纳米晶钛酸钡的介电性能*

阮圣平^{1,2} 董 玮¹ 吴凤清³ 王永为³ 于 涛² 彭增辉² 宣 丽²⁽¹⁾ 吉林大学电子科学与工程学院, 长春 130023;⁽²⁾ 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 长春 130021; ⁽³⁾ 吉林大学化学学院, 长春 130023)

摘要 采用硬脂酸凝胶法制备了纳米晶 BaTiO₃, 用差热热重分析、红外光谱分析、X 射线衍射分析等手段对产物的形成过程、晶型、粒径进行了分析. 通过对材料介电性能的研究发现, 纳米材料的静态介电常数远大于常规材料的介电常数, 随着粒径的减小, 纳米材料的介电常数先增大而后有所降低. 随着环境湿度的升高, 纳米晶材料的介电常数逐渐增大, 在高湿度条件下, 其介电常数与湿度成线性关系.

关键词: 介电性能, 钛酸钡, 纳米晶, 溶胶凝胶

中图分类号: O646

BaTiO₃ 是目前应用最为广泛的电子功能材料之一, 其介电和铁电性质与尺寸有密切的关系^[1-2]. 近年来由于电子元器件不断朝着轻型化、薄型化和小型化的方向发展, 对介电材料性能的要求也越来越高. 因此, 对电介质材料尺寸效应的研究不再只是一个理论上有趣的问题, 而且在实际应用上也有重大意义. 但对纳米晶 BaTiO₃ 而言, 由于其粒度均匀性难以把握, 介电性能难以测量, 有关其介电方面的研究并不很多. 本文采用溶胶凝胶法制备了钛酸钡纳米晶, 并对其介电性能进行了表征.

1 实验部分

用硬脂酸凝胶法 (SAG) 制备 BaTiO₃ 纳米晶^[3]. 称取适量的硬脂酸 (沈阳市试剂二厂, 分析纯) 和硬脂酸钡 (上海远航化工厂, 分析纯), 加热使之熔融, 在 70 °C 搅拌状态下加入适当化学计量比的钛酸四丁酯 (北京化工厂, 分析纯), 混合均匀后置于冷水浴中使其凝固成凝胶. 将所得凝胶粉碎后放入经改装的烧结炉中, 在 N₂ 气保护下于 350 °C 预烧 0.5 h, 使有机物首先炭化, 从而防止材料合成过程中硬团聚的发生. 然后将预烧后的样品在不同温度及一定氧气含量条件下焙烧, 以控制材料的结晶速度, 保证所制材料粒度的均匀性.

用美国 Perkin Elmer 1700 型差热 - 热重分析仪对材料进行差热 - 热重 (DTA-TG) 分析. 用美国

5DXFT-IR 型红外光谱仪进行红外光谱 (IR) 分析. 合成材料的晶型利用日本岛津 XD-3A 型 X 射线衍射仪测定, 粒径采用 X 射线衍射半峰宽法测出.

将不同温度下烧结制得的氧化物粉末仔细研磨, 压成直径为 13.2 mm, 厚约 0.8 mm 左右的圆片. 经涂银, 引出电极, 制成圆形平行板电容器. 在不同频率、不同外加电压、不同湿度条件下用 ZL5 智能 LCR (电感、电容、电阻) 测量仪测量电容器的电容及其介电损耗, 求出样品的介电常数, 并按关系式^[4] $\epsilon = \epsilon_m(2 + \varphi)/2(1 - \varphi)$ 加以修正, 求出纳米晶的介电常数. 其中 φ 为气孔的体积分数, 是根据纳米晶粉体材料直接压片的密度与 BaTiO₃ 的理论密度之比确定的, ϵ_m 为样品的介电常数, ϵ 为对气孔率进行修正后的介电常数.

