

# 纳米铁电材料铁电性及其力电耦合特性的原子尺度模拟研究

王晓媛<sup>1</sup>, 闫亚宾<sup>1</sup>, 嶋田隆広<sup>2</sup>, 北村隆行<sup>2</sup>

(1. 中国工程物理研究院 总体工程研究所, 绵阳 621900; 2. 日本京都大学 机械工程与科学系, 日本京都 606-8501)

**摘要:** 纳米铁电材料的几何构型和特征尺寸严重影响着材料的铁电性, 对微电子器件中功能材料的可靠性有着至关重要的影响。数值模拟是研究铁电材料物理特性的重要手段, 并且当材料的特征尺寸缩小至数个纳米的量级时, 由于极小试样精密制备和微小物理量准确测量等方面困难的制约, 数值模拟可能是唯一有效的办法。本文综述了典型二维、一维及零维纳米铁电材料铁电性的若干数值模拟研究进展, 重点介绍了纳米铁电材料的极化分布、铁电相变、铁电临界尺寸和力电耦合特性等关键问题的研究成果, 展望了纳米铁电材料模拟研究方面的研究重点。

**关键词:** 纳米铁电材料; 铁电极化; 铁电临界尺寸; 力电耦合; 数值模拟; 综述

中图分类号: TM22 文献标识码: A

## Research Progress in Atomistic Simulation on Ferroelectricity and Electromechanical Coupling Behavior of Nanoscale Ferroelectrics

WANG Xiao-Yuan<sup>1</sup>, YAN Ya-Bin<sup>1</sup>, SHIMADA Takahiro<sup>2</sup>, KITAMURA Takayuki<sup>2</sup>

(1. Institute of Systems Engineering, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China; 2. Department of Mechanical Engineering and Science, Kyoto University, Kyoto 606-8501, Japan)

**Abstract:** For nanoscale ferroelectric materials, their geometrical structures and characteristic sizes strongly affect the ferroelectricity, which are dominant factors for the reliability of functional materials in micro-electronics. Numerical simulation is an effective tool instead of the experimental method to investigate the physical properties of ferroelectrics. Particularly, when the characteristic sizes of these materials shrink to several nanometers, it may be the only option because no experimental testing system is available due to the restriction in specimen fabrication and measurement precision. In this paper, recent progresses in numerical simulations on the ferroelectricity of typical 2D, 1D and 0D nano-ferroelectrics are reviewed, especially researches on the polarization distribution, phase transition, critical size, and electromechanical coupling behavior of nanoscale ferroelectrics. Finally, the potential research emphases on numerical simulation of the nanoscale ferroelectrics are prospected.

**Key words:** nanoscale ferroelectrics; polarization; critical size of ferroelectricity; electromechanical coupling behavior; numerical simulation; review

钙钛矿型铁电材料, 如钛酸钡( $\text{BaTiO}_3$ )、钛酸铅( $\text{PbTiO}_3$ )等, 具有良好的铁电性能和电学性质, 如高介电常数、低热电损耗及大热电系数等<sup>[1]</sup>。钙钛矿型铁电材料以其优良的电学性质被广泛应用于各

种电子器件, 例如压电传感器、激振器、热电成像装置和介电电容等<sup>[2-4]</sup>。近年来, 随着纳米加工技术的不断发展和电子元器件小型化程度的不断提高, 纳米铁电材料在微电子及微机电系统中得到了更为

收稿日期: 2014-09-26; 收到修改稿日期: 2014-11-10

基金项目: 中国工程物理研究院科学技术发展基金(2013B02044; 2013B0302043); 中国工程物理研究院院长基金(2014-1-097); 国家自然科学基金重点项目(11302205)  
Science and Technology Development Foundation of CAEP(2013B02044; 2013B0302043); Foundation of President of CAEP (2014-1-097); National Natural Science Foundation of China (11302205)

作者简介: 王晓媛(1984-), 女, 助理研究员. E-mail: xjtuwxy@gmail.com

广泛的应用,例如铁电随机存储器、激振器、高密度小型化电容器、武器部件中的点火装置等<sup>[5-6]</sup>。目前已制备的纳米铁电结构包括超薄纳米薄膜、纳米线、纳米管、纳米点(nano-dot)和纳米岛(nano-island)等<sup>[7-12]</sup>。与宏观块体材料相比,纳米量级铁电材料的性能会有较大的不同,例如介电常数较大,存储密度成倍提升等<sup>[13-14]</sup>,改变主要是由纳米铁电材料中铁电性的变化所引起的。

铁电材料的铁电性是指材料具有自发极化的性质,这种自发极化是短程分子间范德华力和长程库仑力之间共同作用的结果,其中库仑力有利于产生四方相,从而增强铁电性;短程分子间力则有利于立方相的产生,从而削弱铁电性。图 1 为顺电态和铁电态时钙钛矿型铁电材料  $\text{ABO}_3$  的晶体结构示意图,其中矢量  $P$  代表铁电极化。顺电态时,材料为中心对称的立方结构,正负电荷中心重合,无铁电极化;铁电态时,材料为非中心对称的四方相结构,此时晶体内部正负电荷中心的不重合会导致电偶极子的产生,从而在宏观上表现为材料的铁电极化。铁电材料的铁电极化不依赖于外界电场而存在,并且在外加电场的作用下,极化方向会发生反转。

对于低维纳米结构,由于缺乏周期性,长程库仑力被截断。同时,在纳米结构的表面边界附近,由于原子配位数的减少,短程分子间作用力也会发生较大的改变。因此,纳米材料的铁电性与宏观块体材料相比会产生较大的改变,继而影响到材料的电学性质。

另一方面,由于铁电材料自发极化的大小与晶体结构的不对称性密切相关,而外界应力或应变会改变这一几何不对称性,继而显著影响材料的铁电性<sup>[15-16]</sup>。铁电材料的机械载荷与电学性质之间的耦合作用被称之为“机电耦合特性”。对于纳米铁电

材料,材料对外界环境尤其是外界载荷将更为敏感,即使很小的原子位移也会对纳米材料的铁电性造成很大的影响,甚至会导致电子元器件的失效<sup>[17-18]</sup>。因此,为了有效地发挥纳米铁电材料的性能,确保功能材料的可靠性,对纳米铁电材料机电耦合特性的研究也是目前铁电研究者们关注的热点问题。

目前对纳米铁电材料的研究方法中,数值模拟作为一种强有力的方法正在发挥着十分重要的作用<sup>[19-21]</sup>。这是由于当材料的特征尺寸越来越小时,由于试样制备、加载以及测量等方面的困难,单纯依赖实验手段有时并不现实;另外,实验也很难定量观测到铁电极化的大小和方向。因此,为了定量研究纳米材料中的铁电极化,并从原子和电子层面上解释铁电极化产生的机理,开展数值模拟已经成为一种重要的研究途径。从近年来的研究趋势也可以看出,运用计算材料学方法,例如通过第一性原理计算、分子动力学模拟和相场模拟等方法来分析纳米铁电材料的各种电学及机电耦合特性已获得许多重要进展。

第一性原理计算方法是研究铁电材料铁电性及多物理性的一种常用方法。它基于量子力学的原理和方法,不依赖于任何经验或半经验参数,只借助基本常量和某些合理的近似进行的计算。这种计算将固体看成是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。它以密度泛函理论<sup>[22-23]</sup>为基础,将电子和核的运动分离(玻恩-奥本海默近似),把电子波函数转化成粒子数密度,通过自洽迭代解出体系基态的粒子数密度(Kohn-Sham 方程),即可将多粒子体系问题简化为寻求等效单个粒子的薛定谔方程自洽解的问题。第一性原理计算的优势在于能够得到凝聚态物质的许多基本性质和微观结构特征,如系统能量及电子分布等详细信息,因此,可以从电子和原子的层面来解释铁电性起源的机理。缺点在于计算量大,计算时间长,能够处理的原子数目较小,难以计算较为复杂的体系。

