

文章编号: 1000-324X(2004)06-1231-09

铁电纳米材料的制备、性能和应用前景

鲁圣国¹, 李标荣², 麦焯良³, 黄健洪³

(1. 香港城市大学物理和材料科学系, 香港九龙; 2. 东莞市电子工业总公司, 广东东莞 523006; 3. 香港理工大学应用物理系和材料研究中心, 香港九龙)

摘 要: 对近年来有关铁电纳米粉体、纳米复合材料、以及纳米陶瓷的制备, 结构和性能进行了介绍. 对由于粒子尺寸减小引起的结构和性能的改变及其相关机理进行了讨论. 透明铁电纳米复合材料可望在光学存储、光学计算等光学器件中得到应用. 而纳米陶瓷由于介电特性、耐电压、抗老化、机械强度等性能的提高, 因而可以广泛用于改进现有电容器材料的性能, 获得性能更加优良的器件.

关 键 词: 铁电体; 纳米粉体; 纳米陶瓷; 纳米复合材料; 尺寸效应; 介电性能; 荧光光谱

中图分类号: TM 22 **文献标识码:** A

1 引言

铁电纳米材料的研究可以追溯到上个世纪五十年代. 德国科学家 Kanzig 在钛酸钡中观察到了尺寸为 10~100nm 的极性微区^[1], 并在钛酸钡粉体中观察到粉末尺寸对晶体结构和立方-四方转变的影响^[2]. 后来前苏联的 Smolensky 等假设在铌镁酸铅复合钙钛矿化合物陶瓷中存在着同样尺寸的微区, 称为 Kanzig 微区, 并用这一概念以及微区成分起伏的 Gauss 分布解释了铌镁酸铅陶瓷介电温谱的弛豫现象^[3]. 姚 熹、陈至立和 Cross 在锆钛酸钪铅 (PLZT) 陶瓷中提出了微畴-宏畴转变的概念, 并解释了 PLZT 在偏置电场中的介电行为^[4]. 王评初、殷之文等观察到了 PLZT 中的微畴^[5]. 上世纪八十年代, 国家“863”计划还专门立项对铁电纳米材料为活性组元的复合材料进行了研究. 西安交通大学、山东大学、北京大学等单位参与了这一项目. 当时尺寸效应已受到重视^[6]. 日本的 Ishikawa 提出了钛酸铅粒子铁电性的临界尺寸为 12.8nm^[7]. 钟维烈等进一步从唯象理论的观点对铁电微粒的临界尺寸进行了数值计算, 得到了钛酸铅粒子铁电性的临界尺寸为 4.2nm^[8]. 与此同时, 国内外对其它铁电纳米材料也进行了广泛的研究^[9~15]. 特别是近来笔者制备了透明的铌酸锶钡/二氧化硅^[16]、钛酸铅/二氧化硅纳米复合材料^[17], 将铁电粒子的尺寸减小到 10nm 左右. 并观察了它们的低温荧光特征^[18]. 本文将主要介绍铁电纳米粒子的制备、结构和性能, 以及铁电纳米陶瓷的介电性能.

2 钛酸钡纳米粉体的制备和表征

当前工业中大量使用的钛酸钡陶瓷粉料, 大多采用固相反应法合成, 然后通过各种不

收稿日期: 2003-10-27, 收到修改稿日期: 2003-12-03

作者简介: 鲁圣国 (1963-), 男, 博士, 研究员. E-mail: apsglu@cityu.edu.hk

同的机械碾磨方法粉碎。采用这种方法很难获得小于微米量级的粉料；即便使用氧化锆球等砂磨法，通常也只能获得 $\sim 500\text{nm}$ 的粉粒。故在纳米技术中，这种方法较少被采用。使用得比较普遍的有：水热法、溶胶-凝胶 (sol-gel) 法、微乳胶法、气溶胶法、金属有机物前驱体热分解 (MOPP) 法、化学共沉淀法等。这几种方法属于液相反应合成法，都可以获得纳米量级的粉料。获得的粉料比较均匀、一致、不分层，最小颗粒度可达到纳米量级。图 1 所示为水热法制备的钛酸钡超微粉体。其粒径在 100nm 左右^[19]。液相反应法合成的粉料都必须经过脱水处理。这个过程，对粉料的颗粒尺寸影响非常大，即粒子在处理的过程中常常会发生团聚。其一般规律是脱水处理温度愈高，则所得到的团聚体的尺寸愈大。此外，粉料的晶化处理也会导致硬团聚体的形成和生长。另一方面，要得到较宽的粒径分布的粒子也比较困难。比如，不论单独地采用那一种方法，都不能得到平均粒度在 $10\text{nm}\sim 1.5\mu\text{m}$ 之间的各种粉粒，通常都要采用多种措施。其中一例是：有人用 MOPP 法，加上不同的气氛热处理、得到了 $10\text{nm}\sim 1.5\mu\text{m}$ 的粉料。合成的粉体大约在 600°C 热处理时开始结晶。在 N_2 中 600°C 处理 2 天可以得到平均粒径 10nm 的粉料；而在 1350°C 的 O_2 中处理 2 天、便可以得到平均粒径为 $1.5\mu\text{m}$ 的粉料^[20]。在前面两种热处理条件之间，适当调整热处理温度、气氛

