

钛酸钡纳米颗粒铁电性临界尺寸的理论分析

刘永广 康爱国 张少飞 侯志文 刘文斌

Theoretical analysis on ferroelectricity critical dimension of BaTiO₃ nanoparticles

Liu Yong-Guang Kang Ai-Guo Zhang Shao-Fei Hou Zhi-Wen Liu Wen-Bin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 177702 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.177702

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.177702>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I17>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

交联聚丙烯压电驻极体的压电性能及振动能量采集研究

Piezoelectric property of cross-linked polypropylene piezoelectret and its application in vibration energy harvester

物理学报.2015, 64(17): 177701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.177701>

极化电压对聚丙烯压电驻极体膜压电性能的影响

Influence of polarization voltage on piezoelectric performance of polypropylene piezoelectret films

物理学报.2014, 63(15): 157703 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.157703>

钛酸锶钡材料在外加电场作用下的拉曼光谱研究

Raman spectra studies on (BaSr)TiO₃ ceramics under dc electric fields

物理学报.2013, 62(23): 237702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.237702>

聚丙烯压电驻极体膜的压电和声学性能研究

Piezoelectric and acoustic behavior of polypropylene piezoelectret films

物理学报.2013, 62(16): 167702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.167702>

CaTiO₃基微波介质陶瓷的频率温度稳定性

Resonant frequency temperature stability of CaTiO₃ based microwave dielectric ceramics

物理学报.2013, 62(11): 117702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.117702>

钛酸钡纳米颗粒铁电性临界尺寸的理论分析*

刘永广 康爱国[†] 张少飞 侯志文 刘文斌

(太原理工大学物理与光电工程学院, 太原 030024)

(2015年4月2日收到; 2015年4月28日收到修改稿)

从铁电体的 Euler-Lagrange 方程出发, 取贝塞尔方程级数解的形式, 得到了钛酸钡陶瓷颗粒的总极化强度表达式, 分析了各系数对总极化强度的影响. 根据总极化强度表达式, 采用 MATLAB 软件对尺寸在 100 nm 以下的钛酸钡纳米颗粒的铁电性进行了仿真分析. 结合实际数据探讨了尺寸效应对陶瓷颗粒铁电性的影响, 获得了与实验数据相符的数值解和极小值, 从而预测了钛酸钡纳米颗粒铁电性存在的临界尺寸为 6 nm.

关键词: 钛酸钡纳米颗粒, 贝塞尔方程, 铁电体, 临界尺寸

PACS: 77.84.-s, 77.90.+k, 82.45.Un

DOI: 10.7498/aps.64.177702

1 引言

钛酸钡 (BaTiO_3) 是一种具有 ABO_3 型钙钛矿型晶体结构的铁电体, 由于其晶体良好的铁电性和高介电常数, 用作陶瓷电容器、铁电压电器件等多种电子器件的基础材料^[1-7]. 近年来随着对电子陶瓷元件的高精度、高可靠性和微型化的要求, 小颗粒尺寸铁电陶瓷的介电性能成为人们备受关注的热点. 因此, 钛酸钡颗粒的尺寸效应的研究尤其是铁电性临界尺寸的研究对微电子学和电光集成器件等领域有着十分重要的意义^[8-18]. 临界尺寸的研究有的是通过理论与模拟相结合的方式展开的, 如基于第一性原理^[19,20]的 WIEN2K 软件模拟分析^[20], 预测了钛酸钡纳米颗粒铁电性临界尺寸.

本文通过实验与理论相结合的方法对铁电性临界尺寸做出了预测: 从铁电体的 Euler-Lagrange 方程出发, 采用 MATLAB 软件对尺寸在 100 nm 以下的钛酸钡纳米颗粒的铁电性进行了仿真分析, 结合实验数据分析了 100 nm 以下尺寸效应对钛酸钡 (BaTiO_3) 纳米颗粒铁电性的影响, 对铁电性存在的临界尺寸进行了探讨与预测.

2 铁电方程级数解分析

尺寸均匀可控的铁电颗粒随着各种超微粉技术的发展越来越容易制备出来, 而铁电颗粒作为精细复合功能材料中一种重要的活性材料组元, 其铁电性仍然值得探讨^[17-19].

