

粒径对 BaTiO₃/Epoxy 复合材料介电性能的影响

岳迎娣,张孝林,侯方

(西安交通大学理学院,陕西西安710049)

摘要:利用 Landau-Ginzburg-Devonshire(LGD)热力学唯象理论计算了 BaTiO₃ 自发极化强度和有效介电常数与其粒径的关系,在 1~1 000 nm 范围内分别进行对数理论(Lich)、有效介质理论(MGT)、有效介质理论(EMT)和 Jayasundere-Smith(J-S)修正理论拟合,得到了不同粒径下钛酸钡/环氧树脂(BaTiO₃/Epoxy)复合材料的有效介电常数。研究表明,BaTiO₃ 单一组分时,在粒径约 \varnothing 300 nm 处有较高的室温有效介电常数;与 Epoxy 复合后,在 BaTiO₃ 体积分数较低(10%~40%)时由 J-S 理论计算的结果与实验值吻合良好。

关键词:粒径;介电常数;体积分数;复合材料

中图分类号:TM22;TB333 **文献标识码:**A

Effects of Grain-size on Dielectric Properties of BaTiO₃/Epoxy Composites

YUE Yingdi, ZHANG Xiaolin, HOU Fang

(School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The relationship between the spontaneous polarization strength and effective dielectric constant of BaTiO₃ and its grain-size has been calculated based on Landau-Ginzburg-Devonshire(LGD) phenomenological theory in this paper. Lich, MGT, EMT and J-S theoretical equations were used to simulate the effective dielectric constants of BaTiO₃/Epoxy composite in the range of 1 nm to 1000nm. The results show that the single component specimen of BaTiO₃ with grain size of 300 nm has a high effective dielectric constant at room temperature, and J-S equation could be well fitted to the experimental data at low volume fraction(10%~40%) when it was composited with Epoxy.

Key words: grain-size; dielectric constant; volume fraction; composite materials

0 引言

BaTiO₃(BT)作为典型的强介电材料,以其较高的介电常数,优良的铁电、压电和绝缘性能,在电子陶瓷、存储电容器,尤其是多层陶瓷电容器中有广泛的应用^[1-2]。同时,它的正温度系数效应,且对环境无污染,是制备热敏电阻的热门材料^[3]。但单一组分的 BaTiO₃ 陶瓷介电损耗大,力学性能差,已不能满足电子器件乃至整机朝着体积小、系统集成化及工作大功率化的发展需求。

材料的复合是实现材料性能的多元化及发展高性能新型材料的重要途径。近年来,利用介电损耗小,力学性能好,绝缘性能优异的聚酰亚胺、聚乙烯等聚合物对 BaTiO₃ 材料改性得到了广泛的研究^[4-6]。目前,此类研究尚处起步阶段, BaTiO₃ 粒径大小对复合材料介电常数的影响机理还不清楚,且实验制备的复合材料的有效介电常数多在 50 以下^[4-6],高频介电损耗高,材料柔韧性差^[6-8]。

为了探讨 BaTiO₃ 晶粒尺寸对 BaTiO₃/Epoxy 介电性能的影响,结合 LGD 唯象理论^[9-11],本文计算了 BaTiO₃ 单晶处于四方相时晶粒尺寸与自发极化强度、有效介电常数的关系。将不同 BaTiO₃ 粒径下的有效介电常数分别代入对数理论(Lich)、有效介质理论(MGT)、有效介质理论(EMT)和 Jayasundere-Smith(J-S)复合理论计算 BaTiO₃/Epoxy 复合材料的有效介电常数,并将计算结果与实验测量值比较。分析表明,在 BaTiO₃ 体积分数较低(10%~40%)时由 J-S 模型计算的结果与实验值吻合良好,这对 BaTiO₃/Epoxy 复合材料的制备可提供一定的参考。

1 理论模型

1.1 LGD 理论

对于 BaTiO₃ 四方相,考虑极化在材料中的不均匀分布,表面效应及应力、应变对自由能的贡献,吉布斯自由能密度关于粒径 r 、温度 T 和极化强度

收稿日期:2013-04-26

作者简介:岳迎娣(1987-),女,山东济宁人,硕士生,主要从事功能复合材料的介电性能的研究。E-mail: yueyingdi@stu.xjtu.cn.

