

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA GÓM SẮT ĐIỆN

Pb(Zr_{0,825}Ti_{0,175})O₃ PHA TẠP Cr³⁺

Nguyễn Duy Anh Tuấn

Trường Cao đẳng Sư phạm Đồng Nai

Trương Văn Chương, Võ Duy Dân, Lê Quang Tiến Dũng

Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

TÓM TẮT

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo và tính chất điện môi, sắt điện, áp điện của gốm sắt điện Pb(Zr_{0,825}Ti_{0,175})O₃ (viết tắt PZT 82,5/17,5) pha tạp Cr³⁺. Mẫu được chế tạo bằng công nghệ gốm truyền thống kết hợp nghiền lần một trên máy nghiền hành tinh PM 400/2 các oxýt ban đầu và bột PZT sau khi nung sơ bộ với các nồng độ khác nhau của Cr₂O₃ cùng với xử lý bằng sóng siêu âm công suất ở môi trường ethanol thay nghiền lần hai. Kết quả nghiên cứu cho thấy tổng hợp gốm bằng cải tiến như trên là có hiệu quả và chỉ tốn một nửa thời gian. Các mẫu thu được đều có cấu trúc perovskite thuần túy và pha mặt thoi; mật độ gốm $\rho = 7,22 - 7,48 \text{ g/cm}^3$; hệ số phẩm chất cơ học $Q_m = 32 - 306$; hằng số điện môi tỉ đối $\epsilon/\epsilon_0 = 343 - 690$; hệ số liên kết điện cơ theo dao động bán kính $k_p = 0,11 - 0,22$; hệ số liên kết điện cơ dao động theo chiều dày $k_t = 0,11 - 0,23$; hệ số tổn hao điện môi $\text{tg}\delta \leq 0,21$.

1. Mở đầu

Trong những năm gần đây, đã có một số công trình công bố [5-21, 23-25] cho thấy, trong vùng giàu Zr và Ti của giản đồ PZT [3], gốm sắt điện trên cơ sở PZT không những có tính chất sắt điện tốt, mà còn tồn tại hiệu ứng hỏa điện rất mạnh. Bài này đề cập đến kết quả nghiên cứu chế tạo và các tính chất điện môi, sắt điện, áp điện của gốm PZT 82,5/17,5 (trong vùng giàu Zr) pha tạp Cr³⁺. Mục đích bài báo là trình bày các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng nồng độ Cr³⁺ đến tính chất điện môi, sắt điện, áp điện của gốm (1-x) PZT 82,5/17,5 - x Cr₂O₃ và chọn nồng độ Cr³⁺ tối ưu nhằm thu được gốm sắt điện có hằng số điện môi tỉ đối ϵ/ϵ_0 và tổn hao điện môi $\text{tg}\delta$ thấp nhất đáp ứng cho nghiên cứu chế tạo gốm hỏa điện giai đoạn kế tiếp.

2. Thực nghiệm

Gốm được chế tạo theo công nghệ truyền thống [1] kết hợp nghiền năng lượng cơ cao [6] và xử lý bằng siêu âm công suất [2] với công thức: (1-x)[Pb(Zr_{0,825}Ti_{0,175})O₃] - x(Cr₂O₃). Trong đó: x = 0; 0,5; 0,75; 1; 1,25; 1,50; 2 % mol.

Nguyên liệu ban đầu là các oxyt: PbO (99%), ZrO₂ (Merck), TiO₂ (Merck), Cr₂O₃ (99%). Mẫu được chế tạo theo hai giai đoạn. Giai đoạn 1: các oxyt (PbO, ZrO₂, TiO₂) được nghiền trộn và nung sơ bộ 850⁰C, ủ trong 2 giờ để chế tạo bột PZT. Giai đoạn 2: bột PZT được nghiền trộn với Cr₂O₃ với các nồng độ khác nhau. Việc nghiền trộn cả 2 lần trên đều thực hiện trên máy nghiền hành tinh PM 400/2 theo chế độ nghiền đảo 100 vòng/phút trong 8 giờ. Sau đó, hỗn hợp được nung sơ bộ lần nữa để tạo hợp thức. Bước nghiền trộn lần hai chúng tôi sử dụng máy siêu âm công suất 150W chiếu vào dung dịch hỗn hợp ethanol – bột PZT + Cr³⁺ (sau khi đã nung sơ bộ lần hai) với thời gian 40 phút. Sau khi sấy khô, chúng được ép thành các mẫu dạng đĩa đường kính 12 mm, với áp lực 1 tấn/cm², nung thiêu kết nhiệt độ 1150⁰C, ủ trong 2 giờ.