和时间，便可以得到所需的各种平均粒径。

比较高的热处理温度以及氧气气氛，有利于粉体晶粒的成核和生长。

粉体的大小尺度 (L) 的测定，有多种方法。有表面吸附等温线 (BET) 法、X 射线衍射峰宽计算法、TEM 观察法、光散射法等。TEM 法比较直观，但是它难以分辨是否存在多个粉粒的凝结如软团聚、硬团聚现象，比表面法也有这样的问题。而 X 射线衍射峰宽分析法则可以避免这个问题。

大量的粒子采用光散射法，但此法仍不能分辨出团聚体来。

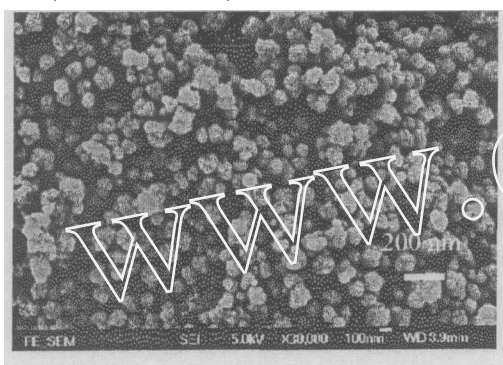


图 1 水热法得到的钛酸钡粉粒的形貌图

Fig. 1 Morphology of BaTiO_3 particles obtained by hydrothermal treatment

粉体的表征除粒度外，还有形貌。形貌可以通过扫描电子显微镜 (SEM)、原子力显微镜、透射电子显微镜等来观察。图 1 就是用场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 得到的钛酸钡粒子的形貌照片。形貌通常反映的是粉体粒子的团聚体的形貌。透射电子显微镜 (TEM) 也能得到粒子的形貌。它的分辨率更高。比如我们用螯合物热分解法得到的钛酸钡粒子^[21]。用 TEM 还能得到结晶粉体的电子衍射斑和衍射环。高分辨 (HR)TEM 能得到粉体粒子的原子结构。孪晶，双晶等结构可以通过 HRTEM 观察到。粉体的结晶学结构通常用 X 射线衍射 (XRD) 仪来分析。由于粒子的随机取向，常常得到的是多晶衍射峰。选择最强的衍射峰，扣除仪器的宽度以及 $K\alpha_2$ 的影响，根据 Scherrer 公式可以计算微晶的尺寸。

粉体中所含有的各个粒子是形状各异、大小不一。不管用那种方法获得的粉体，通常都是由小至大有一定的规律分布的，如高斯分布、对数正态分布等。可以通过最可几法求得其平均粉体直径。