P 的泰勒展开式^[9]可写为

$$\Delta G = \alpha P^2 + [\beta^\infty(T) \sum_{n=0}^N \frac{\beta^{(n)}}{(n)!} \left(\frac{r_c}{r}\right)^n] P^4 + [\gamma^\infty(T) \sum_{n=0}^N \frac{\gamma^{(n)}}{(n)!} \left(\frac{r_c}{r}\right)^n] P^6 \quad (1)$$

式中 $\alpha, \beta, \beta^\infty, \gamma, \gamma^\infty$ 为 Landau 系数, 即

$$\alpha(r, T) = \left(\frac{T - \theta_{tr}^\infty}{2\epsilon_0 c} + \frac{T_{tr}^\infty}{2\epsilon_0 c} \left(\frac{r_c}{r}\right) \right) \quad (2)$$

$$\beta(r, T) = \frac{\beta^\infty(T)}{\left[1 - \left(\frac{r_c}{r}\right)\right]^2} \beta^\infty(T) = \frac{4.69 \times 10^5 (T - 381)}{\left[1 - \left(\frac{r_c}{r}\right)\right]^2} \quad (3)$$

$$\gamma(r, T) = \frac{\gamma^\infty(T)}{\left[1 - \left(\frac{r_c}{r}\right)\right]^4} \gamma^\infty(T) = -5.52 \times \frac{10^6 (T - 393) - 2.02 \times 10^8}{\left[1 - \left(\frac{r_c}{r}\right)\right]^4} \quad (4)$$

式中: P 为极化强度在 $[001]$ 方向的分量; $c = 1.6 \times 10^5$ K 为居里外斯常数; $\theta_{tr}^\infty = 381$ K 为居里外斯温度; $T_{tr}^\infty = 393$ K 为四方相-立方相转变温度; r 为 BaTiO₃ 晶粒直径; $r_c = 67$ nm 为临界尺寸^[9]; 温度 T 为绝对温度。

根据相变稳定性条件^[11], 可得到关于 P, r, T 的关系式为

$$\alpha(r, T) + 2\beta(r, T)P^2 + 3\gamma(r, T)P^4 = 0 \quad (5)$$

通过对式(1)求关于 P 的二阶偏导可求得极化率 $\chi_{ij} = 1/\eta_{ij} = \partial^2 \Delta G / (\partial P_i \partial P_j)$ ($i, j = 1, 2, 3$), 进而得出有效介电常数 $\epsilon = 1 + (\eta_{ij} / \epsilon_0)^{-1}$ 。对于 BaTiO₃, 经计算得 ϵ 关于 r, T 的表达式为

$$\epsilon = 1 + \{ [2\alpha(r, T) + 12\beta(r, T)P^2 + 30\gamma(r, T)P^4] \epsilon_0 \}^{-1} \quad (6)$$

1.2 复合理论

对于简单的两相复合系统, Lichtenecker 提出复合材料有效介电常数 ϵ_{eff} 的对数与填料体积分数 f 间呈线性关系^[6,12]:

$$\log \epsilon_{eff} = \log \epsilon_2 + (1-k) f \log(\epsilon_2/\epsilon_1) \quad (7)$$

式中: k 为一合适的常数, 有报道称陶瓷/聚合物的 k 约为 0.3 ^[12-13]; ϵ_1, ϵ_2 分别为 Epoxy 和 BaTiO₃ 的有效介电常数。聚合物介电常数随外界条件变化很小, 这里假设其为定值, 对于 Epoxy, $\epsilon_1 = 4.62$ ^[5]。

不考虑颗粒间相互作用, 且 $f \ll 1$ 时, 复合材料的有效介电常数可用 MGT 理论计算:

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_1}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_1} = f \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} \quad (8)$$

若复合体中微粒间相互作用很强, Bruggeman 提出了有别于 MGT 理论、适用范围较宽的 EMT 理论:

$$f \frac{\epsilon_2 - \epsilon_{eff}}{\epsilon_2 + 2\epsilon_{eff}} + (1-f) \frac{\epsilon_1 - \epsilon_{eff}}{\epsilon_1 + 2\epsilon_{eff}} = 0 \quad (9)$$

