

铁电材料湿敏性能的研究进展

贾艳敏¹, 郭迪^{1,2}

(1. 西安邮电大学 理学院, 陕西 西安 710121)

(2. 西安邮电大学 通信与信息工程学院, 陕西 西安 710121)

摘要: 对湿度的精密监测关系着一些潮解材料的保存, 电子仪器的测量精准度等各个方面。高性能湿度传感器在现代工业、农业、医疗等领域均具有广泛的用途。湿度敏感材料包括介电材料、半导体材料、金属材料等。作为一种特殊的含有自发电极化的介电材料, 铁电材料在湿敏传感器领域的应用越来越受到人们的关注。理论上, 铁电材料的电极化对于表面的极性水分子具有强的吸附作用, 同时, 表面附着的极性水分子也可以反过来影响铁电材料的铁电极化、介电、电阻抗等性能。因此, 铁电材料在高性能湿敏传感器中具有重要的应用前景, 铁电湿敏材料具有灵敏度高、响应快、稳定性好等优点。本文综述了铁电湿敏材料的发展历史和现状, 详细总结了铁电材料湿度传感的物理机制。将铁电湿敏材料按类别、性质分为铁电纳米、铁电陶瓷、铁电薄膜、铁电单晶四大部分, 分别综述了它们湿敏特性的研究进展及影响湿敏性能的各种因素, 以期对未来新型铁电材料的湿敏研究提供一些科学参考。

关键词: 湿度传感器; 湿敏材料; 铁电效应; 铁电材料; 进展

中图分类号: TB381; TP212.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)04-1207-10

随着社会的发展, 湿度检测被应用到社会生产生活的方方面面, 使得人们对湿度的需求越来越高。然而, 由于环境中存在大量水以及受季节、温度、位置等因素影响变化很大, 湿度测量具有相当难度。为了解决这一问题, 研究者们开发了各类湿度传感器, 包括电容^[1-2]、电阻^[3-4]、光纤湿度传感器^[5-6]等传感器。当传感器上覆盖的感湿材料层吸附空气中的水分子时, 会引起传感器的电阻或电容发生变化^[7]。由于各种湿度材料具有不同的物理和化学特性, 它们制成的湿度传感器在不同领域下被使用, 尤其在监控和调节环境湿度方面发挥着重要作用。然而, 湿度传感器普遍存在一些问题。例如长时间暴露在湿度环境中, 感湿材料会在水的持续应力下发生延迟断裂^[8], 同时空气中的其他杂质也会对传感器的感湿膜造成损害, 影响其湿敏性和稳定性^[9]。因此, 为了研制出满足工业生产和日常生活需要的具有宽湿度检测范围、高灵敏度、好热稳定性以及快速响应与恢复时间的湿度传感器, 学者们开始研究湿度传感材料。迄今为止, 人们已经探索了多种传感材料(如碳材料^[10]、有机聚合物^[11]、陶瓷材料^[12]、铁电材料^[13]等材料), 以改善湿度传感特性, 本文主要综述铁电材料的湿度敏感性能。

铁电材料是一种具有压电性、热释电性、光催化

效应、湿敏性等多种特性的重要功能材料^[14]。在一定温度范围内, 某些铁电材料可以发生自发极化, 其自发极化偶极矩可以在外加电场下改变。铁电材料的自发极化效应如图 1 所示。铁电材料制造成本低, 工作温湿度范围广, 热稳定性强, 可用于制作各种新型元器件, 例如铁电存储器、铁电电容器等^[15]。这些元器件在各个领域都得到广泛应用, 已成为近年科技领域最热门的话题之一。铁电材料的电极化对其表面的极性水分子具有很强的吸附作用, 同时表面附着的极性水分子也反过来影响铁电材料的铁电极化、介电和电阻抗等性能。因此, 铁电材料较适合作为感湿材料制作湿度传感器, 具有很高的科学研究价值。

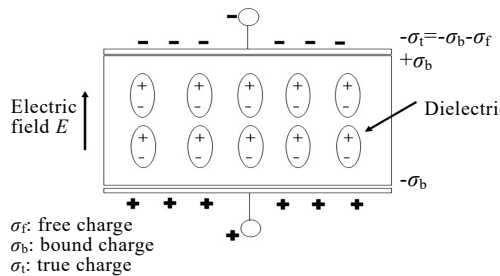


图 1 铁电自发极化效应图

Fig.1 Ferroelectric spontaneous polarization effect

收稿日期: 2023-04-21

基金项目: 国家自然科学基金(22179108)

作者简介: 贾艳敏, 男, 1980 年生, 博士, 教授, 西安邮电大学理学院, 陕西 西安 710121, E-mail: jiayanmin@xupt.edu.cn

目前,关于铁电材料湿度敏感性能的研究综述还不多。本文综述了铁电材料和改性铁电材料的湿敏研究现状,并概述了铁电材料的湿度传感机制。本文将铁电材料分为铁电陶瓷材料、铁电纳米材料、铁电薄膜材料和铁电单晶材料,归纳和综述了它们的湿敏性能研究结果和影响因素,以便为未来新型铁电材料的湿敏研究提供参考。

1 湿度传感机制

一般情况下,水分子与陶瓷表面存在两阶段相互作用机制,第 1 阶段是化学吸附,第 2 阶段是物理吸附^[16]。当相对湿度较低时,比表面积和水分子的吸附起主导作用。而当湿度较高时,中孔体积和毛细冷凝开始发挥重要作用,此时离子传导机制决定了水传感机制^[17]。

在吸附的第 1 阶段,水分子被化学吸附在陶瓷表面的活性位点上,水蒸气被电离成羟基($-\text{OH}$)和质子(H^+),与材料中的金属阳离子形成吸附复合物,随后转移到表面羟基。另一个水分子被 2 个相邻羟基之间的氢键吸收,形成第 2 个羟基组^[18]。第 1 阶段的化学吸附层是比较稳定的,不易受到湿度的干扰,主要是由于上层浓缩的水分子受到 2 个氢键的限制无法自由移动。化学吸附完成后,在第 2 阶段,随着空气中相对湿度(relative humidity, RH)的升高,水分子发生聚集,被物理吸附于第 1 层上。每个水分子单独与羟基结合,形成许多类似液体的层结构。图 2 所示为氧化铁表面吸附水蒸气分子的多层结构^[19]。由于液态水具有良好的流动性,大量的水分子离解成水合氢离子(H_3O^+)。 H_3O^+ 又极易解离成 H_2O 和 H^+ ,因此,在高湿度环境下存在着许多 H^+ ,这能引起电阻率、电容等电学性能的变化,从而增强离子传导。