分子动力学模拟<sup>[24]</sup>将连续介质看成是由多个原子或分子组成的粒子系统,并将物质内部原子或离子间的相互作用归结为一经验势场,体系中每个粒子都遵循牛顿第二运动定律。分子动力学模拟中体系随着时间的演变是通过对粒子的运动方程积分实现的。通过数值求解得到粒子在相空间的运动轨迹,然后由统计物理学原理得出该系统的宏观动态和静态特性。计算中势函数的选择对模拟过程和结果的准确性起着决定性的作用<sup>[25]</sup>。分子动力学模拟的优点在于可以模拟材料的微观结构演变行为,并

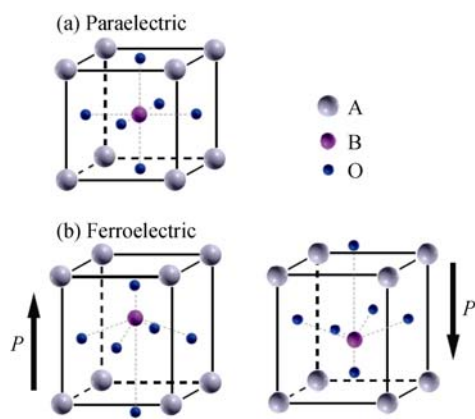


图 1 (a)顺电相和(b)铁电相时钙钛矿材料  $\text{ABO}_3$  的晶体结构  
Fig. 1 Crystal structures of perovskite oxides  $\text{ABO}_3$  in the (a) paraelectric phase and (b) ferroelectric phase

且研究温度、多物理场等外界因素对材料的影响。模拟的计算量较小,可以实现百万甚至数十亿个原子的计算规模,已经成为研究纳米材料物理及力学性质的有力工具。

相场法<sup>[26-27]</sup>是一种建立在热力学基础上,考虑有序化势与热力学驱动力的综合作用建立相场方程描述系统演化动力学的模型。相场模型的理论基础是朗道相变理论,其核心思想是引入一个或多个连续变化的场变量,用弥散界面(也称扩散界面)代替传统的尖锐界面来描述界面。这样不仅回避了追踪复杂界面的困难,而且为描述微观组织演化提供了一个开放的理论框架。在相场模拟中,自由能函数的构建是相场模型的关键。相场模拟最主要的优点就是同时包含了均匀体热力学和界面热力学,对纳米铁电材料中可能出现的各种畴结构可通过求解同一组偏微分方程来得到,并且可以同时考虑长程的静电、静磁和弹性交互作用。与此同时,通过求解相场动力学方程,可以得到畴结构在多场耦合外载荷作用下的演化过程以及畴变。

纳米材料从维度来看可分为二维薄膜、一维线/管、零维点/颗粒/岛/团簇等结构。本文分别以典型的二维、一维及零维纳米结构为例,重点综述了近年来有关纳米铁电材料的铁电极化分布、铁电临界尺寸及力电耦合特性等问题的数值模拟研究进展。

## 1 二维铁电薄膜的表面效应及力电耦合效应

二维纳米铁电材料的研究主要集中在铁电薄膜结构。随着薄膜结构的特征尺寸越来越小,研究者们首先关心的是在极薄的薄膜结构中是否依然存在铁电性的问题。

在铁电材料的表面附近,垂直于结构表面的铁电极化会引起表面电荷的聚集,导致表面退极化场的产生。该退极化场的电场方向与铁电自发极化的方向相反,会引起表面附近极化的不稳定。对于宏观铁电材料,表面退极化场的影响主要集中在结构的表面附近,对材料整体性能的影响不明显,而对于极薄的纳米薄膜结构,由表面电荷聚集所产生的退极化场会对薄膜材料的铁电性产生明显影响。因此,理论预测,在纳米尺度下,随着材料特征尺寸的进一步减小,由表面电荷聚集所产生的退极化场对铁电极化的抑止作用可能会导致铁电材料在某个特征尺寸下发生铁电-顺电相变。这一特征尺寸被称为铁电临界尺寸。Fong 等<sup>[28]</sup>利用同步辐射 X 射线

法测量了生长于  $\text{SrTiO}_3$  绝缘基体上的  $\text{PbTiO}_3$  薄膜的铁电性,发现当薄膜厚度为三个晶格厚度(约为 1.2 nm)时,仍然存在铁电性,而小于此厚度时,铁电性消失。也就是说生长于  $\text{SrTiO}_3$  基体上的  $\text{PbTiO}_3$  铁电薄膜的铁电临界尺寸为 1.2 nm。Junquera 等<sup>[29]</sup>利用第一性原理计算方法研究发现  $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  三明治结构的铁电临界尺寸约为 2.4 nm。类似地,研究者们<sup>[30-35]</sup>还分别对夹杂于不同绝缘基体中的  $\text{BaTiO}_3$  及  $\text{PbTiO}_3$  铁电薄膜的铁电临界尺寸做了研究,发现即使对同一种铁电材料,基体的变化也会导致铁电临界尺寸的不同。

另一方面,对纳米铁电材料表面效应的研究一直是研究热点。对于纳米铁电材料,例如超薄薄膜结构,表面会占有很大的体积比(表面积与总体积的比值很大),表面效应会对材料的铁电性产生不容忽视的影响。因此,研究材料的表面结构对铁电性的影响已成为纳米铁电材料的重要研究方向之一<sup>[36-44]</sup>。

对于钙钛矿型铁电材料,除顺电态和铁电态外,还存在着其它不同的亚稳态相结构,如反铁电(Antiferroelectric, AFE)态和反铁电畸变(Antiferrodistortion, AFD)态,如图 2 所示。这些亚稳态之间相互竞争,最终使系统处于平衡态<sup>[4, 40]</sup>。对于宏观块体材料,反铁电态和反铁电畸变态通常被抑制,稳态结构为铁电态。然而,在纳米材料的表面附近,由于表面效应的影响,稳态结构有可能并非单纯的铁电态,而是多相混合的结构。例如 Munkholm 等<sup>[45]</sup>利用 X 射线散射的方法观测了  $\text{PbTiO}_3(001)$  薄膜的表面结构的表面重组现象,发现随着环境温度的升高,在铁电态-顺电态的铁电相变过程中, $\text{PbTiO}_3(001)$  薄膜表面的原子结构会发生  $c(2 \times 2)$  表面重组现象。如图 3 所示,此时在表面层附近会形成单层的反铁电畸变结构。通过分析发现这种反铁电畸变结构是由薄膜表面层的  $\text{TiO}_4$  四面体结构的旋转扰动所导致的,其中 O 原子绕 Ti 原子的扰动角度约为  $10^\circ$ 。

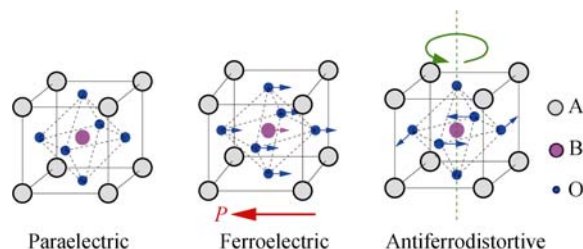


图 2 顺电态、铁电态和反铁电畸变态时钙钛矿材料  $\text{ABO}_3$  的原子位移示意图

Fig. 2 Atomic structure of  $\text{ABO}_3$  in the paraelectric, ferroelectric and antiferrodistortive phases

