

**MỘT SỐ TÍNH CHẤT ĐIỆN MÔI VÀ SẮT ĐIỆN
CỦA HỆ GÓM PZN-PZT PHA TẠP La**

*Phan Đình Giở
Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế
Hoàng Thị Minh Tâm
Trường Cao đẳng Công nghiệp Huế*

TÓM TẮT

Gốm $0.35\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.65\text{Pb}(\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53})\text{O}_3$ pha tạp La đã được chế tạo theo phương pháp truyền thống kết hợp với phương pháp columbit. Ảnh hưởng của tạp La đến các tính chất điện môi và sắt điện của vật liệu đã được nghiên cứu. Các kết quả thực nghiệm cho thấy rằng tạp La đã làm thay đổi tính chất điện môi và sắt điện của vật liệu. Với nồng độ La tăng hằng số điện môi tại nhiệt độ phòng gia tăng, giá trị cực đại của hằng số điện môi giảm đồng thời làm gia tăng độ nhòe của dịch chuyển pha sắt điện - thuận điện. Độ phân cực dư P_r gia tăng đạt giá trị cao nhất ($22,3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) tại 1%mol La. Khi nồng độ La tăng trên 1% mol, do lượng pha pyrochlo tạo thành ngày càng nhiều dẫn đến làm giảm tính chất sắt điện của vật liệu.

1. Mở đầu

Hiện nay, vật liệu sắt điện relaxor là một trong những vật liệu mới được các nhà nghiên cứu trên thế giới cũng như trong nước quan tâm nghiên cứu do chúng có nhiều tính chất vật lý đặc biệt và có nhiều ứng dụng. Đặc trưng nổi bật của loại vật liệu này là hằng số điện môi cao, vùng chuyển pha sắt điện-thuận điện mở rộng, tính điện môi, áp điện tốt.

Trong số đó $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN) là một sắt điện relaxor quan trọng. Tuy nhiên, khi chế tạo gốm PZN bằng phương pháp truyền thống, cấu trúc perovskit trong PZN không ổn định và thường chuyển sang pha pyrochlo làm ảnh hưởng đến các tính chất của vật liệu [5,6]. Theo nhóm tác giả Huiqing Fan [7], nguyên nhân là do hệ số phân cực của ion Pb^{2+} cao và tương tác giữa nó với các cation Zn^{2+} lớn làm cho pha perovskit không ổn định, do đó, sẽ nhanh chóng biến đổi sang pha thứ hai thuộc loại pyrochlo làm tổn hại đến tính chất điện môi và sắt điện của vật liệu. Tính ổn định của gốm PZN phụ thuộc vào lượng pha perovskit được đưa vào và các cation thay thế vị trí A hoặc B trong cấu trúc perovskit ABO_3 .

Vì vậy, để ổn định cấu trúc perovskit cho PZN, người ta thường pha thêm thành phần $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT) vào PZN [1,3,4,7]. Mặt khác, để cải thiện hơn nữa các tính chất

điện môi, áp điện của gốm, người ta cũng thường pha thêm các tạp mềm vào hệ PZN-PZT [1,2,3,4].

Một số các nghiên cứu đã chứng tỏ rằng việc pha tạp La vào các hệ gốm trên cơ sở PZN và PMN là một phương pháp có hiệu quả nhằm tăng cường các tính chất điện môi và áp điện của gốm, đặc biệt là ở thành phần lân cận vùng biên pha hình thái học [1,2]. Tuy nhiên, hiện nay đang còn ít công trình nghiên cứu một cách hệ thống về hệ gốm PZN-PZT pha tạp La.

Trong bài báo này, bằng cách sử dụng công nghệ gốm truyền thống kết hợp với phương pháp columbit, chúng tôi đã chế tạo và nghiên cứu các tính chất điện môi và sắt điện của hệ gốm $0.35\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.65\text{Pb}(\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53})\text{O}_3$ pha tạp La.