3 铁电纳米粉体的结构和电性能

3.1 铁电纳米粉体的晶格常数、畴结构与热处理温度的关系

钛酸钡的铁电特性和它的晶胞参数关系非常大; 晶胞参数与粉粒尺寸有关, 而纳米粉粒的尺寸又与其热处理温度密切相关. 图 2 示出室温时钛酸钡粉粒的晶格常数与粉粒热处理温度的关系^[21]. 图中粉粒是由四异丙醇钛在氢氧化钡溶液中水解而成的. 当热处理温度 $< 800^{\circ}\text{C}$ 时, 在室温下粉粒晶格保持立方对称, 但是其晶胞尺寸比较大, 100°C 热处理时其晶胞参数为 4.032\AA , 比常规固相反应生成的、在室温下的等效尺寸 (4.007\AA) 要大许多; 热处理温度 $> 800^{\circ}\text{C}$ 时, 在室温下粉粒晶格转变为四方对称, 晶胞尺寸转变为常规值 ($\geq 4.007\text{\AA}$). 电子显微镜分析指出, 刚合成的粉粒是由 $\sim 10\text{nm}$ 的晶粒团聚而成 50nm . 当热处理温度 $< 800^{\circ}\text{C}$ 时, 其晶胞参数随着热处理温度下降而变大; 当热处理温度高于 800°C 时, 其四方度 (c/a) 又随着热处理温度升高而变大. 热处理温度高于 1100°C 时, 粒度介于 $100\sim 1000\text{nm}$ 之间. 差热分析 (DTA) 指出, 在室温时为立方对称结构的粉粒, 直至液氮温度之下 (80K), 一直没有发现相应的结构转变峰. 也就是说它还一直保留非铁电相, 这和普通工艺得到的粗粒钛酸钡陶瓷粉粒就不同. 900°C 热处理后的粉粒, 可能由于其四方度太小, 很难检测到其相变点; 1000°C 以上热处理过的粉粒, 其相变点逐步上升到 $118\sim 122^{\circ}\text{C}$, 接近普通的陶瓷粉粒. 当钛酸钡粉粒在 $< 800^{\circ}\text{C}$ 下进行热处理时, 在室温下的晶胞参数比较大, 而且热处理温度愈低、其晶胞参数愈大. 显然这也是一种粒度效应, 热处理温度愈低, 离子获得的能量愈小, 则体系由于离子碰撞形成的离子键的数目越少, 并且由离子键组成的晶格的结合力也很小, 从而导致晶胞参数变大, 而且表现为立方相. 只有足够高的温度才能形成结构紧密的晶格, 经冷却发生相转变后在室温下表现出四方对称. 即使是四方相, 随着热处理温度的升高, 微晶尺寸也会增大, c/a 比会增大. 当热处理温度增加到一定值后, 微晶尺寸也达到微米或亚微米的值, c/a 比接近或达到体材料的值. 此外, 在一个特别的温度区域, 热处理时间也能影响微晶尺寸. 铁电粉体这种由于热处理工艺 (温度, 时间等) 导致的不同的微晶尺寸的粒子, 是研究粒子尺寸效应的好素材. 后面将会看到, 只有接近临界尺寸的微晶粒子, 才会出现较大的与体材料不同的特性.

对于草酸盐分解所得的钛酸钡粉粒, 在 $700\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 之间进行热处理后, 它在室温下的颗粒大小、晶粒结构、电畴类型如表 1 所示^[23]. 由表中可见 900°C 的热处理可得到复合晶系和单电畴结构, $< 900^{\circ}\text{C}$ 处理为无电畴立方结构; 900°C 以上热处理时为四方和复合电畴结构. 复合电畴结构是利用 $((202)(220))$ 和 $((002)(200))$ 的 X 射线衍射峰求得的, $L_{\text{TEM}} > L_{(\text{hkl})}$ 是由于前者有粉粒团聚所引起的.

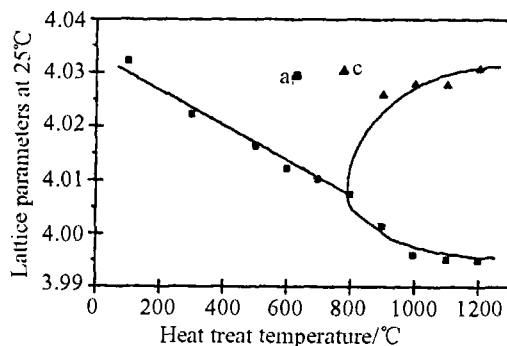


图 2 室温时钛酸钡粉粒的晶格常数与热处理温度的关系

Fig. 2 Lattice constants versus annealing temperature of BaTiO_3 powders

表 1 钛酸钡粉体的颗粒大小、晶格结构、电畴类型与热处理温度的关系
Table 1 Powder size (L), crystalline/domain structure vs calcination temperature

Calcination/ $^{\circ}\text{C}$	$L_{(222)}/\text{nm}$	L_{TEM}/nm	Structure/ 25°C	Domain structure
700	25	28	Cubic	No
800	28	30	Cubic	No
900	46	58	Cubic/tetragonal	Single domain
1000	54	100	Tetragonal	Single domain
1100	68	550	Tetragonal	Single domain
1200	118	1050	Tetragonal	Single domain

3.2 铁电纳米粉体的临界尺寸

由于粒子尺寸的减小会引起晶格常数、电畴等的变化,在多大的尺寸会引起粒子的铁电性消失成为一个非常有意义的问题.这就是临界尺寸的概念. Ishikawa 通过高温 Raman 光谱测量了钛酸钡粉体的相变温度与微晶尺寸(由 XRD 及 Scherrer 公式得到)的关系,并假设其为倒数关系得到一个临界尺寸的经验公式^[7]

$$T_c = 500 - \frac{583.5}{d - 12.6} \quad (1)$$

Uchino 采用高温 XRD 得到钛酸钡粉体的相变温度,用比表面法得到粒子的尺寸,也得到一个经验公式^[24]:

$$T_c = 128 - \frac{700}{d - 110} \quad (2)$$

由于比表面法得到的是团聚体的尺寸,比较大,所以公式(2)中的临界尺寸比较大.进一步的实验得到钛酸钡的临界尺寸为 49nm^[13].