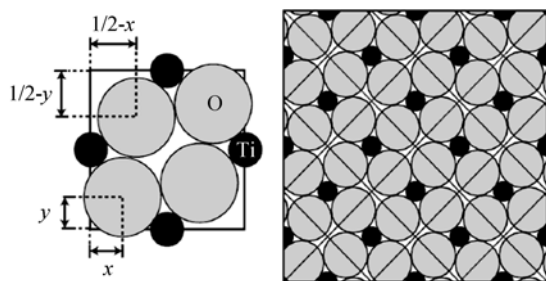


图 3 发生  $c(2 \times 2)$  表面重组时  $\text{TiO}_2$  层原子结构示意图<sup>[45]</sup>

Fig. 3 Atomic structure of the  $\text{TiO}_2$  layer for the  $c(2 \times 2)$   $\text{PbTiO}_3$  surface reconstruction<sup>[45]</sup>

为了进一步定量分析表面重组对铁电极化的影响, Bungaro 等<sup>[46]</sup>利用第一性原理计算方法详细研究了  $\text{PbTiO}_3(001)$  表面的原子结构及微观极化分布, 分别研究了薄膜表面端面为  $\text{PbO}$  面和  $\text{TiO}_2$  面两种典型情况。研究发现, 结构的表面端面会对表面结构产生关键性的影响。对于表面端面为  $\text{PbO}$  层的薄膜结构, 在其表面附近处发现了铁电态、反铁电态和反铁电畸变态共存的稳态结构, 并形成了  $c(2 \times 2)$  表面重组。图 4 为发生  $c(2 \times 2)$  表面重组时表面附近  $\text{PbO}$  层和  $\text{TiO}_2$  层的原子位移以及极化方向示意图, 可以明显看到此时铁电极化扰动与反铁电扰动、反铁电畸变态扰动共存。这一结果与 Munkholm 等<sup>[45]</sup>实验结果高度吻合。而对于表面端面为  $\text{TiO}_2$  面的薄膜结构, 稳态结构为单一的铁电态结构, 不存在表面重组现象。同时, 研究还发现, 表面附近材料的自发极化强度仅为块体材料自发极化强度的一半, 这主

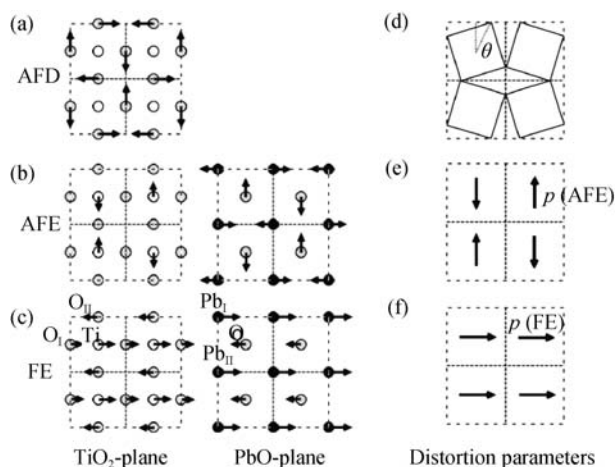


图 4 (a)、(b)和(c)为发生  $c(2 \times 2)$  表面重组时表面  $\text{TiO}_2$  层和  $\text{PbO}$  层原子的 AFD、AFE 和 FE 位移图, (d)、(e)和(f)为极化方向示意图<sup>[48]</sup>

Fig.4 Atomic displacements in  $\text{TiO}_2$  and  $\text{PbO}$  planes, for the AFD, AFE and FE distortions of the  $c(2 \times 2)$  surface reconstruction (a-c), and schematic representation of the polarization distortion parameters, respectively (d-f)<sup>[48]</sup>

要是由表面电荷聚集所引起的表面退极化场的影响所导致的。

上述关于薄膜表面效应的研究通常假设薄膜处于无基体约束状态, 但在实际应用中铁电薄膜通常生长于非金属基体上, 薄膜与基体之间的晶格不匹配会导致薄膜内部产生残余应力。在宏观块体材料中, 残余应力的影响主要集中在界面附近, 对材料整体性能的影响不大。但是, 对于超薄铁电薄膜, 残余应力就会对结构整体的铁电性产生不可忽视的影响<sup>[15-18, 47-48]</sup>。例如对于生长于  $\text{SrTiO}_3$  基体上的  $\text{PbTiO}_3$  铁电薄膜, 由于  $\text{PbTiO}_3$  材料的晶格常数略大于  $\text{SrTiO}_3$  的晶格常数, 薄膜就会受到晶格不匹配所导致的压缩应力, 从而导致铁电相变<sup>[15]</sup>。并且, 受残余应力的影响, 生长于  $\text{SrTiO}_3$  基体上的  $\text{PbTiO}_3$  薄膜的铁电极化会明显降低, 其大小约为块体材料的 50%<sup>[49]</sup>。另一方面, 由于薄膜表面重组所引起的复杂的多相共存结构, 关于表面附近铁电/反铁电/反铁电畸变之间的相互关系, 以及应力场与它们之间的耦合作用, 也引起了研究者的广泛关注。Meyer<sup>[50]</sup>和 Umeno<sup>[48]</sup>等分别利用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法研究了残余应力对  $\text{PbTiO}_3$  纳米铁电薄膜(001)表面附近的铁电性的影响, 发现在无应力作用下,  $c(2 \times 2)$  结构表面附近的稳态结构为铁电态与反铁电畸变态共存。随着沿表面扩张方向拉伸应力的增大, 表面附近的铁电极化扰动增大, 而反铁电畸变扰动减小, 结构逐渐倾向于单一铁电态。反之, 随着压缩应力的增大, 表面附近的铁电扰动减小而反铁电畸变扰动增强, 稳态结构倾向于反铁电畸变态。这表明在外部载荷作用下, 薄膜结构会呈现出丰富的相的转变。

## 2 一维纳米线结构的边缘效应及铁电临界尺寸

一维纳米铁电材料主要有铁电纳米线、纳米管等, 目前在工业上应用较为广泛的是铁电纳米线结构。近年来, 随着工业技术的发展, 人们已成功制备出特征尺寸仅为几个纳米的铁电纳米线结构<sup>[13, 51-52]</sup>。对于极细的纳米线结构, 其横截面通常仅有数个晶格大小, 横截面的边缘为(100)和(010)表面所构成的尖锐边缘结构(edge structure)<sup>[53]</sup>。这种边缘结构是纳米结构中一种典型的结构组成, 在其它的纳米构型中也常被发现。例如在  $\text{SrTiO}_3$  表面的台阶结构附近<sup>[54-55]</sup>和  $\text{PbTiO}_3$  纳米岛结构的边界附近<sup>[56-57]</sup>等均发现了此类结构。由于边缘结构附近原子配位数的



