

纳米晶钛酸铅表面态对介电性能的影响*

阮圣平^{1, 2}王 兢³张 力²杨 东¹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 大连理工大学电子工程系, 大连 116023)

摘要 将醋酸铅、钛酸四丁酯和硬脂酸在熔融状态下混合均匀后置于冷水浴中, 使其凝固成凝胶, 经不同温度焙烧, 制成纳米晶 PbTiO_3 . 用 X 射线衍射光谱、红外光谱对产物进行表征. 采用 X 射线光电子能谱和表面光电压谱对纳米晶 PbTiO_3 表面状态分析, 发现材料表面的不完整性主要是由氧空位造成. 暴露在粒子表面的主要是金属离子. 随着晶粒尺寸的减小, 材料表面氧空位缺陷浓度增加, 表面光伏效应增强, 谱带变宽. 纳米晶 PbTiO_3 材料的表面状态对其极化性质有着重要的影响, 使其静态介电常数远大于常规材料的静态介电常数.

关键词: 钛酸铅, 纳米晶, 表面态, 介电性能

中图分类号: O647

PbTiO_3 是重要的钙钛矿型电介质功能材料, 它在红外热释电探测器、高频滤波器、压电超声传感器、温度湿度传感器等领域有着广泛的应用. 随着纳米技术的发展, 钛酸铅的应用范围还在不断扩大.

对于用凝胶法制备得到的低密度无规则网络结构纳米材料, 丰富的孔洞通道结构使得材料原子总数中有 40% 以上的原子处于表面态^[1]. 由于表面原子排列比较混乱, 表面上原子配位不全, 因此空位、空位团、微孔洞等缺陷随之增加. 对于这类材料, 决定物质性质的不仅仅是组成和晶体结构, 材料的粒度和与之相关的表面状态也是影响材料介电性能的重要因素. 本文用硬脂酸凝胶法制备了纳米晶 PbTiO_3 , 采用多种测试手段对其进行分析, 讨论了材料表面状态对其介电性能的影响.

1 实验部分

用硬脂酸凝胶法制备纳米晶 PbTiO_3 ^[2]. 按质量比 2 : 1 称取硬脂酸(分析纯)和醋酸铅(分析纯), 加热使之熔融, 在 70 °C 搅拌状态下按化学计量比加入钛酸四丁酯(分析纯), 混合均匀后置于冷水浴中使其凝固成凝胶. 将所得凝胶粉碎后于 350 °C 预烧 2 h, 再在不同温度下焙烧, 以研究 PbTiO_3 结晶情况.

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. X 射线光电子能谱(XPS)分析采用英国 VG 公司 SCINTIFIC ESCA MK II 型光电子能谱仪. 表面光电压谱(SPS)采用吉林大学化学学院自组设备进行测试. 材料介电性能的测试采用 ZL5 智能 LCR 测量仪进行^[3].

2 结果和讨论

为了检测材料的晶型和粒径, 对所合成材料进行了 X 光衍射分析. 图 1 中 a 曲线为 PbTiO_3 原粉于 350 °C 下预烧 2 h 后所得粉末的 X 射线衍射谱, 其衍射峰杂乱无章, 估计其组成可能为多种氧化物及碳的混合材料. 曲线 b 为预烧后的原粉再在 400 °C 条件下热处理 2 h 后 XRD 的衍射峰. 与 JCPDS 标准卡的标准 PbTiO_3 (6-0452) 的各衍射峰进行对比, 可以发现, 其为四方钙钛矿型结构纳米晶 PbTiO_3 . 实验中还发现, 随着温度进一步升高, 所合成材料的晶型并未发生变化, 但晶粒粒径变大(见表 1).

图 2 为纳米晶 PbTiO_3 原粉及其焙烧产物的红外光谱图. 比较焙烧前后物质的 IR 谱图可以看出, 经过预烧处理后, 谱线中有机物的特征峰消失, 说

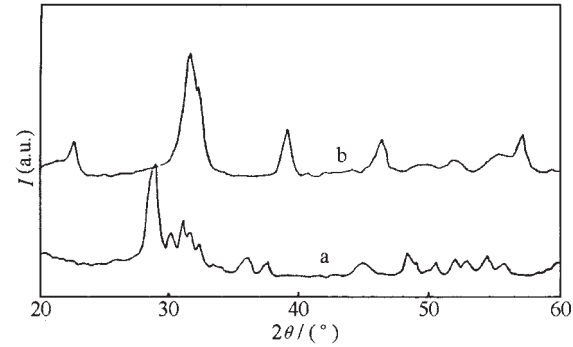


图 1 纳米晶 PbTiO_3 的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of nanocrystal PbTiO_3
a)precursor calcined at 350 °C; b)nanocrystal PbTiO_3