Jayasundere 和 Smith 考虑到陶瓷粒子与聚合物间的相互作用, 对 Kerner 方程进行了修正^[5,7]:

$$\epsilon_{eff} = \frac{(1-f)\epsilon_1 + f\epsilon_2 \left(\frac{3\epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} \right) \left[1 + \frac{3f(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} \right]}{(1-f) + f \left(\frac{3\epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} \right) \left[1 + \frac{3f(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} \right]} \quad (10)$$

2 BaTiO₃ 自发极化强度、有效介电常数与其晶粒尺寸的关系

2.1 BaTiO₃ 自发极化强度与晶粒尺寸的关系

将式(2)~(4)代入式(5)可得到室温下 BaTiO₃ 自发极化强度沿 $[001]$ 方向的大小随粒径的变化, 如图 1 所示。由图可知, 随着 BaTiO₃ 晶粒尺寸的增大, 自发极化强度总体呈增大趋势, 这是由于随晶粒尺寸增大, 内部铁电核体积分数增加^[14] 所致。当 $r \rightarrow r_c$ 时, 达到自由能最低的稳定状态, 即 $G \rightarrow 0$, 此时 $P \rightarrow 0$, 在 300 nm 处出现弥散相变。

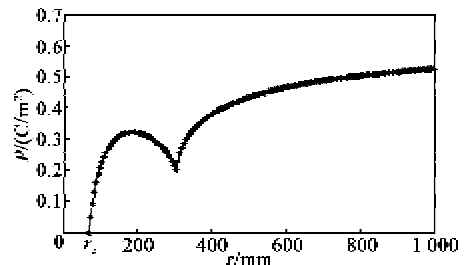


图 1 P 与其 r 的关系

2.2 BaTiO₃ 有效介电常数与晶粒尺寸的关系

将式(2)~(4)和 P 的有效解代入式(6), 可得出室温下 BaTiO₃ 在不同 r 下 ϵ_2 的大小, 如图 2 所示。随着 r 的减小, ϵ_2 增大, 在约 300 nm 处 ϵ_2 高达 6 000, 小于这个尺寸, 四方相逐步转化为赝立方相^[15], ϵ_2 急剧减小。这与文献^[15] 实验上得出的 BaTiO₃ 粒径约 $\varnothing 280$ nm 时有较高的室温有效介电常数基本一致。Cho S D, DANG Zhimin 等在实验上也得到类似结论, 但在 BaTiO₃ 介电常数极大值对应的晶粒尺寸上各有不同^[4-5,14]。导致这种偏差的原因可能是由于所研究的 BaTiO₃ 尺寸属微纳米级, 粒度均匀性难以把握^[4], 且随着晶粒尺寸的减

小,内应力、表面杂质、缺陷等表面效应作用增强,使晶粒表面出现立方壳层。

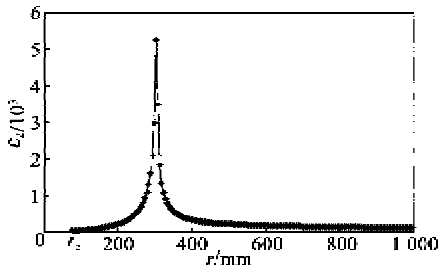


图 2 ε₂ 与其 r 的关系

3 复合理论拟合

将 BaTiO₃ 在不同 r 下的介电常数 ε₂ 分别代入 Lich、MGT、EMT、J-S 复合理论,用 Matlab 计算得到 BaTiO₃/Epoxy 复合材料有效介电常数随 BaTiO₃ 粒径和体积分数变化的关系,如图 3 所示。