急剧减少,原子和电子分布会迥异于块体材料的原子和电子分布,从而导致边缘附近材料铁电性的显著变化。

Shimada<sup>[58]</sup>和 Geneste<sup>[59]</sup>等分别利用第一性原理计算方法研究了  $\text{PbTiO}_3$  和  $\text{BaTiO}_3$  纳米线的铁电性,主要讨论了由(100)和(010)表面所围成的边缘结构对纳米线铁电性的影响。对  $\text{PbTiO}_3$  纳米线的研究发现,其特征尺寸和几何构型均会对材料的铁电性产生很大影响。对于边缘结构由  $\text{PbO}$  表面组成的铁电纳米线,边缘附近的铁电极化会大于相应块体材料的铁电极化;而对于边缘结构为  $\text{TiO}_2$  表面的纳米线,其铁电极化则远远小于块体材料的铁电极化。另外,不同于  $\text{PbTiO}_3$  铁电材料,  $\text{BaTiO}_3$  铁电纳米线的铁电性主要受几何尺寸的影响,受表面端面的影响不大。 $\text{BaTiO}_3$  纳米线结构的铁电极化扰动总是小于块体材料的极化扰动,且铁电极化随纳米线特征尺寸的减小而降低。对于铁电纳米线尺寸效应的进一步研究还发现,随着结构特征尺寸不断缩小,铁电极化也会不断减小。当特征尺寸小于某一尺寸时,纳米线材料的铁电性将消失,稳态结构由铁电态变为顺电态,该尺寸被称为纳米线的铁电临界尺寸。研究发现,  $\text{PbTiO}_3$  纳米线的铁电临界尺寸仍然与其表面结构紧密相关。对于边缘结构为  $\text{PbO}$  表面的铁电纳米线,即使最小的纳米线结构仍存在铁电极化,结构无铁电临界尺寸。而边缘处为  $\text{TiO}_2$  表面的纳米线,其铁电性消失时的特征尺寸为 4 个晶格厚度,即铁电临界尺寸约为 1.6 nm。同时,  $\text{BaTiO}_3$  纳米线的铁电临界尺寸则与表面结构关系不大,当纳米线的特征尺寸为 3 个晶格厚度时,铁电性消失,即  $\text{BaTiO}_3$  纳米线的铁电临界尺寸约为 1.2 nm。

另一方面,铁电纳米线在实际应用中经常会受到外界载荷的作用。由于铁电材料的力电耦合效应,外界载荷也会对纳米线材料的铁电性及铁电稳定性产生较大的影响。一般而言,轴向拉伸应变会增强结构四方相,继而提高其铁电性。例如,对  $\text{PbTiO}_3$  铁电纳米线的力电耦合效应的研究发现<sup>[58]</sup>,边缘结构为  $\text{PbO}$  表面的铁电纳米线,其轴向铁电极化会随轴向拉伸应变的作用而线性增大,如图 5(a)所示。对于边缘为  $\text{TiO}_2$  表面的  $\text{PbTiO}_3$  铁电纳米线,当其特征尺寸小于铁电临界尺寸 1.6 nm 时,材料为顺电态,无铁电极化。而随着轴向拉伸应变的增大,由于在结构轴向方向的四方相增强,会逐渐出现沿轴向方向的铁电极化,材料由顺电态转变为铁电态,如图 5(b)所示。尽管如此,对于不同特征尺寸的铁电纳米线结构,发生铁电相变的临界应变并不相同,特征尺寸越小,铁电相变时所对应的临界应变也越大,

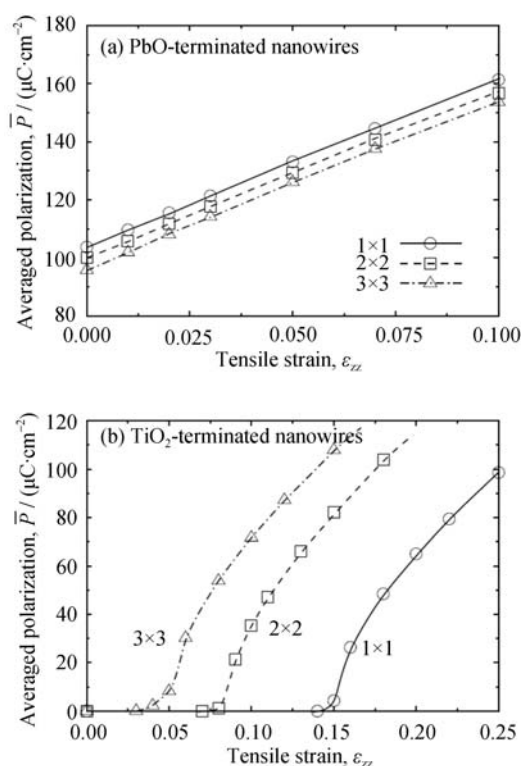


图5 拉伸应变 $\epsilon_{zz}$ 作用下边缘处由(a) $\text{PbO}$ 表面层和(b) $\text{TiO}_2$ 表面层构成的  $\text{PbTiO}_3$  纳米线平均铁电极化  $\bar{P}$  的变化趋势,其中 1 $\times$ 1、2 $\times$ 2 和 3 $\times$ 3 代表纳米线横截面的大小<sup>[58]</sup>

Fig. 5 Averaged polarization,  $\bar{P}$ , in (a)  $\text{PbO}$ -terminated and (b)  $\text{TiO}_2$ -terminated nanowires with the cross-section of the 1 $\times$ 1, 2 $\times$ 2 and 3 $\times$ 3 cells as a function of tensile strain,  $\epsilon_{zz}$ <sup>[58]</sup>

这是因为特征尺寸越小,抑制铁电性的  $\text{TiO}_2$  边缘结构对纳米线的影响会更为显著。

近年来,在铁电纳米线结构中,人们还发现了位于纳米线横截面内的涡旋状极化分布。不同于常见的直线型极化分布,涡旋极化可以有效抵消结构表面附近退极化场的影响,这是几何边界条件和电场边界条件作用下系统能量最小化的自然结果。涡旋状极化分布常见于纳米点<sup>[60-62]</sup>、纳米颗粒<sup>[63]</sup>及薄膜表面 180°畴壁附近<sup>[64-65]</sup>。然而, Pilania 等<sup>[66]</sup>在利用第一性原理计算方法研究  $\text{PbTiO}_3$  纳米线铁电临界尺寸时发现,对于边缘为  $\text{TiO}_2$  表面的  $\text{PbTiO}_3$  铁电纳米线,当其特征尺寸为 1.6 nm(4 $\times$ 4 纳米线)时,虽然轴向方向的铁电极化为零,但在纳米线的横截面内极化却并非处处为零,而是呈现出绕  $z$  轴旋转的面内涡旋状极化分布,如图 6 所示。而对于较小的 1 $\times$ 1、2 $\times$ 2 及 3 $\times$ 3 纳米线结构,未发现存在此类涡旋极化,横截面内极化扰动处处为零,结构为完全顺电态结构。这意味着,对于边缘结构为  $\text{TiO}_2$  表面的  $\text{PbTiO}_3$  铁电纳米线,其面内涡旋状铁电极化出现的临界尺寸为 1.6 nm;而对于边缘结构为  $\text{PbO}$  表面的纳米线,即使特征尺寸扩大到 1.6 nm 时,铁电极

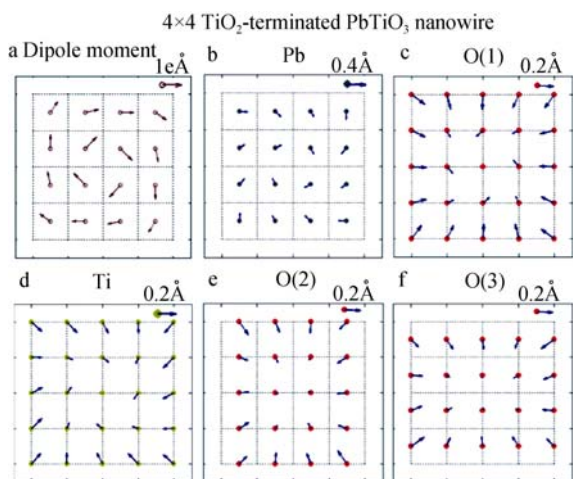


图 6 (a)  $4 \times 4$   $\text{TiO}_2$  表面纳米线面内电偶极子分布, (b)~(f)  $4 \times 4$  纳米线各原子的面内位移<sup>[66]</sup>