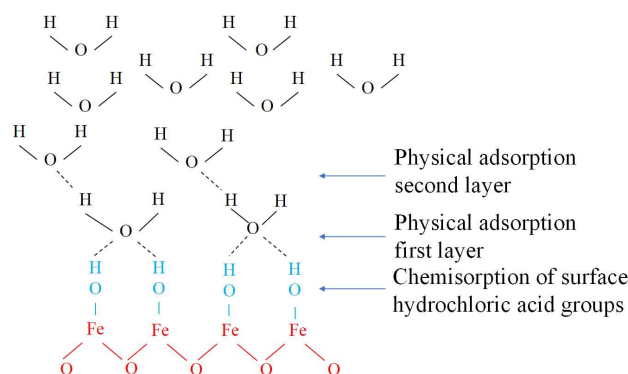


图 2 氧化铁表面吸附水蒸气分子的多层结构

Fig.2 Multilayer structure of adsorbed water vapour molecules on the surface of iron oxide^[19]

Anderson 的质子电导率模型表明^[20],当相对湿度很低时,水的表面覆盖不完全。因此,质子可以通过在表面上从一个点跳到另一个点的方式形成和迁移。当表面被水覆盖时,质子传输占主导地位;当相对湿度较大时,离子电导率占主导地位^[21]。

在不同的陶瓷体系中,导电类型可能是电子的或离子的^[22]。大多数当前的湿度传感器是基于离子型湿敏陶瓷的多孔烧结体^[23]。当导电类型为离子型时,水分可以通过测量电导率的湿度敏感变化程度来检测,材料感湿电导的贡献主要来自于吸附的离子和电子载流子^[24]。在电子型传导机制中,对湿度的敏感性是电子传导的结果。水分子充当电子的供体气体,化学吸附增加或降低电子电导率^[25]。

2 铁电材料湿敏研究进展

2.1 铁电陶瓷材料的湿敏研究进展

陶瓷材料是以铝硅酸盐矿物或某些氧化物等为原料制成的工艺岩石。当它们具有受控的微结构时,这使它们适合于化学传感器。陶瓷湿度传感器可分为离子型、电子型、固体电解质型和整流结型^[26]。铁电陶瓷即具有铁电性的陶瓷材料,具有自发极化,且在外加电场下偶极矩能发生反转。人们按照产生传感、驱动功能的机制将铁电陶瓷材料分为 3 种,分别为:层状铁电陶瓷、弛豫型铁电陶瓷和反铁电陶瓷。铁电陶瓷的结构有钙钛矿结构、焦绿石结构、钨青铜结构和铋层结构群^[27]。Zhang^[28]等人在不同频率下研究了 BiFeO_3 材料中相对湿度与阻抗、电容等参数之间的关系。实验表明,在最佳工作频率 10 Hz 时,阻抗随湿度的变化达到 2 个数量级。湿度的响应和恢复时间分别为 60 和 70 s,这表明 BiFeO_3 具有良好的吸附和脱附水分子能力。Jiang 等人^[29]采用两相法合成了钒钨焦绿石($\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)固体电解质和钒酸铋(BiVO_4),研制了一种混合电位型三乙胺(TEA)传感器。对比传感器在 40%~98%RH 下的传感行为,结果显示传感器响应值的衰减很少,说明这种材料具有良好的响应/恢复特性、出色的防潮性和稳定性。Tsuyumoto 等人^[30]由过氧多钨酸钾合成了钾六方钨青铜(K-HTB , K_xWO_3 ; $x \approx 0.3$),在无水 and 潮湿环境下,测量了材料的 XRD 图,发现 K-HTB 的超晶格结构是通过结合水而出现的。当材料放置在干燥氛围中,显示出低的电阻率,而当环境湿度不断增加时,材料电阻率显著上升。这种不同寻常的性质与 K-HTB 中超晶格结构有关。当空气中水分子增加后, K-HTB 中结晶水的数量增加,能够从金属转变为半导体。因此,在结晶水合物中自由移动的阴阳离子变少,导致高电阻率的表现。

钙钛矿型氧化物是铁电陶瓷中应用最广泛的一种典型结构,被考虑用于湿度传感应用^[31]。钙钛矿通式是 ABO_3 , A 位是碱土元素离子, B 位是过渡元素离子。一般为立方体形状,其结构图如图3所示。在钙钛矿氧化物中, A 位上的原子易受湿度影响,因此可以通过替换 A 元素增强湿敏性能^[32]。目前,出现了多种由钙钛矿结构的铁电陶瓷材料制成的湿度传感器,诸如: $BaTiO_3$ ^[33]、 $PbTiO_3$ ^[34]、 $(Ba,Sr)TiO_3$ ^[35]等。

一般来说,相比普通陶瓷,多孔陶瓷湿度传感器的传感效果更好。这主要是由于多孔微结构具有较高的比表面积,能为水的吸附提供更多的位置,产生更多的载流子,从而有利于导电。Yeh等人^[36]研究了 K_2O 掺杂的多孔 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 传感器。这种多孔结构的孔隙结构很容易吸附水分子,其灵敏度在湿度范围内变化达4个数量级,比其他湿度传感材料更加稳定。田玉明等人^[37]制备了一种具有多孔结构的 $(Ba,Pb)TiO_3$ 湿敏陶瓷电阻。该湿敏陶瓷具有多孔结构,表面晶粒对湿度极为敏感。同时, Pb^{2+} 的引入形成了大量的氧空位,使得 $(Ba,Pb)TiO_3$ 陶瓷在湿度范围内阻抗变化达到4个数量级。为了使陶瓷半导体化,Nb元素被引入材料中作为施主元素,增加载流子数量,降低电阻率,并增强离子传导。

2.2 铁电纳米材料的湿敏研究进展

近年来,随着芯片、存储器等元器件的发展,以铁电体为基础的器件已逐渐向纳米级的方向发展,如纳米棒、纳米管和纳米线^[38]。纳米结构的材料尺寸在至少1个方向上不超过100 nm,当尺寸低于这个数量时就会受到尺寸效应的影响,导致性质发生突变。由于这种新颖的尺寸效应以及在微电子学中的应用,铁电纳米材料得到了广泛的应用^[39]。Zhang等人^[40]采用复合氢氧化物介导法合成了 $BaNbO_3$ 纳米立方体。在合成过程中加入1 mL水,SEM图和紫外吸收光谱表明加入水后的 $BaNbO_3$ 纳米立方体尺寸增大,说明水分子对晶体尺寸有显著影响。目前,已经报道了许多

