

表面效应对铁电纳米线性能的影响

洪家旺, 方岱宁

(清华大学 航天航空学院, 北京 100084)

摘 要: 在 Landau - Ginsburg - Devonshire (LGD) 理论的基础上, 建立了铁电纳米线的理论模型, 并通过与第一原理计算结果的对比, 建立了一种获取外延长度的新方法. 对于 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ (PZT) 纳米线, 其外延长度为 20 nm. 计算结果表明, 在 PZT 纳米线中存在 0.8 nm 的临界直径, 同时揭示了纳米线的表面效应对其铁电性能的抑制作用.

关键词: LGD 理论; 外延长度; PZT 纳米线

中图分类号: TQ 584^{+.9} **文献标识码:** A

0 引言

由于在功能器件小型化和提高存储器存储密度方面的优势, 铁电纳米结构正引起越来越多的重视. 目前, 已制备出的铁电纳米结构有: 超薄膜^[1-2]、纳米线^[3-4]、纳米管^[5]、纳米环^[6]、纳米柱^[7]等. 但是, 在纳米尺度下, 铁电性能将呈现出与块体材料不一样的性质. 比如, 随着尺寸的减小, 结构的铁电性能会随着变化, 甚至在某一尺寸之下, 材料将不再具有铁电性. 因此, 研究纳米尺度下铁电材料的性能变化, 确定材料是否具有“临界尺寸”, 是目前铁电材料研究者的一项紧迫任务.

对于纳米铁电结构, 目前主要集中于铁电薄膜, 而对纳米线, 纳米管的研究则相对较少. 原因之一在于实验测量存在一定的难度. 因为铁电性能的测量, 需要测量仪器与样品接触, 而为了保证良好的接触, 都需要在样品上镀上电极材料. 对于纳米线和纳米管而言, 这存在不小的难度. 目前有一些关于铁电纳米线的实验研究, 如 Yun^[3]等人制备了 BaTiO_3 的纳米线, 并成功地实现了纳米线上电畴沿垂直于长度方向的翻转, Yu^[8]等人则实现了纳米线电畴沿长度方向的翻转. 但他们的样品都没有镀电极, 而是直接用导电探针接触样品材料, 因此实验结果还有待进一步验证. 剑桥大学的 J. F. Scott 研究组正试图在 PZT 纳米管的内外

壁镀上电极材料并对其铁电性能进行测量, 但目前还没有见到相关的实验结果报道.

在纳米尺度下, 基于第一原理的计算越来越受到重视. 第一原理用于铁电材料的计算始于 Cohen 和 Krakauer^[9]对 BaTiO_3 块体材料的研究. Naumov 和 Fu^[10]用第一原理计算了 PZT 纳米线的铁电响应, 发现随着直径的减小, 极化强度将减小. Geneste^[11]等人计算了 BaTiO_3 纳米线, 他们发现, 纳米线的铁电性在直径为 1.2 nm 左右时将消失, 但适当的轴向拉伸将使得在 1.2 nm 以下的纳米线恢复其铁电性. 铁电材料与其他材料不一样, 它对于应变的耦合非常敏感, 因此要求第一原理的计算能够非常准确的计算得到材料的构型, 比如晶格常数. 但众所周之, 第一原理计算得到的晶格常数, 并不严格对应于实验的结果, 比如基于局域密度近似 (LDA) 计算得到的晶格常数一般比实验结果小 1% ~ 3%, 而基于广义梯度近似 (GGA) 计算得到的晶格常数一般超过实验结果 1% ~ 2%. 晶格常数 1% 的误差, 对于一般的材料是可以忽略的, 但它对于铁电材料却有不可忽视的影响, 因为这个误差相当于给材料施加了 1% 的应变, 材料的铁电性能将显著发生. 因此, 发展各种方法尽可能精确地计算材料的晶格常数, 成为第一原理计算铁电性能的一个关键. 最近, 这方面有了一定的进展, Wu 和 Cohen 提出的一种关联函数能够非常精确地计算铁电材料的构型, 计

收稿日期: 2008-09-15; 修订日期: 2008-10-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (10572069, 10121202).

作者简介: 洪家旺 (1981-), 男, 湖南宁乡人, 清华大学博士研究生. E-mail: hongjw04@mails.tsinghua.edu.cn

算的晶格常数与实验的结果吻合得非常好^[12],有望应用到纳米铁电结构的计算.但毕竟第一原理计算受到目前计算机性能的限制,能模拟的纳米结构还在几纳米到几十纳米的范围.因此,继续发展既能应用到纳米尺度,又能延伸到微观尺度,甚至宏观尺度理论成为一种迫切需求.