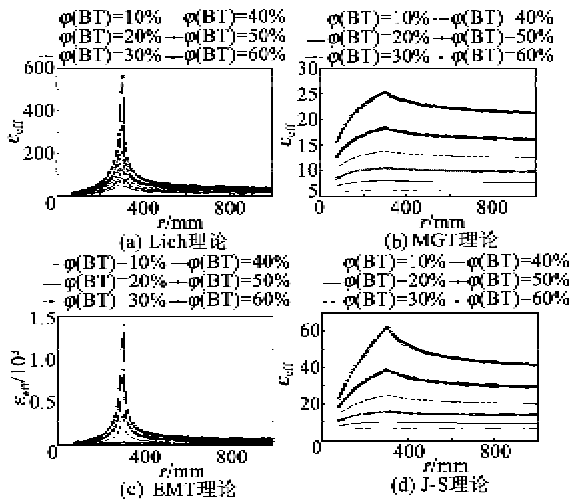


图 3 不同复合理论下 BT/EP 复合材料有效介电常数计算值

从图 3 可看出,无论在哪种复合理论下,BaTiO₃/Epoxy 复合材料的有效介电常数随 BaTiO₃ 体积分数的增大而增大,这是由于与尺寸效应相比,体积效应仍占主导作用。从 Lich 和 EMT 理论(见图 3(a)、(c))模拟结果看,有效介电常数曲线相似,在 BaTiO₃ 粒径约为 ∅300 nm 处取得极大值,且峰型较尖锐。此外,MGT 理论(见图 3(b))与 J-S 理论(见图 3(d))模拟结果曲线相似,在 BaTiO₃ 低体积分数的复合材料的有效介电常数受 BaTiO₃ 粒径的影响不大,在高体积分数下有效介电常数随 BaTiO₃ 粒径的增大先增大后缓慢减小。

图 4 为 Cho S D 等^[5,13,16-20] 实验测得的不同 BaTiO₃ 粒径填充的 BaTiO₃/Epoxy 复合材料有效

介电常数值。由图可知,复合材料的有效介电常数多在 50 以下,由于选点有限,图中并未出现明显的峰值。与实验值相比,Lich 和 EMT 理论计算的复合材料有效介电常数值总体偏差较大;MGT 理论只在 BaTiO₃ 体积分分数较低(<10%) 时与实验值拟合良好,高体积分分数时较实验值偏小,这与没有考虑颗粒间的相互作用有关;J-S 理论的计算值在 BaTiO₃ 低体积分分数下(10%~40%)与实验值拟合良好,填料体积分分数越高,界面相互作用越复杂,且弥散性难以控制,几乎所有的计算模型失效。因此,J-S 理论与其他理论相比在计算 BaTiO₃/Epoxy 复合材料的有效介电常数时误差较小,可大致计算不同 BaTiO₃ 粒径与 Epoxy 复合时的有效介电常数。

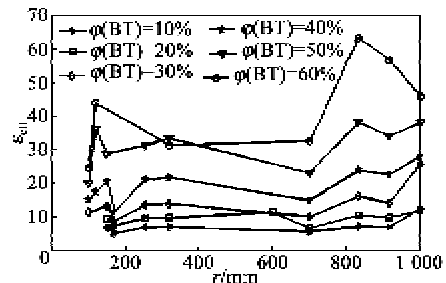


图 4 25 °C,100 kHz 测试条件下 BT/EP 复合材料的有效介电常数实验值

4 结束语

在得出 BaTiO₃ 晶粒尺寸与自发极化强度、有效介电常数关系的基础上,分别利用 Lich、MGT、EMT、J-S 复合理论计算了不同 BaTiO₃ 粒径与 Epoxy 复合时复合材料的有效介电常数。与实验值相比,Lich 和 EMT 理论所得介电常数总体波动较大;MGT 理论模拟曲线虽与实验实测值曲线形状相似,但在数值上相差较大;J-S 理论计算的结果在 BaTiO₃ 低体积分分数(10%~40%) 时与实验值吻合良好。这将对实验的进行,低资源损耗,高效率的制备介电性能良好的复合材料,提高电子陶瓷,大容量电容器及相关领域内产品与器件的性能和质量提供了很好的参考。

参考文献:

[1] SHANMING K E, YANG Yi, REN Li, et al. Dielectric behaviors of PHBHH_x-BaTiO₃ multifunctional composite films[J]. Compos Sci Technol, 2012, 72(2): 370-375.

