

文章编号: 1000-324X(2007)04-0583-07

铁电体中相变临界尺寸的研究现状

宋红章^{1,2}, 李永祥¹, 殷庆瑞¹

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘 要: 从铁电薄膜和铁电颗粒两大方面回顾了处理尺寸效应的理论研究方法 (包括宏观的热力学唯像理论、微观的横场 Ising 模型和第一性原理计算) 和铁电相变临界尺寸的理论预测. 总结了从 50 年代以来实验中观测到的各种铁电材料的临界尺寸, 简单介绍了铁电纳米陶瓷的一些尺寸效应, 并叙述了近几年才开始报道的铁电纳米线中的铁电相变. 最后指出了目前研究现状中存在的一些问题.

关 键 词: 铁电薄膜; 铁电颗粒; 铁电陶瓷; 铁电纳米线; 相变临界尺寸

中图分类号: TM221 **文献标识码:** A

Progress in Research on Critical Size of Phase Transition in Ferroelectrics

SONG Hong-Zhang^{1,2}, LI Yong-Xiang¹, YIN Qing-Rui¹

(1. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructures, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Theoretical approaches (such as macroscopic thermodynamics phenomenological approach, microscopic transverse field Ising model and first-principles calculation) in dealing with size effect and predicts on critical size of ferroelectric phase transition are reviewed from two aspects, ferroelectric film and ferroelectric grain, respectively. Critical sizes of some ferroelectrics observed in experiments are summarized from 1950s. Some size effects of ferroelectric ceramics are introduced simply. Ferroelectric phase transitions of ferroelectric nanowires reported recently are narrated too. Finally, some problems in researching progress are pointed out.

Key words ferroelectric films; ferroelectric grains; ferroelectric ceramics; ferroelectric nanowires; critical size of phase transition

1 引言

当材料的尺寸在纳米或更小时, 由于存在表面效应和量子尺寸效应, 会出现一些常规材料所不具备的奇异特性, 且一些性能随尺寸显著地变化. 铁电体的尺寸效应研究早在 50 年代就有报道, 但当时人们对它只是一种纯学术的兴趣. 近年来, 由于铁电薄膜在微电子器件中的应用越来越广^[1,2], 以及以铁电微粉为活性组元的精细复合功能材料的出现, 铁电薄膜和铁电微粉的研究成为铁电学和材

料科学的热点之一. 由于铁电薄膜的厚度和铁电微粉的粒径通常在亚微米或更小, 且电子器件越来越微型化, 铁电体的尺寸效应得到了广泛的研究, 其中低维铁电体的铁电相变临界尺寸的问题更是引起极大关注.

在绝大多数情况下, 随着尺寸的减小, 自发极化变弱, 铁电相变温度降低. 从广义来讲, 铁电相变的临界尺寸可以分为两类: 第一类指铁电体由多畴向单畴转变的临界尺寸. 例如, 钟维烈等人报道

收稿日期: 2006-08-28, 收到修改稿日期: 2006-10-21

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (2002CB613307); 国家自然科学基金 (50572113)

作者简介: 宋红章 (1979-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 李永祥. E-mail: yxli@mail.sic.ac.cn

PbTiO₃ 和 BaTiO₃ 颗粒由多畴向单畴转变的临界尺寸分别为 25、100nm^[3]; 南京大学的 Ren 则报道了 PbTiO₃ 薄膜中的第一类临界晶粒尺寸为 150nm^[4]. 第二类指铁电体的尺寸减小到某个临界值时, 自发极化消失, 铁电性不能继续维持, 铁电体中发生尺寸驱动的铁电-顺电相变, 发生这个相变的尺寸称为铁电临界尺寸. 或者定义为当铁电体的尺寸减小到某个临界值时铁电体的相变居里温度降至绝对零度, 对应的尺寸即是铁电临界尺寸. 本文中后面的临界尺寸都是指第二类临界尺寸. 由于目前国内很少有关于铁电相变临界尺寸的综述报道, 所以作者希望能抛砖引玉, 以促进铁电体尺寸效应的更进一步的理论研究、改进样品的制备方法、提高检测手段以测量更薄铁电薄膜、更细铁电颗粒中的极化对尺寸的依赖关系. 至于尺寸效应对材料性能的影响限于篇幅, 不作具体介绍, 可参考相关文献^[5].

2 铁电薄膜中的铁电相变

2.1 理论研究方法

处理有限尺寸铁电体的理论主要有朗道-德文希尔理论、横场 Ising 模型^[6]及基于第一性原理的理论模型计算.