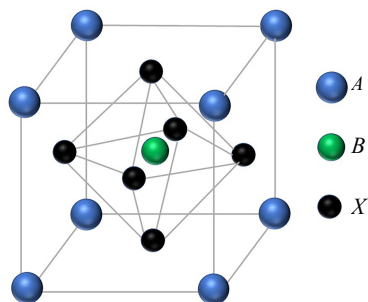


图3 钙钛矿结构

Fig.3 Perovskite structure

由纳米结构的铁电材料制备而成的湿度传感器。表1所示是不同铁电纳米材料传感器湿敏性能的比较。从表中能够看出纳米结构的铁电材料能够表现出快速的响应和恢复时间、良好的稳定性、线性以及优异的选择性,在湿度传感应用中具有很大的应用前景^[40-45]。

相较于普通的铁电块体湿敏材料,铁电纳米湿敏材料具有较小的颗粒尺寸、更高的比表面积和孔隙率,暴露出更多的活性位点使水分子与材料表面之间高效相互作用。因此铁电纳米湿敏材料可以被大范围用于改进现有铁电器件的性能,进一步优化湿敏性能。Zhang^[42]等人采用水热法制备了海胆状的 $SnO_2/NaNbO_3$ 纳米复合材料。这种海胆状结构能够极大地提高比表面积,增加与水分子的接触,从而实现显著的湿度传感性能。通过对传感器在不同RH下复阻抗图的观察,可以证明湿度传感器的电特性与传感材料表面的水分子吸附解吸过程以及暴露在环境中的表面积密切相关。He等人^[46]采用静电纺丝和煅烧技术制备基于钛酸钡纳米纤维的阻抗型湿度传感器。SEM图像显示 $BaTiO_3$ 纳米纤维的平均直径在80~200 nm之间,相比普通的 $BaTiO_3$,晶粒尺寸大大减小,这也意味着比表面积大幅提高。图4给出了该铁电纳米材料的响应与恢复特性曲线^[46]。当湿度范围为11%~95% RH时,响应与恢复时间为5和4 s,这充分证明了纳米材料极好的响应和恢复特性。

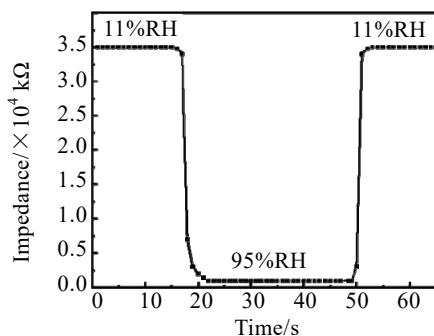
在制备湿度传感器的过程中,不同的制备方式决定材料性能的优劣程度,获得的湿敏效果也各不相同。目前已有研究使用静电纺丝法^[47]、溶胶凝胶法^[48]和压制法^[41]制备的 $BaTiO_3$ 纳米材料,其结构和性能都存在着一些差异。任天令等人^[49]采用硬脂酸凝胶法(SAG)法制备了 $BaTiO_3$ 纳米晶粉及陶瓷,与溶胶凝胶法(S-G)法制备的 $BaTiO_3$ 纳米微晶和陶瓷相比,物性差别很大。在粒度相近的条件下,SAG法制备的 $BaTiO_3$ 粉体电容变化率大于80%,而S-G法制备的 $BaFeO_3$ 粉体电容变化率小于30%,这与 $BaTiO_3$ 纳米晶特殊的微观结构密切相关。Wang等人^[50]以钛酸钡纳米纤维为敏感材料,制备了2种不同电极的湿度传感器,分别是铝电极和银电极。实验表明,银电极传感器具有更高的灵敏度以及更快的响应和恢复效应。因此,通过比较不同电极材料的传感器性能,可以为湿度传感器的设计和优化提供有效途径。

Li等人^[45]详细讨论了 $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ 纳米球湿度传感的机制。其湿敏特性与亲水性基团Na-O, Ti-O密切相关。在低湿度条件下,水蒸汽分子形成羟基离子和质子,羟基离子被 $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ 纳米球表面的 Na^+

表 1 不同铁电纳米材料传感器湿敏特性的比较

Table 1 Comparison of the moisture-sensitive properties of different ferroelectric nanomaterial sensors

Material component	Order of magnitude response	Response time/s	Recover time/s	Humidity range/%	Refs.
BaNbO ₃ nanocrystalline	10 ³	12	32	30-90	[40]
Nanocrystalline BaTiO ₃ thick film	10 ³	12	15	33-98	[41]
SnO ₂ /NaNbO ₃ nanocomposite	10 ⁵	3	9	11-95	[42]
CdTiO ₃ nanofiber	10 ¹	4	6	40-90	[43]
NaTaO ₃ nanocrystal	10 ³	3	32	33-95	[44]
Na _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃ nanospheres	>10 ⁵	43	87	11-88	[45]

图 4 BaTiO₃ 纳米纤维的响应和恢复属性Fig.4 Response and recovery properties of BaTiO₃ nanofiber^[46]

吸收, 氧离子吸收质子, 再次形成羟基离子。在高湿度下, Na⁺可以作为导电载体, 在溶解物理层间吸附的水分子中发挥作用, 从而极大地提高湿敏性能。

2.3 铁电薄膜材料的湿敏研究进展

铁电薄膜的厚度在数十纳米至数微米之间^[51]。几乎所有的铁电体材料都能通过不同的技术制成相应的薄膜材料。在某些程度上, 铁电薄膜与铁电纳米材料具有相似之处, 主要由于它们增加了比表面积, 增大了材料与水分子的接触位点, 从而增强材料的湿敏性能。由于微电子、光电子等领域对铁电材料小型化、薄膜化、集成化的需求越来越高, 学者们对铁电薄膜材料也越来越重视, 并利用铁电薄膜的性质研制出了许多铁电薄膜器件^[52-55]。表 2 所示是不同铁电薄膜材料传感器湿敏特性的比较^[46,56-59]。Zhen 等^[60]采用射频磁控溅射法制备了基于非晶(K,Na)NbO₃ (KNN) 无铅铁电薄膜的湿度传感器。在室温和 150 Hz 频率下, KNN 薄膜的响应时间和恢复时间为 1 和 2 min, 而 KNN 陶瓷的响应和恢复时间为 10 和 7 min。KNN 薄膜表现出比陶瓷材料好的吸附解吸能力。这是由于薄膜形态具有更大的比表面积和更低的孔隙率, 使得材料表面更易吸附水分子。Xiao^[61]等人通过将钛酸锶钡 Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ (BST) 涂层涂覆到

