

金红石相纳米块材 TiO_2 的介电特性*

张鸿飞¹⁾ 汪良主¹⁾ 张立德¹⁾ 吴希俊^{1,2)}

1) (中国科学院固体物理研究所, 合肥 230031)

2) (浙江大学材料科学与工程系, 杭州 310027)

(1995年3月23日收到)

研究了不同制备压力下成型的以金红石相为主的纳米二氧化钛介电常数的频率谱和温度谱. 在频率谱上发现, 当频率 $\omega < 0.1$ kHz 时, 随着测量频率的下降, 介电常数迅速升高, 低频下的介电常数比高频区的介电常数高 1—2 个数量级. 并且随着样品加压压力的提高, 介电常数升高, 在与之相对应的介电损耗谱上, 随着样品加压压力的提高, 损耗值下降, 损耗峰向低频区位移. 对 1.0 GPa 压力下成型的样品, 其介电常数随测量温度的升高, 分别在 50 °C 和 300 °C 出现两个峰值. 经分析得出, 影响金红石相纳米二氧化钛介电行为的微观机制主要为晶粒内部的电子松弛极化和界面中的电偶极矩的转向极化. 50 °C 峰对应于电子松弛极化, 而 300 °C 峰则对应于电偶极矩的转向极化.

PACC: 7700; 6800

1 前 言

金红石结构的二氧化钛是一种被广泛研究的介电材料^[1], 它的高介电特性曾经一度引起人们的高度重视. 近年来, 随着纳米材料科学的兴起, 研究人员对纳米陶瓷二氧化钛的合成-结构-性能关系进行了较广泛的研究^[2]. 在纳米块体材料中, 由于其内部存在着含有大量点阵畸变和缺陷, 以及高界面组分, 加之样品本身的低密度, 将预示其物理性能不同于传统粗晶材料. 纳米 TiO_2 的介电行为与常规 TiO_2 不同, 在低频下介电常数非常大^[3-5]. 纳米颗粒尺寸对介电常数和介电损耗都有很大的影响. 但是, 上述工作大多是在锐钛矿结构的纳米 TiO_2 中得到的, 材料的制备方法主要是通过化学方法制备粉体, 然后在常温下单轴压制成型得到的块体材料. 作为金红石结构的纳米 TiO_2 的介电行为尚未做过系统的研究, 特别是用惰性气体凝聚加超高真空原位加压方法获得的具有清洁界面的纳米块体材料 TiO_2 的介电行为究竟有什么特点, 至今还不清楚. 本文的目的是: 系统研究以金红石相为主的纳米 TiO_2 的介电特性, 提出微观机制.

2 样品制备及实验方法

本文采用自制的惰性气体凝聚加超高真空原位加压纳米固体材料制备装置制备纳米

* 国家科学技术委员会攀登计划资助的课题.

TiO_2 圆盘状样品. 其制备程序: 首先将装置的主真空室抽至超高真空(约 10^{-6}Pa), 接着在主真空室内充以 0.8 kPa 的高纯惰性气体 $\text{He}(5\text{N})$. 将纯度为 99.92% , 厚度为 0.2 mm 的金属钛薄片放在真空室内的钨舟上, 在钨舟两端通以大电流使钨舟发热而使金属钛熔化、蒸发形成金属 Ti 的纳米粒子并附着在用液氮冷却的冷阱上, 然后使真空室恢复到超高真空状态, 通以 2 kPa 的氧气使纳米粒子 Ti 氧化成纳米粒子 TiO_2 , 用聚四氟乙烯刮刀将纳米粒子 TiO_2 刮下, 经漏斗进入超高真空原位加压成型装置, 在室温下将纳米粉体分别在 0.5 GPa , 1.0 GPa 和 1.5 GPa 压力下制备成不同密度, 直径为 6 mm , 厚度为 $0.5\text{—}1.0\text{ mm}$ 的圆盘状纳米 TiO_2 样品. 由于整个样品制备过程均是在超高真空下或高纯气体环境下完成的, 因此制备出的纳米材料具有清洁界面. 经 TEM 观察测定其平均粒度为 12 nm (如图 1 所示), X 射线结构分析结果表明, 其主要成分为金红石相, 仅含有少量的锐钛矿相(如图 2 所示), 经 1.5 GPa 压力下制备出的样品密度为普通粗晶材料的 82% . 采用 ZL5 智能 LCR 测量仪研究了不同压力下制备出的纳米块体材料 TiO_2 的介电常数随频率和温度变化关系.

