

MZr_{0.5}Ti_{0.5}O₃ (M=La,Nd,Ce)的制备及其铁电性能测试

王艳萍¹, 孟祖奇¹, 夏小云², 袁嫣红¹, 胡旭东¹

(1. 浙江理工大学 机械与自动控制学院, 杭州 310018; 2. 浙江工业大学 机械工程学院, 杭州 310014)

摘要: 采用改进的硬脂酸法制备了系列 MZr_{0.5}Ti_{0.5}O₃ (M=La,Nd,Ce) 陶瓷粉体材料。考察了 MZr_{0.5}Ti_{0.5}O₃ 的电滞回线,在此基础上通过电滞回线测试了 CeZr_{0.5}Ti_{0.5}O₃ 对温度和电场频率的响应情况。结果表明: LaZr_{0.5}Ti_{0.5}O₃ 和 CeZr_{0.5}Ti_{0.5}O₃ 具有一定的电滞特性,但电滞回线并不完全对称;在本实验条件下, NdZr_{0.5}Ti_{0.5}O₃ 不具备铁电性;温度升高, CeZr_{0.5}Ti_{0.5}O₃ 的剩余极化强度也提高;测试电场频率降低,内偏场的数值也随之降低,而矫顽电场、剩余极化强度则明显提高。

关键词: 稀土陶瓷; 电滞回线; 频率响应; 温度响应

中图分类号: O631

文献标志码: A

0 引言

稀土在当今工业生产和科学研究中被称为“绿色材料”和“现代工业的维生素”^[1-2],我国是世界上稀土储量最大、品种最全的国家,充分利用我国的稀土资源优势,开发新型稀土复合材料是材料学研发的重点方向之一。随着稀土永磁材料^[3]、稀土发光材料^[4]、稀土激光材料^[5]、稀土储氢材料^[6]、稀土光纤材料^[7]、稀土原子能材料^[8]等一批新型功能材料的问世,稀土的特殊性能得到越来越广泛的关注。在陶瓷材料领域,稀土掺杂在复合陶瓷的开发研究方面也取得了较大进展。稀土在陶瓷材料中可用作添加剂、稳定剂、烧结助剂等,具有改善陶瓷性能,降低成本的作用^[9]。

PZT(锆钛酸铅)是一种应用最广泛的压电陶瓷,由于其在作为铁电材料使用时存在着疲劳问题,作为压电材料在使用时存在性能劣化以及不能满足大功率器件需要的问题,此外,PZT以及以PZT为主的改性陶瓷在加工过程中出现PbO挥发的问题,不符合环保的要求,同时也会使材料的组分出现偏析,直接影响材料的性能和使用。针对以上问题,国

内外学者用Sr、Ca、Mg等元素取代Pb或添加Nb、La、Sb、Cr、Mn、Fe、Co、Ni等元素进行改性,得到了许多不同用途的PZT系压电陶瓷^[10-12]。

本文以稀土硝酸盐、锆酸盐和钛酸丁酯为原料,设计制备了稀土(La,Nd,Ce)取代Pb的稀土陶瓷粉体,并将其加工制成压电陶瓷片,测试其电滞回线,同时考察了材料对温度和电场频率的响应,为稀土陶瓷的开发提供了一定的理论和实验的基础资料。

1 MZr_{0.5}Ti_{0.5}O₃ (M=La,Nd,Ce)的制备

1.1 原料和试剂

La(NO₃)₃·nH₂O, Zr(NO₃)₄·5H₂O, Nd(NO₃)₃·nH₂O, Ce(NO₃)₃·6H₂O, (C₄H₉O)₄Ti 均为分析纯,其中,La(NO₃)₃·nH₂O, Zr(NO₃)₄·5H₂O, Nd(NO₃)₃·nH₂O, Ce(NO₃)₃·6H₂O 购自国药集团化学试剂有限公司; (C₄H₉O)₄Ti 购自上海美兴化工有限公司; C₆₄H₁₂₄O₂₆ 购自江苏永华精细化学品有限公司。