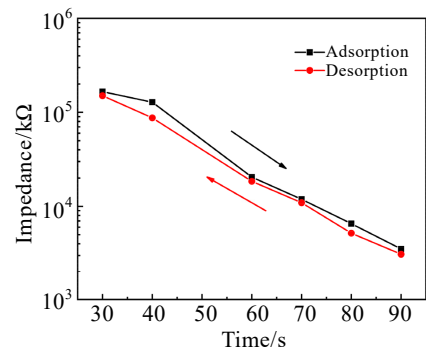
新制备的硅纳米多孔柱阵列 (Si-NPA) 基底上, 制备了具有规则柱阵列结构的复合薄膜。测试不同老化时间下 BST/Si-NPA 薄膜的湿敏特性, 该 BST/Si-NPA 湿度传感器在放置 0、9、57、100 天老化后, 湿敏电容特性仍保持理想状态, 具有很好的稳定性。Zhang^[28]等人采用溶胶凝胶法制备了一种 BiFeO₃ 薄膜, 并测量了该薄膜在 10 Hz 下的湿滞回线。其中, 湿滞回线是指湿敏元件在升湿和降湿往返变化时的吸湿及脱湿回线。一般情况下, 通过改性材料、施主掺杂、增加材料比表面积、引入氧空位等措施可以提高湿度传感器的湿滞特性。实验结果显示, BiFeO₃ 薄膜的湿滞回线如图 5 所示^[28], 呈窄滞回线。在 30%~90% 的湿度范围内, 薄膜湿滞较小, 最大湿滞量约为 16%, 这主要是由于 BiFeO₃ 薄膜层中残留水分造成的。

铁电薄膜传感器的湿度灵敏度高度依赖于其组分、电场相互作用和传感材料质量。其中, 组分包括表面结构单元的分布尺寸、薄膜的厚度、微观结构、掺杂种类以及表面形态的规则性等因素。不同厚度的薄膜具有不同的微观结构, 当孔径小于 10 nm 时, 可以利用孔隙率和孔径分布来分析薄膜的微观结构。其中, 孔径吸附过程包括孔壁吸附和毛细管吸附, 如图 6 所示^[59]。

表 2 不同铁电薄膜材料传感器湿敏特性的比较

Table 2 Comparison of the moisture-sensitive properties of different ferroelectric film sensors

Material component	Order of magnitude response	Response time/s	Recover time/s	Humidity range/%	Refs.
K[(Ta _{0.2} Nb _{0.8}) _{0.99} Mn _{0.01}]O ₃ (KTN)	10 ⁴	12	18	-	[56]
Bi _{0.5} K _{0.5} TiO ₃	10 ⁴	12	25	11-95	[57]
Li ⁺ -modified Ca _x Pb _{1-x} TiO ₃ thin film	>10 ³	8	15	8-93	[58]
BaTiO ₃ thin film	10 ²	30	40	40-90	[46]
BiFeO ₃ film	10 ²	60	70	8-93	[59]

图 5 BiFeO₃ 薄膜在 10 Hz 下的湿度滞回特性Fig.5 Humidity hysteresis characteristics of BiFeO₃ film measured at 10 Hz^[28]

孔隙率和孔径分布共同作用决定不同的薄膜介电常数。在干燥条件下, 薄膜越薄, 孔隙率越高, 器件的湿敏灵敏度越高。在加湿的条件下, 吸附的水分子越多, 孔隙率较大, 介电常数的变化越明显。因此选择合适的薄膜厚度能够提高材料的湿敏性^[62]。李斌等人^[59]研究了薄膜厚度为 0.5、1 和 2 μm 时湿度敏感性的影响, 如图 7 所示^[59]。发现不同厚度薄膜的介电常数 $\varepsilon_{\text{film}}$ 随 RH 变化。薄膜的厚度越薄, 孔径率越高, 器件的电容值变化率越大。Zhang 等人^[40]制备了一种厚度为 20 μm 的 BaNbO_3 薄膜, 实验表明其湿度恢复时间大于响应时间。探究这种薄膜的湿度传感机制, 发现可能是由于薄膜厚度相对较大, 可以看作表层小电阻和深层大电阻的并联。在吸附过程, 水分子被吸附在材料的表面, 电阻会迅速下降, 当通过薄膜的电流倾向于通过小电阻层时, 电阻就会达到稳定。但在恢复过程, 阻力会随水分子的解吸而增大, 从而导致恢复时间较长。因此, 较薄的薄膜往往具有较短的恢复时间。然而, 铁电薄膜的性能并不是越薄越好。杜晓莉等人^[63]分析了薄膜厚度对共聚物偏氟乙烯-三氟乙烯 P(VDF-TrFE) 铁电薄膜的性能的影响。研究结果表明, 当薄膜厚度达到微米或纳米数量级 ($<100\text{ nm}$) 时, 薄膜的结晶过程会受到影响, 引起漏电流增加, 导致严重的疲劳效应。

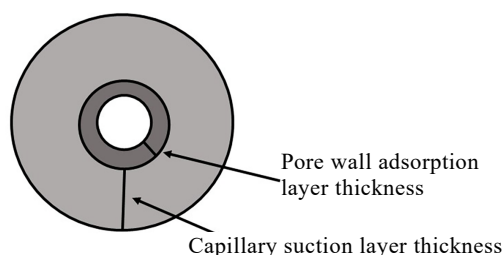
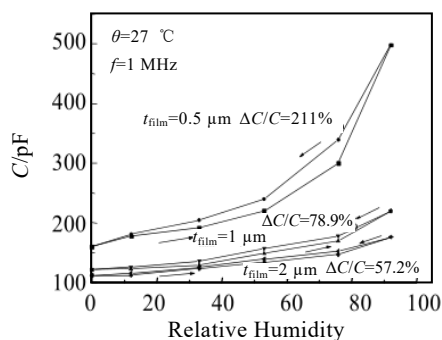


图6 孔径吸附过程示意图

Fig.6 Schematic graph of pore adsorption^[59]图7 3种厚度的 BaZrO_3 薄膜电容值与相对湿度的关系Fig.7 Relationship between capacitance and relative humidity of the three kinds of films with different thicknesses^[59]

