI F, CABRAL M J, XU B, et al. Giant piezoelectricity of Sm-doped Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ single crystals[J]. *Science*, 2019, **364**(6437): 264-268.
- [31] WANG B, LI F, CHEN L Q. Inverse domain-size dependence of piezoelectricity in ferroelectric crystals[J]. *Advanced Materials*, 2021, **33**(51): 2105071.
- [32] KOUKHAR V G, PERTSEV N A, WASER R. Thermodynamic theory of epitaxial ferroelectric thin films with dense domain structures[J]. *Physical Review B*, 2001, **64**(21): 214103.
- [33] SIMMONS J G. Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film[J]. *Journal of Applied Physics*, 1963, **34**(6): 1793-1803.
- [34] MEHTA R R, SILVERMAN B D, JACOBS J T. Depolarization fields in thin ferroelectric films[J]. *Journal of Applied Physics*, 1973, **44**(8): 3379-3385.
- [35] PERTSEV N A, ZEMBILGOTOV A G, TAGANTSEV A K. Effect of mechanical boundary conditions on phase diagrams of epitaxial ferroelectric thin films[J]. *Physical Review Letters*, 1998, **80**(9): 1988-1991.
- [36] KUKHAR V G, PERTSEV N A, KOHLSTEDT H, et al. Polarization states of polydomain epitaxial Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ thin films and their dielectric properties[J]. *Physical Review B*, 2006, **73**(21): 214103.
- [37] KIGHELMAN Z, DAMJANOVIC D, CANTONI M, et al. Properties of ferroelectric PbTiO₃ thin films[J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, **91**(3): 1495-1501.
- [38] BOYN S, GIROD S, GARCIA V, et al. High-performance ferroelectric memory based on fully patterned tunnel junctions[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, **104**(5): 052909.
- [39] DONG Y Z, LU X Y. Multistep polarization switching and reduced coercive field in lead titanate thin films[J]. *Physical Review B*, 2024, **109**(21): 214101.
- [40] GERRA G, TAGANTSEV A K, SETTER N, et al. Ionic polarizability of conductive metal oxides and critical thickness for ferroelectricity in BaTiO₃[J]. *Physical Review Letters*, 2006, **96**(10): 107603.
- [41] WOO C H, ZHENG Y. Depolarization in modeling nano-scale ferroelectrics using the Landau free energy functional[J]. *Applied Physics A*, 2008, **91**(1): 59-63.