2. Thực nghiệm

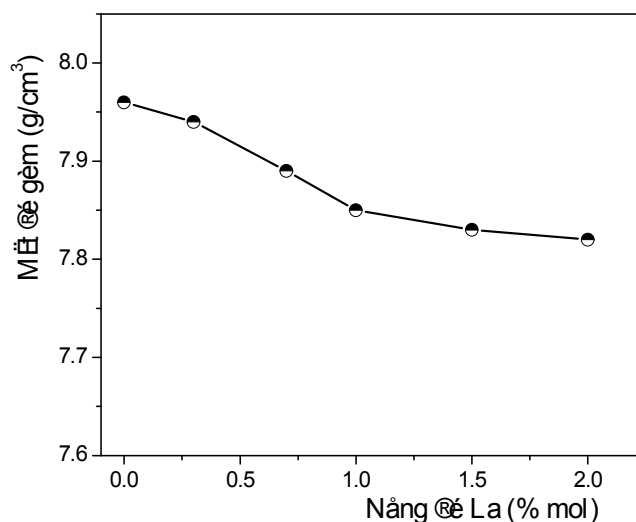
Các mẫu gốm $\text{Pb}_{1-1,5x}\text{La}_x[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0,35} - (\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53})_{0,65}]\text{O}_3$ (với $x = 0; 0,3\%; 0,7\%; 1\%; 1,5\%$ và 2% mol, ký hiệu mẫu tương ứng M0, M1, M2, M3, M4, M5) được tổng hợp từ bột PZN và PZT bằng phương pháp pha trộn các ôxít. Việc tạo pha perovskit cho thành phần PZN được thực hiện nhờ phương pháp Columbit [1,2]. Trong phương pháp này, bột niobat kềm ZnNb_2O_6 được chế tạo trước bằng cách nghiền trộn bột Nb_2O_5 (99%) và ZnO (99%) theo tỷ lệ xác định, rồi được nung sơ bộ tại nhiệt độ 1050°C trong 2 giờ. Sau đó, bột ZnNb_2O_6 được nghiền trộn với các lượng bột xác định PbO (99%), ZrO_2 (99%), TiO_2 (99%) và La_2O_3 (99,9%) trong 8 giờ. Hỗn hợp được nung sơ bộ tại 850°C trong 2 giờ. Tiếp theo hỗn hợp lại được nghiền trộn trong 16 giờ, ép thủy lực thành những viên có dạng hình đĩa, đường kính 12 mm, dày 1,5 mm (sử dụng chất kết dính là polyvinyl alcohol (PVA), 5% khối lượng). Các mẫu được thiêu kết tại 1.150°C trong 2 giờ, tốc độ tăng nhiệt và hạ nhiệt $5^\circ\text{C}/\text{phút}$.

Tỉ trọng của các mẫu gốm được đo bởi phương pháp Archimedes. Những phân tích vi cấu trúc dựa vào kính hiển vi điện tử quét (SEM) phân giải cao FeSEM Hitachi S-4800. Kích thước hạt xác định từ các ảnh SEM nhờ phương pháp cắt tuyến tính. Sử dụng phương pháp Sawyer-Tower để xác định đường trễ sắt điện. Các tính chất điện môi và áp điện của gốm được xác định bằng hệ đo tự động hoá RLC HIOKI 3532 và HP 4193A.