合适的退火温度、较高的电场强度是影响电容式传感器湿敏性能的重要因素。Kumar 等人^[64]研究了不同湿度下退火条件和电场强度对电容变化的影响。高温退火后产生的电子会降低整体晶粒电阻, 使得材料的晶粒缺陷达到最小化, 并增加水分子的吸附位点; 高电场强度则可以增加沉积材料的电导率, 从而显著提升器湿敏性能。李观启等人^[65]以硅片为衬底, 采用氢离子束镀膜法制备 $\text{Al}/\text{BaTiO}_3/\text{Si}$ 薄膜。发现样品的退火温度和退火时间在一定程度上影响着材料湿敏性能的变化。退火温度越高, 退火时间越长, 材料的响应值越慢。这可能是由于退火后 BaTiO_3 薄膜中固定电荷密度减少, 不利于化学吸附的形成。Li 等人^[66]采用氩离子束溅射技术在室温真空下在硅片上沉积 BaTiO_3 薄膜, 然后在氮气环境中进行退火。结果表明, 退火温度越高, 退火时间越长, 相同相对湿度下引起的电流变化越小, 水蒸气的饱和和吸收时间越大。在较高的相对湿度下, 薄膜中 H_2O 和 H^+ 的浓度增加, H^+ 离子在薄膜中引起电场和电势下降, 不利于材料的吸附与解吸。因此, 退火条件的选择对传感器的湿敏性能尤为重要。

2.4 铁电单晶材料的湿敏研究进展

铁电单晶具有优异的压电性能和热释电性能, 是使用最早铁电材料。铁电单晶材料能够在一定的电场作用下发生畴转, 在外场作用下产生许多极化方向不同的畴变, 因此在电光调制、光学等方面有许多应用。然而, 极化转换对环境湿度极其敏感, 在潮湿的空气下, 环境对畴转换行为的影响还没有得到很好的研究。Ievlev^[67]等人研究由导电扫描探针显微镜 (SPM) 尖端产生的电场引起的局部极化反转。该电场是 SPM 室中相对湿度的函数, 在高相对湿度值下, 形成的孤立畴尺寸减小。局部磁滞测量一致地揭示了矫顽场和成核场的增加, 观察到的现象归因于在 SPM 尖端-表面接触附近存在水桥。Shishkina^[68]等人研究了局部极化反转过程中湿度对磷酸钛氧钾 (KTiOPO_4 , KTP) 晶体中孤立畴生长的影响, 揭示生长畴形状的异常演变归因于畴壁运动的各向异性和在偏置尖端的水弯月面的形成以及样品表面上的水层。

在铁电单晶的畴转变化中, 畴半径与湿度存在着相关性。Dahan^[69]等人在低湿度环境下, 计算出的畴半径明显小于在环境条件下获得的畴半径。通过计算也表明, 吸附水层可显著增加铁电单晶中原子力显微镜 (AFM) 尖端场反转的畴的横向尺寸。Wang^[70]等人研究了湿度对 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}/\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -x% PbTiO_3 (PZN-x%PT) 铁电单晶的畴结构成像和极化转换过程的影响。发现压电响应力显微镜 (PFM) 的振幅随着相对

湿度的增加而增加, 相差角几乎一直保持在 180° 左右, 矫顽偏压随着相对湿度的增加而降低, 而印记随着相对湿度的增加而增加。Sun 等^[71]在 2% 和 99% RH 下, 测得针尖下的开关畴尺寸并不随相对湿度单调增加。图 8 表明在相对湿度较低条件下, 畴半径略有增加, 而在相对湿度较高的条件下, 畴半径急剧减小。当在湿度 99% RH 下, 不会产生畴^[71]。

在一定条件下, 湿度可以引起铁电单晶材料的畴转换行为。Jiang^[72]等人研究了 BaTiO_3 单晶在持续载荷湿度条件下的畴变行为。把极化矢量沿[100]、[010]和[001]方向的畴分别定义为 a 畴、b 畴和 c 畴, 研究发现, 在低湿持续载荷下, a-b 畴结构和 a-c 畴结构都没有受到影响; 然而, 在高湿持续载荷下, 则会促进 a 畴向 c 畴的转变。这种差异是由于 c 域的极性与 a、b 域不同, c 域的水分子吸附量比 a 域和 b 域多, 因此所产生的能量差使得畴结构变得不平衡, 从而导致了 a 畴向 c 畴的畴转变。He 等人^[73]研究了沿[010]方向施加电场时 BaTiO_3 单晶表面上的液滴演化, 发现水与外加电场在 c 畴上有更强的吸附作用。相比于 a 畴, 水滴优先在 c 畴表面上形成, 这也是由于 a 畴和 c 畴不同的表面能。

3 改性铁电材料湿敏特性

3.1 复合材料改性铁电材料湿敏特性

复合材料一般是由 2 种或 2 种以上不同特性的材料组合而成的新材料。它不仅具有原始材料的性质, 还具有组合后新的特性, 因此具有很高的研究价值。Ke 等人^[74]采用一种熔盐路线制备了钛酸锶钡-钛酸镁 (BST-MT) 复合陶瓷湿度传感器。该复合材料在湿度范围内直流电阻率降低了 5 个数量级, 这远远高于

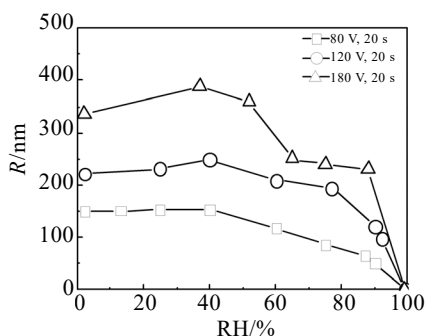


图 8 在不同极化电压下 LiNbO_3 单晶中的切换畴半径与湿度的关系

Fig.8 Relationship between switching domain radius and humidity in LiNbO_3 single crystal under different polarization voltages^[71]

常规固态法制备的 BST。Douani 等人^[75]分别制备了 BiFeO_3 (BFO) 和铁酸铋/碳纤维纳米复合材料 (BFO/CFs) 的湿度传感元件。图 9 所示为 BFO 和 BFO/CFs 在 1 kHz 时的湿度灵敏度关系图^[75]。与 BFO 相比, BFO/CFs 的阻抗数量级变化更大, 湿度灵敏度高达 12640%。实验还测试了低湿度和高湿度范围下 2 种材料的复阻抗谱, 证明了样品的弛豫机制。Anjeline^[76]等人实验表明尖晶石-钙钛矿 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-LaFeO}_3$ 纳米复合材料的电阻和电容随相对湿度变化, 这是由于空间电荷层极化的变化导致与湿度有关的质子传导发生在晶界/界面区域。