1.2 实验仪器

ARL XTRA 型 X-射线衍射仪(瑞士 Thermo ARL 公司); JEM-2100 高分辨型透射电子显微镜

收稿日期: 2013-05-23

基金项目: 国家自然科学基金(51076144); 浙江省自然科学基金(Z1110750); 现代纺织装备创新团队(2009R50018)

作者简介: 王艳萍(1971-),女,辽宁调兵山人,副教授,博士研究生,主要从事新材料研发及应用技术研究。

(日本电子株式会社); Radiant Precision Workstation 铁电测试仪(美国 Radiant 公司)。

1.3 材料制备

传统的硬脂酸法通常是通过溶胶自然冷却形成凝胶后,置于马弗炉中焙烧。本文采用改进的硬脂酸法制备目标材料粉体,即利用电加热套将所得溶胶直接加热直至其点火燃烧,缩短了凝胶的形成时间。以 $\text{LaZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 为例,具体制备过程(如图1):称取 30 g 的硬脂酸置于烧杯中,在磁力搅拌加热器上加热至 60°C ,加热搅 30 min 直至完全融化形成溶液 A,同时按照化学计量比为 1:0.5 的比例分别称取 3.429 2 g 的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 4.293 2 g 的 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 溶解到去离子水溶液中形成溶液 B, 60°C 条件下磁力搅拌 30 min 直至融化形成澄清溶液 B;将 B 缓缓加入 A 中混合,强烈搅拌 2 h,按 $w(\text{La}):w(\text{Ti})=1:0.5$ 的比例,量取 6.8 mL 的钛酸丁酯趁热加入混合,持续搅拌 0.5 h,形成半透明溶液 C。在电炉上加热,直至点火燃烧,烧去大部分有机物后充分研磨,最后置于马弗炉中在 1000°C 条件下焙烧 2 h。