Landau - Ginsburg - Devonshire (LGD) 理论正是符合这种条件的理论之一. Morozovska^[13]等人在该理论的基础上,发展了一种直接变分的方法,系统研究了铁电纳米线居里温度随直径变化的关系.他们认为,随着尺寸的减小,纳米线的铁电性能可能在某个尺寸阶段得到增强,但最终铁电性会消失.作者在 LGD 理论的基础上,系统地研究了 BaTiO₃ 纳米线在纳米尺度下的铁电响应^[14].随着纳米线直径的减小,居里温度和平均极化强度都单调减小并最终消失,它们的临界直径为 1.2 nm.但在 LGD 理论中,有一个引入的所谓“外延长度”^[15]用来间接的描述表面的效应,可它并不是一个可以测定的物理量,因此它的出现一直备受争议.而对于纳米尺度下 LGD 理论的应用,外延长度的确定目前还没有报道.文献[14]直接引用了 BaTiO₃ 块体的外延长度参数,较好的描述了纳米线的尺寸效应,但目前并不能确定每一种材料的块体外延长度参数都可以直接运用到纳米尺度.而且对于在块体材料都没有统一的外延长度参数的条件下,就更不容易确定其纳米尺度下的外延长度参数.特别地,在纳米尺度下表面效应变得更加重要,因此有必要找到一种确定纳米尺度下外延长度的方法.笔者结合第一原理的计算结果,来确定纳米尺度下铁电材料的外延长度,并进一步探讨外延长度(表面效应)对纳米线铁电性能的影响.

1 模型建立

首先建立铁电纳米线的 LGD 模型.根据实验观察,纳米线的极化强度分布可以沿径向分布^[3,16-17]和长度方向分布^[18],本研究将考虑后一种情况,沿径向分布的情况在其它地方讨论^[14].假设极化强度在纳米线内部沿长度方向轴对称分布,建立柱坐标系, z 方向沿纳米线长度方向(也即[001]方向),则 $P_r = 0, P_\theta = 0, P_z = P(r)$,也即 $\mathbf{P} = P(0, 0, P(r))$.另外,由于铁电纳米线的长径比一般超过 100,有的甚至达到 2000^[8,16,18],因此在模型中假定纳米线无限长,半径为 R ,则单位长度上的自由能为:

$$G = G_0 + \int_0^R 2\pi r dr \left[\frac{1}{2} A (T - T_{ce}) P^2 + \frac{1}{4} B P^4 + \frac{1}{6} C P^6 + \frac{1}{2} D_{44} (\nabla_r P)^2 - E_{ext} P \right] + \int_0^R \frac{D_{44}}{2} P^2 \delta_1^{-1} dS \quad (1)$$

其中最后一项为表面能项,可以展开为

$$\int_0^R \frac{D_{44}}{2} P^2 \delta_1^{-1} dS = \int_0^{2\pi} \frac{D_{44}}{2} P^2 \delta_1^{-1} R d\theta dz = \frac{D_{44}}{2} R P^2 \delta_1^{-1} \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^R dz = D_{44} \pi R P^2 \delta_1^{-1} R \quad (2)$$

则单位长度的表面能为 $D_{44} \pi R P^2 \delta_1^{-1}$,其中系数 A, B, C 和 D_{44} 与温度 T 和位置 r 无关, T_{ce} 为块体的居里温度, E_{ext} 为外加电场, δ_1 为外延长度.

运用变分原理方程给出的欧拉方程为:

$$D_{44} \frac{\partial^2 P}{\partial r^2} + \frac{1}{r} D_{44} \frac{\partial P}{\partial r} = [A(T - T_{ce})] P + B P^3 + C P^5 - E_{ext} \quad (3)$$

在 $r = R$ 处的边界条件:

$$\frac{\partial P}{\partial r} + \frac{P}{\delta_1} = 0 \quad (4)$$

由于前面假设 P 呈轴对称分布,因此在纳米线的中心部分,极化强度将满足:

$$\frac{\partial P}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (5)$$

对方程(3)~(5)采用差分法进行求解,可以得到 P 沿径向的分布 $P(r)$,之后将 $P(r)$ 沿径向积分,可以得到纳米线的平均极化强度 \bar{P} ,计算纳米线的居里温度,电滞回线,介电常数和压电系数等铁电性能.要求解方程(3)~(5)必需有已知的外延长度 δ_1 ,在这里,作者根据已知的第一原理的计算结果,对外延长度进行拟合.

