

## BIẾN DẠNG GÓC TRÊN BỀ MẶT $\text{PbTiO}_3$ : SỬ DỤNG NGUYÊN LÝ ĐÀU TRONG NGHIÊN CỨU

Nguyễn Tuấn Hưng<sup>1, 2, \*</sup>, Đỗ Văn Trường<sup>1, 2</sup>, Takayuki Kitamura<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Bộ môn Cơ sở Thiết kế máy & Rôbot, Viện Cơ khí, Đại học Bách khoa Hà Nội

<sup>2</sup>Trung tâm nghiên cứu quốc tế về Khoa học vật liệu tính toán, Đại học Bách khoa Hà Nội

<sup>3</sup>Bộ môn Khoa học và Kỹ thuật vật liệu, Đại học Kyoto, Kyoto, Nhật Bản

\*Email: [n.t.hung@live.com](mailto:n.t.hung@live.com)

Đến Tòa soạn: 15/5/2012; Chấp nhận đăng: 27/3/2013

### TÓM TẮT

Vật liệu sắt điện  $\text{PbTiO}_3$  với cấu trúc màng mỏng đang được sử dụng rộng rãi trong các thiết bị công nghệ như trong các cơ cấu của truyền động MEMs/NEMs và trong các bộ nhớ FeRAM. Nghiên cứu này tập trung khảo sát ảnh hưởng của biến dạng góc đến tính chất sắt điện của màng mỏng  $\text{PbTiO}_3$  với cả hai bề mặt kết thúc  $\text{PbO}$  (1×1) và  $\text{TiO}_2$  (1×1). Tính toán mô phỏng được dựa trên lý thuyết phiếm hàm mật độ *ab initio* sử dụng xấp xỉ mật độ địa phương (LDA), kết quả chỉ ra rằng đối với cả hai mô hình bề mặt  $\text{PbO}$  và  $\text{TiO}_2$  (1×1), tính sắt điện trong các lớp  $\text{PbO}$  tăng khi chịu biến dạng góc dương và giảm khi chịu biến dạng góc âm. Đối với các lớp  $\text{TiO}_2$ , tính sắt điện tăng nhẹ đối với biến dạng góc dương và giảm mạnh đối với biến dạng góc âm.

*Từ khóa:* lý thuyết phiếm hàm mật độ, phân cực, biến dạng góc, màng mỏng sắt điện, bề mặt.

### 1. GIỚI THIỆU

Màng mỏng  $\text{PbTiO}_3$  đang được sử dụng rộng rãi trong các thiết bị vi cơ điện tử bởi tính sắt điện nổi trội của chúng, ví dụ trong các bộ truyền động MEMs/NEMs, các cảm biến, các bộ nhớ FeRAM [1, 2, 3, 4]. Hiện nay, các màng mỏng  $\text{PbTiO}_3$  đang được chế tạo bằng phương pháp mọc ghép trên bề mặt chất nền với chiều dày khoảng vài nanô mét [5, 6]. Do đặc thù về cấu trúc, sự ghép đôi không đồng nhất giữa mạng tinh thể của vật liệu nền và vật liệu mọc ghép gây ra các biến dạng cơ học trong màng mỏng [7, 8]. Biến dạng này sẽ làm thay đổi vị trí của các nguyên tử, đặc biệt là các nguyên tử trên bề mặt, do đó dẫn đến sự thay đổi tính chất sắt điện của màng mỏng.

Thời gian gần đây, đã có nhiều nỗ lực trong nghiên cứu về mối quan hệ giữa biến dạng cơ học và tính sắt điện của màng mỏng  $\text{PbTiO}_3$  ở cả lý thuyết và thực nghiệm [9, 10, 11, 12, 13, 14]. Mô hình lý thuyết của Umeno [9] dựa trên các nguyên tắc đầu tiên đã chứng minh rằng tính sắt

điện của màng mỏng tăng khi chịu biến dạng kéo và giảm khi chịu nén. Thực nghiệm trên màng mỏng  $\text{PbTiO}_3$  5 nm [12] cũng phát hiện ra biến dạng kéo làm xoay hướng phân cực.