2 结果与讨论

图 1 为硬脂酸凝胶法合成 BaTiO₃ 纳米晶原粉的差热 - 热重分析曲线. 图中在差热曲线上 71 °C 处的吸热峰是由硬脂酸熔化引起的, 325 和 372 °C 处的放热峰是有机物分解的结果, 447 °C 处的放热峰则为钛酸钡晶体形成的固相反应峰. 热重曲线表明焙烧过程中原粉的重量损失主要出现在 150 ~ 360 °C 的温度区间内, 至 447 °C 晶体形成时重量损失已很小.

图 2 为采用 SAG 法制备的 BaTiO₃ 纳米晶材料

图1 纳米晶 BaTiO_3 的差热-热重曲线Fig. 1 TG-DTA curve of nanocrystal BaTiO_3

的X射线衍射谱,与由JCPDS标准卡查得的各衍射峰对应的晶向对比,可以发现,在低于 600°C 焙烧制备的 BaTiO_3 纳米晶材料中含有杂质成分,随烧结温度的升高,材料中杂质引起的衍射峰逐渐变弱,当焙烧温度升高到 600°C 时,杂质峰基本消失,材料的结构为立方钙钛矿晶体结构.随着温度进一步升高,峰形并未发生变化,只是衍射峰增强,说明晶体粒径变大.

图3为钛酸钡纳米晶的红外光谱图.从图中可看到,凝胶经 600°C 、2 h热处理以后已无任何有机物的吸收峰,在 600 和 400 cm^{-1} 附近出现了钙钛矿结构材料的宽谱特征吸收带,分别对应的是 $\text{Ti}-\text{O}_6$ 八面体的伸缩振动吸收和弯曲振动吸收,表明钙钛

图2 不同温度下烧结2 h的纳米晶 BaTiO_3 的XRD图Fig. 2 XRD patterns of nanocrystal BaTiO_3 calcined at different temperatures for 2 h 图3 BaTiO_3 纳米晶的红外光谱图Fig. 3 Infrared spectrum of nanocrystalline BaTiO_3

矿晶体结构已经形成.

图4为 650°C 烧结的 BaTiO_3 纳米晶样品的介电常数和损耗角正切($\tan\delta$)随频率对数的变化规律.由图中可以看出,随着测量频率的升高,样品介电常数的实部逐渐降低,介电损耗的频率谱出现峰值,说明在外加电场作用下,材料内部存在弛豫极化现象.低频时,介电常数最大可达8000以上,而相关文献报导的钛酸钡陶瓷材料的介电常数较大的也仅在 $3500\sim 4000$ ^[5].在纳米材料体内及界面中存在大量悬键、空位及空洞等缺陷,且粒径越小,缺陷越多,这会引起正负电荷分布的变化.在电场作用下正负电荷分别向两极移动,最后聚集在界面的缺陷处,形成电偶极矩,产生空间电荷极化.与此同时,在纳米粒子体内及其庞大的界面中会存在相当数量的氧离子空位,这些空位有利于转向极化的产生.因此,纳米材料的介电常数远大于常规材料的介电常数.

由图4还可以发现,在低频端,纳米材料的介电常数 ε 随测量频率减小呈明显的上升趋势,而不是

图4 650°C 烧结的样品的 ε 和 $\tan\delta$ 与 $\lg f$ 的关系Fig. 4 Dependence of ε and $\tan\delta$ on $\lg f$ for samples calcined at 650°C

1) ε , 2) $\tan\delta$

图5 室温下 ϵ 与粒径的关系Fig. 5 Dependence of ϵ on grain size at room temperature

象常规晶体那样,介电常数在低频端趋于一个稳定的值. 由于纳米材料的结构复杂,因此在其内部发生的极化机制要较常规粗晶复杂得多,除弹性位移极化外,热松弛极化、取向极化以及空间电荷极化都很容易发生. 这些极化产生的机制各不相同,对电场的响应时间各异,有快有慢,整体呈现一种弥散的现象,特别是其中有些界面处产生的极化对电场的响应较常规晶体内部发生的极化要敏锐得多. 因此,即使在低频下,电场频率的微小波动,也会引起介电常数的较大变化,从而导致纳米材料的介电常数 ϵ 随测量频率减小呈明显的上升趋势.