Fig. 6 (a) Dipole moments, and (b)-(f) in-plane displacements of individual atoms with respect to a paraelectric reference state for a  $4 \times 4$   $\text{TiO}_2$ -terminated  $\text{PbTiO}_3$  nanowire<sup>[66]</sup>

化仍为沿轴向方向的线极化, 沿横截面内的极化分量为零, 无涡旋极化产生。另外, 对  $\text{BaTiO}_3$  纳米线铁电性的研究也发现了存在类似的涡旋极化<sup>[67-68]</sup>。对于边缘为  $\text{TiO}_2$  表面的  $\text{BaTiO}_3$  铁电纳米线, 当横截面的尺寸扩大到 1.6 nm 时, 也会出现类似的面内涡旋状极化分布, 此时在纳米线结构内, 轴向直线型极化和面内涡旋状极化共存。而对于边缘为  $\text{BaO}$  表面的  $\text{BaTiO}_3$  铁电纳米线, 不论特征尺寸大于 1.2 nm 的铁电态结构, 还是特征尺寸小于 1.2 nm 的顺电态结构, 均不存在面内涡旋极化。

### 3 零维纳米点结构的铁电临界尺寸及涡旋状铁电极化

相较于一维及二维纳米结构, 纳米点结构的表面与总体积的比值更大, 是一种极具代表性的纳米铁电结构。随着电子元器件小型化和集成化程度的不断提高, 三维尺度均极小的纳米点结构的进一步广泛应用也是纳米铁电材料发展的必然趋势。目前, 已成功制备了三维尺寸均为数个纳米的纳米点结构<sup>[56, 69-70]</sup>。对于特征尺寸如此小的纳米点结构, 结构对材料铁电性的影响会更为突出, 继而成为影响功能材料可靠性的关键因素之一。

随着纳米铁电材料特征尺寸的减小, 自发极化的强度会变弱, 铁电相变的温度降低。同时, 对于铁电纳米点结构, 表面相对于材料总体积的比值很大, 由表面电荷聚集所产生的退极化场对结构铁电性的影响更为显著, 纳米点结构将更易发生铁电相变。因此, 确定纳米点结构中是否存在使材料发生铁电-

顺电相变的铁电临界尺寸, 有着重要的科学意义和实际应用价值, 也成为研究者们关注的热点。

研究铁电临界尺寸的理论主要有朗道理论和 Ising 横场模型。钟维烈教授在利用朗道理论研究铁电临界尺寸方面做出了突出贡献, 通过引入外推长度的概念研究了尺寸对极化强度和相变温度的影响, 发现了  $\text{BaTiO}_3$  和  $\text{PbTiO}_3$  纳米颗粒的铁电临界尺寸分别为 44 nm 和 4.2 nm<sup>[71-72]</sup>。Morozovska 等<sup>[73]</sup>通过考虑有效表面张力和退极化场效应研究了柱状纳米颗粒的尺寸效应。Lin 等<sup>[74]</sup>利用改进的朗道理论研究了  $\text{BaTiO}_3$  纳米陶瓷的尺寸效应, 发现了随着晶粒尺寸的减小, 铁电-顺电相变温度降低。Wang 等<sup>[75]</sup>利用 Ising 横场模型计算了球状纳米颗粒的极化强度和居里温度的尺寸效应, 发现远程相互作用的减弱导致临界尺寸以下铁电性的消失。而在实验研究方面, 近年来实验报道过的  $\text{PbTiO}_3$  颗粒的铁电临界尺寸约为 4~14 nm<sup>[69, 76-77]</sup>,  $\text{BaTiO}_3$  颗粒的铁电临界尺寸范围在 4~20 nm<sup>[78-82]</sup>。

从上述研究结果中可以发现, 实验测得的铁电临界尺寸与理论值之间存在着较大的差异, 这主要是因为理论研究通常假设铁电极化为单畴形式, 即电偶极子沿同一方向呈直线型分布, 而在实际铁电体中很难存在完美的单畴极化。在实际铁电体材料的表面附近, 垂直于表面的直线型单畴极化会引起表面电荷的产生。而表面电荷又会导致退极化场的出现, 从而使系统的静电能增加, 引起铁电极化的不稳定。因此, 实际材料中的单畴结构通常会分裂为多畴结构。在每一个铁电畴域内铁电极化沿同一方向, 相邻铁电畴内的极化方向不同, 从而使宏观铁电极化为零, 消除或减弱表面退极化场。对于钙钛矿型铁电材料, 有  $90^\circ$  和  $180^\circ$  两种铁电畴结构。相比于宏观结构, 对于三维尺度均在纳米量级的铁电纳米点结构, 情况将更为复杂。由于纳米点结构在不同方向上均有多个表面, 且表面相对于材料总体积的体积比很大, 简单地将单畴结构分裂为  $90^\circ$  或  $180^\circ$  铁电畴的形式很难完全消除各个表面所产生的退极化场。因此, 在表面附近, 铁电极化可能会形成一种涡旋状的极化分布。这种涡旋状极化分布使得铁电极化的方向总是平行于纳米点结构的表面, 从而有效避免或减小表面电荷的产生, 消除表面退极化场的影响。

近年来, 实验已多次在特征尺寸非常小的纳米点结构中观测到涡旋状铁电极化。例如 Schilling 等<sup>[62]</sup>通过扫描透射电子显微镜在低于居里温度时, 观测到  $\text{BaTiO}_3$  纳米点中的铁电极化呈涡旋状极化场分布, 并将其归结为结构内部应力场和退极化场共同

作用的结果。Münch 等<sup>[83]</sup>利用相场模拟具体讨论了这种闭合的涡旋状极化的可能分布形式,发现在铁电纳米点结构中,存在着两类可能的涡旋状极化分布形式,即绕结构中轴旋转的二维平面涡旋极化分布和绕对角线轴旋转的三维涡旋极化分布,如图 7 所示。他们的进一步研究发现,涡旋极化的具体分布形式与纳米点的几何结构密切相关。如图 8 所示,通过比较不同极化分布方式下纳米点结构的自由能发现,当纳米点结构接近为立方体结构时,涡旋极化为绕对角线轴旋转的三维涡旋极化,而对于具有较大长高比的长方体纳米点结构,极化分布形式为二维平面(环状)涡旋极化。此外, Hong 等<sup>[84]</sup>利用相场模拟具体研究了  $\text{BaTiO}_3$  纳米点中的二维及三维涡旋状铁电极化分布,发现涡旋状极化分布的具体形式与能量梯度的大小密切相关。随后,研究者们利用第一性原理计算方法模拟了较小的  $\text{BaTiO}_3$  纳米点结构(特征尺寸小于 5 nm)的微观极化分布<sup>[60, 68]</sup>。发现即使在如此小的铁电纳米点结构中仍然存在铁电极化,并呈涡旋状极化分布。研究还发现,这种纳米点结构中的涡旋状铁电极化能极大地提升铁电材料的存储密度。拥有涡旋状极化分布的铁电纳米点结构的存储密度可以达到  $1 \text{ Gbits/inch}^2$ , 是普通铁电体存储密度的 5 倍<sup>[48]</sup>。

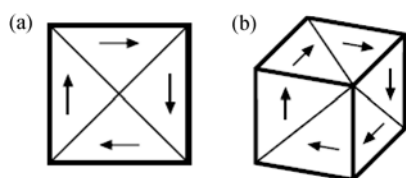


图 7 (a)二维涡旋极化分布和(b)三维涡旋极化分布示意图<sup>[83]</sup>  
Fig. 7 (a) 2-D tetradomain vortex consisting of four domains, (b) 3-D hexadomain vortex<sup>[83]</sup>