2 结果与讨论

作者以 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ (PZT) 纳米线为例进行研究. PZT 的相关材料常数见表 1.

表 1 PZT 的材料参数^[19-20]

Tab.1 Material parameters for PZT

$T_{ce} (K)$	$A_0 (m/FK)$	$B (m^5/C^2 F)$	$C (m^9/C^4 F)$	$D_{44} (m^3/F)$
665.6	2.66×10^5	1.91×10^8	8.02×10^8	0.45×10^{-9}

我们分以下三步来拟合 PZT 纳米线的外延长度.

首先,计算极化强度 P 沿径向的分布,由于暂时不知道外延长度,试取三个不同的长度进行计算, $\delta_1 = 10 \text{ nm}, 20 \text{ nm}, 30 \text{ nm}$,同时也计算了不考虑表面效应的情况,即外延长度无限长,计算结

果见图1(纳米线的半径取2 nm,温度0 K).从图中可以看到,随着外延长度增加,表面效应减弱,表面的极化强度与纳米线中心的极化强度差别逐渐减小,当外延长度无限长时,极化强度在纳米线中均匀分布.随着外延长度减小,纳米线中的极化强度逐渐减小,这说明表面效应限制了纳米线的铁电性,随着直径逐渐减小,表面效应增强,这种抑制效果将更加明显.这是铁电纳米线在小尺度下失去铁电性的一个重要原因.

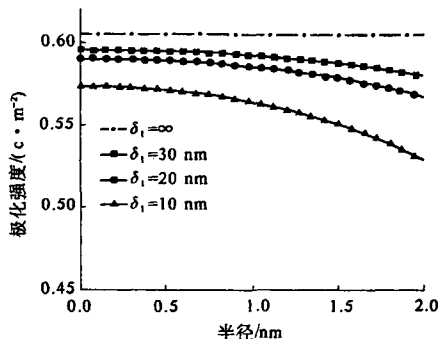
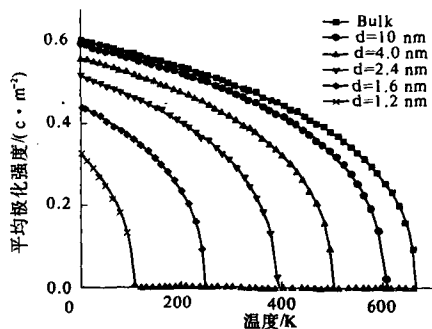


图1 纳米线中极化强度沿半径的分布($d=2\text{ nm}$, $T=0\text{ K}$)

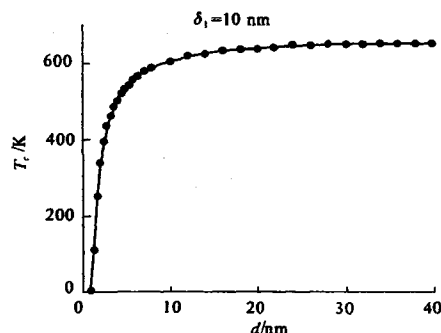
Fig.1 Polarization distribution along the radius direction in the nanowire ($d=2\text{ nm}$, $T=0\text{ K}$)

根据如图1所示的极化强度沿半径方向的分布,通过积分可以得到纳米线内平均极化强度 \bar{P} ,通过改变温度,得到如图2(a)所示的平均极化强度随温度的变化曲线.其中平均极化强度转变为零处的温度即为居里温度.从图2(a)中还可以发现,随着纳米线直径的减小,居里温度逐渐减小.把纳米线居里温度与直径的关系单独整理出来,图2(b)为纳米线居里温度的尺寸效应图.

在获得了居里温度的尺寸效应后,接下来改变外延长度,并对每一个外延长度,都按照上面的方法得到对应的居里温度随直径的变化关系图,再将每次得到的结果与 Naumov 等人的第一原理结果^[10]进行比较,利用最小二乘法原理,最终确定 PZT 纳米线的外延长度约为 20 nm,如图3所示.通过图3可以看到, PZT 纳米线在直径 0.8 nm 以下,居里温度为 0 K.因为铁电性只有在低于居里温度下才能存在,0 K 的居里温度就意味着纳米线的铁电性已经不存在(因为温度不可能降到绝对 0 K 之下),因此我们预测 PZT 的临界直径为 0.8 nm.通过上面的拟合过程也可以看到,并没有跟外延长度直接相关的物理量可以参与拟合(根本原因是外延长度的不可测量性),因此上面的拟合也存在一定的误差.