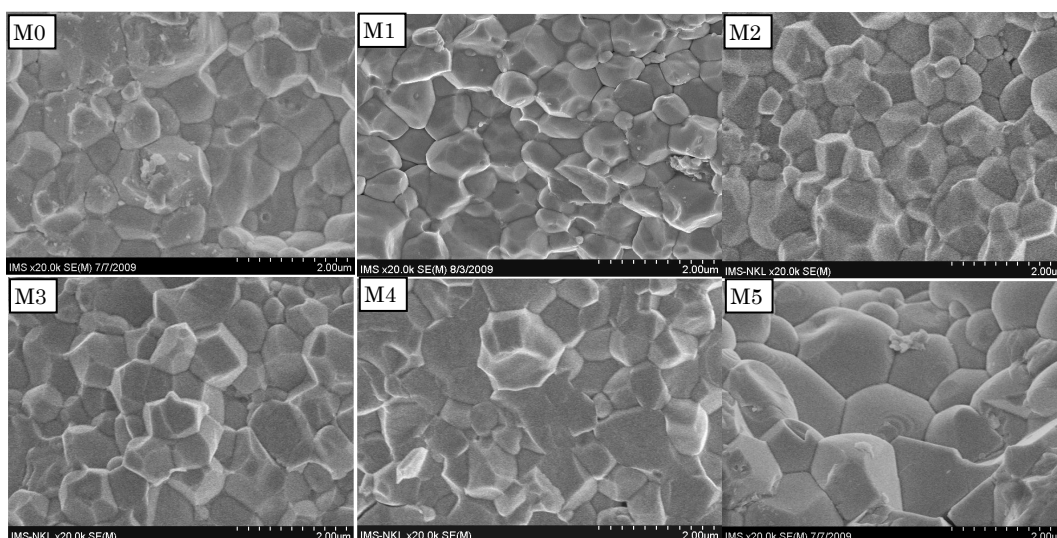
3. Kết quả và thảo luận

Mật độ gốm của các mẫu đã chế tạo đạt giá trị khá cao từ $7,80\text{ g/cm}^3$ đến $7,96\text{ g/cm}^3$ phụ thuộc vào nồng độ tạp La. Kết quả được biểu diễn trên hình 1. Có thể thấy rằng mật độ gốm giảm nhẹ tương ứng với nồng độ La tăng. Ảnh SEM (hình 2) của các mẫu cũng cho thấy các mẫu có vi cấu trúc khá đồng đều và các hạt xếp chặt. Kích thước trung bình của các hạt cỡ $1\mu\text{m}$. Khi lượng tạp La lớn (trên 1% mol La) trong mẫu xuất hiện các hạt có kích thước lớn, đây là các hạt ứng với pha pyrochlo. Như đã biết, khi pha tạp La vào hệ gốm PZN - PZT, ion La^{3+} đóng vai trò đono thay thế một phần

vào vị trí ion Pb^{2+} và sẽ tạo ra một chỗ khuyết Pb để trung hoà điện tích, do đó, mật độ gốm của các mẫu sẽ giảm khi lượng tạp La tăng.

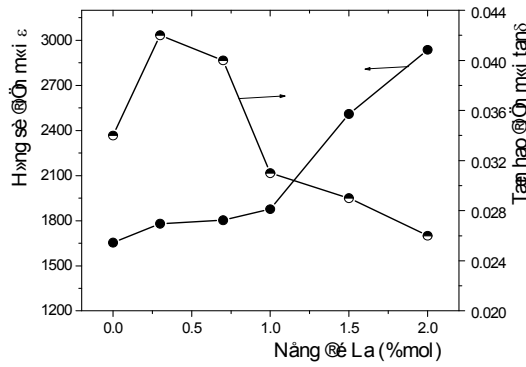


Hình 1. Sự phụ thuộc mật độ gốm của vật liệu vào nồng độ tạp La

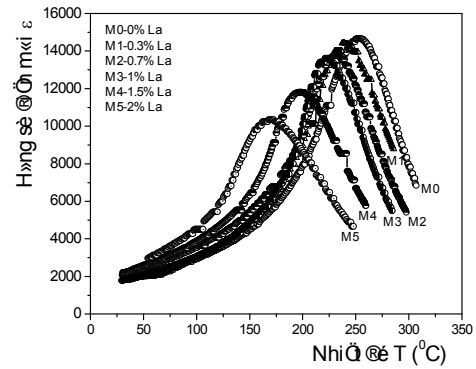


Hình 2. Ảnh vi cấu trúc của các mẫu gốm

Hình 3 biểu diễn sự phụ thuộc của hằng số điện môi ϵ và tổn hao điện môi $\tan\delta$ vào nồng độ La đo tại nhiệt độ phòng và tại tần số 1 kHz. Như đã thấy, hằng số điện môi tăng, tổn hao điện môi giảm khi nồng độ La tăng. Có thể giải thích là do tác dụng mềm hoá của ion La^{3+} khi vào trong mạng tinh thể. Khi La vào trong mạng của hệ gốm PZN - PZT, ion La^{3+} đóng vai trò tạp đono thay thế một phần vào vị trí ion Pb^{2+} và sẽ tạo ra chỗ khuyết Pb để trung hoà điện tích, dẫn đến gia tăng độ linh động của các vách đômen nên hằng số điện môi tăng và tổn hao giảm.