钟维烈等从唯象理论的角度研究了铁电纳米粒子的临界尺寸.他们假定体材料的自由能表达式作适当修正后仍然适用于铁电粉体,可以表示为^[8]:

$$\Delta E = \int \left[\frac{1}{2} \alpha_0 (T - T_{0\infty}) P^2 + \frac{1}{4} \beta P^4 + \frac{1}{6} \gamma P^6 + \frac{1}{2} K (\nabla P)^2 \right] dV + \int \frac{1}{2} K \delta^{-1} P^2 dS \quad (3)$$

式中 P 为极化强度, $T_{0\infty}$ 为体材料的居里-外斯温度, α_0, β, γ 为自由能展开系数, K 为梯度系数, δ 为外推长度.

通过变分法求解方程(3),并考虑边界条件 $\partial P / \partial n = -P / \delta$,及假定粒子为球形,用有限差分法可以得到数值解.对 BaTiO_3 和 PbTiO_3 得到的临界尺寸分别为 44、4.2nm.唯象理论的结果能较好地与实验结果符合.目前大部分实验得到的临界尺寸都在此值附近.表明(3)的假设是合理的.但也有人报道 BaTiO_3 的临界尺寸为 30^[23] 及 37nm^[25],甚至有人报道 17nm^[26].这说明唯象理论还有值得改进的地方.唯象理论是一种平均场理论,它是针对具有周期性结构的晶体材料的.对纳米材料而言,周期性边界条件并不完全符合.上面我们已经看到纳米粉体的晶格常数要大于体材料的值,而晶格常数比 (c/a) 则小于体材料的值.这种晶格结构的变化势必导致晶格内电场的变化,从而其介电常数等都要相应发生变化.也即其唯象参数都要发生变化.因而体材料的值在用于纳米材料时要作适当的修正.但是由于粉体尺寸的分散性,使得修正值具有一定的随机性,所以导致无法准确地估计纳米材料

的临界尺寸. 这也就是不同作者报道的数值与根据 (3) 计算的值有一定差别的原因. 但是大致的范围还是与唯象理论的结果相近.

4 铁电纳米复合材料的光学特征

铁电纳米复合材料的概念源于传统的复合材料. 由锆钛酸铅陶瓷为活性组元, 环氧树脂为基体的复合材料做成的水声换能器, 其优值因子 (Figure of merit) 比普通压电陶瓷要高 100~1000 倍^[27]. Newnham 更对复合材料进行了系统的阐述^[28]. 传统复合材料各种机、电、磁、热等的耦合作用被广泛应用^[29]. 在此基础上, 纳米复合材料在光电耦合方面的可能应

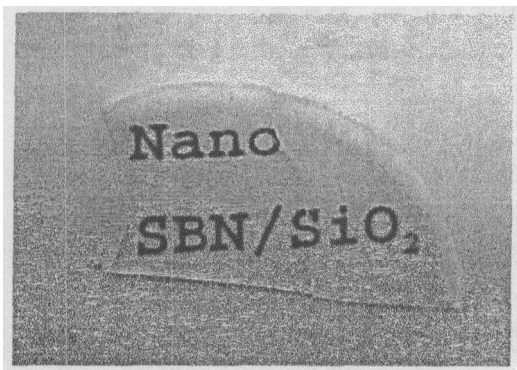


图 3 透明的 SBN/SiO₂ 纳米复合材料照片
Fig. 3 Photograph of transparent SBN/SiO₂ nanocomposite

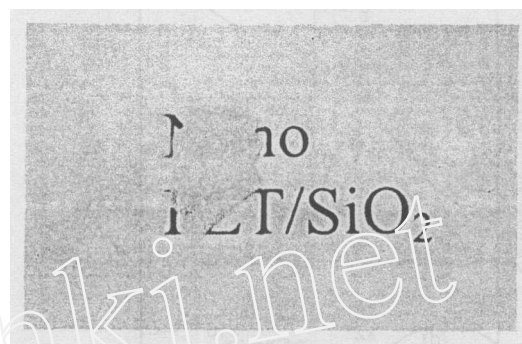


图 4 透明的 PZT/SiO₂ 纳米复合材料照片
Fig. 4 Photograph of transparent PZT/SiO₂ nanocomposite

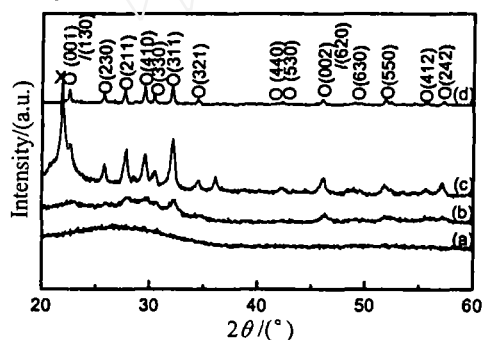


图 5 SBN/SiO₂ 纳米复合材料的 X 射线衍射峰
Fig. 5 XRD profiles of SBN/SiO₂ nanocomposites
(a) 600°C, amorphous state, transparent; (b) 700°C, TTB phase crystalline phase, transparent; (c) 800°C, TTB phase crystalline phase plus silica phase, opaque; (d) Sol-gel derived SBN powder