(a) 极化强度随温度变化



(b) 居里温度尺寸效应

图2 不同直径的纳米线平均极化强度随温度的变化(a)和由它导出的居里温度尺寸效应(b)

Fig.2 Mean polarization varying with temperature (a) and the size effect of Curie Temperature (b)

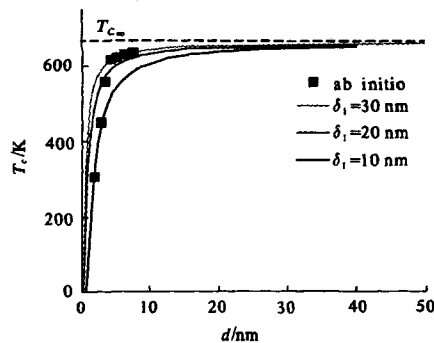


图3 居里温度的尺度效应

Fig.3 Size effect of Curie Temperature

为了验证获得外延长度的可靠性,我们用 $\delta_1 = 20\text{ nm}$ 来计算 PZT 纳米线的平均极化强度的尺寸效应,并与第一原理的结果进行了对比,如图4所示.可见 LGD 结果与第一原理结果符合得较好.图中结果显示,随着直径的减小,纳米线平均极化强度逐渐减小,而 LGD 的计算结果再次验证了临界直径的存在.从图中也可以看出, LGD 理论的结果比第一原理的稍微小一些,这是由于选取的材料参数是直接取自 PZT 块体材料,而 PZT

块体材料的自发极化强度约为 0.6 C/m^2 ^[21], 比第一原理计算的 64 K 时的结果稍小。

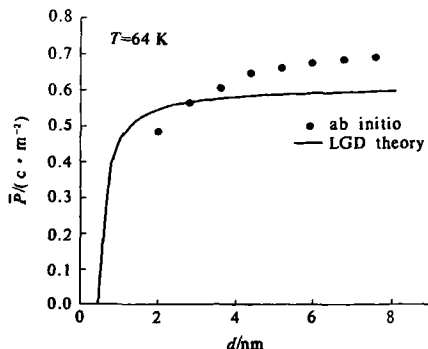


图4 平均极化强度的尺寸效应 ($T=64 \text{ K}$)

Fig.4 Size effect of mean polarization ($T=64 \text{ K}$)

上面的验证结果表明,对极化强度沿长度方向分布的 PZT 纳米线,外延长度 $\delta_1 = 20 \text{ nm}$ 是一个比较可靠的结果。

图5显示了在 0 K 时外延长度对临界直径的影响。从图中可以看到,随着 δ_1 的减小(对应于表面效应增强),临界直径 d_c 增大,这意味着铁电性只有在直径大的纳米线中才存在,说明表面效应能够抑制纳米线的铁电行为。在不考虑表面效应($\delta \rightarrow \infty$)和考虑表面效应最强($\delta \rightarrow 0$)的两种情况下,临界直径可以相差约 5 nm。因此,根据试验结果或者第一原理结果拟合出正确的外延长度,对 LGD 理论的计算是非常重要的。

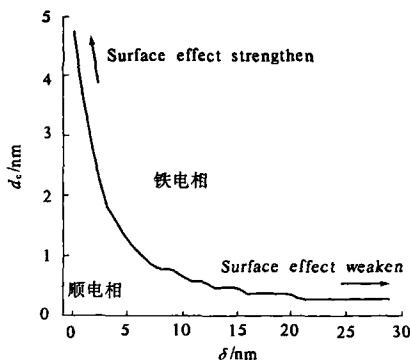


图5 外延长度对纳米线临界直径的影响

Fig.5 The effect of extrapolation length on the critical diameter

3 结论

作者通过利用 LGD 理论,建立了纳米线的计算模型,并且根据第一原理的结果,建立了获取表征纳米线表面效应的外延长度的方法。对于 PZT 铁电纳米线,通过拟合已有的第一原理计算结果,

得到其外延长度为 20 nm。在此基础上,预测了 PZT 铁电纳米线的临界直径为 0.8 nm。我们还研究了外延长度对纳米线临界直径的影响,揭示了表面效应对 PZT 纳米线铁电性的抑制效应。在 LGD 理论的计算过程中,如果 PZT 纳米线的外延长度选取不当,可能导致预测的临界直径最大可达 5 nm 的误差。

参考文献:

- [1] FONG D D, STEPHENSON G B, STREIFFER, S K, et al. Ferroelectricity in ultrathin perovskite films[J]. Science, 2004, 304(5677): 1650 - 1653.
- [2] SHAW T M, TROLIER - MCKINSTRY S, MCINTYRE P C, The properties of ferroelectric films at small dimensions[J]. Annual Review of Materials Science, 2000, 30: 263 - 298.
- [3] YUN W S, URBAN J J, GU Q, et al. Ferroelectric properties of individual barium titanate nanowires investigated by scanned probe Microscopy [J]. Nano Letters, 2002, 2(5): 447 - 450.
- [4] DENG Y, WANG J L, ZHU K R, et al. Synthesis and characterization of single - crystal PbTiO_3 nanorods[J]. Materials Letters, 2005, 59(26): 3272 - 3275.
- [5] HERNANDEZ B A, CHANG K S, FISHER E R, et al. Sol - gel template synthesis and characterization of BaTiO_3 and PbTiO_3 nanotubes[J]. Chemistry of Materials, 2002, 14(2): 480 - 482.
- [6] ZHU X H, EVANS P R, BYRNE D, et al. Perovskite lead zirconium titanate nanorings: Towards nanoscale ferroelectric "solenoids"? [J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(12): 129913.
- [7] SCHILLING A, BOWMAN R M, CATALAN G, et al. Morphological control of polar orientation in single - crystal ferroelectric nanowires [J]. Nano Letters, 2007, 7(12): 3787 - 3791.
- [8] WANG Z Y, HU J, YU M F. One - dimensional ferroelectric monodomain formation in single crystalline BaTiO_3 nanowire[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(26): 263119.
- [9] COHEN R E, KRAKAUER H. Lattice dynamics and origin of ferroelectricity in BaTiO_3 : Linearized - augmented - plane - wave total - energy calculations[J]. 1990, 42(10): 6416 - 6423.
- [10] NAUMOV II, FU H X. Spontaneous polarization in one - dimensional $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ nanowires[J]. Physical Review Letters, 2005, 95(24): 247602.
- [11] GENESETE G, BOUSQUET E, JUNQUERA J, et al.

- Finite - size effects in BaTiO₃ nanowires[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(11): 112906.
- [12] ZHIGANG W, COHEN R E. More accurate generalized gradient approximation for solids[J]. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 2006, 73(23): 235116.
- [13] MOROZOVSKA A N, ELISEEV E A, GLINCHUK M D. Ferroelectricity enhancement in confined nanorods: Direct variational method[J]. *Physical Review B*, 2006, 73(21): 214106.
- [14] HONG J W, FANG D N. Size - dependent ferroelectric behaviors of BaTiO₃ nanowires[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(1): 012906.
- [15] KRETSCHMER R, BINDER K. Surface effects on phase transitions in ferroelectrics and dipolar magnets[J]. *Physical Review B*, 1979, 20(3): 1065.
- [16] URBAN J J, YUN W S, GU Q, et al. Synthesis of single - crystalline perovskite nanorods composed of barium titanate and strontium titanate[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(7): 1186 - 1187.
- [17] SPANIER J E, KOLPAK A M, URBAN J J, et al. Ferroelectric phase transition in individual single - crystalline BaTiO₃ nanowires [J]. *Nano Letters*, 2006, 6(4): 735 - 739.
- [18] WANG Z Y, SURYAVANSHI A P, YU M F. Ferroelectric and piezoelectric behaviors of individual single crystalline BaTiO₃ nanowire under direct axial electric biasing [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(8): 082903.
- [19] HAUM M J, ZHUANG Z Q, FURMAN E, et al. Thermodynamic theory of the lead zirconate - titanate solid solution system, part III: Curie constant and sixth - order polarization interaction [J]. *Ferroelectrics*, 1989, 99: 45 - 54.
- [20] LI S, EASTMAN J A, VETRONE J M, et al. Dimension and size effects in ferroelectrics [J]. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1 - Regular Papers Short Notes & Review Papers*, 1997, 36(8): 5169 - 5174.
- [21] HAUM M J, FURMAN E, JANG S J, et al. Thermodynamic theory of the lead zirconate - titanate solid solution system, part V: theoretical calculations [J]. *Ferroelectrics*, 1989, 99: 63 - 86.

Influence of Surface Effect on the Ferroelectric Behavior of Nanowire

HONG Jia - wang, FANG Dai - ning

(School of Aerospace, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: A model for ferroelectric nanowire calculation was established based on the Landau - Ginsburg - Devonshire(LGD) theory and a new method to obtain the extrapolation length was developed. It is revealed that the extrapolation length of Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃(PZT) nanowire is 20 nm and its critical diameter is 0.8 nm. Our results further show that the surface effect suppresses the ferroelectricity in the PZT nanowire.

Key words: LGD theory; extrapolation length; PZT nanowire