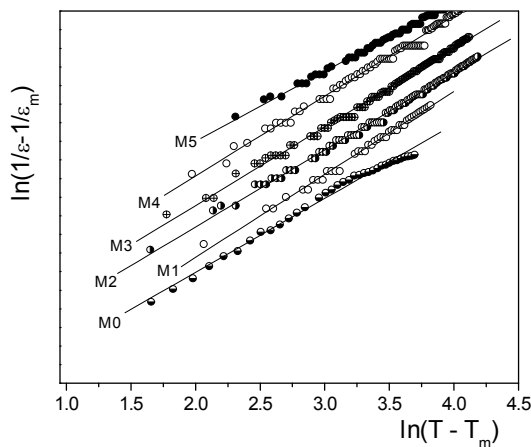
Hình 3. Sự phụ thuộc của hằng số điện môi và tổn hao điện môi vào nồng độ La.



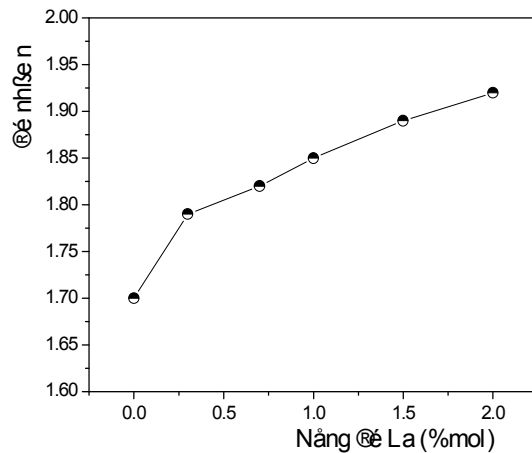
Hình 4. Sự phụ thuộc của hằng số điện môi vào nhiệt độ của các mẫu gốm.

Hình 4 biểu diễn sự phụ thuộc của hằng số điện môi ϵ vào nhiệt độ của các mẫu đo tại tần số 1 kHz. Tại nhiệt độ thấp, hằng số điện môi ϵ tăng tương ứng với nhiệt độ tăng, đạt giá trị cực đại sau đó giảm. Với nồng độ La tăng, đỉnh cực đại giảm và giảm mạnh khi nồng độ La lớn hơn 1 %mol. Mặt khác đỉnh cực đại cũng không sắc nét như thường thấy ở các sắt điện bình thường mà mở rộng theo kiểu dịch chuyển pha nhòe đặc trưng của cấu trúc perovskit bất trật tự của các vật liệu sắt điện relaxor, chứng tỏ sự dịch chuyển giữa pha sắt điện - thuận điện của hệ gốm này xảy ra trong một khoảng nhiệt độ. Bên cạnh đó, tại nhiệt độ $T > T_m$ (T_c), quan hệ $\epsilon(T)$ cũng không tuân theo định luật Curie-Weiss như thường thấy ở các vật liệu sắt điện thường mà được xác định theo biểu thức [8]:

$$\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_{max}} = A(T - T_m)^n \quad (1)$$



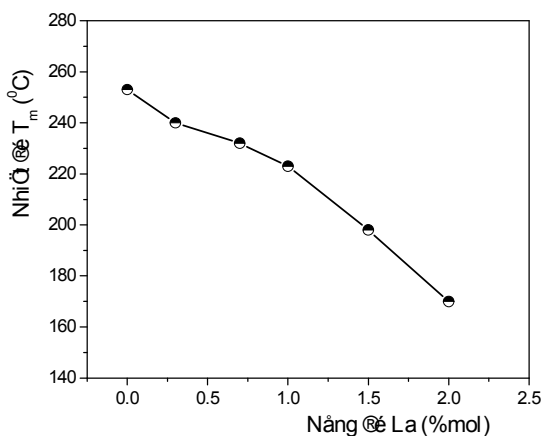
Hình 5. Sự phụ thuộc của $\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_{max})$ theo $\ln(T - T_m)$ tại $T > T_m$ của các mẫu gốm.



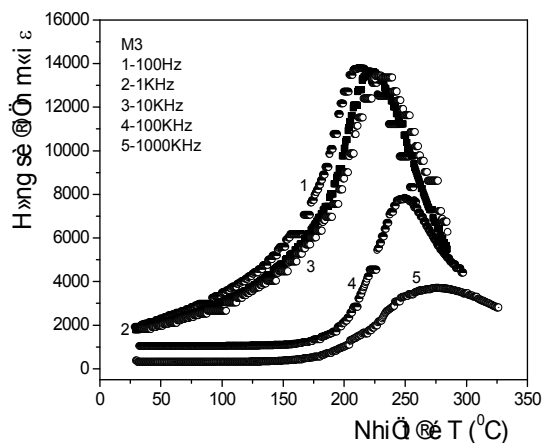
Hình 6. Sự phụ thuộc của độ nhòe n vào nồng độ La.