在尺寸有限的不均匀系统中, 能量密度是位置的函数, 因此只能从总自由能出发, 取顺电相自由能为零, 则总自由能 g_1 可写为

$$g_1 = \int \left[\frac{1}{2} \alpha_0 (T - T_{0\infty}) P^2 + \frac{1}{4} \beta P^4 + \frac{1}{6} \gamma P^6 + \frac{1}{2} K (\nabla P)^2 \right] d\nu + \int \frac{1}{2} K \delta^{-1} P^2 ds \quad (1)$$

其中 $T_{0\infty}$ 是体材料的居里-外斯温度, 对于二级相变即为体材料的居里温度 $T_{c\infty}$. 体积分和面积分分别给出了体内和表面层的总自由能. 与无限大的均匀系统相比, 引入了表面项和极化的梯度项, δ 是外推长度 (extrapolation length), 反映了表面与内部的差别, 它是将表面层的极化外推至零所得出的长度. 系数 K 量度了极化不均匀对自由能的贡献.

Tilley 和 Zeks^[7] 首先用朗道-德文希尔理论研究了铁电薄膜中的二级相变. 研究表明, 二级相变的基本特征不因 P^6 项的存在而改变, 所以通常令 $\gamma=0$. 通过近似求解, 铁电临界尺寸 L_c 的表达式为

$$L_c = 2\xi(0) \tan^{-1}(\xi(0)/\delta) \quad (2)$$

其中, ξ 为关联长度或关联半径 (correlation length, $\xi = |K/[\alpha_0(T - T_{\infty})]|^{1/2}$). 图 1^[6] 给出了 $(T_c - T_{c\infty})/T_{c\infty}$

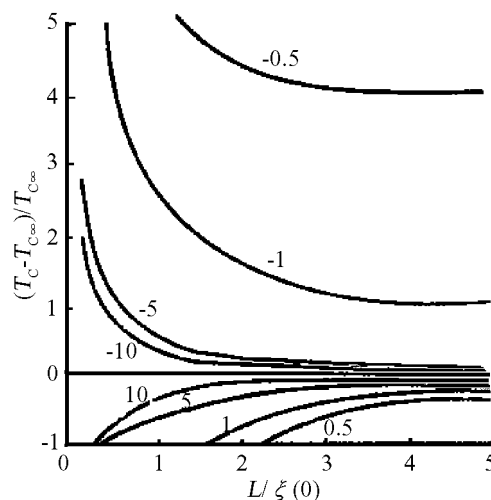


图 1 相变温度 T_c 与 $L/\xi(0)$ 的关系曲线

Fig. 1 Curie temperature T_c vs $L/\xi(0)$

$T_{c\infty}$ 对 $L/\xi(0)$ 的关系曲线, 图中曲线上的参量是 $\delta/\xi(0)$. 可见, 当 $\delta > 0$ (表面效应) 时, T_c 随 L 减小而缓慢下降, 曲线与横轴的交点给出临界尺寸 L_c ; 当 $\delta < 0$ 时, T_c 随 L 减小而急剧上升.

文献 [7] 中还计算得到自发极化的厚度分布, 当 $\delta > 0$ 时, 随着温度升高, P 减少; 在同一温度, P 沿厚度的分布是中心高, 两边低, 表现了表面层附近铁电相互作用弱的特点. 不过在温度高时, 中心与边沿的差别变小, 这是因为在接近 T_c 时关联长度发散, 外推长度与关联长度同数量级, 外推长度 $\delta = \infty$ 表示表面与内部无差别. 当 $\delta < 0$ 时, 与 $\delta > 0$ 的情况比较, 不同的是表面层的极化大于内部极化, 膜的居里温度高于体材料的居里温度; 相同的是接近居里温度时, 表面与内部的差别趋于相等.

以上的讨论是针对二级相变的, Scott 等将上述方法推广到一级相变^[8], 计算了相变温度以及极化沿厚度的分布及不同温度时的平均极化, 他们得出的主要结果与二级的相似. 在 $\delta > 0$ 时, 表面层极化小于体内极化, 相变温度随厚度减少而下降; $\delta < 0$ 时则相反. 不过在 $\delta < 0$, 且 $T \approx T_{0\infty}[3/4 + (\xi/\delta)^2]$ 时表面层首先出现自发极化, 而体内仍为顺电相.