铁电颗粒的总自由能的 Euler-Lagrange 方程^[21]为

$$K\nabla^2 P - \alpha_0(T - T_{0\infty})P - \beta P^3 - \gamma P^5 = 0. \quad (1a)$$

表面边界条件为

$$\frac{\partial P}{\partial n} = -\frac{P}{\delta}, \quad (1b)$$

式中 P 是极化强度, n 为表面法线方向的单位长度. 上述方程在颗粒形状任意的时候很难求解, 假设颗粒为球形, 自发极化沿同一方向, 其大小只依赖于它与球心的距离. 由此 (1) 式在球坐标中写为

$$K\left(\frac{d^2 p}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dp}{dr}\right) - \alpha_0(T - T_{0\infty})P - \beta P^3 - \gamma P^5 = 0, \quad (2a)$$

$$\frac{dP}{dr} = -\frac{P}{M}, \quad \left(r = \frac{d}{2}\right), \quad (2b)$$

* 山西省自然科学基金 (批准号: 2012011028-2) 和山西省国际科技合作计划项目 (批准号: 201481029-2) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: kagq@126.com

其中 r 为距离球心的距离, d 为颗粒的直径. 将 (2a) 式线性化并展开

$$K \left(\frac{d^2 P}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dP}{dr} \right) - \alpha_0 (T - T_0) P = 0, \quad (3)$$

$$\frac{d^2 P}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dP}{dr} - A \cdot P = 0. \quad (4)$$

在 $T < T_0$ ($A < 0$) 的情况下, 方程 (4) 式具有典型的 Bessel 方程的形式, 与 Bessel 方程比较, 相当于 $n = 0$ 时的形式. 因此可以认为 (4) 式也有级数解, 其形式为

$$P = r^t \cdot (a_0 + a_1 r + a_2 r^2 + a_3 r^3 + \dots) = \sum_{i=0}^{\infty} a_i \cdot r^{t+i}. \quad (5)$$

把 (5) 式代入方程 (4) 中, 得到如下的等式:

$$\sum_{i=0}^{\infty} a_i (t+i)(t+i-1) \cdot r^{t+i-2} + \frac{2}{r} \cdot \sum_{i=0}^{\infty} a_i (t+i) \cdot r^{t+i-1} - A \sum_{i=0}^{\infty} a_i r^{t+i} = 0$$

或

$$\sum_{i=0}^{\infty} [a_i (t+i)(t+i-1) + 2a_i (t+i)] \cdot r^{t+i-2}$$

$$- A \sum_{i=0}^{\infty} a_i r^{t+i} = 0. \quad (6)$$

此时, 主要的问题是确定各项系数以及指数 t . 因为各项系数不全是 0, 因此要想使得恒等 (6) 式成立, 左边 r 的各次幂的系数应该为零. 其中 $i = 0$ 时, 得到 r 的最低次幂为 r^{t-2} , 对应的系数为

$$[a_0 (t+0)(t+0-1) + 2a_0 (t+0)] = a_0 (t+0)(t+0+1),$$

依次令各个系数为零, 得到

$$a_0 t(t+1) = a_0 \left[\left(t + \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{1}{4} \right] = 0,$$

$$r^{t-2}, \quad n = 0,$$

$$a_1 t(t+1) + 2a_1 (t+1)$$

$$= a_1 \left[\left(t + \frac{3}{2} \right)^2 - \frac{1}{4} \right] = 0, \quad r^{t-1}, \quad n = 1,$$

$$a_2 (t+2)(t+1) + 2a_2 (t+2) - A a_0$$

$$= a_2 \left[\left(t + \frac{5}{2} \right)^2 - \frac{1}{4} \right] - A a_0 = 0, \quad r^t, \quad n = 2,$$

$$a_3 (t+3)(t+2) + 2a_3 (t+3) - A a_1$$

$$= a_3 \left[\left(t + \frac{7}{2} \right)^2 - \frac{1}{4} \right] - A a_1 = 0, \quad r^{t+1}, \quad n = 3,$$