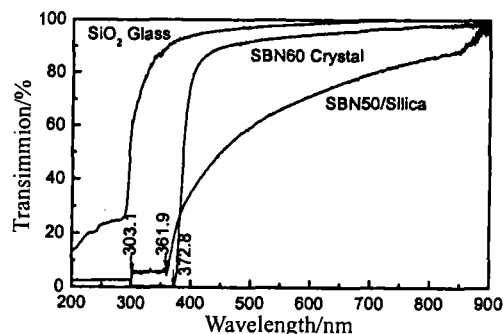


图 6 SBN/SiO₂ 纳米复合材料的透射谱
Fig. 6 Transmission spectra of SBN/SiO₂ nanocomposite

用受到重视^[30]. 但是铁电纳米复合材料的制备遇到了相当大的困难. 主要的原因是按照传统的方法先制备粉体, 再分散到基体中的一个难以克服的障碍是粉体很难分散到亚微米以下, 复合材料很难透明. 直到最近^[31], 笔者采用铁电纳米粒子直接在基体中生成的办法获得了透明的铁电纳米复合材料. 图 3、4 所示为透明的 (SrBa)Nb₂O₆ (SBN)/SiO₂ 及 Pb(ZrTi)O₃

(PZT)/SiO₂ 纳米复合材料.

图 5 是 SBN/SiO₂ 的 X 射线衍射谱. 在 600°C 处理时 (a), 复合材料是透明的, 但它是一种非晶态. 没有任何结晶峰. 800°C 处理时 (c), 材料出现较强的衍射峰, 峰的位置与溶胶-凝胶粉末的衍射峰基本一致, 表明其中的 SBN 也是四方钙钛矿结构. 但也出现了一个新的峰, 它是二氧化硅的结晶峰. 由于晶粒较大, 复合材料失透. 在合适的热处理温度下, 能得到既透明又有 SBN 结晶粒子的材料, 即 (b). 从衍射峰的位置来看, 它仍然是四方钙钛矿结构, 但衍射峰则要低得多. 根据 Scherrer 公式, 扣除背景和仪器宽度, 并将 α_1 和 α_2 分开,

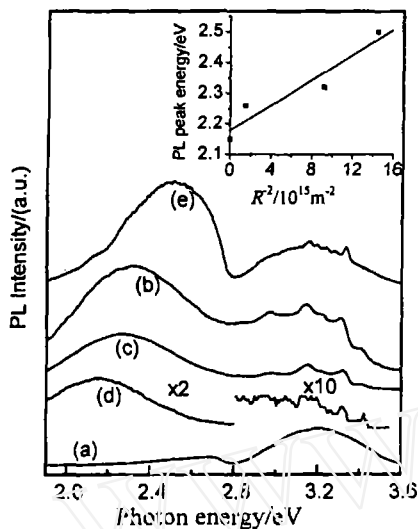


图 7 SBN/SiO₂ 纳米复合材料的低温 (11K) 荧光光谱

Fig. 7 Photoluminescence spectra of SBN/SiO₂ nanocomposite at 11K

(a) Sol-gel silica; (b) SBN single crystal, and SBN/SiO₂ nanocomposites with crystallite size of (c) 23nm; (d) 11nm, and (e) 8nm. Inset shows the dependence of PL peak energy as a function of SBN crystallite size

可以得到 SBN 微晶的尺寸为 11nm. 改变处理温度和时间, 得到微晶尺寸为 8~23nm.

图 6 是纳米复合材料的透射光谱. 在可见光范围内, 其透射率达到 70%, 与薄膜的值相近, 但小于单晶和二氧化硅玻璃的透射率. 有趣的是, 纳米复合材料的吸收边要低于 SBN 晶体的吸收边. 通过计算, 其吸收边相对于晶体的移动值随微晶尺寸的减小而变大, 对 8~23nm, 其值为 0.25~0.02. 这反映出量子尺寸效应的特点.

SBN/SiO₂ 的低温荧光光谱 (图 7) 进一步证实纳米复合材料中的铁电纳米粒子的量子局域特征. 在图 7 中, 3.2eV 处的荧光峰来自于二氧化硅, 没有纳米粒子时, 此峰较强. 加入 SBN 纳米粒子后, 3.2eV 附近的峰得到削弱, 2.3eV 处的荧光峰加强. 此峰来源于能带中表面态 (缺陷或杂质引起) 的电子到价带中的空穴的复合. 随着微晶尺寸的减小, 该峰表现出明显的蓝移特征. 图中的插图是荧光峰对应的能量与微晶尺寸的关系. PZT/SiO₂ 的荧光光谱与微晶尺寸的关系可参考文献 [17].