Trong biểu thức (1), T_m là nhiệt độ ứng với giá trị cực đại ϵ_m của ϵ , số mũ n đặc trưng cho độ nhòe của đỉnh $\epsilon(T)$, giá trị của n nằm trong khoảng $1 < n \leq 2$, khi $n = 1$, (1) trở thành biểu thức của định luật Curie-Weiss ứng với sắt điện bình thường. n cũng

chính là độ dốc của đường thẳng biểu diễn sự phụ thuộc của $\ln(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_{\max})$ theo $\ln(T - T_m)$. Hình 5 là đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $\ln(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_{\max})$ theo $\ln(T - T_m)$ tại $T > T_m$ của các mẫu. Từ đồ thị giá trị n của các mẫu đã được xác định. Hình 6 là sự phụ thuộc của độ nhòe n vào nồng độ La. Ứng với nồng độ La tăng, độ nhòe n gia tăng, đỉnh cực đại của hằng số điện môi càng mở rộng. Nguyên nhân của hiện tượng dịch chuyển pha nhòe có thể do sự thăng giáng thành phần (ở đây là sự gia tăng độ bất trật tự trong cách sắp xếp của các ion Zn^{2+} và Nb^{5+} tại vị trí B) làm tạo ra các vi vùng có nhiệt độ T_c khác nhau phân bố thống kê xung quanh giá trị trung bình T_m [8].



Hình 7. Sự phụ thuộc của nhiệt độ T_m của hệ gốm vào nồng độ La



Hình 8. Sự phụ thuộc của hằng số điện môi vào nhiệt độ T đo tại các tần số khác nhau của mẫu M_3

Hình 7 biểu diễn sự phụ thuộc của nhiệt độ T_m vào nồng độ tạp La. Như đã thấy, nhiệt độ T_m của gốm giảm dần khi nồng độ La tăng (từ 253°C ứng với mẫu M_0 đến 170°C ứng với mẫu M_5). Như vậy, việc pha tạp La vào hệ gốm PZN-PZT đã làm giảm nhiệt độ T_m của vật liệu. Nguyên nhân là do khi nồng độ La tăng, ion La^{3+} khuếch tán vào mạng thay thế ion Pb^{2+} làm giảm liên kết A - O và O - B, dẫn đến nhiệt độ T_m giảm.

Các nghiên cứu về sự phụ thuộc tính chất điện môi vào tần số của trường ngoài được tiến hành thông qua khảo sát sự phụ thuộc của hằng số điện môi ε vào nhiệt độ của mẫu M_3 tại các tần số khác nhau 0,1 kHz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz và 1 MHz. Kết quả được biểu diễn ở hình 8.