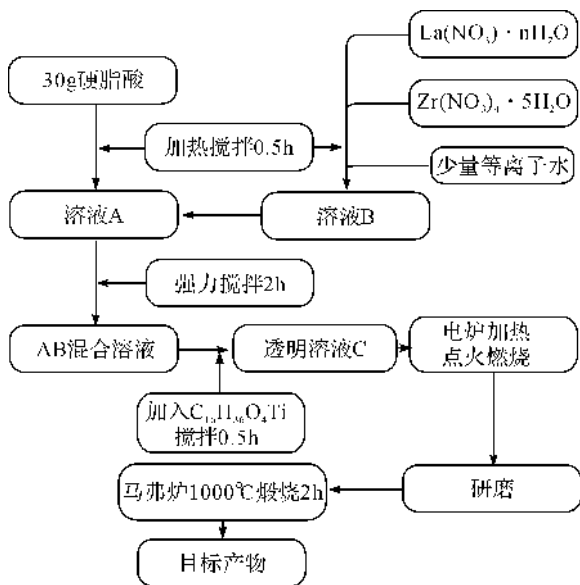


图1 改进的硬脂酸法制备流程

2 结果分析与讨论

2.1 产物表征

2.1.1 XRD 表征

样品的 XRD 谱图如图 2 所示。图 2 可见,谱峰较尖锐,产物呈结晶状态,谱图显示噪音和杂峰,说明样品中含杂质,产物的纯度有待加强,详细的衍射

峰的归属尚有待于进一步分析。

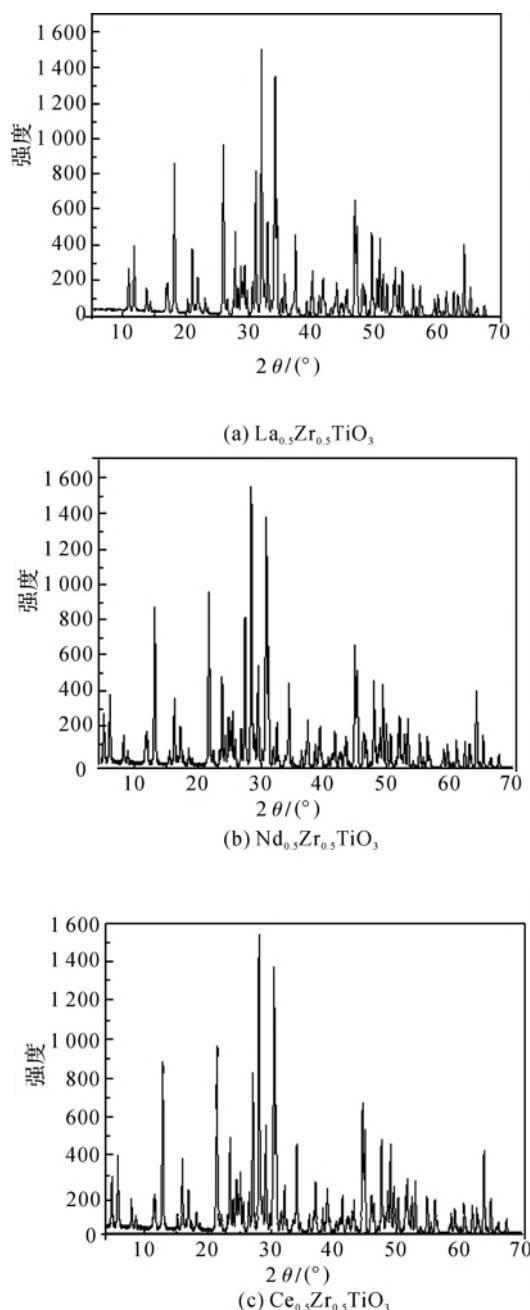


图2 样品的 XRD 图

2.1.2 TEM 表征

TEM 表征采用日本电子公司生产的 JEM-2100 高分辨型透射电子显微镜。实验中参考光学显微镜的观察结果,选取其中分散性和颗粒度较好的 1000°C 预烧下的 $\text{LaZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 、 $\text{NdZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 做 TEM 测试,进一步观察样品的形貌,结果如图 3 所示。图 3 显示,晶粒形状不规则且处于团粒状态(二次以上晶粒),从图中还可以发现粉体样品由球形粒子堆积而成。

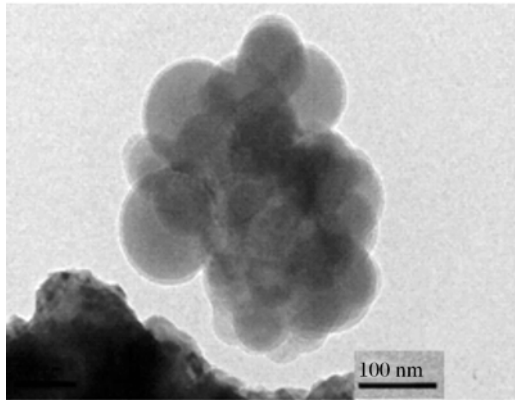
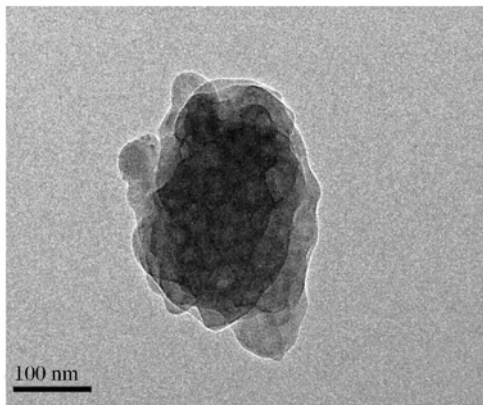
(a) $\text{LaZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ (b) $\text{NdZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$

图3 样品的 TEM 照片

2.2 铁电性能测试

2.2.1 电滞回线

采用 Radiant Precision Workstation 铁电测试仪器测试出样品的电滞回线、矫顽电场、剩余极化强度。外加电场为 20 V, $\text{LaZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 、 $\text{NdZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 、 $\text{CeZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的电滞回线如图 4—图 6 所示。测试数据见表 1。