Mặc dù đã có nhiều tiến bộ trong hiểu biết về biến dạng cơ học trên màng mỏng sắt điện, nhưng các nghiên cứu [9- 18] thường tập trung vào ảnh hưởng của biến dạng đẳng hướng và dọc trục. Do đó để có cái nhìn đầy đủ hơn về quan hệ giữa biến dạng cơ học và tính sắt điện trong màng mỏng, nghiên cứu này tập trung vào ảnh hưởng của biến dạng góc (strain shear) lên tính sắt điện của màng mỏng. Mô hình màng mỏng  $\text{PbTiO}_3$  (1×1) được mô phỏng qua nguyên tắc đầu (*ab initio*) dựa trên lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT). Kết quả thu được cho thấy, đối với các lớp PbO trong mô hình (1×1), biến dạng góc làm tăng tính phân cực khi chịu kéo và giảm khi chịu nén. Đối các lớp  $\text{TiO}_2$  trong hai mô hình (1×1), biến dạng góc đều làm tăng tính phân cực khi chịu cả kéo và nén. Quan hệ giữa biến dạng và ứng suất đã cho thấy độ bền lý tưởng của màng mỏng  $\text{PbTiO}_3$  phụ thuộc vào lớp nguyên tử ngoài cùng.

## 2. TÍNH TOÁN CHI TIẾT

### 2.1. Phương pháp mô phỏng

*Ab initio* nguyên lý đầu (first-principles) dựa trên lý thuyết phiếm hàm mật độ DFT (Density Functional Theory) sử dụng xấp xỉ mật độ địa phương LDA (Local Density Approximation) được thực hiện qua phần mềm Quantum Espresso [19]. Năng lượng trao đổi-tương quan được xác định thông qua biểu thức Ceperley-Alder [20] với tham số Perdew-Zunger [21]. Giả thế cực mềm xây dựng bởi Vanderbilt [22] được sử dụng để mô tả tương tác electron-ion, các electron hóa trị của Pb là  $5d$ ,  $6s$  và  $6p$ ; Ti là  $3s$ ,  $3p$ ,  $3d$  và  $4s$ ; O là  $2s$  và  $2p$  được khảo sát. Hàm sóng trên mặt phẳng sóng được khảo sát trong phạm vi năng lượng có ngưỡng là 30 Ry. Một ngưỡng lớn hơn là 270 Ry được sử dụng cho mật độ điện tích và điện tích gia tăng cần thiết khi sử dụng giả thế cực mềm.