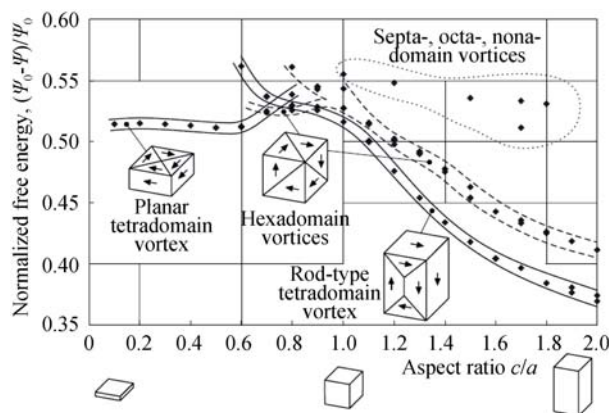


图 8 归一化自由能随纳米点结构长高比的变化趋势<sup>[83]</sup>  
Fig. 8 Normalized free energy vs aspect ratio for cuboidal nanodots<sup>[83]</sup>  
Dashed lines indicate the 3-D hexadomain vortex solutions. Solid lines mark the 2-D tetradomain

以上研究发现,即使在特征尺寸仅有几个纳米的铁电纳米点结构中仍然存在铁电极化,并呈特殊的涡旋状极化分布。这种极化分布可大大提高铁电材料的存储密度。上述研究为纳米铁电材料的进一步集成化、小型化应用以及材料性能的改善提供了重要的理论基础。

## 4 总结与展望

纳米铁电材料的几何构型、微观结构和特征尺寸等都会对材料的电学及多物理场耦合特性产生重要的影响,继而影响到功能材料的可靠性。近年来,采用实验方法对纳米铁电材料的电学及力电耦合特性的研究已经取得了较好的进展。然而,由于试样制备条件及观测条件的限制,实验研究采用的纳米铁电材料试样尺寸不会太小,并且实验很难直接获得材料的微观极化分布、原子位移及电子结构等详细信息。数值模拟方法可以有效地弥补上述实验方法的不足,定量获得材料的微观物理信息。因此,本综述分别以典型的二维、一维和零维纳米结构为例,集中讨论了纳米铁电材料的结构和几何尺寸对其铁电性、铁电临界尺寸、微观极化分布以及力电耦合特性等方面的影响。通过总结分析这些数值研究结果,可从中获得如下启示:

1) 对于纳米铁电材料,当材料特征尺寸减小至铁电临界尺寸以下时,铁电性就会消失,材料由铁电相变为顺电相。纳米铁电材料的铁电临界尺寸在二维、一维和零维纳米材料中均有发现,这一性质严重限制了功能材料在微系统中的进一步应用。除材料自身的物理与几何特性外,铁电临界尺寸也与基体材料的选择和内部微观极化分布形式密切相关。在薄膜材料中,薄膜与基体之间的晶格失配所导致的残余应力会对铁电材料的临界尺寸产生严重影响。另一方面在纳米线和纳米点中发现的涡旋状极化分布会明显降低材料的铁电临界尺寸。因此,在对纳米铁电材料临界尺寸的后续研究中,一方面需要研究不依赖于基体的独立的纳米铁电体的铁电临界尺寸,同时在建模过程中还须考虑微观极化分布的影响。

2) 对于块体材料,当低于居里温度时,材料为铁电态;高于居里温度时,材料为顺电态。材料的其他亚稳态结构,如反铁电态、反铁电畸变态等,通常由于处于较高的自由能而被抑制。而对于纳米铁电材料,由于表面效应的影响,可能还会出现多相共存的情况。例如在薄膜表面附近,由于表面重组,其稳态结构并非单一的铁电态结构,而是表现为铁电

态和反铁电畸变态多相共存的结构。

3) 在纳米铁电材料中,除常见的直线型铁电极化外,还可能会存在涡旋状铁电极化。这种涡旋状铁电极化使得极化方向始终平行于结构表面,从而有效避免了退极化场的影响。在纳米铁电体中,涡旋状铁电极化可与直线型铁电极化独立共存。同时值得注意的是,对于极小的铁电纳米点结构,由于体积小,表面多且不在一个平面内,在退极化场的作用下往往很难存在一般的直线型铁电极化,可能仅存在涡旋状铁电极化。研究还发现,铁电材料中涡旋状铁电极化的存在可以大大提高铁电存储效率,继而提高功能材料的性能。

4) 纳米铁电材料的力电耦合行为与宏观块体材料基本一致,表现为铁电极化随拉伸应变的增大而增强,随压缩应变的增大而减小。此外,对于纳米铁电材料,极化对应变载荷更为敏感。同时,应变对纳米铁电材料的铁电临界尺寸也会有很大的影响。特征尺寸在临界尺寸以下的顺电态纳米线结构在拉伸应变的作用下会重新出现铁电极化。另外,涡旋极化分布的纳米点结构的力电耦合效应及其机理尚未明确,仍需进一步研究。

最后需要指出的是,采用数值模拟等手段对材料物性的研究虽然在近年来取得了较好的结果,但仍有很多不足。主要表现为能够分析的对象多限于一些结构较为简单的原子体系,还不能开展较为复杂的大规模原子体系的模拟。且在分析计算方面还存在一些仍待进一步讨论的问题。例如,在分析计算中常用的单轴拉伸模拟实际上在材料内部引起的是三轴拉伸应力状态,而并非真正的单轴应力状态。另外,对纳米铁电材料的模拟研究通常假定材料为不存在缺陷的理想结构,而事实上对于多晶铁电材料,结构的内部缺陷,如孔洞、夹杂、晶界等往往是无法避免的,且这些缺陷的存在通常会对材料的电学和力学性质造成不可忽视的影响。因此,纳米材料中结构与缺陷的相互作用以及缺陷之间的耦合作用等问题及其对材料电学和多物理场特性的影响值得进一步关注。