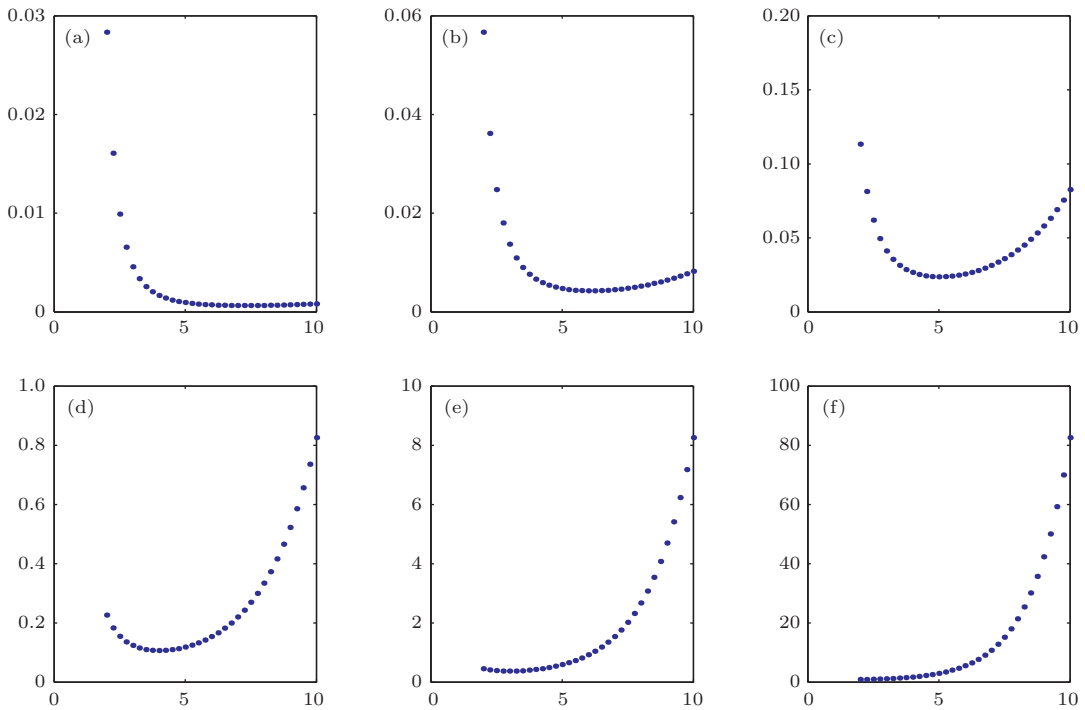


图1 (网刊彩色) t 值不同时, 极化强度 P 随半径 r 变化 (a) $t = -6$; (b) $t = -5$; (c) $t = -4$; (d) $t = -3$; (e) $t = -2$; (f) $t = -1$

Fig. 1. (color online) Polarization (P) changes with radius (r) at different t : (a) $t = -6$; (b) $t = -5$; (c) $t = -4$; (d) $t = -3$; (e) $t = -2$; (f) $t = -1$.

$$\begin{aligned}
 & a_4(t+4)(t+3) + 2a_4(t+4) - Aa_2 \\
 = & a_4 \left[\left(t + \frac{9}{2} \right)^2 - \frac{1}{4} \right] - Aa_2 = 0, \quad r^{t+2}, \quad n = 4, \\
 & \vdots \\
 & a_n(t+n)(t+n-1) + 2a_n(t+n) - Aa_{n-2} \\
 = & a_n \left[\left(t + \frac{(2n+1)}{2} \right)^2 - \frac{1}{4} \right] - Aa_{n-2} \\
 = & 0, \quad r^{t+n-2}. \tag{7}
 \end{aligned}$$

由于 a_0 不为零, 所以当 $t = 0$ 时, $a_1 = 0$, $a_2 = A \cdot \frac{a_0}{6}$, $a_3 = 0$, $a_4 = A \cdot \frac{a_2}{20}$, ..., 可见下标是奇数的系数为零. 因此, 方程 (4) 的解可以表示为如下的形式:

$$\begin{aligned}
 P &= r^t \cdot (a_0 + a_2 r^2 + a_4 r^4 + \dots) \\
 &= \sum_{i=0}^{\infty} a_{2i} \cdot r^{t+2i}. \tag{8}
 \end{aligned}$$

若 r^t 近似到 r^{-6} 到 r^{-1} 之间的项, 不同 t 值的极化强度 P 随 r 的变化曲线如图 1 所示.

由此可见, 在球形颗粒内部, 极化强度随 r 的增加而增加. 图 1 中从 (a) 到 (f), 随着 t 的增大, 极

化强度 P 呈现快速下降、缓慢下降、缓慢上升、快速上升的趋势. 考虑到 $r \rightarrow \infty$ 时, P 是为有限值 (设为 P_0), 由边界条件 (2b) 可得到 P_0 的表达式为 $P_0 \propto \beta e^{-Mr}$, β 是比例常数.