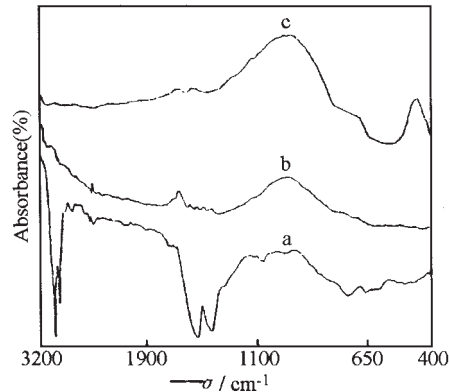


图 2 纳米晶 PbTiO_3 的红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectra of nanocrystalline PbTiO_3
a)precursor; b)precursor calcined at 350 °C;
c) PbTiO_3 nanocrystal

明原粉中的有机物已经分解,将其再在 400 °C 条件下热处理 2 h 后,在 600 cm^{-1} 附近出现了 Ti-O 八面体伸缩振动引起的宽谱特征吸收峰,标志着钙钛矿型晶体结构的形成.

X 射线光电子能谱是研究材料表面信息的一种有效方法,反映的是固体材料表面以内 1~10 个原子层和在它上面的其它原子、分子、离子所形成的吸附层的信息.图 3 是粒径分别为 13.6、22.5 和 46.7 nm 的纳米晶 PbTiO_3 材料的 XPS O(1s)谱,从谱图可见这些 O(1s)峰是不对称的,对其进行去卷积处理,可以发现它们都是由两个峰拟合而成,说明材料表面存在两种不同状态的氧,其中结合能较

低处的峰对应的是晶格氧,而结合能较高处的峰对应的是晶粒表面最外层不饱和配位成键氧原子^[4].对不同粒径的材料,由峰的相对面积确定的最外层不饱和配位成键氧 O_b 与晶格氧 O_l 的百分含量及二者的相对比率 $\chi(\text{O}_b)/\chi(\text{O}_l)$ 如表 1 所示.

从实验结果中可以看出,晶格氧的含量大于晶粒表面最外层不饱和配位成键氧的含量.这是因为在纳米晶 PbTiO_3 中,尽管颗粒晶界所占比重较高,但晶格氧仍为相对主体.随着晶粒尺寸的减小,材料比表面积增大,表面原子数量增加,晶粒表面最外层不饱和配位成键氧的含量应该增大.但从实验结果来看,这部分氧所对应峰的面积所占的比重反而减小.说明随着粒径的减小,纳米晶表面最外层氧的含量在降低,这必将导致晶粒表面处氧空位的增加.同时这一结果也说明纳米晶粒表面的不完整性主要是由氧空位造成的,暴露在粒子表面的主要是金属离子.造成这一现象的主要原因是大颗粒材料通常是在较高的反应温度下制备出来的,高温下材料表面原子具有较高的活性,同时游离氧能够获得较多的能量,结合进入晶粒表面的晶格,从而在晶粒表面结构中留下较少的氧空位,减少了界面上因氧空位而产生的缺陷数量,提高了界面的完整性和有序度.

纳米晶材料表面存在的大量氧空位在适当条件下会发生电离,在外加电场的作用下将产生缺陷偶极子的取向极化.同时由于表面是固体的终端,在表面向外的一侧没有近邻原子,因此暴露在粒子表面的金属离子所受到的束缚明显减弱,键长、键角发生变化,这也直接增强了纳米材料的极化性能.另外随晶粒粒径减小,晶格会发生软化,从而导致晶胞参数增大^[5],有利于极化的产生.