王春雷等人用横场 Ising 模型讨论了超薄铁电膜的相变问题^[9]. 假设表面层膜自旋相互作用系数 J_{ij} 与体内的不同, 这相应于前面宏观唯像理论中的外推长度 δ 不是无穷大. 并用 J_s 表示表面层膜自旋相互作用系数, 即如果两个膜自旋均处于表面层, 则 $J_{ij} = J_s$, 其它情况下均为 $J_{ij} = J$. 在宏观理论中外推长度 δ 衡量了表面与体内相互作用的差异, 而这里 J_s 衡量了表面相互作用的强弱. 并假设

膜自旋形成简立方阵列, 坐标轴与立方边平行. 对于单一表面层的总层数为 n 的薄膜, 图 2^[9] 示出了居里温度 $T_c(n)/T_{c\infty}$ 随 J_s/J 的变化曲线. 从图中可以看出: 无隧穿运动 (隧穿频率 $\Omega=0$) 的情况下 (图 2(a)), 只要表面层相互作用不为零, 则任意厚度的膜都存在铁电相变 ($T_c(n) > 0$); 有隧穿运动时 (图 2(b)), 对于 $n=1$ 或 2 的膜, 只有表面相互作用较大时才可能发生铁电相变. 发现存在一个临界表面层相互作用系数 $J_{sc} = 1.25J$. 当 $J_s < J_{sc}$ 时, 膜的 $T_c(n)$ 小于块体材料的 $T_{c\infty}$; 当 $J_s > J_{sc}$ 时, 除 $n=1$ 以外, $T_c(n) > T_{c\infty}$. 文献中还给出了 $n=8$ 的薄膜基态自发极化随厚度的分布图, 当 $J_s < J_{sc}$ 时, 表面附近自发极化减少; 当 $J_s > J_{sc}$ 时, 表面附近极化增大.

应用量子力学理论, 只借助基本常量和某些合

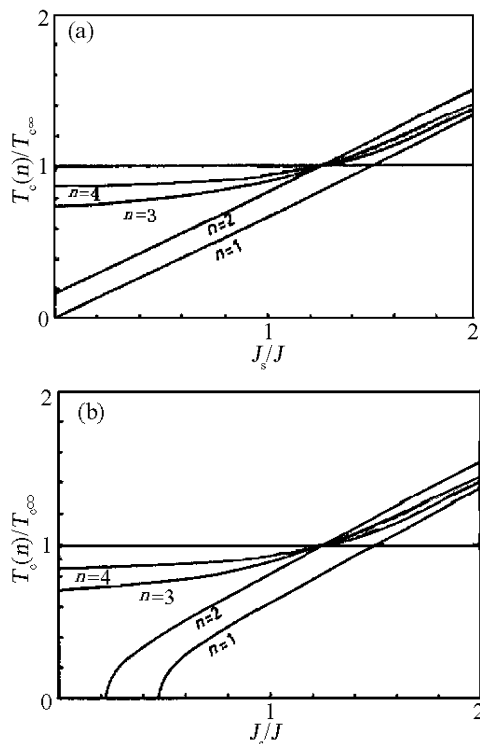


图 2 单一表面层膜的居里温度随 J_s/J 的变化

Fig. 2 Curie temperature vs J_s/J for one-surface-layer films

$n = 1 - 10$; (a) $\Omega=0$; (b) $\Omega/J=1$

理的近似进行的计算称为第一性原理 (first principle) 的计算. 这种计算如实地把固体作为电子和原子核组成的多粒子系统, 求出系统的总能量, 根据总能量与电子结构和原子核构型的关系, 确定系统的状态. Ghosez 和 Rabe^[10] 利用第一性原理计算研究了处于基态的 PbTiO_3 薄膜的自发极化. 在电短路的边界条件, 且没有应力存在的情况下, 发现在仅有三个晶胞厚度 ($\sim 1.2\text{nm}$) 的 (001) 超薄膜中存在自发极化沿垂直方向的铁电基态, 并把这种现象归因于在表面处自发极化得到极大增强.

退极化场的影响是一个很重要的问题, 一般认为, 退极化效应使自发极化减小, 相变温度降低, 但随着厚度的减小, 退极化的影响减弱, 不少学者从不同的角度对之进行了研究. Tilley 和 Zeks^[11] 研究了电导率有限的金属电极间的铁电膜, 但他们只考虑了薄膜的外推长度为无穷大的情况, 这意味着忽略了表面效应. 这时的退极化效应来源于电极的自由能, 后者与电极金属的 Thomas-Fermi 屏蔽长度有关. 假设屏蔽长度为 $0.5 \sim 1.0\text{\AA}$ (理想导体为零), 估计铁电临界尺寸约为 100nm .

Junquera 和 Ghosez^[12] 则利用第一性原理计算预言在两个金属性 SrRuO_3 电极之间的 BaTiO_3 薄膜存在一个约为 6 个晶胞 ($\sim 2.4\text{nm}$) 厚度的临界尺寸. 他们把这种铁电性非稳态消失的现象归因于铁电体 - 金属表面处的偶极子形成了退极化场.