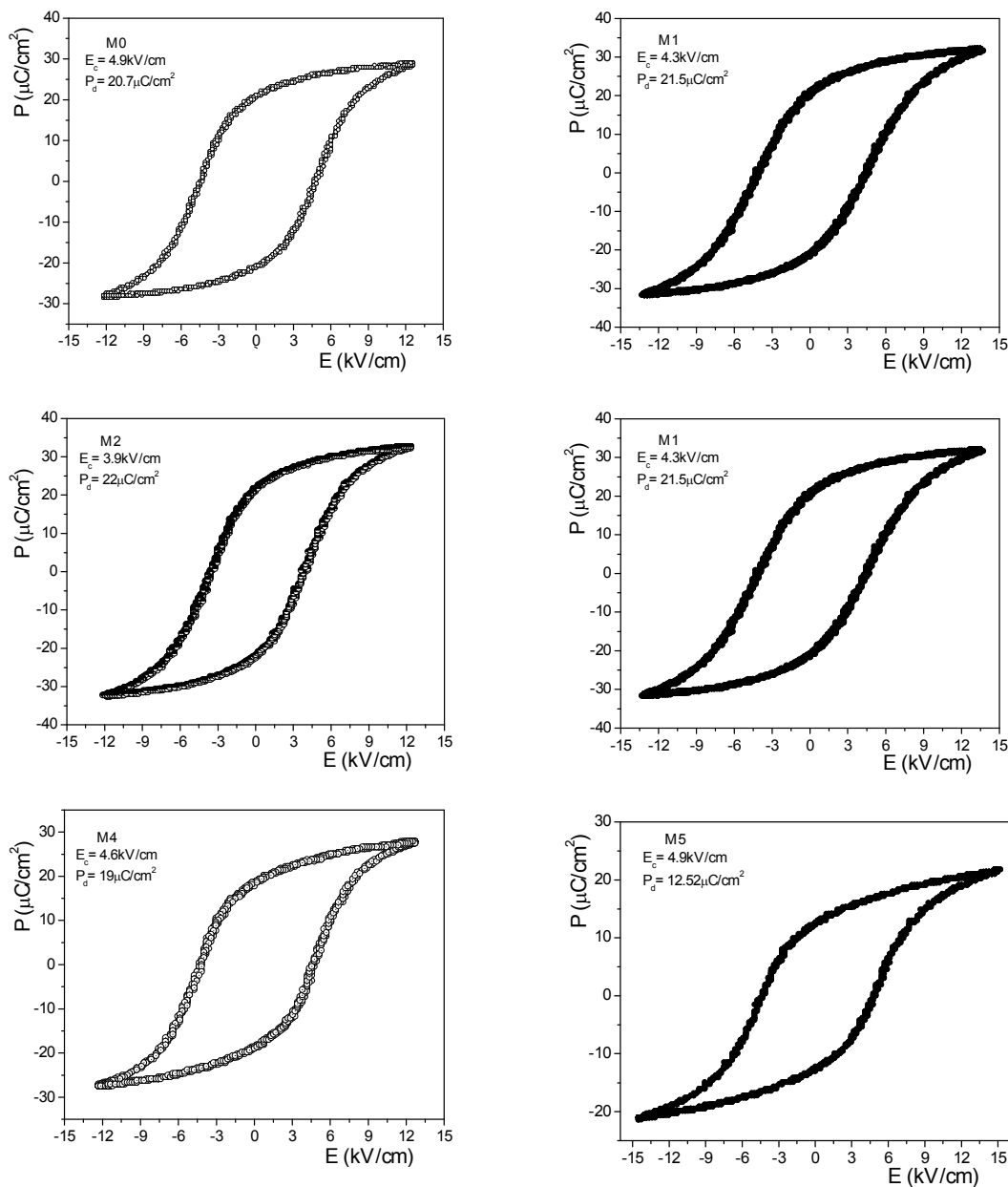
Tương ứng với sự gia tăng của tần số đo, giá trị cực đại của hằng số điện môi ε_{\max} giảm, trong khi nhiệt độ ứng với cực đại ε_{\max} dịch chuyển về phía nhiệt độ cao hơn; điều này trái với các sắt điện bình thường như $PbTiO_3$, ở đó giá trị đỉnh của ε gần như không thay đổi theo nhiệt độ khi tần số tăng. Kết quả trên cho thấy rằng, các tính chất điện môi phụ thuộc mạnh vào tần số của trường ngoài tức có sự tán sắt điện môi [8]. Đây là một đặc trưng quan trọng của vật liệu sắt điện relaxor.

Hình 9 là dạng đường trễ sắt điện của các mẫu gốm đo bằng phương pháp Sawyer-Tower. Đường trễ có dạng đặc trưng của các vật liệu sắt điện. Từ dạng đường trễ tương ứng với các giá trị đo được của điện áp giữa hai cực của mẫu; bề dày, diện tích

mẫu và điện áp đo trên trục x, y, độ phân cực dư P_r và trường điện kháng E_c đã được xác định. Kết quả được thể hiện ở bảng 1.

Bảng 1. Giá trị phân cực dư P_r và trường điện kháng E_c của các mẫu

Mẫu	M ₀	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅
E_c (kV/cm)	4,9	4,3	3,9	3,7	4,6	5
P_d ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	20,7	21,5	22,0	22,3	19,0	12,5



Hình 9. Dạng đường trễ sắt điện của các mẫu M₀, M₁, M₂, M₃, M₄, M₅

Tương ứng với nồng độ La tăng, do hiệu ứng biên pha hình thái học, độ phân cực dư P_r tăng, trường điện kháng E_c giảm, tuy nhiên, khi nồng độ La lớn hơn 1% mol, do hiệu ứng của pha pyrochlo nên tính chất sắt điện của vật liệu giảm.