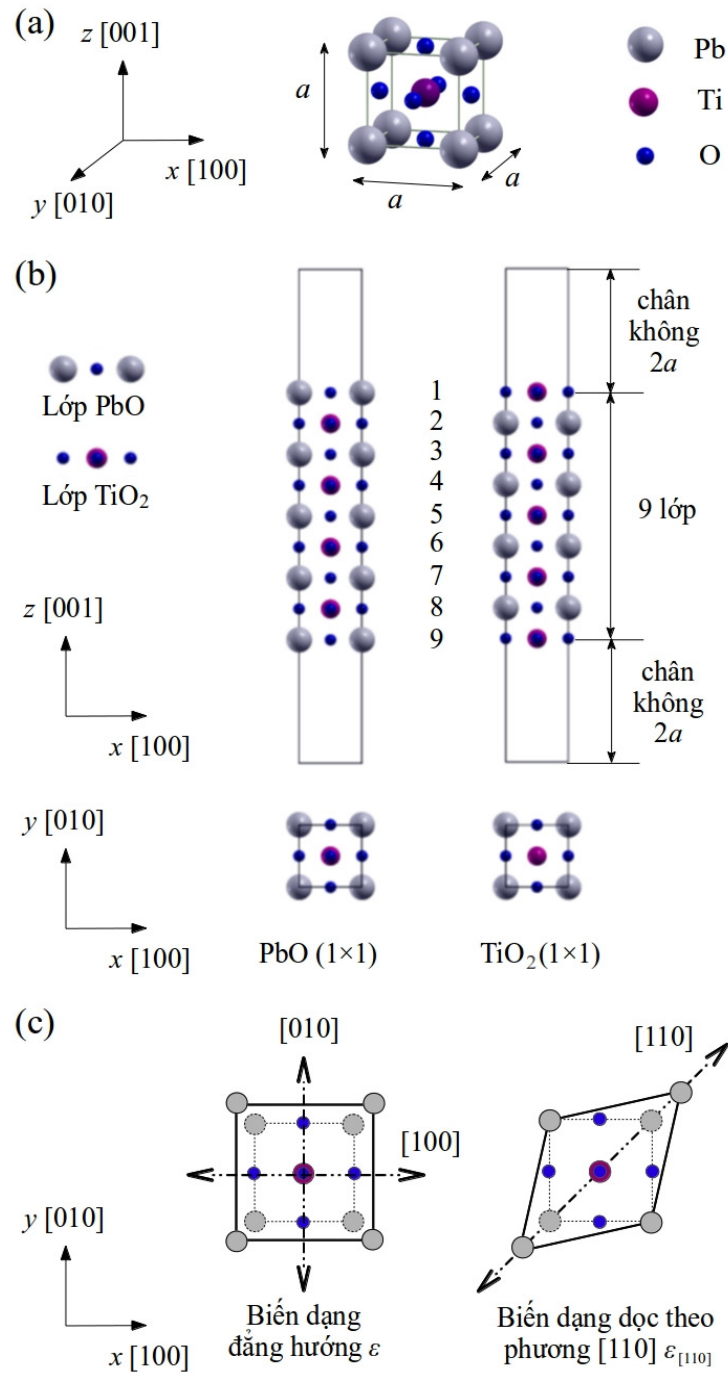
### 2.2. Mô hình và mô phỏng

Hình. 1a minh họa mạng đơn vị (unit cell) của  $\text{PbTiO}_3$  trong mô hình vật liệu khối (bulk). Hình. 1b minh họa mô hình màng mỏng  $\text{PbTiO}_3$  (1×1) với lớp bề mặt ngoài cùng  $\text{TiO}_2$  và PbO. Mạng đơn vị cho mỗi màng mỏng có cấu trúc thanh (slab) với mỗi thanh gồm chín lớp nguyên tử. Điều kiện biên chu kỳ được áp dụng ba chiều cho tất cả các mô hình. Để tránh ảnh hưởng của điều kiện biên chu kỳ theo phương  $z$  lên bề mặt trong các mô hình, vùng chân không được thiết lập với chiều dài bằng bốn lần hằng số mạng tinh thể  $a$  ( $a = 7,34$  a.u). Vùng Brillouin được lấy tích phân với lưới chia  $4 \times 4 \times 4$  Monkhorst-Pack điểm  $k$  [23] cho mô hình khối và  $4 \times 4 \times 3$  cho mô hình (1×1).

Cấu trúc cân bằng được thực hiện trong mô hình sử dụng giải thuật cực tiểu Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) dưới lực Hellmann-Feynman nhỏ hơn  $5,0 \times 10^{-4}$  Ry/a.u. Biến dạng đẳng hướng  $\varepsilon$  ( $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} \neq 0$ ,  $\gamma_{xy} = \gamma_{yx} = 0$ ) và biến dạng theo phương [110] ( $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} \neq 0$ ,  $\gamma_{xy} = \gamma_{yx} \neq 0$ ) được thực hiện trong mô phỏng (Hình. 1c). Trong cả hai trường hợp, gia số biến dạng  $\Delta\varepsilon$  được áp dụng qua mỗi bước, đồng thời vị trí của các nguyên tử trong mô hình được cân bằng ở mỗi bước tương ứng. Chú ý kích thước ô đơn vị theo phương  $[\bar{1}10]$  không thay đổi trong quá trình thực hiện biến dạng theo phương [110].

Trong các mô hình phân cực của  $\text{PbTiO}_3$ , hướng phân cực ban đầu có thể hoặc là [110] hoặc là [100]. Tính toán lý thuyết [9, 14] gần đây cho thấy rằng hướng phân cực [110] được ưu tiên

hơn do có mức năng lượng thấp hơn so với  $[100]$  trên cả hai bề mặt  $\text{TiO}_2$  và  $\text{PbO}$ . Do đó trong nghiên cứu này hướng phân cực ban đầu được chọn là  $[110]$ .