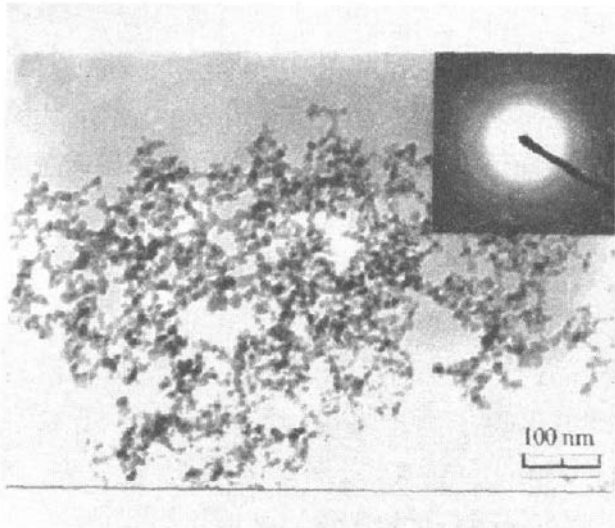


图 1 纳米 TiO_2 粒子电镜形貌

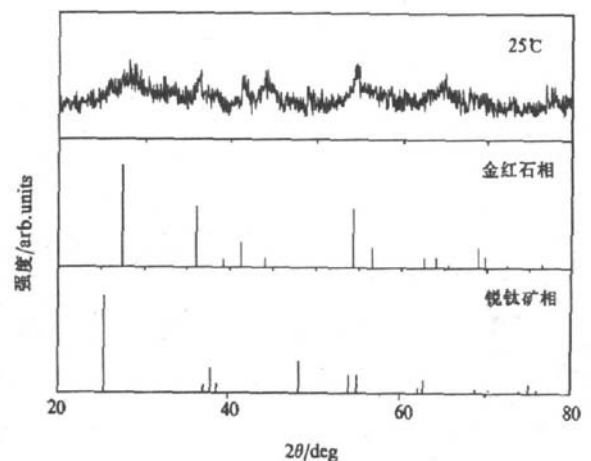
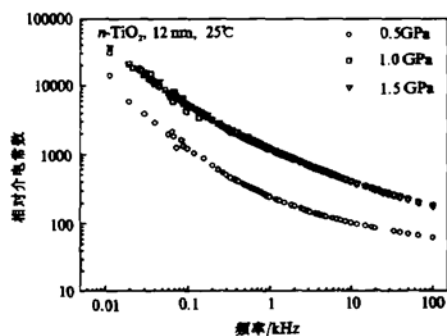
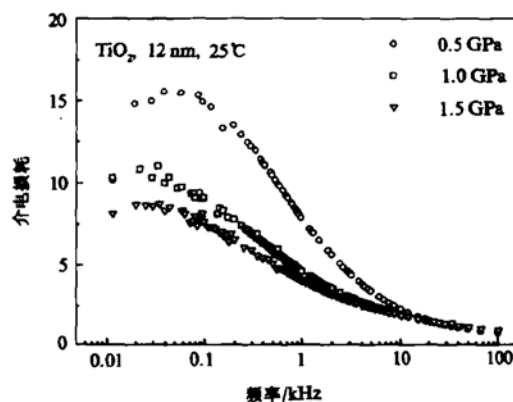


图 2 纳米 TiO_2 的 X 射线衍射分析曲线

3 实验结果

3.1 不同压力下相对介电常数的频率谱

图 3 给出了在室温下不同压力压制成型金红石相纳米 TiO_2 的相对介电常数-频率谱. 由图 3 可见, 同一制备压力压制成型纳米 TiO_2 , 其相对介电常数随频率升高而降低, 随着成型压力的提高, 相对介电常数升高. 应该指出的是, 当频率 $f < 0.1\text{ kHz}$ 时, 随着频率的下降, 介电常数升高的幅度非常大, 与高频区相比, 相对介电常数提高 $1\text{—}2$ 个数量级. 而常规 TiO_2 的相对介电常数在低频下基本上为常数(110), 不随频率变化^[6].