2.2 实验观测

实验中观测到的一些关于铁电薄膜的临界厚度 L_c 列于表 1 中, 并标出了他们的来源文献. 其中一些尺寸并不是临界尺寸, 而是实验中在这个尺寸能够观测到铁电特性, 所以临界厚度 L_c 应该在这个数值之下, 用小于 ($<$) 表示. 其中文献 [28] 的数据并不是在实验中直接观测到的, 而是从观测的数据拟和的曲线与坐标轴的交点预言的; 并且实验用的薄膜是外延法制备的, 实验数据均是薄膜存在外延应变的情况下测得的, 而这种应变能导致居里温度的升高.

表 1 几种铁电薄膜的临界厚度 L_c

Table 1 Critical thicknesses of several ferroelectric films

Materials	BaTiO_3	$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$	$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$	$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$	PbTiO_3	BaTiO_3
L_c/nm	12	4	<10	16	0.8	2–10
Ref.	[13]	[14]	[15]	[16]	[17]	[18]

3 铁电颗粒中的铁电相变

近年来随着水热法、溶胶-凝胶法和共沉淀法等陶瓷粉体材料的软化学制备技术的发展,提供了均匀的尺寸可控的铁电颗粒,而且铁电颗粒是精细复合功能材料中一种重要的活性组元,所以关于铁电颗粒的研究越来越多.

3.1 理论研究方法

王玉国等人首先采用了唯像理论开展了铁电颗粒相变的理论研究^[19-21]. 总自由能如式(1)所示,假设颗粒为球形,自发极化沿同一方向,但其大小只依赖于它与球心的距离. 但是与薄膜相比,颗粒的外推长度与尺寸大小相关,外推长度可以表示为

$$\frac{1}{\delta} = \frac{5}{d} + \frac{1}{\delta_{\infty}} \left(1 + \frac{\alpha_0}{d} \right) \quad (3)$$

其中 α_0 为点阵常量, δ_{∞} 表示直径无穷大时(即表面为平面)的外推长度. 普遍情况下只能求数值解,他们用有限差法分别对一级和二级相变求数值解,得出自发极化在球内的分布. 外推长度为正时颗粒表面自发极化比体内的小;外推长度为负时,表面自发极化比体内的大,自发极化可维持到显著高于 T_{∞} 的温度,这些均与薄膜的情况类似.

他们进一步计算了 $T = 0\text{K}$ 时自发极化与颗粒尺寸的关系. 以二级相变铁电体为例,图3和图4^[20]分别示出了在 $\delta_{\infty} > 0$ 、 $\delta_{\infty} < 0$ 时自发极化与直径的关系. 图中 $P(r=0)$ 、 $P(r=d/2)$ 和 \bar{P} 分别表示球心、表面处自发极化和平均自发极化. $\delta_{\infty} > 0$ 时,表面的自发极化总是低于体内的值;在 $\delta_{\infty} < 0$ 时,表面的自发极化在 d 大时高于体内的值,而在 d 小时低于体内的值,转变点相应于 $d = 5|\delta_{\infty}| + \alpha_0$, 此时 $\delta=0$. 可见不管 δ_{∞} 为正或负,当颗粒直径 d 足够小时,自发极化将消失,即发生尺寸驱动的铁电-顺电相变. 这与薄膜时的情形不同,薄膜只有在 $\delta_{\infty} > 0$ 时才发生这种相变. 并预言 PbTiO_3 和 BaTiO_3 的铁电临界尺寸分别为 4.2、44nm.

此外,钟维烈和王渊旭还从表面能的观点讨论了这个相变^[22]. 在朗道相变理论的框架内,推导了铁电临界尺寸的表示式,提供了由表面能密度确定临界尺寸的方法.

3.2 实验观测

实验中观测到的一些关于铁电超细粉(或颗粒)的临界尺寸 d_c (直径)列于表2和表3中,同表1中

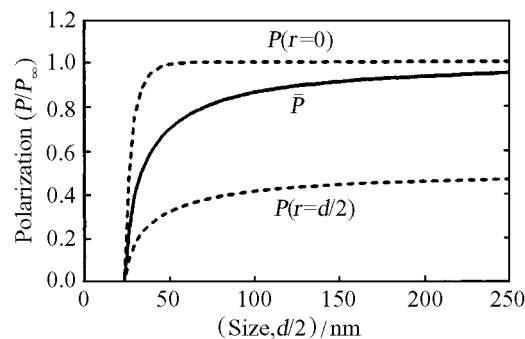


图3 二级相变铁电体自发极化与尺寸的关系

Fig. 3 Size dependence of the polarization of a ferroelectric particle with a second-order phase transition $\alpha_0=1$; $\beta=1$; $K=100$; $\delta_{\infty}=10$