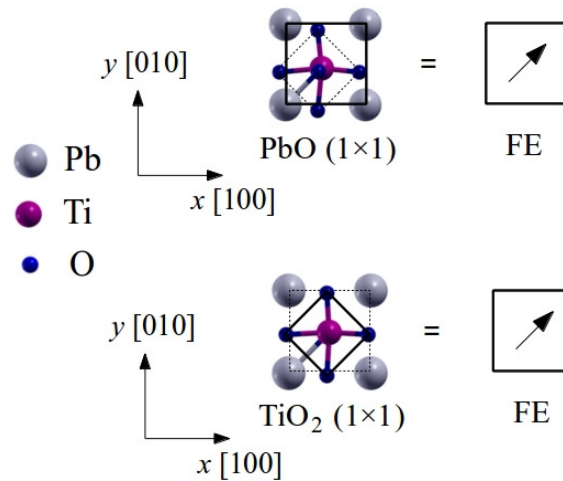


Hình 1. (a) Mô hình vật liệu sắt điện  $\text{PbTiO}_3$  dạng khối. (b) Mô hình màng mỏng sắt điện  $\text{PbTiO}_3$  (1×1) với hai bề mặt kết thúc  $\text{PbO}$  và  $\text{TiO}_2$ . (c) Sơ đồ biến dạng đẳng hướng  $\epsilon$  và biến dạng dọc theo phương  $[110]$   $\epsilon_{[110]}$ .

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Ảnh hưởng của bề mặt đến tính sắt điện

Lí thuyết [9, 24, 25] và thực nghiệm [26] đã cho thấy màng mỏng  $\text{PbTiO}_3$  tồn tại các pha sắt điện ở ngay điều kiện thường (chưa biến dạng). Hình 2 cho thấy màng mỏng  $\text{PbTiO}_3$  với cả hai bề mặt kết thúc  $\text{PbO}$  và  $\text{TiO}_2$  đều tồn tại pha sắt điện FE.



Hình 2. Mô hình (1x1) tồn tại pha sắt điện FE khi chưa chịu biến dạng. Các mô hình được mô tả bởi hai lớp nguyên tử ngoài cùng.

Để khảo sát tính phân cực của màng mỏng  $\text{PbTiO}_3$ , độ lệch phân cực (polarization distortion)  $\delta_\alpha$  và độ lệch trung bình trên mặt phẳng  $\delta$  được định nghĩa như sau:

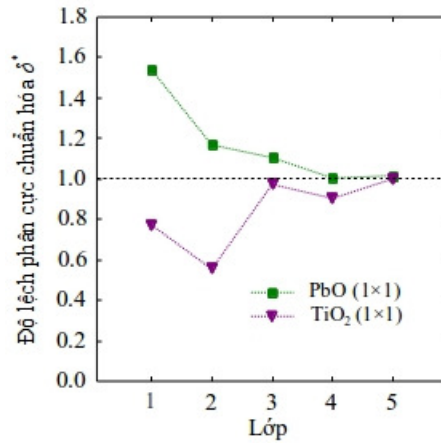
$$\delta_\alpha = \begin{cases} \overline{\delta_\alpha}(\text{Pb}) - \overline{\delta_\alpha}(\text{O}), & \text{PbO} \\ \overline{\delta_\alpha}(\text{Ti}) - \overline{\delta_\alpha}(\text{O}), & \text{TiO}_2 \end{cases} \quad (1)$$