5 纳米晶粒钛酸钡陶瓷的介电特性

陶瓷烧结过程中, 粉粒通过再结晶而使其晶粒长大, 故陶瓷的晶粒肯定比粉体粒子的粒度大. 通常烧结温度越高、烧结时间越长, 则陶瓷的晶粒度越大; 烧结气氛、原料纯度、杂质的添加等, 也会影响陶瓷晶粒的大小. 固相反应烧结的陶瓷, 其显微结构中晶粒尺寸一般为 10~100 μ m 量级 [32]. 实验表明, 只有当陶瓷的晶粒尺寸 < 10 μ m 时, 才可以明显地观察到晶粒尺寸效应引起的介电特性的变化.

关键是如何控制烧结工艺, 使晶粒尺寸能够细小而均匀. 原料粉粒应该 ≥ 10 nm 为宜, 否则难以获得平均晶粒度 ≥ 50 nm 的陶瓷. 粉粒的粒度越细则所需的烧结温度越低. 对纳米钛酸钡陶瓷、其微晶的再结晶温度可以由 $\sim 600^\circ\text{C}$ 直至 1350°C .

关于钛酸钡陶瓷的平均粒径与其介电特性的关系, 早期笔者等曾经有过讨论^[33], 当时只不过谈到其微粒化、晶粒边界缓冲等效应, 这显然是不够的. 近来, 这方面有过不少的研究, 图 8 即是其一例^[34]. 图 8 中示出室温下陶瓷的介电常数和平均粒径的关系. 从图中可以看出: 当钛酸钡陶瓷的平均显微粒径接近 $1\mu\text{m}$ 时, 介电常数特别大. 图 9 中示介电系数与陶瓷颗粒尺寸的关系^[34]. 从图中看出它涵盖了四方晶系的整个温区. 其实在整个 $T < T_c$ 的铁电温区内, 介电常数都有所提高, 不过没有四方晶系温区那么明显. 当陶瓷的平均粒径 $< 500\text{nm}$ 之后, 介电常数迅速下降, 这是由于平均粒径过小则芯/壳比变小; 在平均粒径 $< 100\text{nm}$ 之后时, 由于尺寸效应, 铁电畴难以在晶粒的“芯”中发展或难以存在, 使钛酸钡陶瓷在室温下有部分微粒逐步从铁电体过渡为顺电体之故. 从图 8 可见, 颗粒度约在 $1000 \pm 200\text{nm}$ 范围之间的钛酸钡陶瓷, 其介电常数最大可以达到 $3500 \sim 6000$ 之多, 已经接近钛酸钡单晶 a 轴之值了. 特别是, 如此之大的介电常数不只是属于某一个温度点, 而是属于整个四方晶系所在的温区, 乃至整个铁电温区.

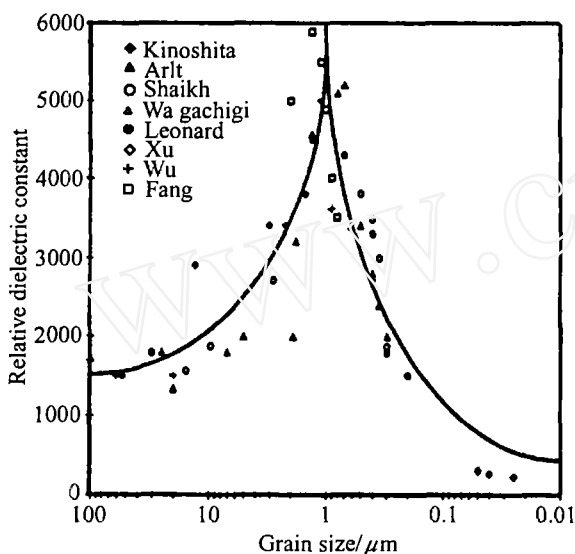


图 8 室温介电常数与陶瓷颗粒大小的关系

Fig. 8 Dielectric permittivity at room temperature as a function of grain sizes in BaTiO_3 ceramic
Details refer to Ref. [34] and the references therein