## 参考文献:

- [1] JONA F, SHIRANE G. *Ferroelectric crystals*. New York: Dover, 1993: 23–72.
- [2] 钟维烈. 铁电体物理学. 北京: 高等教育出版社, 1996, 7:105.
- [3] SCOTT J F. *Ferroelectric Memories*. Berlin: Springer, 2000: 57–91.
- [4] IKEDA T. *Fundamentals of Piezoelectricity*. New York: Oxford University Press, 1996: 13–35.
- [5] LINES M E, GLASS A M. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Oxford: Clarendon, 1997: 21–45.
- [6] RAMESH R. *Thin Film Ferroelectric Materials and Devices*. Boston: Kluwer Academic, 1997: 4–19.
- [7] VARGHESE J, WHATMORE R W, HOLMES J D. Ferroelectric nanoparticles, wires and tubes: synthesis, characterisation and applications. *J. Mater. Chem. C*, 2013, **15**(1): 2618–2638.
- [8] YOURDKHANI A, CARUNTU G. Characterization of the microstructural and piezoelectric properties of PbTiO<sub>3</sub> thin films synthesized by liquid-phase deposition. *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**(30): 14797–14805.
- [9] LU X, ZHANG D, ZHAO Q, *et al.* Large-scale synthesis of necklace-like single-crystalline PbTiO<sub>3</sub> nanowires. *Macromol. Rapid Commun.*, 2006, **27**(1): 76–80.
- [10] HONG S, CHOI T, JEON J H, *et al.* Large resistive switching in ferroelectric BiFeO<sub>3</sub> nano-island based switchable diodes. *Advanced Mater.*, 2013, **25**(16): 2339–2343.
- [11] SON J Y, JUNG I. Ferroelectric PbTiO<sub>3</sub> nanodots shattered using atomic force microscopy. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2012, **95**(2): 480–482.
- [12] NAUMOV I I, BELLAICHE L, FU H. Unusual phase transitions in ferroelectric nanodisks and nanorods. *Nature*, 2004, **432**(7018): 737–740.
- [13] YUN W S, URBAN J J, GU Q, *et al.* Ferroelectric properties of individual barium titanate nanowires investigated by scanned probe microscopy. *Nano Lett.*, 2002, **2**(5): 447–450.
- [14] JIANG B, PENG J L, BURSILL L A, *et al.* Size effects on ferroelectricity of ultrafine particles of PbTiO<sub>3</sub>. *J. Appl. Phys.*, 2000, **87**(7): 037601–1–4.
- [15] WU Z, COHEN R E. Pressure-induced anomalous phase transitions and colossal enhancement of piezoelectricity in PbTiO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **95**(3): 037601–1–4.
- [16] DUAN Y, QIN L, TANG G, *et al.* Influence of in-plane biaxial stress on the structural properties, ferroelectric response, and piezoelectricity of tetragonal PbTiO<sub>3</sub>. *J. Appl. Phys.*, 2009, **105**(3): 033706–1–4.
- [17] KORNEV I, BELLAICHE L, BOUVIER P, *et al.* Ferroelectricity of perovskites under pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **95**(19): 196804–1–4.
- [18] DIÉGUEZ O, RABE K M, VANDERBILT D. First-principles study of epitaxial strain in perovskites. *Phys. Rev. B*, 2005, **72**(14): 144101–1–9.
- [19] YANG W, MA X L, WANG H T, *et al.* Advances in nanomechanics. *Advances in Mechanics*, 2002, **32**(2): 161–174.
- [20] GUO T Z, GUO W L. Recent advances of numerical simulation methods in nanomechanics. *Advances in Mechanics*, 2002, **32**(2): 175–188.
- [21] OUYANG Y F, ZHONG X P. Interatomic potentials for computer



- simulation of condensed matters. *Advances in Mechanics*, 2006, **36(3)**: 321–343.
- [22] HOHENBERG P, KOHN W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 1964, **136(3B)**: B864–B871.
- [23] KOHN W, SHAM L. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 1965, **140(4A)**: A1133–A1138.
- [24] OUYANG Y, ZHONG X. Interatomic potentials for computer simulation of condensed matters, *Advances in Mechanics*, 2006, **36(3)**: 321–343.
- [25] RAPAPORT D C. The Art of Molecular Dynamics Simulation, Second Edition. Cambridge: Cambridge University Press, 2004: 1–124.
- [26] CHEN L Q. Phase-field models for microstructure evolution. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2002, **32(1)**: 113–140.
- [27] CHEN L Q, YANG W. Computer simulation of the domain dynamics of a quenched system with a large number of nonconserved order parameters: The grain-growth kinetics. *Phys. Rev. B*, 1994, **50(21)**: 15752–15756.
- [28] FONG D D, STEPHENSON G B, STREIFFER S K, *et al.* Ferroelectricity in ultrathin perovskite films. *Science*, 2004, **304(5677)**: 1650–1653.
- [29] JUNQUERA J, GHOSEZ P. Critical thickness for ferroelectricity in perovskite ultrathin films. *Nature*, 2003, **422(6931)**: 506–509.
- [30] SAI N, KOLPAK A M, RAPPE A M. Ferroelectricity in ultrathin perovskite films. *Phys. Rev. B*, 2005, **72(2)**: 020101(R)–1–4.
- [31] UMENO Y, ALBINA J M, MEYER B, *et al.* *Ab initio* calculations of ferroelectric instability in PbTiO<sub>3</sub> capacitors with symmetric and asymmetric electrode layers. *Phys. Rev. B*, 2009, **80(20)**: 205122–1–8.
- [32] AGUADO-PUENTA P, JUNQUERA J. Ferromagneticlike closure domains in ferroelectric ultrathin films: first-principles simulations. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **100(17)**: 177601–1–4.
- [33] DREZNER Y, BERGER S. Thermodynamic stability of BaTiO<sub>3</sub> nano-domains. *Materials Letters*, 2005, **59(12)**: 1598–1602.
- [34] TENNE D A, TURNER P, SCHMIDT J D, *et al.* Ferroelectricity in ultrathin BaTiO<sub>3</sub> films: probing the size effect by ultraviolet Raman spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **103(17)**: 177601–1–4.
- [35] YIN B, QU S. Origin of the vanishing critical thickness for ferroelectricity in free-standing PbTiO<sub>3</sub> ultrathin films from first principles. *J. Appl. Phys.*, 2013, **114(6)**: 063703–1–6.
- [36] RESTA R, POSTERNAK M, BALDERESCHI A. Towards a quantum theory of polarization in ferroelectrics: the case of KNbO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **70(7)**: 1010–1013.
- [37] KING-SMITH R D, VANDERBILT D. First-principles investigation of ferroelectricity in perovskite compounds. *Phys. Rev. B*, 1994, **49(9)**: 5828–5844.
- [38] SHIRANE G, PEPINSKY R. X-ray and neutron diffraction study of ferroelectric PbTiO<sub>3</sub>. *Acta Crystallographica*, 1956, **9(2)**: 131–140.
- [39] GLAZER A M, MABUD S A. Powder profile refinement of lead zirconate titanate at several temperatures: II. Pure PbTiO<sub>3</sub>. *Acta Crystallographica, Section B: Structural Science*, 1978, **34(4)**: 1065–1070.
- [40] RESTA R. Manifestations of Berry's phase in molecules and condensed matter. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2000, **12(9)**: R107–R143.
- [41] RABE K M. Theoretical investigations of epitaxial strain effects in ferroelectric oxide thin films and superlattices. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2005, **9(3)**: 122–127.
- [42] FUJISAWA H, SHIMIZU M, NIU H, *et al.* Ferroelectricity and local currents in epitaxial 5- and 9-nm-thick Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> ultrathin films by scanning probe microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86(1)**: 012903–1–3.
- [43] KOTOMIN E A, HEIFETS E, DORFMAN S, *et al.* Comparative study of polar perovskite surfaces. *Surface Science*, 2004, **566–568(1)**: 231–235.
- [44] LAI B K, KORNEV L A, BELLAICHE L, *et al.* Phase diagrams of epitaxial BaTiO<sub>3</sub> ultrathin films from first principles. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86(13)**: 132904–1–3.
- [45] MUNKHOLM A, STREIFFER S K, RAMANA MURTY M V, *et al.* Antiferrodistortive reconstruction of the PbTiO<sub>3</sub> (001) surface. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **88(1)**: 0161010–1–4.
- [46] BUNGARO C, RABE K M. Coexistence of antiferrodistortive and ferroelectric distortions at the PbTiO<sub>3</sub> (001) surface. *Phys. Rev. B*, 2005, **71(3)**: 035420–1–9.
- [47] KRETSCHMER R, BINDER K. Surface effects on phase transitions in ferroelectrics and dipolar magnets. *Phys. Rev. B*, 1979, **20(3)**: 1065–1076.
- [48] UMENO Y, SHIMADA T, KITAMURA T, *et al.* *Ab initio* density functional theory study of strain effects on ferroelectricity at PbTiO<sub>3</sub> surfaces. *Phys. Rev. B*, 2006, **74(17)**: 174111–1–9.
- [49] BOUSQUET E, DAWBER M, STUCKI N, *et al.* Improper ferroelectricity in perovskite oxide artificial superlattices. *Nature*, 2008, **452(7188)**: 732–736.
- [50] MEYER B, PADILLA J, VANDERBILT D. Theory of PbTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, and SrTiO<sub>3</sub> surfaces. *Faraday Discussion*, 1999, **114**: 395–405.
- [51] GU H, HU Y, YOU J, HU Z, *et al.* Characterization of single-crystalline PbTiO<sub>3</sub> nanowire growth via surfactant-free hydrothermal method. *J. Appl. Phys.*, 2007, **101(2)**: 024319–1–7.
- [52] URBAN J J, YUN W S, GU Q, *et al.* Synthesis of single-crystalline perovskite nanorods composed of barium titanate and strontium titanate. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124(7)**: 1186–1187.
- [53] YAMASHITA Y, MUKAI K, YOSHINOBU J, *et al.* Chemical nature of nanostructures of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> on SrTiO<sub>3</sub> (100). *Surface Science*, 2002, **514(1/2/3)**: 54–59.
- [54] CHO G B, YAMAMOTO M, ENDO Y. Surface features of self-organized SrTiO<sub>3</sub> (001) substrates inclined in [100] and [110] directions. *Thin Solid Films*, 2004, **464–465**: 80–84.
- [55] TAKAHASHI K, SUZUKI M, YOSHIMOTO M, *et al.* Growth