4. Kết luận

Ảnh hưởng của tạp La lên các tính chất điện môi và sắt điện của hệ gồm 0,35PZN-0,65PZT đã được nghiên cứu. Các kết quả như sau:

- Hằng số điện môi tại nhiệt độ phòng gia tăng, tổn hao điện môi giảm khi nồng độ La tăng.

- Sự dịch chuyển pha sắt điện - thuận điện xảy ra trong hệ gồm PZN - PZT pha tạp La là chuyển pha nhòe ứng với vật liệu relaxor. Khi hàm lượng La tăng, đỉnh cực đại của hằng số điện môi giảm và càng mở rộng, độ nhòe gia tăng, nhiệt độ T_m giảm.

- Các tính chất điện môi phụ thuộc mạnh vào tần số của trường ngoài (có hiện tượng tán sắt điện môi)

- Tạp La có tác dụng cải thiện tính chất sắt điện của vật liệu. Thành phần có tính chất sắt điện tốt nhất ($P_r = 22,3\mu\text{C}/\text{cm}^2$ và $E_c = 3,7\text{kV}/\text{cm}$) ứng với 1% mol La.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. X. Zeng, A. L. Ding, G. C. Deng, T. Liu and X. S. Zheng. *Effects of lanthanum doping on the dielectric, piezoelectric properties and defect mechanism of PZN–PZT ceramics prepared by hot pressing*. Phys. stat. sol. 202, No. 9, (2005),1854–1861
2. X. Zeng, A.L. Ding, X.S. Zheng, Y.Zhang and P.S. Qui. *Effects of Lanthanum modification on the structure and electrical properties of PZN-PZT ceramics*. Key Engineering Materials Vols. 280-283 (2005), pp 227-230.
3. X Zeng, A L Ding, G C Deng, T Liu, X S Zheng and W X Cheng. *Normal-to-relaxor ferroelectric transformations in lanthanum-modified lead zinc niobate–lead zirconate titanate (PZN–PZT) ceramics*. J. Phys. D: Appl. Phys. 38 (2005), 3572–3575
4. Seung-Ho Lee, Chang-Bun Yoon, Seung-Beom Seo, and Hyoun-Ee Kima. *Effect of lanthanum on the piezoelectric properties of lead zirconate titanate–lead zinc niobate ceramics*. J. Mater. Res., Vol. 18, No. 8, (2003), 1765-1770.
5. Xia Feng, Xi Yao, *The role of PbO content on the dielectric and piezoelectric properties of PZN-based Ceramics*. J. of Materials science 36, (2001), 247-253.
6. Zhu W. Z., A. Kholkin, P. Q. Mantas, J. L. Baptista. *Effect of Lanthanum-doping on the dielectric and piezoelectric properties of PZN-based MPB composition*. J. of Materials science 36, (2001), 4089-4098.

7. Fan Huiqing and Hyoun-Ee Kim. *Perovskite stabilization and electromechanical properties of polycrystalline lead zinc niobate-lead zirconate titanate*. Journal of Applied physics, Vol. 91, No. 1 (2002), 317-322.
8. Uchino K., *Relaxor ferroelectrics*, J. of the ceramic society of Japan, 99 (10), (1991), 829-835.

SOME DIELECTRIC AND FERROELECTRIC PROPERTIES OF PZN-PZT CERAMICS DOPED WITH LANTHANUM

*Phan Dinh Gio
College of Sciences, Hue University
Ho Thi Minh Tam
Hue Industrial College*

SUMMARY

The $0,35 \text{ Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0,65 \text{ Pb}(\text{Zr}_{0,47}\text{Ti}_{0,53})\text{O}_3$ ceramics doped with x mol% La has been prepared by using the columbite precursor method in combination with the conventional method. The effects of La doping on dielectric and ferroelectric properties have been investigated. Experimental results indicate that La doping changes the dielectric and ferroelectric properties of the specimens. With an increased content of La, the dielectric constant ϵ at room temperature which is increased, dielectric permittivity maximum decreases remarkably and enhances the degree of diffuse phase transition. The remanent polarization P_r increases, reaching the highest values at $x = 1$ mol%. As the La content increases by 1 mol%, ferroelectric properties decreases, possibly due to the amount of pyrochlore phases increasing.