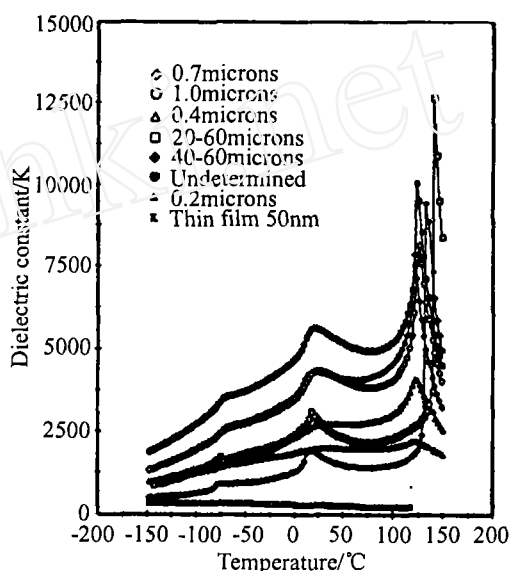


图 9 陶瓷晶粒尺寸对介电温谱的影响

Fig. 9 Effect of grain size on the dielectric constant profiles

实验证明: 这种介电常数 > 4000 的钛酸钡陶瓷样品, 其电场稳定性好、抗电强度高、强电场下的介质损耗小、耐老化性好、频率特性优良等; 远非普通粗粒钛酸钡陶瓷所能及. 由于纳米粉体形成的陶瓷的晶粒也很小, 常常在几个微米, 甚至亚微米以下, 其电畴也会更小 (在多畴的情形下). 这样的微观结构使得电畴在外电场的作用下很容易沿电场方向定向. 亦即单位电场下的极化强度 (或偶极子数目) 会高于普通陶瓷材料. 因而介电常数值会高于普通陶瓷. 另一方面, 由于粉体粒度细, 经烧结后形成的瓷体致密, 气孔少, 晶界细而均匀, 其介质损耗、抗电强度、老化性能等都将提高. 此外, 由于粉料精细, 其瓷片的烧结温度也会降低. 一般在 $\sim 1200^\circ\text{C}$ 或更低的温度之下加压烧成. 具有和普通粗粒陶瓷不同的晶粒边界结构, 即晶粒边界没有形成玻璃相. 这种结构容易出现跨粒界的电畴. 而普通粗晶粒陶

瓷,一般都经过 $\sim 1350^{\circ}\text{C}$ 或更高的温度烧结,其颗粒边界处基本上是玻璃相,电畴很难穿过晶界.因此,其电性能会不如纳米粉体得到的陶瓷.

显然,这种性能对电容器制造业是非常有利的.目前广为使用的、经过多方面掺杂、固溶、移动、展宽等改性的电容器陶瓷粉料,如Y5V、Z5V、Z4V等.虽然其介电常数比较高(~ 10000),但是介质损耗还比较大($\geq 2\%$),电容随温度的变化率太大、频率特性、抗耐电场强度能力等都不够理想;这是铁电陶瓷(即所谓II类、III类电容器陶瓷)的通病.纳米粉料为进一步提高电容器的性能参数找到了一条新的有效途径,采用这种工艺,各类陶瓷电容器的介电性能将大为提高;可望使其介电常数提高2~3倍、介质损耗 $\leq 2.0\%$ 、电容随温度变化特性好于 $\pm 22\%$ 甚至达到 $\pm 10\%$.工作电场强度、频率特性、时效性能与抗疲劳能力也将大为提高.

6 结论

采用溶胶-凝胶、水热合成、微乳胶、气溶胶、金属有机物热分解等方法,可以获得纳米尺寸的铁电粒子.若采用直接在机体中合成的方法,可以得到10nm以下的铁电微晶.表征纳米材料的方法有XRD、SEM、TEM等.纳米微晶随着尺寸的长大由单畴向多畴转变.其相变温度随微晶尺寸的减小而降低.唯象理论估计的临界尺寸为44nm(BaTiO_3)及4.2nm(PbTiO_3),大体上与实验结果一致.由于纳米材料的微晶尺寸的分散性引起唯象参数的变化,会导致临界尺寸值的波动.因而实验得到的临界尺寸与理论值稍有差别.纳米复合材料的吸收边较体材料明显蓝移,这与荧光峰的蓝移一样,都是量子局域的结果.纳米陶瓷由于介电特性、耐电压、抗老化、机械强度等性能的提高,因而可以广泛用于改进现有电容器材料的性能,获得性能更加优良的器件.

致谢 本工作由香港研究资助局(RGC)(9040688)和香港理工大学智能材料研究中心(Centre for Smart Materials)资助.作者对香港城市大学程海东教授、广州大学陈志雄教授、华中科技大学张绪礼教授的有益讨论表示感谢.