图 3 不同压力下纳米 TiO_2 的介电常数与频率的关系图 4 不同压力下纳米 TiO_2 的介电损耗与频率的关系

3.2 不同压力下的介电损耗的频率谱

图 4 为不同压力制备出的样品的介电损耗与频率之间的关系,分析图 4 可见,介电损耗在低频区有一个峰值,随着样品加压压力的下降,峰值升高,峰位向高频区位移,峰宽加大。

3.3 介电常数的温度谱

图 5 示出了在 1.0 GPa 压力下压制成型的样品,在不同测量频率下的介电常数-温度谱。当测量频率 $f < 5 \text{ kHz}$ 时,在介电常数-温度谱上出现了两个峰值,峰位分别在 50°C 和 300°C ,且 300°C 峰比 50°C 峰高得多。随着频率的升高, 50°C 峰逐渐下降乃至消失,而 300°C 峰也有很大的下降,但在 100 kHz 的频率下,仍有明显的峰型。

4 讨 论

根据介电行为与极化机制的关系,可以分析纳米材料在低频下介电行为突然升高的微观机制。纳米材料的介电行为与其结构的特点有着密切的关系,纳米材料结构上最大的特点,是它由晶内组元和晶界组元构成的,由于粒径小,界面占相当大的体积百分数。根据介质极化理论^[6],一般而言,材料的极化机制有以下几种:1)电子位移极化;2)离子位移极化;3)热松弛极化;4)电矩转向极化;5)空间电荷极化;6)自发极化等。其中热松弛极化、电矩转向极化和空间电荷极化与低频下介电行为是密切相关的。空间电荷极化的最大特点是随着测量温度的升高和样品密度的提高介电常数下降。由图 3 可见,在金红石相纳米 TiO_2 中,介电常数随样品密度的提高而增高。在图 5 中介电常数随温度的变化曲线并不是单调下降,而出现两个峰值,由此可见,空间电荷极化在纳米 TiO_2 中不是起主要作用的,而这种介电行为与 Si_3N_4 和 Si 是完全不一样的^[5]。电子松弛极化和电矩转向极化在低频下对介电行为起主要作用。电子松弛极化的最大特点是:随着样品密度的增加,介电

常数升高,随着测量频率的升高而下降.由于电场的作用和热振动,将会导致电子松弛极化在介电常数-温度谱上出现一个极值,而且最大值所对应的温度范围在低温区.而电矩转向极化一般出现在非完整结构中,而纳米材料中存在着大约占总体积的 20%—80% 的界面,结构一般为低有序度结构,因而数量较多的悬挂键出现在庞大体积百分比的界面内.这样的悬挂键在电场下会引起电矩转向极化,这种极化机制一般是不可逆的,而且由于热振动的影响也会出现一个峰值,它的热激活能较高,因此,由电矩转向极化所引起的峰值应该出现在较高的温区.

我们的实验结果证实以金红石相纳米 TiO_2 介电常数-温度谱出现两个极值,一个在 50 $^{\circ}\text{C}$,而且随着测量频率的升高,峰值下降,当频率 $f > 5 \text{ kHz}$ 时,50 $^{\circ}\text{C}$ 峰值消失.另一个峰值出现在 300 $^{\circ}\text{C}$,在 1—100 kHz 的测量范围内,随频率升高,峰值下降但并未消失.结合上述分析,50 $^{\circ}\text{C}$ 出现的峰值主要是来自于电子松弛极化引起的,它主要发生在具有高致密度的纳米 TiO_2 颗粒内部,而高温区(300 $^{\circ}\text{C}$)出现的峰值是由于纳米材料中较大比例的界面中电矩转向极化所引起的.

图 4 给出了不同压力下制备出的金红石相纳米 TiO_2 介电损耗-频率谱.可以看出,当压力由 0.5 GPa 升高到 1.5 GPa 时,损耗降低,损耗峰移向低频方向.损耗峰主要出现在频率小于 1 kHz 的范围内.可以认为,损耗主要与电子松弛极化和电矩转向极化有关.一般电子松弛极化引起的损耗较小,而我们的实验结果给出了较大的损耗峰.可以认为纳米 TiO_2 的介电损耗主要是由于电矩转向极化所贡献.正电子湮没实验告诉我们样品密度增加,空洞浓度降低,这就使得界面中的悬挂键减少,因此导致电矩转向极化随样品加压力的升高而减弱.图 4 的实验结果恰好验证了这一点.