- behavior of *c*-axis-oriented epitaxial  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  films on  $\text{SrTiO}_3$  substrates with atomic scale step structure. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2006, **45**(5): L138–L141.
- [56] CHU M W, SZAFRANIAK I, SCHOLZ R, *et al.* Impact of misfit dislocations on the polarization instability of epitaxial nanostructured ferroelectric perovskites. *Nature Materials*, 2004, **3**(2): 87–90.
- [57] JEON J H, CHOI S K. Growth mode transition to pyramid from layer by layer of heteroepitaxial  $\text{PbTiO}_3$  islands on a (001) vicinal  $\text{SrTiO}_3$  substrate fabricated by hydrothermal epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**(9): 091916–1–3.
- [58] SHIMADA T, TOMODA S, KITAMURA T. *Ab initio* study of ferroelectricity in edged  $\text{PbTiO}_3$  nanowires under axial tension. *Phys. Rev. B*, 2009, **79**(2): 024102–1–7.
- [59] GENESTE G, BOUSQUET E, JUNQUERA J, *et al.* Finite-size effects in  $\text{BaTiO}_3$  nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(11): 112906–1–3.
- [60] PROSANDEEV S, PONOMAREVA I. Controlling toroidal moment by means of an inhomogeneous static field: An *ab initio* study. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **96**(23): 237601–1–4.
- [61] PROSANDEEV S, PONOMAREVA I, NAUMOV I, *et al.* Original properties of dipole vortices in zero-dimensional ferroelectrics. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2008, **20**(19): 193201–1–14.
- [62] SCHILLING A, BYRNE D, GATALAN G, *et al.* Domains in ferroelectric nanodots. *Nano Letter*, 2009, **9**(9): 3359–3364.
- [63] STACHIOTTI M G, SEPLIARSKY M. Toroidal ferroelectricity in  $\text{PbTiO}_3$  nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, 2011, **106**(13): 137601–1–4.
- [64] WANG X, TOMODA S, SHIMADA T, *et al.* Local suppression of ferroelectricity at  $\text{PbTiO}_3$  surface steps: a density functional theory study. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2012, **24**(4): 045903–1–8.
- [65] SHIMADA T, TOMODA S, KITAMURA T. *Ab initio* study of ferroelectric closure domains in ultrathin  $\text{PbTiO}_3$  films. *Phys. Rev. B*, 2010, **81**(14): 144116–1–6.
- [66] PILANIA G, RAMPRASAD R. Complex polarization ordering in  $\text{PbTiO}_3$  nanowires: a first-principles computational study. *Phys. Rev. B*, 2010, **82**(15): 155442–1–8.
- [67] PILANIA G, ALPAY S P, RAMPRASAD R. *Ab initio* study of ferroelectricity in  $\text{BaTiO}_3$  nanowires. *Phys. Rev. B*, 2009, **80**(1): 014113–1–7.
- [68] FU H, BELLAICHE L. Ferroelectricity in barium titanate quantum dots and wires. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **91**(25): 257601–1–4.
- [69] ZHU X H, LIU Z G. Size effects in perovskite ferroelectric nanostructures: current progress and future perspectives. *Journal of Advanced Dielectrics*, 2011, **1**(3): 289–301.
- [70] SHIN H J, CHOI J H, YANG H J, *et al.* Patterning of ferroelectric nanodot arrays using a silicon nitride shadow mask. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**(11): 113114–1–3.
- [71] ZHONG W L, WANG Y G, ZHANG P L, *et al.* Phenomenological study of the size effect on phase transitions in ferroelectric particles. *Phys. Rev. B*, 1994, **50**(2): 698–703.
- [72] ZHONG W L, AI S T, JIANG B. Two critical size of barium titanate and lead titanate. *Journal of Inorganic Materials*, 2002, **17**(5): 1009–1012.
- [73] MOROZOVSKA A N, ELISEEV E A, GLINCHUK M D. Ferroelectricity enhancement in confined nanorods: direct variational method. *Phys. Rev. B*, 2006, **73**(21): 214106–1–13.
- [74] LIN S, LU T Q, JIN C Q, *et al.* Size effect on the dielectric properties of  $\text{BaTiO}_3$  nanoceramics in a modified Ginsburg-Landau-Devonshire thermodynamics theory. *Phys. Rev. B*, 2006, **74**(13): 134115–1–5.
- [75] WANG C L, XIN Y, WANG X S, *et al.* Size effects of ferroelectric particles described by the transverse Ising models. *Phys. Rev. B*, 2000, **62**(17): 11423–11427.
- [76] ERDEN E, SEMMELHACK H C, BOTTCHER R, *et al.* Study of the tetragonal-to-cubic phase transition in  $\text{PbTiO}_3$  nanopowders. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2006, **18**(15): 3861–3874.
- [77] POLKING M J, HAN M G, YOURDKHANI A, *et al.* Ferroelectric order in individual nanometer-scale crystals. *Nature Materials*, 2012, **11**(8): 700–709.
- [78] SEDYKH P, MICHEL D, CHARNAYA E V, *et al.* Size effects in fine barium titanate particles. *Ferroelectrics*, 2010, **400**(1): 135–143.
- [79] SMITH M B, PAGE K, SIEGRIST T, *et al.* Crystal structure and the paraelectric-to-ferroelectric phase transition of nanoscale  $\text{BaTiO}_3$ . *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**(22): 6955–6963.
- [80] WANG X H, DENG X Y, WEN H. Phase transition and high dielectric constant of bulk dense nano-grain barium titanate ceramic. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(16): 162902–1–3.
- [81] DENG X Y, LI D J, LI J B. Preparation of nanocrystalline  $\text{BaTiO}_3$  ceramics. *Science in China Series E: Technological Sciences*, 2009, **52**(6): 1730–1734.
- [82] XIAO C J, JIN C Q, WANG X H. Crystal structure and ferroelectricity of nanocrystalline barium titanate ceramics fabricated by the high pressure sintering. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2008, **36**(6): 748–750.
- [83] MÜNCH I, HUBER J E. A hexadomain vortex in tetragonal ferroelectrics. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**(2): 022913–1–3.
- [84] ONG L, SOH A K, LIU S Y, *et al.* Vortex structure transformation of  $\text{BaTiO}_3$  nanoparticles through the gradient function. *J. Appl. Phys.*, 2009, **106**(2): 024111–1–4.