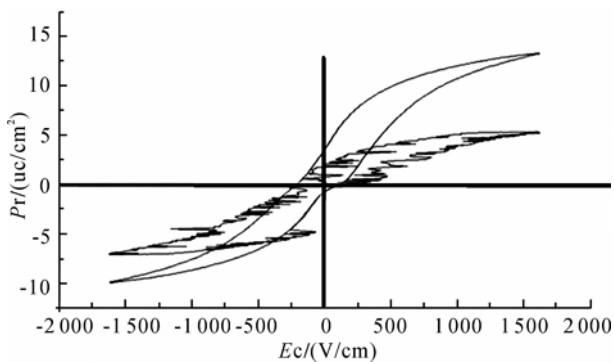
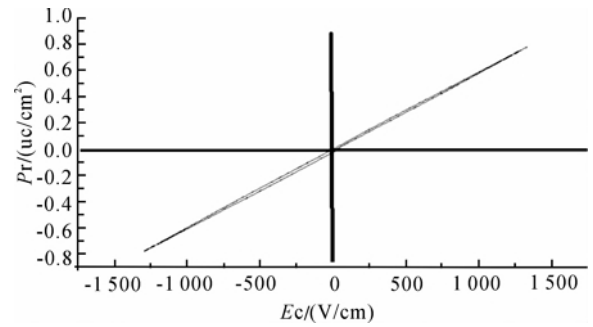
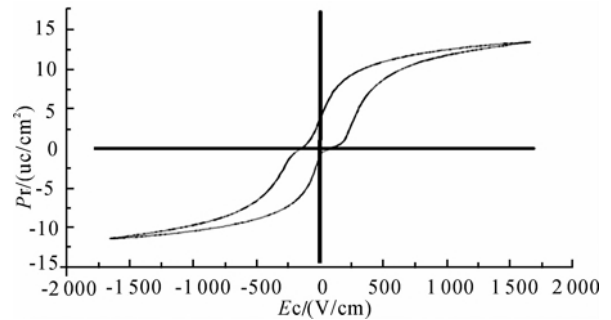
图4 $\text{LaZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的电滞回线图5 $\text{NdZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的电滞回线图6 $\text{CeZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的电滞回线

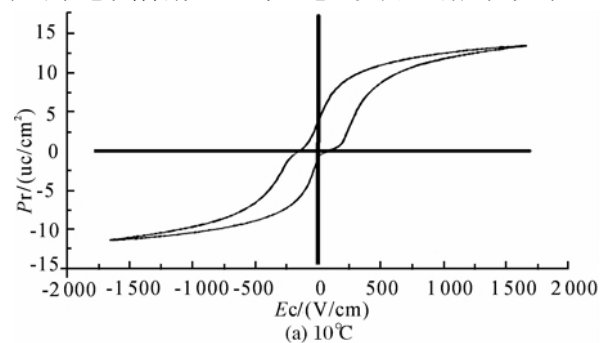
表1 样品实验数据

样品	$P_s/(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$	剩余极化强度 $P_r/(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$	$E_r/(\text{V}/\text{cm})$
$\text{LaZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$	130	28	250
$\text{CeZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$	130	30	230
$\text{NdZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$	78	0	0

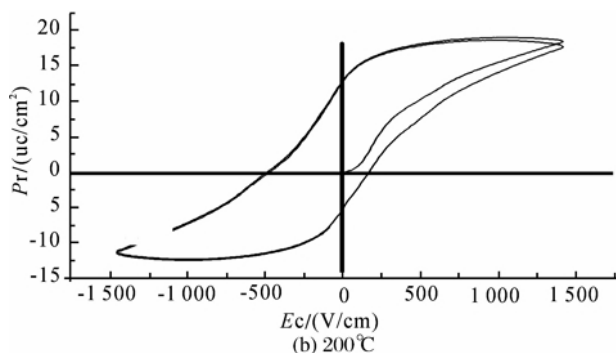
根据图 4—图 6 与表 1,观察到以下现象:a) 不同样品的电滞回线并不完全对称,正向矫顽电场与负向矫顽电场相差很少,所以横轴上电滞回线具备较好的对称性;b) 在本实验条件下,硬脂酸法制备的 $\text{NdZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的 $P_r=0$, $E_r=0$ 不具备铁电性, $\text{LaZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 和 $\text{CeZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 均显示具有一定的电滞特性。