因此, 颗粒的总极化强度可以表示为

$$P = \sum_{i=0}^{\infty} a_{2i} \cdot r^{t+2i} \cdot \beta \cdot e^{-Mr}. \tag{9}$$

由 (9) 式可知, 初始化 a_0 为 1 后, 影响总极化强度的因子有 A , β , t 和 M . 其中, β 直接影响 P 的幅值大小, A 间接影响; t 和 M 则决定趋势走向.

3 仿真结果与分析

3.1 因子 A

以 $t = -4$, $M = 0.198$ 为例, 图 2 为 A 取 10, 8, 6, 4 四个不同值, 晶粒尺寸在 100 nm 以下的介电常数变化图. 其中, 图 2(a) 取相同的 β 值, 可见在其他三个参数相同的情况下, 相对介电常数与 A 值成正比关系; 图 2(b) 在 (a) 的情况下, 通过限定介电常数界限, 调节 β 值, 从而得到相同的变化.

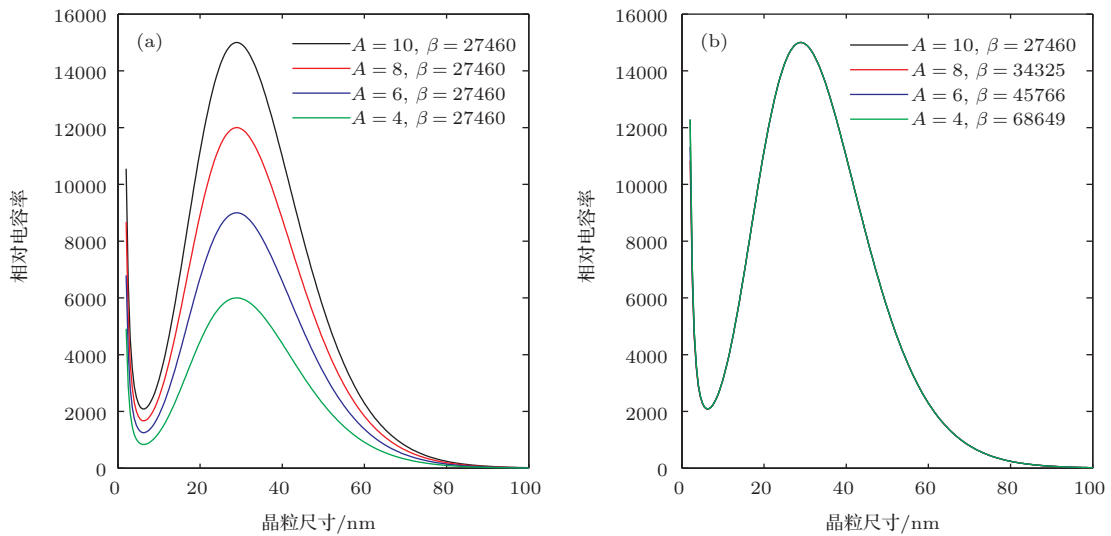


图 2 (网刊彩色) 不同 A 值时的介电常数 (a) β 相同; (b) 调节 β 后

Fig. 2. (color online) The Permittivity at different A : (a) same β ; (b) after adjusting β .

3.2 因子 β

同因子 A , 取 $t = -4$, $M = 0.198$, 图 3 为 β 取 27460, 22763, 18305, 12443 四个不同值时介电常数随晶粒尺寸的变化图. 其中, 图 3(a) 中 A 取值

相同, 相对介电常数与 β 成正比关系; 如图 3(b) 所示, 此时调节因子 A , 获得与图 2 相同的效果.

由此, A 和 β 作为 (9) 式的幅值比例系数, 通过调节这两个影响因子的比例, 可以使相对介电常数处于目的范围内.