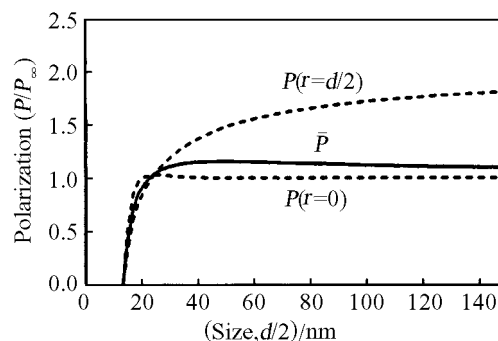


图4 二级相变铁电体自发极化与尺寸的关系

Fig. 4 Size dependence of the polarization of a ferroelectric particle with a second-order phase transition $\alpha_0=1$; $\beta=1$; $K=100$; $\delta_{\infty}=-10$

的情况一样,其中一些尺寸并不是临界尺寸,而是实验中在这个尺寸观测到铁电特性,所以临界尺寸 d_c 应该在这个数值之下,用小于(<)表示. 同样表中的一些数据不是从实验中直接观察到的,而是从观测的数据拟和的曲线延长后与坐标轴相交得到的. 另外,文献[39]中提出了一个经验公式,小尺寸情况下, PbTiO_3 颗粒的居里温度 $T_c=500-588.5/(d-12.6)$, 其中 d 为直径. 文献[25]则给出了 BaTiO_3 颗粒居里温度的经验公式, $T_c=128-700/(d-110)$.

4 铁电陶瓷中的一些尺寸效应

陶瓷的显微颗粒尺寸 $< 10\mu\text{m}$ 时,才可以明显地观察到尺寸效应. 其中研究较多的是晶粒大小对陶瓷电容率和相变温度的影响,图5^[43,44]示出了 25 和 70°C 下 BaTiO_3 相对电容率与晶粒尺寸的关系曲线,在平均晶粒尺寸约为 800nm 时电容率有一个明显的最大值. Shaikh 等^[45]在综合应力模型和畴壁模型的基础上,比较全面地处理了这

表 2 BaTiO₃ 铁电颗粒的临界尺寸
Table 2 Critical sizes of BaTiO₃ grains

Materials	BaTiO ₃	BaTiO ₃	BaTiO ₃	BaTiO ₃	BaTiO ₃	BaTiO ₃	BaTiO ₃	BaTiO ₃	BaTiO ₃	BaTiO ₃
d_c/nm	<20	5	120	100–200	< 25	90	49	30	54	10
Ref.	[23]	[24]	[25]	[26]	[27]	[28]	[29]	[30]	[31]	[32]

表 3 BaTiO₃、SrBi₂Ta₂O₉、Bi₄Ti₃O₁₂、KH₂PO₄ 和 PbTiO₃ 的临界尺寸
Table 3 Critical sizes of BaTiO₃, SrBi₂Ta₂O₉, Bi₄Ti₃O₁₂, KH₂PO₄ and PbTiO₃

Materials	BaTiO ₃	BaTiO ₃	BaTiO ₃	SrBi ₂ Ta ₂ O ₉	Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	KH ₂ PO ₄	PbTiO ₃	PbTiO ₃	PbTiO ₃	PbTiO ₃
d_c/nm	70	67	40	2.6	44	150	13.8	9.1	7	8.2
Ref.	[33]	[34]	[35]	[36]	[37]	[38]	[39]	[40]	[41]	[42]

个问题. 他们将陶瓷分为晶粒和晶界两部分, 晶界电容率较低. 随着晶粒的减少, 一方面, 晶界所占体积百分数增大, 电容率下降; 另一方面, 内应力和畴壁则使电容率升高. 他们计算的结果与实验符合的较好. 文献 [44] 利用晶界处的介质砖墙模型的“本征死层效应” (intrinsic dead layer effect) 解释了 800nm 以下 ϵ_r 的下降. 他们取晶粒边界的宽度为 8Å, 且取其电容率值 130 不随温度变化, 计算的结果也与实验符合的较好.

一般认为, 随着晶粒进一步的减少, 铁电相的结构畸变 ($c/a-1$) 逐渐降低, 在颗粒度 <100nm 之后时, 铁电畴难以在晶粒的结晶态“芯”中发展或难以存在, 使钛酸钡陶瓷在室温下有部分微粒逐步从铁电体过渡为顺电体 [16,45]. 文献 [46] 中采用介电测量确定铁电临界尺寸的方法报道了七种晶粒大小不同的 BaTiO₃ 样品电容率随温度的变化, 最后得出铁电临界尺寸可能在 105nm 附近的结论.