参考文献

- [1] Kanzig W, *Helv. Phys. Acta*, 1951, **24**:175-216.
- [2] Anliker M, Brugger H R, Kanzig W. *Helv. Phys. Acta*, 1954, **27**: 99-124.
- [3] Smolensky G A. *J. Phys. Soc. Jpn., suppl.*, 1970, **28**: 26-58.
- [4] Yao Xi, Chen Zhili, Cross L E. *J. Appl. Phys.*, 1983, **54**: 3399-3403.
- [5] Wang P C, Chen Z L, He X M, *et al. Ferroelectr. Lett.*, 1985, **4** (2): 47-51.
- [6] 姚 熹, 张良莹. 物理, 1992, **21** (2): 99-105.
- [7] Ishikawa K, Koshikawa K, Okada N. *Phys. Rev.*, 1988, **B37** (10): 5852-5855.
- [8] Zhong W L, Wang Y G, Zhang P L, *et al. Phys. Rev.*, 1994, **B50**: 698-703.
- [9] Frey M H, Payne D A. *Phys. Rev.*, 1996, **B54** (5): 3158-3168.
- [10] Chattopadhyay S, Ayyub P, Palkar V R, *et al. Phys. Rev.*, 1995, **B52** (18): 13177-13183.
- [11] Park Y, Knowles K M, Cho K. *J. Appl. Phys.*, 1998, **83** (11): 5702-5708.
- [12] Lu S G, Liu H L, Han Y, *et al. Ferroelectr. Lett.*, 1994, **18**: 115-120.
- [13] Schlag S, Eicke H F. *Solid State Commun.*, 1994, **91** (11): 883-887.
- [14] Shih W Y, Shih W H, Aksay I A. *Phys. Rev.*, 1994, **B50** (21): 15575-15585.
- [15] Lu S G, Mak C L, Wong K H, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, **84** (1): 79-84.

- [16] Lu S G, Mak C L, Wong K H. *Ferroelectrics*, 2001, **264**: 1733-1738.
- [17] Lu S G, Mak C L, Wong K H, *et al.* *J. Harbin Univ. Sci. Tech.*, 2002, **7** (6): 16-17.
- [18] Lu S G, Mak C L, Wong K H. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79** (26): 4310-4312.
- [19] Lu S G, Mak C L, Wong K H. (in preparation).
- [20] Glasel H J, Hartmann E, Hirsch D, *et al.* *J. Mater. Sci.*, 1999, **34** (10): 2319-2323.
- [21] Lu S G, Liu H L, Han Y, *et al.* *Ferroelectrics*, 1997, **197**: 679-682.
- [22] Naka S, Nakakita F, Suwa Y, *et al.* *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1974, **47**: 1168-1171.
- [23] Hsiang H I, Yen F S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**: 1053-1060.
- [24] Uchino K, Sadanaga E, Hirose T. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, **72** (8): 1555-1558.
- [25] Park Y, Lee W J, Kim H G. *J. Phys. Condense. Matter.*, 1997, **9**: 9445-9456.
- [26] McCauley D, Newnham R E, Randall C A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81** (4): 979-987.
- [27] Newnham R E, Bowen L J, *et al.* *Mater. in Eng.*, 1980, **2**: 93-106.
- [28] Newnham R E, Skinner D P, Cross L E. *Mater. Res. Bull.*, 1978, **13**: 525-536.
- [29] Newnham R E. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 1986, **16**: 47-68.
- [30] Newnham R E. *Adv. Ceram. Mater.*, 1988, **3** (1): 12-16.
- [31] Lu S G, Mak C L, Wong K H. *J. Appl. Phys.*, 2003, **94** (5): 3422-3426.
- [32] 李标荣. 电子陶瓷工艺原理. 武汉: 华中理工大学出版社, 1986, 1994. 59-141.
- [33] 李标荣, 王筱珍, 张绪礼. 无机电介质. 武汉: 华中理工大学出版社, 1995. 86-94.
- [34] Akdogan E K, Leonard M R, and Safari A. In: Nalwa H S, ed. *Handbook of Low and High Dielectric Constant Materials and Their Applications*, Volume 2: Phenomena, Properties and Applications. San Diego: Academic Press, San Diego, 1999. 61-112.

Preparation, Properties and Application Prospects of Ferroelectric Nanomaterials

LU Sheng-Guo¹, LI Biao-Rong², MAK Chee-Leung³, WONG Kin-Hung³

(1. Department of Physics and Materials Science, City University of Hong Kong, Kowloon, Hong Kong, China; 2. Dongguan Electronic Industrial Corporation, Dongguan, Guangdong 523006, China; 3. Department of Applied Physics and Materials Research Center, The Hong Kong Polytechnic University, Kowloon, Hong Kong, China)

Abstract: The preparation, structure and properties of ferroelectric nanometer sized powders, nanocomposites, and nanoceramics were introduced. The change of structure and properties caused by the reduction of particle size and pertinent mechanisms were discussed. Transparent nanocomposites were expected to be applied as the optical memories, optical computer, etc devices, while the nanoceramics can be widely used to improve the characteristic parameters of current capacitors due to the greatly enhanced dielectric permittivity, breakdown voltage, ageing-resistivity, mechanical strength, etc. Better quality of devices will be obtained by using the nanosized powders.

Key words ferroelectrics; nanopowder; nanoceramic; nanocomposite; size effect; dielectric properties; photoluminescence spectrum