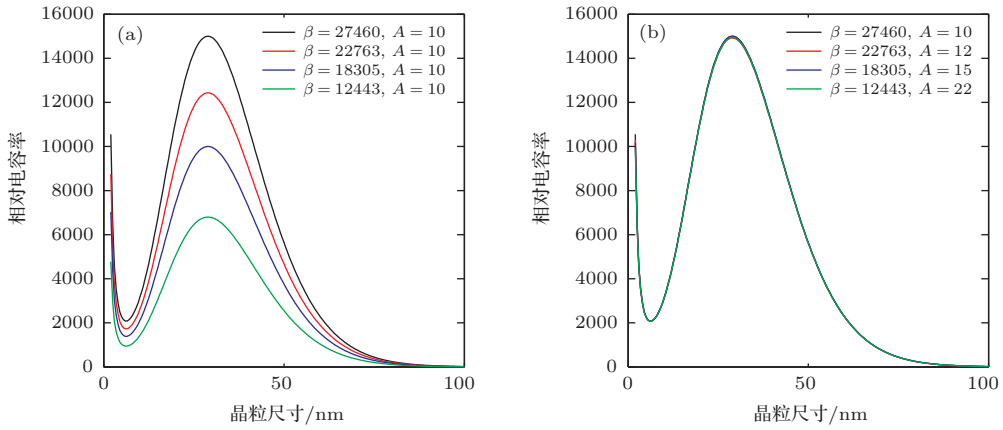


图3 (网刊彩色) 不同 β 值时的介电常数 (a) A 值不同; (b) 调节 A 后

Fig. 3. (color online) The permittivity at different β : (a) different A ; (b) after adjusting A .

3.3 因子 t

由图1极化强度总体变化中取出变化较明显的 t 值, 分别取 $-4, -3, -2$. 图4即为 t 取三个不同值时的介电常数变化图, 图4(a), (b), (c)中 A 取值

相同, $A = 10$, 因子 β 根据不同 M 值调节, 见表1. 不论 M 取值如何变化, 相对介电常数曲线随 t 的增大而右移, 在0—10 nm的尺寸内下降趋势由急到缓.

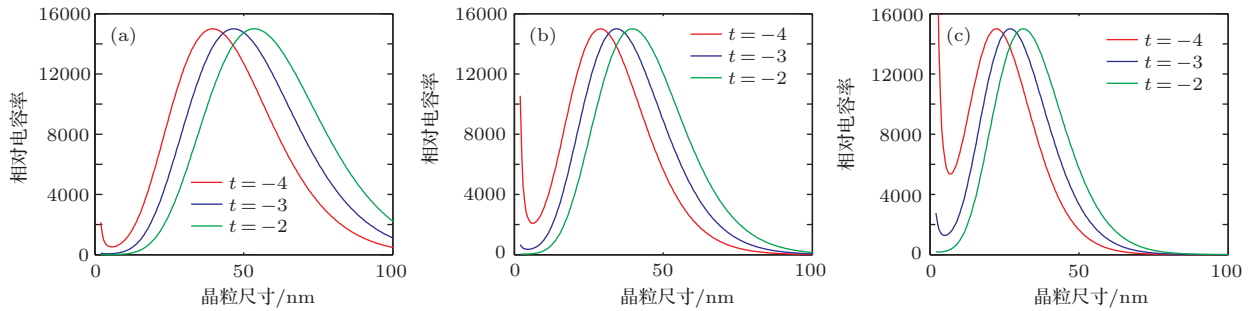


图4 (网刊彩色) 不同 t 值时的介电常数 (a) $M = 0.148$, 调节 β ; (b) $M = 0.198$, 调节 β ; (c) $M = 0.248$, 调节 β

Fig. 4. (color online) The permittivity at different t : (a) $M = 0.148$, adjust β ; (b) $M = 0.198$, adjust β ; (c) $M = 0.248$, adjust β .

3.4 因子 M

同因子 t , $A = 10$, 取三个不同的 M 值, 分别为: 0.148, 0.198, 0.248, 并对 β 进行调节, β 取值

同表1. 图5为 M 取三个不同值时的相对介电常数变化图, 图5(a), (b), (c)分别对应 t 取 $-4, -3, -2$. 相对介电常数曲线随 M 值的增大向左移, 在0—10 nm的尺寸内与因子 t 呈相反的趋势.