但是, Frey 等 [44] 却发现即使在平均晶粒尺寸为 70nm 甚至 40nm 时 BaTiO₃ 陶瓷中依然存在铁电性, 并且相变温度 T_c 不依赖于晶粒的大小. 这与文献 [45] 中报道的相变温度随晶粒的减小的结论而下降相矛盾, 这可能是因为 Frey 等所用的陶瓷样品比较致密 (大于理论密度的 98%) 且材料纯度高的缘故.

文献 [47] 中用硬脂酸凝胶法制备了 BaTiO₃ 微粉和陶瓷, XRD 测得所研究样品的晶粒尺寸都在常规 BaTiO₃ 的铁电临界尺寸 (120nm, 文献 [25]) 以下, 研究结果表明所有样品在室温下都呈立方钙钛矿结构, 没有铁电性, 但陶瓷有低温铁电性. 文中没有讨论原因, 笔者认为这可能是因为陶瓷中小晶粒之间互相挤压存在应力, 与微粉相比居里温度升高的缘故.

此外, 需要指出的是, 铁电体的尺寸效应不同于陶瓷中的晶粒尺寸效应, 陶瓷中各晶粒间有复杂的相互作用. 只有自由状态的铁电微晶中的尺寸效应才是铁电体本征的尺寸效应, 因此样品必须是铁电微晶粉末或其疏松压块. 从这个角度讲, 陶瓷和前面叙述的实验制备的薄膜中的临界尺寸都是非本征临界尺寸.

5 铁电纳米线 (棒、纤维或管) 中的铁电相变

过去对铁电纳米材料的研究多集中在铁电薄膜和铁电颗粒的有限尺寸效应对铁电性能的影响, 对一维纳米线 (棒、纤维或管) 的研究极少. 只是在最近几年内才有少量成功制备铁电纳米管线的研究报道 [48–51]. 一维的铁电纳米线同零维的铁电颗粒和二维的铁电薄膜一样也存在着尺寸驱动的铁电-顺电相变. 因此我们采用推广的 Landau-Devonshire 理论研究了纳米线中尺寸驱动的铁电相变, 得出

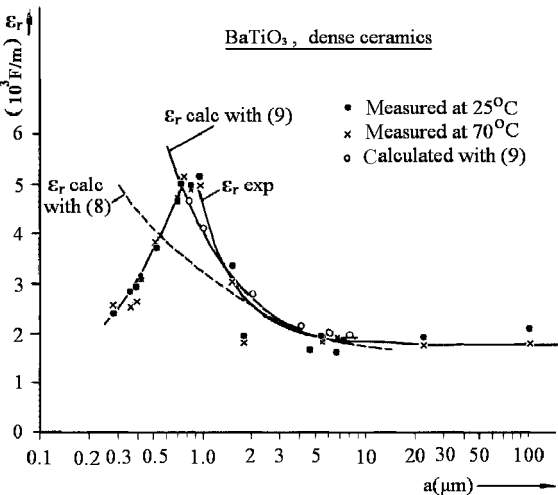


图 5 25 和 70 °C 下 BaTiO₃ 陶瓷的电容率与晶粒尺寸的关系
Fig. 5 Grain size dependence of the permittivity of BaTiO₃ ceramics at 25 °C and 70 °C

的结论与铁电颗粒的类似, 只不过 $\delta_\infty < 0$ 时的转变点对应于 $d = \frac{5}{2} |\delta_\infty| + \frac{a_0}{2}$.

Naumov 等^[52] 基于第一性原理计算预言 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 纳米棒的直径在 3.2nm 以上就能存在稳定的低温铁电相, 并估计其作为非挥发性铁电随机存取存储器 (NFERAM) 的密度达到 60×10^{12} bit/inch², 比目前可用的存储密度提高了 5 个数量级. 最近, Geneste 和 Bousquet^[53] 利用第一性原理研究了 BaTiO_3 纳米线直径大小对沿线方向铁电畸变的影响, 发现当直径低至 1.2nm 时铁电畸变消失. 他们把这种铁电性消失现象归因于纳米线表面处原子相互作用较弱而导致晶胞单元的球形收缩. 但是如果存在适当的张应力, 纳米线在临界直径以下也能重现铁电结构畸变.

目前有关铁电纳米线 (棒、纤维或管) 的相变临界尺寸的实验报道还没见到, 不过 BaTiO_3 纳米线的临界直径至少在 10nm 以下^[50]; 而 PbTiO_3 纳米纤维的临界直径则 $< 29\text{nm}$ ^[51]. 有关铁电纳米线 (棒、纤维或管) 的实验工作及理论研究还有待于进一步的开展.