2.2.2 电滞回线的温度响应

图 7 为 10℃ 和 200℃ 条件下测试的电滞回线。从图 7 可以知道,升高温度对回线的影响与频降有相似的效果,剩余极化强度随着温度上升而提高。在低温下出现“束腰”回线(图 7(a)),这种束腰有可能与陶瓷中的带电缺陷有关,而与压电应变力没有太大关系^[13]。



(a) 10℃

图 7 不同温度下 $\text{CeZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 压电陶瓷电滞回线

2.2.3 电滞回线的频率响应

因为回线圈成区域的面积正比于损耗能量,这部分损耗能量在样品内被转化为热量,因此电滞回线的观测通常是在低频下进行的。在 20 V、40 Hz 和 0.01 Hz 电场条件下,分别测试 $\text{CeZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 的电滞回线如图 8(a)和(b)所示。测试数据见表 2。当电场的频率为 40 Hz 的时候,电滞回线呈现“束腰”状态,当测试电场降到 0.01 Hz 情况下“束腰”消失。从表 2 中可以看到,随着测试频率的降低,矫顽电场增加 200%,剩余极化强度提高了 220%。同时,电滞回线的正、负矫顽电场的算术平均值,即内偏场的数值也随频率的降低而降低。

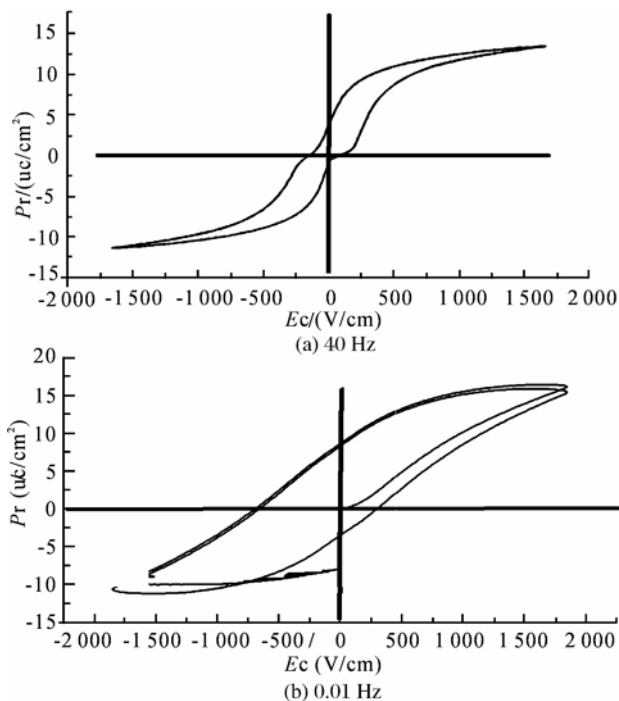
图 8 $\text{CeZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 电滞回线的频率响应

表 2 样品铁电参数的频率响应

电场频率/ Hz	剩余极化强度 $P_r/(\text{mc}/\text{m}^2)$	矫顽场 $E_c/$ (V/mm)	内偏场 $E_i/(\text{V}/\text{mm})$
40	2.5	2 500	2 500
0.01	8	7 500	5 000

3 结 论

综合以上测试和分析,本文采用改进的硬脂酸法制备了 $\text{LaZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 、 $\text{CeZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 、 $\text{NdZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 等稀土陶瓷材料,并测试了样品的电滞回线特性,结果表明, $\text{LaZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 和 $\text{CeZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 显示一定的电滞特性,而 $\text{NdZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 在本实验中未显示出电滞特性。但根据实验,目前样品的电滞特性尚未超过采用同种方法制备的 PZT 陶瓷,同时由于试验样本量不足,样品的纯度和结晶状态距理想状态还有一定的差距,实验测试的结果尚需进一步的验证、补充和完善,为获得性能优良的 PZT 陶瓷替代材料,对稀土陶瓷的研究亦需要不断深入。

参考文献:

- [1] 朱 红,穆柏春. 稀土元素在陶瓷材料中的应用[J]. 佛山陶瓷, 2007(1): 35-39.
- [2] 杨遇春,汪丽都,钱九红. 稀土在中国高新材料研制开发中的作用[J]. 中国稀土学报, 1996, 14(1): 72-78.
- [3] 张志东. 稀土永磁薄膜材料[J]. 物理学进展, 2006, 26(3/4): 452-459.
- [4] 李晓丽,刘 跃,张忠义,等. 我国稀土发光材料产业现状与展望[J]. 稀土, 2007, 28(2): 90-94.
- [5] 徐 军,苏良碧. 主族金属离子激光材料: 激光材料领域发展的新方向[J]. 无机材料学报, 2011, 26(4): 347-353.
- [6] 周 顺,孙 泰,唐仁衡,等. 无镨钕 AB_5 型 $\text{Mm}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al})_5$ 合金储氢及电化学性能研究[J]. 中国稀土学报, 2013, 31(1): 60-70.
- [7] 李进延,李海清,蒋作文,等. 我国掺稀土光纤的现状分析[J]. 光通讯研究, 2006(3): 41-43, 50.
- [8] 马 涛,刘宇艳,刘少柱,等. 防辐射材料的研究进展[J]. 高分子通报, 2012(9): 81-86.
- [9] 江 涛. 可加工复相陶瓷材料的研究现状与发展[J]. 材料导报, 2012, 26(9): 49-53, 65.
- [10] 顾林松,李国禄,王海斗,等. 提高 PZT 压电性能方法的研究现状[J]. 材料导报 A: 综述篇, 2013, 27(3): 130-134.
- [11] 张瑜瑛,王本民,陈桂馨,等. 锆钛酸铅(PZT)陶瓷的应用与发展[J]. 化学进展, 1992(2): 37-45.
- [12] 朱 斌,文 忠,高 扬,等. 铟掺杂对 PZT 铁电陶瓷性能研究[J]. 功能材料, 2013, 44(5): 614-617.
- [13] 周国元,张孝文. $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ 陶瓷在准同型相界附近的铁电和压电性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(增刊 1): 408-410.

Preparation of $\text{MZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Ce}$) and Test of Its Ferroelectric Performance

WANG Yan-ping¹, MENG Zu-qi¹, XIA Xiao-yun², YUAN Yan-hong¹, HU Xu-dong¹

(1. School of Mechanical Engineering and Automation, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. School of Mechanical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: This paper prepares a series of $\text{MZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Ce}$) ceramic powder materials with improved stearic acid method, investigates electric hysteresis loop of $\text{MZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Ce}$) and further tests the response of $\text{CeZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ to temperature and electric field frequency through electric hysteresis loop on this basis. The result shows that $\text{LaZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ and $\text{CeZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ have certain electric hysteresis characteristic, but electric hysteresis loop is not completely symmetric. Under conditions of this experiment, $\text{NdZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ does not have ferroelectricity. With the increase of temperature, the remanent polarization of $\text{CeZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ increases; with the decrease of test electric field frequency, the numerical value of bias field decreases; coercive electric field and remanent polarization greatly increase.

Key words: rare earth ceramics; electric hysteresis loop; frequency response; temperature response

(责任编辑: 张祖尧)

(上接第 101 页)

Research on Magnetism and Electronic Structure of Co and Ni-Zigzag Graphene Nanoribbon System

WEI Jia-jia¹, WU Tao², ZHENG Xu-ming¹

(1. School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. School of Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: This paper studies the geometrical configuration, electronic structure and magnetism of Co and Ni-zigzag graphene nanoribbons ($n=6, 8, 10$) with density functional theory computing method of spin polarization. In vacuum environment, after adsorbing transition metal surface, zigzag graphene nanoribbons bend. Most metal surfaces are not smooth and Co and Ni atoms on zigzag graphene nanoribbons ($n=8$ and 10) tend to form aggregate cluster. All Co and Ni-zigzag graphene nanoribbon systems are metallic. The computing result shows that single-dimension property and edge contour of graphene nanoribbons will influence the stack configuration after the adsorption of multiple metal atoms. Meanwhile, as adsorption substrate, zigzag graphene nanoribbons make adsorbed transition metal produce magnetism different from two-dimensional and three-dimensional metal systems without substrate support and transition metal adsorbed on graphite substrate.

Key words: zigzag graphene nanoribbons; 3d transition metal; density functional theory; magnetism; electronic structure; VASP

(责任编辑: 许惠儿)