và

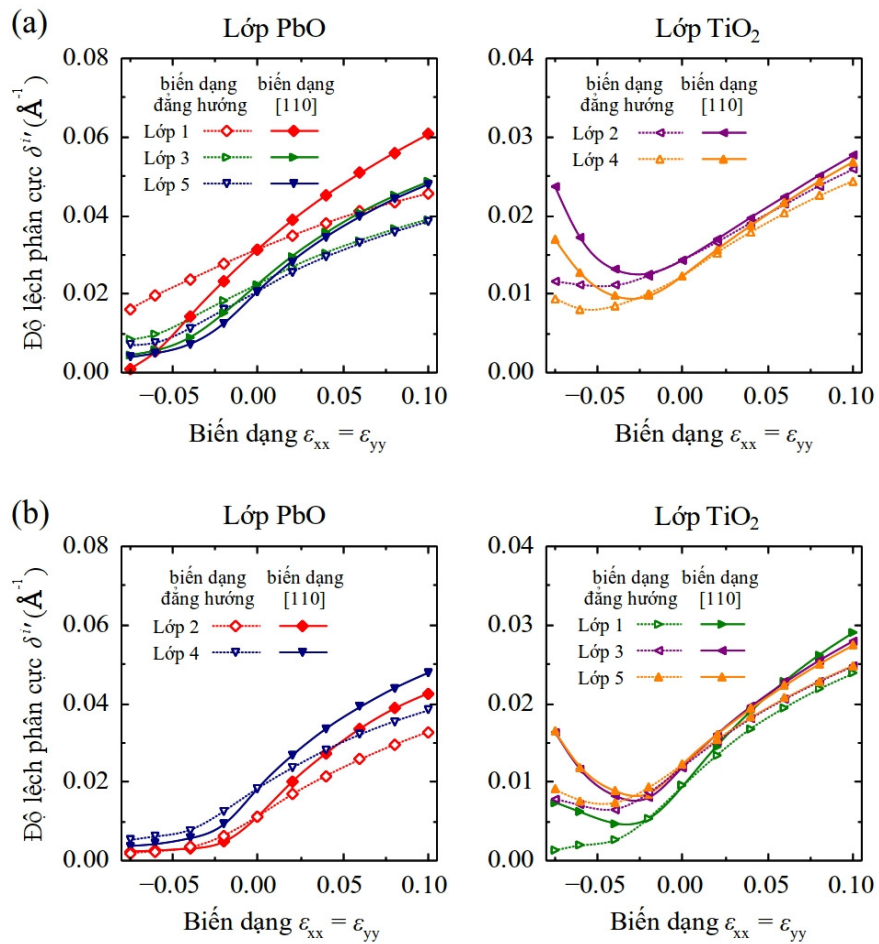
$$\delta = \sqrt{\delta_x^2 + \delta_y^2} \quad (2)$$

ở đây  $\overline{\delta_\alpha}$  là kí hiệu của trung bình chuyển vị của vị trí nguyên tử trong lớp nguyên tử thứ  $i$  so với vị trí của mạng lí tưởng theo các phương  $\alpha = x, y$ .

Hình. 3 trình bày kết quả độ lệch phân cực trong từng lớp trên mặt phẳng Oxy cho màng mỏng  $\text{PbTiO}_3$  với cả hai bề mặt kết thúc  $\text{PbO}$  và  $\text{TiO}_2$ . Ở đây, độ lệch phân cực được chuẩn hóa bởi độ lệch phân cực của vật liệu khối,  $\delta^* = \delta^i / \delta^{khối}$ , với giá trị  $\delta^{khối}$  của hai lớp  $\text{PbO}$  và  $\text{TiO}_2$  lần lượt là 0,308 và 0,185 Å. Mô hình có tính chất đối xứng theo phương  $z$ , phần nửa trên và dưới có tính chất giống hệt nhau, nên hình 3 chỉ thể hiện độ lệch phân cực của phần nửa trên. Trong hình 3, độ lệch phân cực  $\delta^i$  của màng mỏng  $\text{PbO}$  (1x1) tăng về phía lớp bề mặt, trong khi xu hướng ngược lại đối với  $\text{TiO}_2$  (1x1). Điều này tiết lộ rằng màng mỏng  $\text{PbO}$  (1x1) thể hiện sự bất ổn trong cấu trúc lớn hơn so với vật liệu khối và ngược lại đối với  $\text{TiO}_2$  (1x1). Tại lớp thứ năm, độ lệch phân cực của tất cả các mô hình đều giống với vật liệu khối. Do đó độ dày 9 lớp nguyên tử của các mô hình là phù hợp để khảo sát sự ảnh hưởng của bề mặt.



Hình 3. Độ lệch phân cực chuẩn hóa trong từng lớp của màng mỏng  $\text{PbTiO}_3$  khi chưa chịu biến dạng.