6 存在的一些问题

一些基于第一性原理的模拟计算表明即使在超薄的厚度也存在铁电态^[10,54], 这似乎意味着并不存在临界尺寸. 而实验观测中却确实可以观察到尺寸效应驱动的铁电-顺电相变. 另外, 即使同一种铁电体, 各种文献中报道的临界尺寸却很少一致. 甚至同在实验中测量到的也不一样, 例如, 表 2 与表 3 中关于 BaTiO_3 粉体的 13 个数据各不相同, 其中只有文献 [29,35] 中报道的 49、40nm 和文献 [20] 预言的 44nm 比较接近, 这也许是因为不同的文献中样品的制备工艺方法、边界条件和性能表征手段不同的缘故.

文献 [41] 中报道的用共沉淀法制备的纳米 PbTiO_3 颗粒虽然在 30nm 就已经观察不到介电峰和热流峰 (DSC), 但是 PbTiO_3 的四方铁电相结构却保持到 7nm 才消失. 文献 [35] 报道的则是用溶胶-凝胶法制备的纳米 BaTiO_3 颗粒在尺寸降至 40nm 时观察不到介电峰和热流峰, 铁电相结构却保持到 37nm 消失, 这可能是实验仪器还不够精密的缘故. 此外, 当薄膜与衬底的晶格常数不匹配, 或者他们的热膨胀系数不同时, 会造成铁电薄膜中存在压应力, 这将使相变居里温度升高, 相变临界尺寸降低^[55,56]. 这些均表明, 关于铁电临界尺

寸的研究还有待于进一步开展, 例如优化理论研究方法、理论模型, 提高薄膜和精细粉末的制备技术, 改进铁电特性的实验观测手段等.

7 结论

本文系统地综述了低维材料中研究铁电体尺寸效应的理论方法、铁电相变临界尺寸的理论预测及实验中观测到的一些尺寸效应驱动的铁电-顺电相变现象及对应的临界尺寸. 其中, 铁电薄膜理论的宏观方法主要是在自由能中引入表面能项, 仿照对体材料的方法求自由能极小值; 微观方法则主要是在横场 Ising 模型中引入不同于体内的表面层自旋相互作用系数和表面层隧道贯穿频率. 铁电颗粒和铁电纳米线主要是在自由能中加入表面项, 并计入外推长度对尺寸的依赖关系. 得出的主要结论是不管 δ_∞ 为正或负, 当铁电颗粒和铁电纳米线直径 d 足够小时, 自发极化将消失, 即发生尺寸驱动的铁电-顺电相变. 这与薄膜时的情形不同, 薄膜只有在 $\delta_\infty > 0$ 时才发生这种相变, 这是因为颗粒和纳米线的外推长度与尺寸大小有关. 最后指出了当前研究现状中存在的一些矛盾.

参考文献

- [1] McKee R A, Walker, F J, Chisholm M F. *Science*, 2001, **293**: 468-471.
- [2] Tybell T, Paruch P, Giamarchi T, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **89**: 097601-0976014.
- [3] Zhong W L, Wang Y X, Wang C L. *Ferroelectrics*, 2001, **252**: 11-19.
- [4] Ren S B, Lu C J, Liu J S, et al. *Phys. Rev B.*, 1996, **54** (20): 14337-143340.
- [5] Shaw T M, Trolier S, McIntyre P C. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 2000, **30**: 263-298.
- [6] 钟维烈. 铁电体物理学, 北京: 科学出版社, 2000. 130-147.
- [7] Tilley D R, Zeks B. *Solid State Commun.*, 1984, **49**: 823-827.
- [8] Scott J F, Kuiker H M, Beale P D, et al. *Physica B*, 1988, **150**: 160-164.
- [9] Wang C L, Zhong W L, Zhang P L. *J. Phys: Condensed Matter*, 1992, **4**: 4743-4748.
- [10] Ghosez P, Rabe K M. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76** (19): 2767-2769.
- [11] Tilley D R, Zeks B. *Ferroelectrics*, 1992, **134**: 313-316.
- [12] Junquera J, Ghosez P. *Nature*, 2003, **422**: 506-508.
- [13] Yanase N, Abe K, Fukushima N, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38**: 5306-5308.
- [14] Tybell T, Ahn C H, Triscone J M. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75** (6): 856-858.