[2] CHON J, YE S, CHA K J. High-K dielectric Sol-Gel hybrid materials containing barium titanate nanoparti-

- cles[J]. *Chem Mater*, 2010, 22(19):5445-5452.
- [3] 涂文芳, 姜胜林, 龚树萍, 等. BaTiO₃ 热敏电阻的低温烧结研究[J]. *压电与声光*, 2011, 33(4):602-604.
TU Wenfang, JIANG Shenglin, GONG Shuping, et al. Study on the low-temperature-sintered properties of BaTiO₃ thermistor[J]. *Piezoelectrics & Acoustooptics*, 2011, 33(4):602-604.
- [4] DANG Zhimin, WANG Haiyan, PENG Bo. Effect of BaTiO₃ size on dielectric property of BaTiO₃/PVDF composites[J]. *J Electroceram*, 2008, 21(1/4):381-384.
- [5] CHO S D, LEE S Y, HYUN J G, et al. Comparison of the theoretical predictions and experimental values of dielectric constant of Epoxy/BaTiO₃ composite embedded capacitor films[J]. *J Mater Sci*, 2005, 16(2):77-84.
- [6] POPIELARZ R, CHIANG C K, NOZAKI R, et al. Dielectric properties of polymer/ferroelectric ceramic composites from 100 Hz to 10 GHz[J]. *Macromolecules*, 2001, 34(17):5910-5915.
- [7] 解云川. 高介电性能聚合物复合介质材料的研究[EB/OL]. [2011-02-08]. <http://www.paper.edu.cn/releasepaper/content/201102-52>.
- [8] 党智敏, 王海燕, 彭勃. 高介电常数的聚合物基纳米复合电介质材料[J]. *中国机电工程学报*, 2006, 26(15):100-104.
DANG Zhimin, WANG Haiyan, PENG Bo. Polymer-based nanocomposite dielectric materials with high dielectric constant[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2006, 26(15):100-104.
- [9] AKDOGAN E K, SAFARI A. Phenomenological theory of size effects on the cubic-tetragonal phase transition in BaTiO₃ nanocrystals[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2002, 41(11):7170-7175.
- [10] AKDOGAN E K, SAFARI A. Thermodynamic theory of intrinsic finite-size effects in PbTiO₃ nanocrystals. II. dielectric and piezoelectric properties[J]. *J Appl Phys*, 2007, 101(6):064115-064115-6.
- [11] QIU J H, DING J N, YUAN N Y, et al. Phase diagram and ferroelectric behaviors of BaTiO₃ nanowires[J]. *J Appl Phys*, 2011, 109(5):054103-054103-4.
- [12] RAO Yang, QU Jianmin, TOM M. A precise numerical prediction of effective dielectric constant for polymer-ceramic composite based on effective-medium theory[J]. *IEEE Tran Components and Packaging Technologies*, 2000, 23(4):680-683.
- [13] RAMAJO L, REBOREDO M, SANTIAGO D, et al. Computational approach of dielectric permittivities in BaTiO₃-epoxy composites[J]. *J Compos Mater*, 2008, 42(19):2027-2037.
- [14] 方焯. BaTiO₃ 陶瓷晶粒结构及尺寸效应的理论研究[D]. 武汉:华中科技大学, 2010.
- [15] 栾伟玲, 高濂, 郭景坤. 超细 BaTiO₃ 陶瓷晶粒尺寸对介电性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 1999, 27(1):990114-990114-6.
LUAN Weiling, GAO Lian, GUO Jingkun. Grain size effect on dielectric properties of ultrafine BaTiO₃ ceramics[J]. *J Chin Ceram Soc*, 1999, 27(1):990114-990114-6.
- [16] DANG Zhimin, YU Yanfei, XU Haiping, et al. Study on microstructure and dielectric property of the BaTiO₃/Epoxy resin composites[J]. *Compos Sci Technol*, 2008, 68(1):171-177.
- [17] KUO Donghau, CHANG Chienchih, SU Teyeu, et al. Dielectric behaviours of multi-doped BaTiO₃/Epoxy composites[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2001, 21(1):1171-1177.
- [18] KUO Donghau, CHANG Chienchih, SU Teyeu, et al. Dielectric properties of three ceramic/Epoxy composites[J]. *Mater Chem Phys*, 2004, 85(1):201-206.
- [19] RAMAJO L, REBOREDO M M, CASTRO M S. BaTiO₃-Epoxy composites for electronic applications[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2010, 7(4):444-451.
- [20] DAS R N, EGITOO F D, LAUFFER J M, et al. Laser micromachining of barium titanate-Epoxy nanocomposite-based flexible/rollable capacitors; New approach for making library of capacitors[J]. *IEEE Tran Electronics Packaging Manufacturing*, 2008, 31(2):97-103.