Hình 4. Độ lệch phân cực trong từng lớp của màng mỏng  $\text{PbTiO}_3$  (1x1) với bề mặt PbO (a) và  $\text{TiO}_2$  (b) dưới biến dạng đẳng hướng  $\epsilon$  và biến dạng [110]  $\epsilon_{[110]}$ .

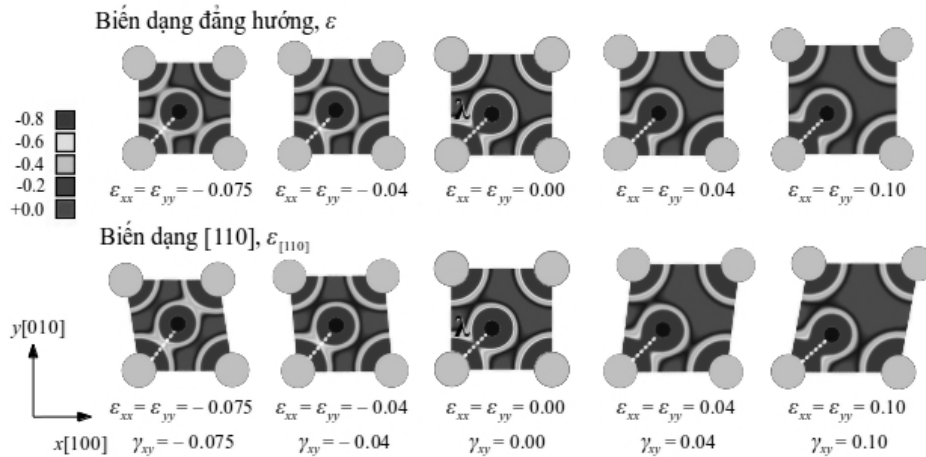
### 3.2. Ảnh hưởng của biến dạng góc đến tính sắt điện của màng mỏng PbTiO<sub>3</sub>

Như chúng ta đã biết, biến dạng góc thuần túy rất khó thực nghiệm trên màng mỏng. Tuy nhiên trong thực tế màng mỏng khó tránh được ảnh hưởng của biến dạng góc. Để làm rõ ảnh hưởng này đến tính sắt điện của màng mỏng, biến dạng dọc theo phương [110]  $\epsilon_{[110]}$ , được sử dụng. Với mục đích khử các thành phần biến dạng dọc trục  $\epsilon_{xx}$  và  $\epsilon_{yy}$  trong biến dạng [110], biến dạng đẳng hướng  $\epsilon$  (không bao gồm thành phần biến dạng góc) với cùng giá trị  $\epsilon_{xx}$  và  $\epsilon_{yy}$  tương ứng được so sánh.

Hình. 4 trình bày kết quả độ lệch phân cực của biến dạng [110]  $\epsilon_{[110]}$  và biến dạng đẳng hướng  $\epsilon$  với cùng giá trị biến dạng dọc trục  $\epsilon_{xx}$  và  $\epsilon_{yy}$ . Ở đây, độ lệch phân cực được định nghĩa là  $\delta' = \delta/A$  ( $A$  là diện tích bề mặt). Biến dạng được thực hiện trong mô phỏng lên đến giá trị 20% với kéo và -15% với nén (biến dạng  $\epsilon = \epsilon_{[110]} = 20\%$  có nghĩa  $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = 10\%$  hoặc hằng số mạng tinh thể được thay đổi 10% tương ứng theo phương [100] và [010]). Hình. 4 cho thấy tính phân cực trên các lớp PbO ở cả hai mô hình PbO (1x1) và TiO<sub>2</sub> (1x1) đều tăng dưới biến dạng kéo, và giảm dưới biến dạng nén. Sự khác nhau của độ lệch phân cực trong biến dạng đẳng hướng và biến dạng [110] là do thành phần biến dạng góc  $\gamma_{xy}$  gây ra. Trong các lớp PbO, biến dạng góc làm tăng tính phân cực khi kéo và giảm khi nén. Đặc biệt tại lớp PbO bề mặt, ảnh hưởng này được thấy rõ ràng nhất. Đối với các lớp TiO<sub>2</sub>, biến dạng góc làm tăng tính phân cực dưới cả kéo lẫn nén, đặc biệt dưới giá trị nén cao, ảnh hưởng là rõ ràng đối với tất cả các lớp trong màng mỏng.