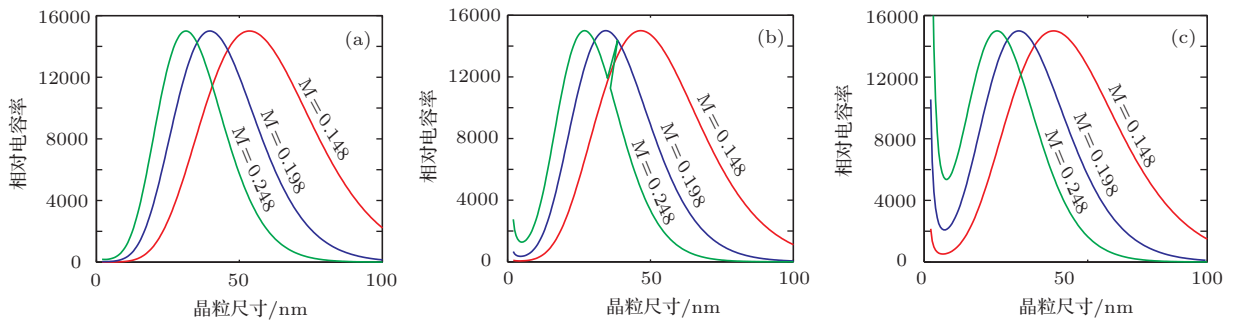


图5 (网刊彩色) 不同 M 值时的介电常数 (a) $t = -2$, 调节 β ; (b) $t = -3$, 调节 β ; (c) $t = -4$, 调节 β

Fig. 5. (color online) The permittivity at different M : (a) $t = -2$, adjust β ; (b) $t = -3$, adjust β ; (c) $t = -4$, adjust β .

表1 不同 M 和 t 值的 β 调整值
Table 1. adjusted value of β at different M and t .

M	t		
	-4	-3	-2
0.148	$5.077 \times 10^{+3}$	117.9309	2.3571
0.198	$2.7460 \times 10^{+3}$	867.9487	23.4502
0.248	$9.7793 \times 10^{+4}$	3.97 e+3	136.315

综上可知影响(9)式的因子中, A 和 β 决定幅值比例, t 和 M 决定走向趋势. 通过调节各项比例因子得到了与实验数据相符的数值解. 取用变化比例的 M , 并对(9)式中常数项取 $M = 0$, 其余项取 $t = -4$, $A = 2.4 \times 10^4$, $\beta = 0.8315$, $M = 0.192$, 如图6, T_c 为居里温度下的实验数据, 图中相对介电常数在6 nm时呈极小值状态.

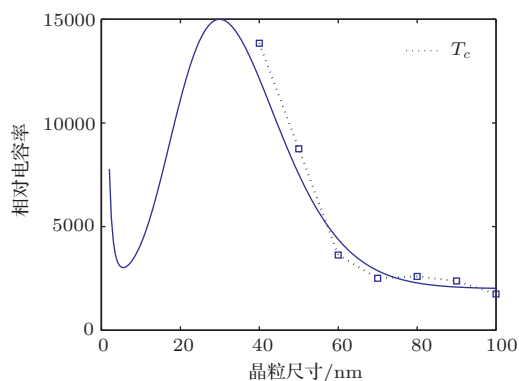


图6 M 值在(9)式中取0时的介电常数, T_c 为实验数据
Fig. 6. The permittivity when $M = 0$ in fomula (9), T_c is Experimental data.

4 结 论

根据铁电方程同一般Bessel方程的相似性, 本文使用MATLAB软件对不同尺寸的BaTiO₃纳米颗粒的铁电性进行了模拟计算, 结合实验数据探讨了尺寸效应对铁电性的影响, 并得到了与实验数据相符的数值解, 根据模拟分析预测了BaTiO₃纳米颗粒铁电性的临界尺寸为6 nm.