在复合材料中, 以聚合材料为基底是一种应用较广泛的方式^[77]。近年来, 学者们提出将聚合物材料与铁电材料复合起来, 制作出许多性能优良的湿敏元件。如: $\text{BaTiO}_3/\text{PVDF}$ ^[78]、 $\text{BaTiO}_3/\text{QAR}$ ^[79]。Manocha 等人^[80]合成的聚苯胺-钛酸铅复合材料在 PbTiO_3 质量分数为 30% 时, 表现出较好的湿敏特性。主要是由于聚合物的基体膨胀或者收缩, 引起了 PbTiO_3 颗粒间的浓度变化。Wang^[81]等人将四元丙烯酸树脂和聚苯乙烯硫酸钠这 2 种有机电解型湿敏材料分别与 BaTiO_3 纳米晶复合。在 30%~90%RH 范围内, 四元丙烯酸树脂复合材料湿滞性为 4%, 聚苯乙烯硫酸钠复合材料的湿滞性为 10%, 表明复合后材料的灵敏度远高于纯 BaTiO_3 纳米晶材料。Chao 等人^[82]制备了氰酸酯(CE)/ BaTiO_3 复合材料。材料表面吸附的水分子会极大地影响复合材料的性能。这些性质和形态差异主要归因于在固化过程中氰酸酯基团的水解以及随后聚合物结构的变化以及与填料的界面相互作用。

3.2 碱离子掺杂改性铁电材料湿敏特性

掺杂是一种提高材料湿敏性能的方法, 在陶瓷材料中添加碱离子可能会导致氧空位和晶体结构缺陷, 极大地影响铁电陶瓷材料的微观结构^[83-85]。这有利于水分子的吸附, 从而降低固有阻抗或增加水吸附的位置

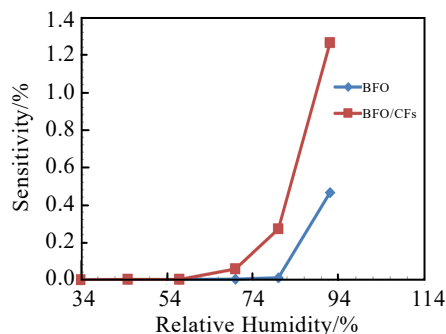


图 9 BFO 和 BFO/CFs 在 1 kHz 时灵敏度与湿度的关系
Fig.9 Sensitivity-relative humidity of BFO and BFO/CFs at 1 kHz^[75]

数量,在一定程度上提高材料的湿度敏感性^[86]。大的晶格畸变可能导致气体分子与表面活性位点之间的强相互作用,导致表面吸附的氧气增加。郑春萍等人^[87]采用共溶-水凝胶法制备掺镧 $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($x=0.00, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30$) 陶瓷湿度传感元件。实验验证镧离子的掺杂使得钛酸钡陶瓷半导化,掺镧后陶瓷材料的阻湿性良好、响应快、湿滞小,展现出比 BaTiO_3 更高的催化性能。当 $x=0.10$ 时,湿敏选择性最好,抗气体干扰能力最强。Zhang 等人^[88]研究了 $\text{Bi}_{3.25}\text{Ln}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}$) (BLnT) 湿度传感器的湿敏性能。发现对于晶格较大的 $\text{Bi}_{3.25}\text{Sm}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BST), 水分子吸附十分容易。其阻抗变化量在湿度范围内高达 6 个数量级,高于其他 BLnT 传感器。

纯 PbTiO_3 湿度传感器只在湿度 80% 以上响应,掺入 Ca^{2+} 后, PbTiO_3 传感器的灵敏度有所提升,但线性特性较差。因此, Liu 等人^[60]采用溶胶凝胶法制备了 Li^+ 改性的 $\text{Ca}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_3$ 湿度传感器薄膜。 Li^+ 电荷密度较大,能提供更多 H^+ 用于导电。 Li^+ 和 Ca^{2+} 二者的协同作用增强了离子传导,使薄膜获得了较好的电阻-湿敏性能。

掺杂量的不同也会影响陶瓷材料的湿敏性能。一些论文报道了诸如 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ ^[89]、 CaTiO_3 ^[90] 等铁电陶瓷材料在湿度下引起的电学变化。通常会在这些材料中添加浓度为 1~5 mol% 的碱或 La 原子,以显著提升湿敏特性。Viviani^[91] 等人则研究了钙钛矿钼 BaMO_3 ($M=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Sn}$) 多孔陶瓷对湿度的响应情况,其中这几种材料的密度、晶粒尺寸和孔径分布都相差较大。在添加 0.3 mol% La 的情况下,在高度多孔的 BaTiO_3 中发现了最高的灵敏度。

4 结 语

铁电材料具有良好的铁电性、压电性、热释电性,能够自发发生极化。因此,与其他结构的金属氧化物和聚合物相比,铁电材料具有更好的湿敏活性。本文探究了湿度作用机制,并综述了铁电纳米材料、铁电薄膜材料、铁电陶瓷材料的湿敏性能以及影响因素,并介绍了其改性材料的研究进展。未来需要进一步加强水分子与铁电材料作用机理的研究,探索更具湿敏活性的铁电材料和其他功能材料复合物。然而,要实现铁电湿敏材料的产业化,我们还需要面临许多问题,例如水的种类、样品表面粗糙度和表面改性对材料湿敏的影响等。综上所述,铁电材料的引入提高了材料对水分子的吸附性能,展示了其在湿度传感器方面的广阔应用前景。