### 3.3. Mật độ điện tử dưới biến dạng dọc trục trong màng mỏng PbTiO<sub>3</sub>

Hình 5 cho thấy mật độ điện tử trên cả hai bề mặt PbO và TiO<sub>2</sub> dưới biến dạng  $\epsilon$  và  $\epsilon_{[110]}$ . Mật độ điện tử sẽ cho thấy cấu trúc của hệ nguyên tử bao gồm cả hạt nhân và các electron có trong hệ. Nhìn vào mật độ điện tử ta thấy độ phân cực trong PbTiO<sub>3</sub> tương đối lớn là bắt nguồn từ liên kết cộng hóa trị Pb-O lớn được hình thành từ lai hóa giữa các lớp electron hóa trị ngoài cùng Pb 6s và O 2p.



Hình 5. Mật độ điện tử trên lớp bề mặt ngoài cùng của màng mỏng với hai bề mặt PbO và TiO<sub>2</sub> dưới biến dạng đẳng hướng  $\epsilon$  và biến dạng [110]  $\epsilon_{[110]}$ . Trên bề mặt PbO có các cạnh là nguyên tử Pb màu xám và tâm là nguyên tử O màu xanh. Trên bề mặt TiO<sub>2</sub> có tâm là nguyên tử Ti màu tím và ở giữa các cạnh là nguyên tử O màu xanh. Mật độ của các điện tử là được biểu diễn bằng màu. Đơn vị  $e/(a.u.)^3$ .

#### 4. KẾT LUẬN

Trong bài báo này, lý thuyết phiến hàm mật độ *ab initio* được sử dụng để nghiên cứu các tính chất của vật liệu sắt điện  $PbTiO_3$  ( $1 \times 1$ ) với cấu trúc màng mỏng dưới ảnh hưởng của biến dạng góc. Kết quả thu được cho thấy rằng độ lệch phân cực của màng mỏng phụ thuộc lớn vào bề mặt của lớp nguyên tử ngoài cùng. Với bề mặt  $PbO$  tính phân cực tăng tại lớp bề mặt và ngược lại đối với bề mặt  $TiO_2$  trong mô hình ( $1 \times 1$ ). Tính toán độ lệch phân cực trên cả hai mô hình  $PbO$  ( $1 \times 1$ ) và  $TiO_2$  ( $1 \times 1$ ) đã cho thấy với các lớp  $PbO$ , biến dạng góc làm tăng tính phân cực khi chịu kéo và giảm khi chịu nén, đặc biệt với lớp  $PbO$  ngoài cùng, ảnh hưởng của biến dạng góc rất rõ ràng. Đối với các lớp  $TiO_2$ , ảnh hưởng biến dạng góc làm tính phân cực tăng nhẹ khi chịu kéo và tăng mạnh khi chịu nén. Ảnh hưởng của biến dạng góc lên lớp bề mặt giống với các lớp bên trong đối với các lớp  $TiO_2$ .

*Lời cảm ơn.* Các tác giả xin chân thành cảm ơn Quỹ phát triển khoa học và công nghệ quốc gia (NAFOSTED) đã hỗ trợ kinh phí cho đề tài mã số 107.02.16.09 để thực hiện nghiên cứu này.