表面光伏技术是以检测固体材料表面光生电压为基础的,它是光照射到材料表面产生的光致电子跃迁的结果.由于表面光伏效应在测定由入射光诱导的表面电荷变化方面具有很高的灵敏度,而表面电荷的分布是引起材料发生极化的重要因素之一,因此它在材料表面特性表征及界面极化的研究方面得到了迅速发展.图 4 给出了纳米晶及

表 1 纳米晶 PbTiO_3 中表面成键氧 O_b 与晶格氧 O_l 的含量

Table 1 Content of surface bridging oxygen (O_b) and lattice oxygen (O_l) in PbTiO_3 nanocrystal				
$T/^\circ\text{C}$	Size(nm)	$\chi(\text{O}_b)(\%)$	$\chi(\text{O}_l)(\%)$	$\chi(\text{O}_b)/\chi(\text{O}_l)$
400	13.60	19.44	80.56	0.24
400	22.50	26.85	73.15	0.36
500	46.70	30.12	69.88	0.43

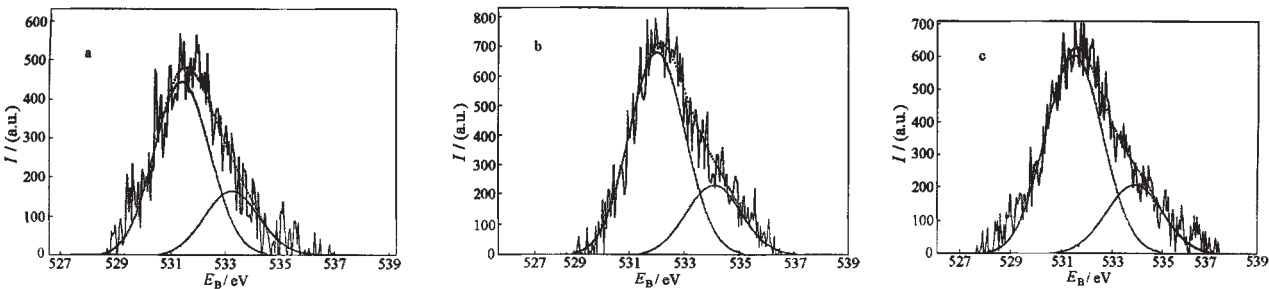


图 3 不同粒径纳米晶 PbTiO_3 的 XPS O1s 谱
Fig. 3 XPS of O1s of PbTiO_3 with different grain size
a) 13.6 nm; b) 22.5 nm; c) 46.7 nm

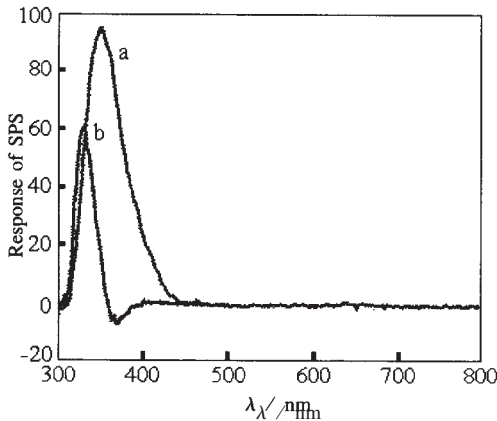


图 4 纳米晶及体相 PbTiO_3 材料的表面光电压谱
Fig. 4 SPS of the nanocrystal and bulk material PbTiO_3
a) nanocrystal; b) bulk material

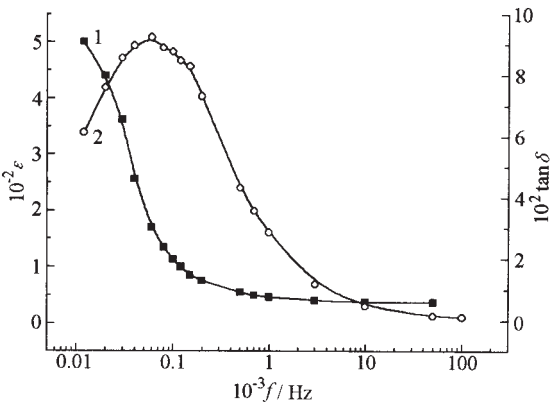


图 5 400 °C 焙烧的样品的 ϵ 和 $\tan \delta$ 与 f 的关系
Fig. 5 Dependence of ϵ and $\tan \delta$ on f for the samples calcined at 400 °C
1) ϵ ; 2) $\tan \delta$

体相 PbTiO_3 材料的表面光电压谱 (SPS)。从中可以看出, PbTiO_3 材料的表面存在明显的光伏效应, 且光电压响应出现在由带 - 带跃迁决定的范围内 (300 nm ~ 460 nm)。其中纳米晶 PbTiO_3 的表面光电压信号明显强于体相材料, 其表面光伏效应的频率发生红移, 同时还伴随着谱带宽化现象。