参考文献 References

- [1] Kumar A, Wang C, Meng F Y *et al.* *Ceramics International*[J], 2021, 47(1): 510
- [2] Farahani H, Wagiran R, Urban G A. *IEEE Sensors 2020*[C]. Rotterdam: IEEE, 2020: 1
- [3] Hung C Y, Sung W L, Chen S C *et al.* *2019 20th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems & Eurosensors XXXIII*[C]. Berlin: IEEE, 2019: 761
- [4] Ahmadipour M, Ain M F, Ahmad Z A. *Measurement*[J], 2016, 94: 902
- [5] Xie T. *1991 Proceedings 41st Electronic Components & Technology Conference*[C]. Atlanta: IEEE, 1991: 46
- [6] Yu C, Gong H, Zhang Z *et al.* *Optical Fiber Technology*[J], 2021, 67: 102744
- [7] Li Ying(李 颖), Song Wulin(宋武林), Xie Changsheng(谢长生) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(7): 1150
- [8] Jiang B, Bai Y, Cao J L *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2008, 103: 116102
- [9] Qiu Zhicong(邱志聪), Xiao Jiqun(肖吉群), Lang Dingmu(郎定木) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(2): 336
- [10] Zhu P, Ou H, Kuang Y *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2020, 12(29): 33229
- [11] Shchemerov I V, Legotin S A, Lagov P B *et al.* *Nuclear Engineering and Technology*[J], 2022, 54(8): 2871
- [12] Traversa E. *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 1995, 23(2-3): 135
- [13] Zheng D, Swingler J, Weaver P. *Sensors and Actuators A: Physical*[J], 2010, 158(1): 106
- [14] Fu Chunlin(符春林), Pan Fusheng(潘复生), Cai Wei(蔡 苇) *et al.* *Journal of Chongqing University of Science and Technology: Natural Science Edition*(重庆科技学院学报: 自然科学版)[J], 2008, 10(6): 55
- [15] Li Fangzhe(李方喆), Ke Hua(柯 华), Zhang Hongjun(张洪军) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(3): 1063
- [16] Soderznik K Z, Fabrega C, Hernandez-Ramirez F *et al.* *Multidisciplinary Digital Publishing Institute Proceedings*[J], 2019, 15(1): 9
- [17] Qu W, Meyer J U. *Sensors and Actuators B: Chemical*[J],

- 1997, 40(2-3): 175
- [18] Gatea H A, Naji I S, Abulameer A F. *International Journal of Thin Film Science and Technology*[J], 2020, 9(2): 143
- [19] McCafferty E, Zettlemoyer A C. *Discussions of the Faraday Society*[J], 1971, 52: 239
- [20] Anderson Jr J H, Parks G A. *The Journal of Physical Chemistry*[J], 1968, 72(10): 3662
- [21] Kulwicki B M. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 1984, 45(10): 1015
- [22] Chou K S, Lee T K, Liu F J. *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 1999, 56(1-2): 106
- [23] Yamazoe N, Shimizu Y. *Sensors and Actuators*[J], 1986, 10(3-4): 379
- [24] Traversa E. *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 1995, 23(2-3): 135
- [25] Shimizu Y, Shimabukuro M, Arai H *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1989, 136(4): 1206
- [26] Blank T A, Eksperiandova L P, Belikov K N. *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2016, 228: 416
- [27] Haertling G H. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1999, 82(4): 797
- [28] Zhang Y, Li B, Jia Y. *Materials*[J], 2022, 15(8): 2932
- [29] Jiang L, Liu Y, Sun W *et al.* *Journal of Hazardous Materials*[J], 2022, 440: 129695
- [30] Tsuyumoto I, Kudo T. *Materials Research Bulletin*[J], 1996, 31(1): 17
- [31] Weng Z H, Qin J J, Umar A A *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2019, 29(24): 1902234
- [32] Wang J, Xu B, Liu G *et al.* *Journal of Materials Science Letters*[J], 1998, 17(10): 857
- [33] Ertug B, Boyraz T, Addemir O. *Archives of Metallurgy and Materials*[J], 2012, 57(2): 437
- [34] Mahmoud A E, Viola G, Afify A S *et al.* *Journal of Porous Materials*[J], 2020, 27(4): 947
- [35] Slunečko J, Holc J, Hrovat M *et al.* *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 1992, 7(1-3): 439
- [36] Yeh Y C, Tseng T Y, Chang D A. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1990, 73(7): 1992
- [37] Tian Yuming(田玉明), Hao Huzai(郝虎在), Liu Minghai(刘明海). *Journal of Shanxi Normal University: Natural Science Edition*(山西师范大学学报: 自然科学版)[J], 2003, 17(2): 26
- [38] Zhu X H, Zhu J M. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*[J], 2007, 26(3): 238
- [39] Gruverman A, Kholkin A. *Reports on Progress in Physics*[J], 2005, 69(8): 2443
- [40] Zhang M C, Hu C G, Liu H *et al.* *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2009, 136(1): 128
- [41] Qiu F B, Li X, Guo K *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 1998, 56(2): 140
- [42] Zhang J Y, Zhen Y H, Xue H Y *et al.* *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2019, 283: 643
- [43] Imran Z, Batool S S, Jamil H *et al.* *Ceramics International*[J], 2013, 39(1): 457
- [44] Zhang Y, Chen Y, Zhang Y P *et al.* *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2012, 174: 485
- [45] Li L, Xuan X Q, Chen G F *et al.* *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2021, 347: 130584
- [46] He Y, Zhang T, Zheng W *et al.* *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2010, 146(1): 98
- [47] Zhang Meiyu(张美玉), Qu Peng(曲 鹏), Chang Shufan(常树帆) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(2): 623
- [48] Yuk J, Troczynski T. *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2003, 94(3): 290
- [49] Ren Tianling(任天令), Zhu Jialin(朱嘉麟), Xiong Jiajiong(熊家炯) *et al.* *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 1998, 29(1): 68
- [50] Wang L J, He Y, Hu J H *et al.* *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2010, 153(2): 460
- [51] Sarott M F, Rossell M D, Fiebig M *et al.* *Nature Communications*[J], 2022, 13(1): 1
- [52] Wang Yaozu(王耀祖), Wang Jiabang(王家邦), Yang Hui(杨辉) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(4): 1277
- [53] Hu G J, Hong X K, Chu J H *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2007, 90(16): 162904
- [54] Fu C, Pan F, Chen H *et al.* *International Journal of Infrared and Millimeter Waves*[J], 2007, 28(3): 229
- [55] Blaser C, Paruch P. *New Journal of Physics*[J], 2015, 17(1): 013002
- [56] Singh S, Gupta G, Yadav S *et al.* *Sensors and Actuators A: Physical*[J], 2019, 295: 133
- [57] Zhang Y, Zheng X J, Zhang T *et al.* *Sensors and Actuators B:*