5 结 论

根据上述实验结果和讨论,可以得出如下结论:

1. 同一制备压力下制备出的金红石相纳米 TiO_2 的介电常数在低频区($f < 1 \text{ kHz}$)非常大,远远大于常规多晶二氧化钛的介电常数,而且随着测量频率的提高,介电常数迅速下降,表现出在纳米 TiO_2 中有介电反常现象;随着样品制备压力的提高,在 0.012—100 kHz 的测量频率范围内,介电常数升高,对应的介电损耗在低频区有一个峰值,随着样品加压力的提高,峰位向低频区位移,峰值下降.

2. 对在 1.0 GPa 压力下制备出的样品,随测量温度的升高,在 1—100 kHz 的频率范围内,其介电常数出现两个峰值,峰位分别为 50 $^{\circ}\text{C}$ 和 300 $^{\circ}\text{C}$,峰的强度随频率的升高而下降,当频率 $f > 5 \text{ kHz}$ 时,50 $^{\circ}\text{C}$ 峰变得很难观察到.

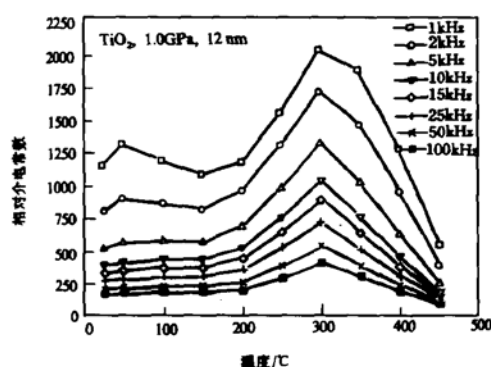


图 5 不同测量频率下纳米 TiO_2 的介电常数-温度谱(1.0 GPa)

3. 经分析得出,影响金红石相纳米 TiO_2 介电行为的极化机制主要为晶粒内部的电子松弛极化以及界面中电偶极矩的转向极化.空间电荷极化对其也有贡献,但不是主要因素. 50 $^{\circ}\text{C}$ 出现的峰主要与电子松弛极化有关.而 300 $^{\circ}\text{C}$ 出现的峰与电偶极矩的转向极化有关.

- [1] F. A. Grant, *Reviews of Modern Physics*, **31**(1959), 646.
- [2] R. W. Siegel, S. Ramasamy, H. Hahn, Z. Li, T. Lu and R. Cronsby, *J. Mater. Res.*, **3**(1988), 1367.
- [3] Z. Li, S. Ramasamy, H. Hahn and R. W. Siegel, *Mater. Lett.*, **6**(1988), 195.
- [4] Mo Chimei, L. D. Zhang and G. Z. Wang, *J. Nanostructured Mater.*, 6—8, in press.
- [5] Tao Wang, Lide Zhang and Chimei Mo, *Chin. Phys. Lett.*, **10**(1993), 676.
- [6] 关振铎、张中太、焦金生,无机材料物理性能(北京:清华大学出版社,1992),第 287 页.

THE DIELECTRIC BEHAVIOR IN NANO- STRUCTURED MATERIALS TiO_2 (RUTILE)

ZHANG HONG-FEI^{a)} WANG LIANG-ZHU^{a)} ZHANG LI-DE^{a)} WU XI-JUN^{a,b)}

^{a)} (Institute of Solid State Physics, Academia Sinica, Hefei 230031)

^{b)} (Department of Material Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(Received 23 March 1995)

ABSTRACT

The spectra of the dielectric constant vs. the measuring temperature and of the dielectric constant vs. the measuring frequency for the nanostructured rutile bulk samples prepared under different pressures were investigated. It can be observed that when the measuring frequency $\omega < 0.1$ kHz, with decreasing ω , the dielectric constant increases rapidly, and the dielectric constant in the low frequency range is $10\text{--}10^2$ times higher than that in the high frequency range. Furthermore, with the increment of the pressure, the dielectric constant rises and dielectric loss decreases and shifts towards the low frequency. For the samples formed under 1.0 GPa, two peaks appear in the spectrum of dielectric constant vs. the measuring temperature, and their peak positions are 50 $^{\circ}\text{C}$ and 300 $^{\circ}\text{C}$, respectively. According to dielectric polarization theory, it can be supposed that high dielectric constant of nanostructured rutile arises mainly from the electronic relaxation polarization, which takes place inside the particle components of nanostructured rutile, and the rotation direction polarization, which is established in interfaces of nanostructured rutile. The 50 $^{\circ}\text{C}$ peak and the 300 $^{\circ}\text{C}$ peak are, respectively, attributed to the electronic relaxation polarization and the rotation direction polarization.

PACC: 7700; 6800