图5示出了 0.012 kHz 条件下 BaTiO₃ 纳米晶室温介电常数与平均粒径的关系. 由图中可以发现随材料粒径减小,纳米晶的介电常数不是单调地增大,而是先增加然后有所下降,其中,直径为 26 nm 的材料的 ϵ 最大. 这是因为尽管随着粒径的减小,

图6 ϵ 与外加电场强度的关系Fig. 6 Dependence of ϵ on amplitude of external ac field 图7 ϵ 对湿度(RH)的响应Fig. 7 Relative humidity (RH) response of ϵ

会使材料体内缺陷增多,各种极化加强,但同时它也会使材料表面层体积增加,造成晶化不完善,晶化不完善部分的 ϵ 往往较小,这两种因素的共同作用,会使介电常数在某个临界尺寸下出现极大值.

图6给出了 900 °C 烧结的纳米晶钛酸钡样品的介电常数 ϵ 随外加电场的变化. 由图中可以看出,纳米晶氧化物在所加场强范围内,具有较好的稳定性,介电常数基本不随外加电场发生变化.

图7给出了 900 °C 烧结的纳米晶钛酸钡样品的介电常数随湿度的变化规律. 由图中可以看出,随着环境中相对湿度的增加,样品的介电常数增大,在高湿度条件下,介电常数与湿度几乎成线性关系. 在一定湿度条件下,环境中的水分子被吸附在样品表面,形成水分子薄膜,从而构成“纳米晶-水分子薄膜”系统. 当环境湿度增加时,吸附在样品表面的水分子数目增加,导致体系介电常数 ϵ 提高. 另外由图中还可发现,在低频下介电常数随湿度的变化更为明显. 这主要是由于在低频下水分子薄膜所引起的空间电荷极化完全能跟得上电场的变化,从而导致体系的极化加强所致.

3 结 论

由上面的实验可以发现,在测试频率范围内,纳米晶钛酸钡材料出现了典型的介电弛豫现象,且介电常数远大于常规材料的介电常数. 随着粒径的降低,纳米材料的介电常数先增大而后有所降低. 在一定场强范围内,纳米晶的介电常数不随外加场强发生变化,具有比较好的稳定性. 随着环境湿度的升高,纳米晶材料的介电常数逐渐增大,在高湿度条件下,其介电常数与湿度成线性关系.

References

- 1 Arlt, G.; Hennings, D.; de With, G. *J. Appl. Phys.*, **1985**, **58** (4): 1619
- 2 Chattopadhyay, S.; Ayyub, P.; Palkar, V. R. *Phys. Rev. B*, **1995**, **52** (18): 13177
- 3 Ruan, S. P.; Wu, F. Q.; Zhang, T.; Gao, W.; Xu, B. K.; Zhao, M. Y. *Mater. Chem. Phys.*, **2001**, **69**: 7
- 4 Ramesh, C. K.; Subbarao, E. C. *Ferroelectric*, **1981**, **37**: 689
- 5 Kinoshita, K.; Yamji, A. *J. Appl. Phys.*, **1976**, **47** (1): 371

Dielectric Properties of Nanocrystalline BaTiO₃*

Ruan Sheng-Ping^{1,2} Dong Wei¹ Wu Feng-Qing³ Wang Yong-Wei³ Yu Tao² Peng Zeng-Hui² Xuan Li²

(¹ College of Electronic Science & Engineering, Jilin University, Changchun 130023; ² Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021; ³ College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

Abstract Nanocrystalline BaTiO₃ is prepared using a stearic acid gel method. The synthesis process, crystalline structure and grain sizes of nanocrystal are investigated by differential thermal analysis, thermogravimetric analysis, infrared spectra and X-ray powder diffraction. The experimental results of dielectric properties of nanocrystal indicate that the dielectric constant ε of nanocrystal is much larger than that of bulk materials. With reducing of grain size, the ε of nanocrystalline material increases first, then it falls to smaller value. With the increment of relative humidity, the ε grows up. The relationship between ε and humidity becomes linear with high enough humidity.

Keywords: Dielectric properties, BaTiO₃, Nanocrystal, Sol-gel