从材料的结构角度来看, 纳米晶 PbTiO_3 表面含有大量的氧空位和非饱和配位的金属离子, 这些缺陷在禁带中形成的杂质能级会被激发而产生自由载流子, 并且其数目随粒子粒径的减小而增加, 使材料表面的光伏效应增强, 同时杂质能级的存在也使产生光伏效应的能量降低, 谱带发生红移。此外, 使由于纳米材料比表面积大, 表面存在着大量的断键、悬键及不饱和配位键, 且这些键的键长、键角具有一定的分布, 因此表面电子状态不同于体相材料, 禁带宽度也将发生变化, 从而使表面光电压谱表现出宽化的现象。粒径越小, 表面所占比例越大, 宽化现象也就越明显。纳米晶复杂的表面结构, 会使材料在表面产生空间电荷的重新分布, 从而直接影响着材料的极化性质。

图 5 为 400 °C 焙烧的纳米晶 PbTiO_3 样品的介电常数 ϵ 和损耗角正切 ($\tan \delta$) 随频率的变化规律。由图可以看出, 低频时, 介电常数最大可达 500 以上, 是相关文献报导的钛酸铅陶瓷材料介电常数的 2 倍^[6]。

3 结 论

对于用硬脂酸凝胶法制备的低密度无规则网络结构纳米晶 PbTiO_3 材料而言, 表面的不完整性主要是由氧空位造成的, 暴露在粒子表面的原子主要是一些金属离子。随着晶粒粒径的减小, 氧空位缺陷增多, 表面光伏效应增强, 谱带变宽。纳米材料的这种表面状态对其极化性质有着重要的影响, 使其静态介电常数远大于常规材料的静态介电常数。

References

1 Wang, D. Z. *Journal of Functional Materials*, 1993, 24(4): 303
2 Ruan, S. P.; Wu, F. Q.; Zhang, T.; Gao, W.; Xu, B. K.; Zhao, M. Y. *Mater. Chem. Phys.*, 2001, 69: 7
3 Ruan, S. P.; Dong, W.; Wu, F. Q.; Wang, Y. W.; Yu,

- T. ; Peng, Z. H. ; Xuan, L. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2003**, **19** (1): 18 [阮圣平, 董 玮, 吴凤清, 王永为, 于 涛, 彭增辉, 宣 丽. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2003**, **19**(1):18]
- 4 Bullock, E. L. ; Patthey, L. ; Steinemann, S. G. *Surface Science*, **1996**(352-354): 504
- 5 Liu, X. D. ; Lu, K. ; Ding, B. Z. *Chinese Science Bulletin*, **1994**, **39**(10): 806
- 6 Li, Y. X. ; Sun, P. ; Wu, C. R. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, **1996**, **24**(4): 423 [李永祥, 孙 平, 吴冲若. 硅酸盐学报(*Guisuanyan Xuebao*), **1996**, **24**(4):423]

Effects of Surface State of Nanocrystal PbTiO_3 on Their Dielectric Properties *

Ruan Sheng-Ping^{1,2}

Wang Jing³

Zhang Li²

Yang Dong¹

Xuan Li²

(¹*Institute of Electronic Science & Engineering, Jilin University, Changchun 130023*; ²*Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics & Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021*; ³*Department of Electronic Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023*)

Abstract Nanocrystalline PbTiO_3 powder was obtained by melting appropriate amount of stearic acid at 70 °C, into which tetrabutyl titanate and lead acetate were added while stirring. Then the solution was cooled in cool water to form a gel and the gel was calcined at different temperatures. The products were characterized by X-ray powder diffraction and infrared spectra analysis. The surface state was analyzed by means of X-ray photoelectron spectroscopy and surface photovoltage spectroscopy (SPS). The results show that the surface structure of nanocrystalline PbTiO_3 is not integrate mainly due to the existence of oxygen cavities and most of the exposing atoms on the grain surface are metal ions. With the reducing of grain size, the oxygen cavity defect increases, the photovoltage effect on the surface enhances and the width of SPS becomes wider. The surface states of nanocrystalline materials have important influence on their dielectric properties and make the static state dielectric constant much bigger than that of bulk material.

Keywords: PbTiO_3 , Nanocrystal, Surface state, Dielectric property