#### THAM KHẢO

1. Scott J. F. - *Ferroelectric Memories* Springer, Berlin, 2000.
2. Ramesh R. - *Thin Film Ferroelectric Materials and Devices* Kluwer Academic, Boston, 1997.
3. Scott J. F. and Pazde Araujo C.A. - *Science* **246** (1989) 1400.
4. Hong S. K. - *Bulletin of KIEEME* **21** (2008) 23.
5. Fong D. D., Stephenson G.B., Streiffer S.K., Eastman J.A., Auciello O., Fuoss P. H., Thompson C. - *Science* **304** (2004) 1650.
6. Streiffer S.K., Eastman J.A., Fong D.D., Thompson C., Munkholm A., Murty M.V.R., Auciello O., Bai G.R., Stephenson G. B. - *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 067601.
7. Kwak B. S., Erbil A., Budai J. D., Chisholm M. F., Boatner L. A., Wilkens B. J. - *Phys. Rev. B* **49** (1994) 14865.
8. Bai G. R., Chang H. L. M., Foster C.M., Shen Z., Lan D. J. - *J. Mater. Res.* **9** (1994) 156.
9. Umeno Y., Shimada T., Kitamura T., Elsasser C. - *Phys. Rev. B* **74** (2006) 174111.
10. Diéguez O., Rabe K.M., Vanderbilt D. - *Phys. Rev. B* **72** (2005) 144101.
11. Pertsev N. A., Zembilgotov A. G., Tagantsev A. K. - *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 1988.
12. Catalan G., Janssens A., Rispens G., Csiszar S., Seeck O., Rijders G., Blank D. H. A., Noheda B. - *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 127602.
13. Catalan G., Lubk A., Vlooswijk A.H.G., Snoeck E., Magen C., Janssens A., Rispens G., Rijnders G., Blank D.H. A., Noheda B. - *Nature Materials* **10** (2011) 963-967.
14. Shimada T., Wakahara K., Umeno Y., Kitamura T. - *J. Phys.:Condens. Matter* **20** (2008) 325225.
15. Shimada T., Tomoda S., Kitamura T. - *J. Phys.:Condens. Matter* **22** (2010) 355901.
16. Shimada T., Wang X., Tomoda S., Martin P., Elsasser C., Kitamura T. - *Phys. Rev. B* **83** (2011) 094121.
17. Shimada T., Umeno Y., Kitamura T. - *Phys. Rev. B* **77** (2008) 094105.

18. Shimada T., Tomoda S., Kitamura T. - Phys. Rev. B **79** (2009) 024102.
19. Giannozzi P., et al. - J. Phys.: Condens. Matter **21** (2009) 395502.
20. Ceperley D. M., Alder B. J. - Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 566.
21. Perdew J.P., Zunger A. - Phys. Rev. B **23** (1981) 5048.
22. Vanderbilt D. - Phys. Rev. B **41** (1990) R7892.
23. Monkhorst H. J. and Pack J. D. - Phys. Rev. B **13** (1976) 5188.
24. Bungaro C., Rabe K. M. - Phys. Rev. B **71** (2005) 035420.
25. Sepliarsky M., Stachiotti M.G., Migoni R. L. - Phys. Rev. B **72** (2005) 014110.
26. Munkholm A., Streiffer S. K., Ramana Murty M. V., Eastman J. A., Thompson C., Auciello O., Thompson L., Moore J. F., Stephenson G. B. - Phys. Rev. Lett. **88** (2002) 16101.

### ABSTRACT

#### SHEAR STRAIN IN PbTiO<sub>3</sub> SURFACES: A FIRST-PRINCIPLES THEORETICAL STUDY

Nguyen Tuan Hung<sup>1,2,\*</sup>, Do Van Truong<sup>1,2</sup>, Takayuki Kitamura<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Department of Design of Machinery and Robot, Hanoi University of Science and Technology*

<sup>2</sup>*Internationnal Research Center for Computational Materials Science, Hanoi University of Science and Technology*

<sup>3</sup>*Department of Mechanical Engineering and Sciences, Kyoto University, Kyoto 606-8501, Japan*

\*Email: [n.t.hung@live.com](mailto:n.t.hung@live.com)

Ferroelectric materials PbTiO<sub>3</sub> with thin film structures have widely been used in technology applications, e.g., actuators in MEMs/NEMs and nonvolatile random access memories (FeRAM). The focus of this study is to put on the effects of shear strain on the ferroelectricity of the PbTiO<sub>3</sub> thin film with both the PbO-terminated (1×1) surfaces and the TiO<sub>2</sub>-terminated (1×1) surface. Based on *ab initio* density functional theory calculations with the local density approximation (LDA), we have found out that in both the PbO and TiO<sub>2</sub>-terminated (1×1) models, the ferroelectricity in the PbO layers was enhanced under the positive shear strain while it was suppressed under the negative one. For the TiO<sub>2</sub> layers, the ferroelectricity was slightly enhanced and sharply suppressed under the positive and negative shear strains, respectively.

*Keywords:* density functional theory, polarization, shear strain, thin film, surface.