- Chemical*[J], 2010, 147(1): 180
- [58] Liu Jingbo, Li Wenchao, Zhang Yanxi *et al. Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2001, 75(1-2): 11
- [59] Li Bin(李 斌), Li Guanqi(李观启), Huang Meiqian(黄美浅) *et al. Electronic Components and Materials*(电子元件与材料)[J], 2004, 23(10): 30
- [60] Zhen Y H, Wang M M, Wang S *et al. Ceramics International*[J], 2014, 40(7): 10263
- [61] Xiao S H, Hai J, Jin H *et al. Thin Solid Films*[J], 2008, 517(2): 929
- [62] Li G Q, Lai P T, Zeng S H *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2000, 87(12): 8716
- [63] Du Xiaoli(杜晓莉). *Polarization Switching and Imprint Behaviors of P(VDF-TrFE) Ferroelectric Ultrathin Films* (P(VDF-TrFE)铁电超薄膜极化反转与印记行为的研究)[D]. Shanghai: Shanghai University of Engineering Science, 2016
- [64] Kumar A, Wang C, Meng F Y *et al. Ceramics International*[J], 2021, 47(1): 510
- [65] Li Guanqi(李观启), Wu Yingcai(吴英才), Huang Meiqian(黄美浅) *et al. Journal of Physics*(物理学报)[J], 1995, 44(10): 1628
- [66] Li G Q, Lai P T, Zeng S H *et al. Applied Physics Letters*[J], 1995, 66(18): 2436
- [67] Ievlev A V, Morozovska A N, Shur V Y *et al. Applied Physics Letters*[J], 2014, 104(9): 4309
- [68] Shishkina E V, Pelegova E V, Kosobokov M S *et al. ACS Applied Electronic Materials*[J], 2020, 3(1): 260
- [69] Dahan D, Molotskii M, Rosenman G *et al. Applied Physics Letters*[J], 2006, 89(15): 3934
- [70] Wang H, Zeng K. *Materials*[J], 2021, 14(9): 2447
- [71] Sun X, Su Y J, Gao K W *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2011, 110(1): 014109
- [72] Jiang B, Bai Y, Chu W Y *et al. Acta Metallurgica Sinica*[J], 2008, 44(9): 1090
- [73] He D Y, Qiao L J, Volinsky A A. *Journal of Applied Physics*[J], 2011, 110(7): 074104
- [74] Ke S M, Huang H T, Fan H Q *et al. Solid State Ionics*[J], 2008, 179(27-32): 1632
- [75] Douani R, Lamrani N, Saidi M *et al. Sensors and Actuators A: Physical*[J], 2020, 307: 111981
- [76] Anjeline C J, Lakshminarasimhan N. *Ceramics International*[J], 2022, 48(21): 32536
- [77] Li P, Li Y, Ying B Y *et al. Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2009, 141(2): 390
- [78] Mallick S, Ahmad Z, Qadir K W *et al. Ceramics International*[J], 2020, 46(3): 2949
- [79] Wang J, Song G, Qi J Q. *Ferroelectrics*[J], 2007, 355(1): 165
- [80] Manocha A, Thomas J T, Fathima H *et al. AIP Conference Proceedings*[C]. Tamil Nadu: AIP Publishing LLC, 2015: 140018
- [81] Wang J, Xu B K, Liu G F *et al. Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2000, 66(1-3): 159
- [82] Chao F, Bowler N, Tan X *et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*[J], 2009, 40(8): 1266
- [83] Traversa E, Gnappi G, Montenero A *et al. Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 1996, 31(1-2): 59
- [84] Li Xiaowei(李晓伟), An Shengli(安胜利), Li Yong(李 雍) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(2): 511
- [85] Zhang Xiaoyan(张晓燕), Du Qiang(杜 强), Yan Jinhua(闫金华) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(3): 977
- [86] Shimizu Y, Arai H, Seiyama T. *Sensors and Actuators*[J], 1985, 7(1): 11
- [87] Zheng Chunping(郑春萍), Wang Zhimin(王智民), Liu Jingbo(刘静波). *Journal of Natural Sciences of Heilongjiang University*(黑龙江大学自然科学学报)[J], 2001, 18(4): 89
- [88] Zhang Y, Xin X, Li W *et al. IEEE Sensors Journal*[J], 2018, 18(21): 8648
- [89] Holc J, Slunčko J, Hrovat M. *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 1995, 26(1-3): 99
- [90] Łańcucki Ł, Pasierb P. *Composites Theory and Practice*[J], 2015, 15: 233
- [91] Viviani M, Buscaglia M T, Buscaglia V *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2001, 21(10-11): 198

Research Progress of the Humidity-Sensitive Properties of Ferroelectric Materials

Jia Yanmin¹, Guo Di^{1,2}

(1. College of Science, Xi'an University of Posts and Telecommunications, Xi'an 710121, China)

(2. College of Communication and Information Engineering, Xi'an University of Posts and Telecommunications, Xi'an 710121, China)

Abstract: The precise monitoring of humidity is related to the preservation of some deliquescent materials, the measurement accuracy of electronic instruments and other aspects. High-performance humidity sensors have a wide range of uses in modern industry, agriculture, and medicine. Humidity sensitive materials include dielectric materials, semiconductor materials, metal materials, etc. Ferroelectric materials are a special kind of dielectric material containing spontaneous electrodes, and their application in the field of humidity-sensitive sensors is receiving increasing attention. Theoretically, the electrodeposition of ferroelectric materials has a strong adsorption effect on the polar water molecules on the surface, and at the same time, the polar water molecules attached to the surface can in turn affect the ferroelectric polarization, dielectric and electrical impedance properties of ferroelectric materials. Therefore, ferroelectric materials have important application prospects in high-performance wet-sensitive sensor devices, and ferroelectric wet-sensitive materials have the advantages of high sensitivity, fast response, and good stability. This paper reviewed the development history and status of ferroelectric moisture-sensitive materials, and summarized the physical mechanism of humidity sensing by ferroelectric materials. The ferroelectric moisture-sensitive materials were classified into four major parts, namely, ferroelectric nano, ferroelectric ceramic, ferroelectric thin film, and ferroelectric single crystal, according to their categories and properties, and the research progress of their moisture-sensitive properties and various factors affecting the moisture-sensitive performance were reviewed, in order to provide some scientific references for the future research of moisture-sensitive of new ferroelectric materials.

Key words: humidity sensor; humidity sensitive materials; ferroelectric effect; ferroelectric materials; progress

Corresponding author: Jia Yanmin, Ph. D., Professor, College of Science, Xi'an University of Posts and Telecommunications, Xi'an 710121, P. R. China, E-mail: jia Yanmin@xupt.edu.cn