参考文献

- [1] Hou Z W, Kang A G, Ma W Q, Zhao X L 2014 *Chin. Phys. B* **23** 117701
- [2] Sharma V, Pilania G, Rossetti G A, Jr Slenes K, Ramprasad R 2013 *Phys. Rev. B* **87** 134109
- [3] Zhou Z, Lin Y R, Tang H X, Henry A Sodano 2013 *Nanotechnology* **24** 095602
- [4] Sakuma T, Yoshida H 2009 *Mater. Trans.* **50** 229
- [5] Cui L, Xu Q, Han Z Y, Xu X 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 037701
- [6] Astefanoaei, Dumitr, Stancu 2013 *Chin. Phys. B* **22** 128102
- [7] Wang Y L, Zhang P C, Liu H R, Liu B T, Fu G S 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 077702 (in Chinese) [王英龙, 张鹏程, 刘虹让, 刘保亭, 傅广生 2011 物理学报 **60** 077702]
- [8] Hou Z W, Kang A G, Ma W Q, Zhao X L 2014 *Journal of Synthetic Crystals* **43** 2219 (in Chinese) [侯志文, 康爱国, 马维青, 赵晓龙 2014 人工晶体学报 **43** 2219]
- [9] Mark McNeal P, Sei-Joo Jang, Robert Newnham E 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 3288
- [10] Wu H, Zhan Y G, Xing H Z, Shen W Z 2009 *Solid State Commun.* **149** 802
- [11] Gao K, Wei M M, Qu Z P, Fu Q, Bao X H 2013 *Chinese Journal of Catalysis* **34** 889
- [12] CAI M Q, DU Y, HUANG B Y 2009 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **19** 1634
- [13] Xing Y h, Liang H, Li X L, Si L Q 2009 *Particuology* **7** 414
- [14] Cohen R E, Krakauer H 1992 *Ferroelectrics* **136** 65
- [15] Cui L, Lu T Q, Sun P N, Xue H J 2010 *Chin. Phys. B* **19** 077701
- [16] Cohen R E 1992 *Nature* **136** 95
- [17] Astefanoaei I, Dumitru I, Stancu Al 2013 *Chin. Phys. B* **22** 128102
- [18] Zhong W L, Wang Y G, Zhang P L, Qu B D 1994 *Phys. Rev. B* **50** 698
- [19] Xue W D, Chen S Y, Yang C, Li Y R 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 857 (in Chinese) [薛卫东, 陈召勇, 杨春, 李言荣 2005 物理学报 **54** 857]
- [20] Zhang H T, Kang A G, Yang B G, Xue H, Guo X L 2013 *Journal of Synthetic Crystals* **42** 1848 (in Chinese) [张海涛, 康爱国, 杨北革, 薛辉, 郭小龙 2013 人工晶体学报 **42** 1848]
- [21] Zhang X Y, Li L J, Huang Y C 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 190301 (in Chinese) [章新友, Li L J, 黄永畅 2014 物理学报 **63** 190301]

Theoretical analysis on ferroelectricity critical dimension of BaTiO₃ nanoparticles*

Liu Yong-Guang Kang Ai-Guo[†] Zhang Shao-Fei Hou Zhi-Wen Liu Wen-Bin

(Taiyuan University of Technology, School of Physics and Optical Engineering, Taiyuan 030024, China)

(Received 2 April 2015; revised manuscript received 28 April 2015)

Abstract

The expression of the total polarization intensity of BaTiO₃ nanoparticles based on Euler-Lagrange equation for ferroelectric particles and the form of the series solution of Bessel function are obtained, the influences of coefficient on the total polarization intensity are analyzed. According to the expression for the total polarization intensity, the ferroelectricity of BaTiO₃ nanoparticles with different size below 100 nm is simulated and analyzed by MATLAB. Based on experimental data, the effect of grain size on the ferroelectricity is discussed by searching for the numerical value of the solution, and the critical grain size of BaTiO₃ nanoparticles with ferroelectricity is predicted to be 6 nm subsequently; or, more specifically, based on the Euler-Lagrange equation of ferroelectric particle's total free energy, and according to the boundary condition, the equation is given in spherical coordinates, and the transformed equation has the form and characteristics of the Bessel equation, Therefore, it can be discussed according to the characteristics of the Bessel equation. It is considered that it has the series solution, and according to the form of deduced series solution, at the same time, under reasonable conditions, the change of polarization is simulated. By combining with the boundary conditions, the total expression of polarization of nanoparticles may be obtained. It contains some factors, first of all, it is analyzed on the whole, and the effect the factors have on the total expression of polarization of the nanoparticles is analyzed. The factors that directly affect, or indirectly affect the polarization intensity, and thus influence the trend of polarization intensity change is analyzed and identified. Then, the effect of each factor on the dielectric constant is simulated by adjusting the factors, and the numerical solution obtained is consistent with the experimental data, so the predictive value can be obtained.

Keywords: BaTiO₃ nanoparticles, Bessel function, ferroelectrics, critical dimension

PACS: 77.84.-s, 77.90.+k, 82.45.Un

DOI: 10.7498/aps.64.177702

* Project supported by the Natural Science Foundation of Shanxi Province, China (Grant No. 2012011028-2), and the International Scientific and Technological Cooperation Project of Shanxi Province, China (2014081029-2).

[†] Corresponding author. E-mail: kag1q@126.com