- [15] Maruyama T, Saitoh M, Sakai I, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73** (24): 3524–3526.
- [16] Castro R, Quadrelli M, Vasco E, *et al.* *Mater. Lett.*, 1998, **34** (3-6): 326–331.
- [17] Streiffer S K, Eastman J A, Fong D D, *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **89** (6): 676011–4.
- [18] Drezner Y, Berger S. *Mater. Lett.*, 2005, **59**: 1598–1602.
- [19] Wang Y G, Zhong W L, Zhang P L. *Solid State Comm.*, 1994, **90** (5): 329–332.
- [20] Zhong W L, Wang Y G, Zhang P L, *et al.* *Phys. Rev. B.*, 1994, **50**: 698–703.
- [21] Wang Y G, Zhong W L, Zhang P L. *Solid State Commu.*, 1994, **92**: 519–523.
- [22] 钟维烈, 王渊旭. 压电与声光, 2003, **25** (1): 46–48.
- [23] Anliker M, Brugger H R, Kaenzig W. *Helv. Phys. Acta.*, 1954, **27**: 99–103.
- [24] Bachmann R, Baerner K. *Solid State Comm.*, 1988, **68** (9): 865–869.
- [25] Uchino K, Sadanaga E, Hirose T. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, **72** (8): 1555–1558.
- [26] Yamamoto T, Urabe K, Banno H. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993, **32**: 4272–4275.
- [27] Frey M H, Payne D A. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63** (20): 2753–2755.
- [28] Saegusa K, Wendell E R, Bowen H K. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, **76** (6): 1505–1509.
- [29] Schlag S, Eicke H F. *Solid State Comm.*, 1994, **91** (11): 883–887.
- [30] Hsiang H I, Yen F S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79** (4): 1053–1060.
- [31] 郭惠芬, 张兴堂, 刘兵, 等. 物理化学学报, 2004, **20** (2): 164–168.
- [32] Tanaka M, Makino Y. *Ferroelectr. Lett. Sect.*, 1998, **24**: 13–23.
- [33] Yan T, Shen Z G, Zhang W W, *et al.* *Mater. Chem. Phys.*, 2006, **98**: 450–455.
- [34] Akdogan E K, Safari A. *Jap. J. Appl. Phys. Part 1*, 2002, **41** (11): 7170–7175.
- [35] Park Y, Lee W J, Kim H G. *J. Phys-Condens. Mat.*, 1997, **9** (43): 9445–9456.
- [36] Yu T, Shen Z X, Toh W S, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2003, **94** (1): 618–620.
- [37] Du Y L, Zhang M S, Chen Q, *et al.* *Solid State Comm.*, 2002, **124**: 113–118.
- [38] Jaccard C, Kaenzig W, Peter M. *Helv. Phys. Acta.*, 1953, **26**: 521–525.
- [39] Ishikawa K, Yoshikawa K, Okada N. *Phys. Rev. B*, 1988, **37** (10): 5852–5855.
- [40] Zhong W L, Jiang B, Zhang P L, *et al.* *J. Phys. Condens. Matter.*, 1993, **5**: 2619–2624.
- [41] Chattopadhyay S, Ayyub P, Palkar V R, *et al.* *Phys. Rev. B.*, 1995, **52** (18): 13177–13183.
- [42] Ishikawa K, Nagareda K. *J. Korean Phys. Soc.*, 1998, **32**: 56–58.
- [43] Arlt G, Hennings D, de With G. *J. Appl. Phys.*, 1985, **58** (4): 1619–1625.
- [44] Frey M H, Xu Z, Han P, *et al.* *Ferroelectrics*, 1998, **206-207** (1-4): 337–353.
- [45] Shaikh A S, Vest R W, Vest G M. *IEEE. Transaction on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, 1989, **36** (4): 407–412.
- [46] 任天令, 王玉国, 赵焕绥 (REN Tian-Ling, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1994, **9** (2): 161–164.
- [47] 任天令, 张沛霖, 王玉国, 等. 山东大学学报 (自然科学版), 1994, **29** (4): 414–419.
- [48] Hernanadez B A, Chang K S, Fisher E R, *et al.* *Chem. Mater.*, 2002, **14** (2): 480–482.
- [49] Luo Y, Szafraniak I, Zakharov N D, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83** (3): 440–442.
- [50] Urban J J, Spanier J E, Ouyang L, *et al.* *Adv. Mater.*, 2003, **15** (5): 423–426.
- [51] Bernadette A H, Chang K S, Scancella M T, *et al.* *Chem. Mater.*, 2005, **17**: 5909–5919.
- [52] Naumov I I, Bellaiche L, Fu H X. *Nature*, 2004, **432** (7018): 737–740.
- [53] Geneste G, Bousquet E. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**: 112906–1–3.
- [54] Meyer B, Vanderbilt D. *Phys. Rev. B.*, 2001, **63**: 2054261–10.
- [55] George A, Rossetti J, Eric C. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59** (20): 2524–2526.
- [56] Zhang J, Yin Z, Zhang M S, *et al.* *Solid State Commu.*, 2001, **118** (5): 241–246.