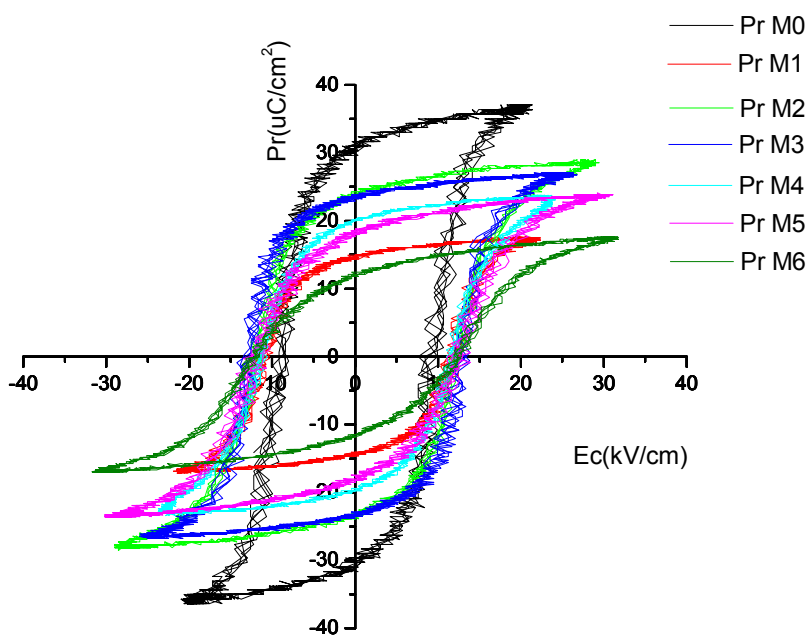
Điện cực Ag được tạo bằng phương pháp quét một lớp nhũ chứa AgO lên bề mặt mẫu và đốt nóng để bay hơi các dung môi. Mẫu được phân cực ở điện trường 30KV/cm ở nhiệt độ 120⁰C trong dầu silicon với thời gian phân cực là 15 phút.

Thành phần pha và cấu trúc gốm được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X trên máy D8 Advance Bruker. Các tính chất điện môi, áp điện tại nhiệt độ phòng được tính thông qua các kết quả phép đo trở kháng Z theo tần số trên máy Agilent 4196B. Các đường trễ sắt điện được quan sát và đo đạc bằng mạch Sawyer-Tower kết hợp với dao động ký số TDS 1012B.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Tính chất sắt điện, điện môi

3.1.1. Đường trễ sắt điện



Hình 1. Đường trễ của các mẫu từ M0 đến M6

Từ hình 1 cho thấy, dạng các đường trễ đã đạt bảo hòa, E_c thay đổi không lớn lắm và mẫu M0 có E_c nhỏ nhất, nhưng P_r giảm nhiều khi nồng độ Cr^{3+} tăng. Các đường trễ có dạng chữ nhật, nhưng E_c tăng mạnh và P_r giảm nhiều khi tăng nồng độ Cr^{3+} không đáp ứng cho chế tạo các bộ nhớ sắt điện.

Tỉ số P_r/E_c là lớn thường thấy ở pha mặt thoi, tuy nhiên, khi tăng nồng độ tạp Cr^{3+} thì tỉ số này giảm dần và tại nồng độ Cr^{3+} $x=2\%$ mol thì tỉ số P_r/E_c gần bằng 1. Cr^{3+} đã làm giảm (do Cr^{3+} là tạp cứng) độ linh động của các vách đômen, giảm năng lượng tổn hao điện môi (diện tích đường trễ sắt điện giảm dần trong vùng nồng độ tạp khảo sát). Hệ quả là tổn hao năng lượng điện môi giảm khi nồng độ Cr^{3+} tăng và có giá trị nhỏ nhất tại nồng độ $x=2\%$ mol. Có thể thấy sự phụ thuộc này ở bảng 1.

Bảng 1. Sự phụ thuộc của E_c và P_r theo nồng độ Cr^{3+}

Mẫu	M0	M1	M2	M3	M4	M5	M6
$E_c(kV/cm)$	9,5	11,8	12,2	12,7	11,5	11,8	12,4
$P_r(\mu C/cm^2)$	30,4	29,6	23,8	23,5	20,0	18,4	11,9

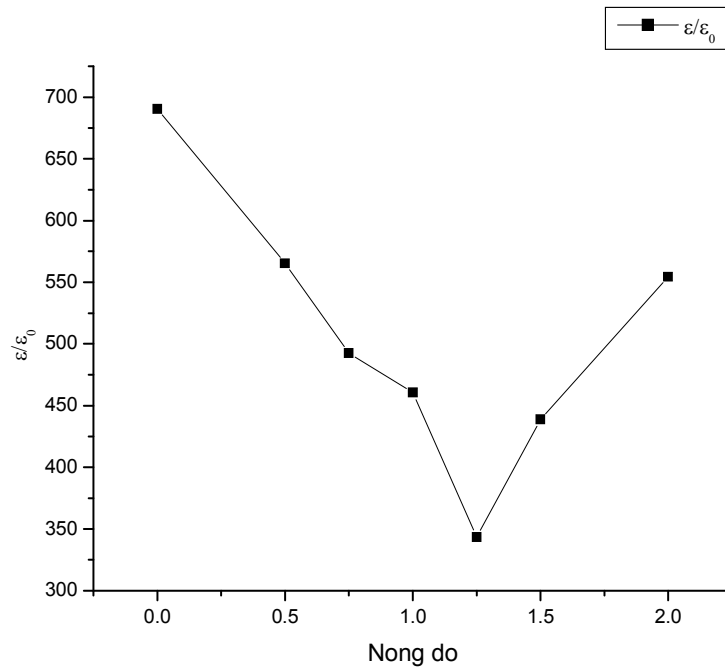
Điều này có thể lý giải như sau: Cr^{3+} là tạp cứng và có bán kính ion bé hơn Zr^{4+} và Ti^{4+} ($R_{Cr}=0,64 \text{ \AA}$; $R_{Zr}=0,79 \text{ \AA}$; $R_{Ti}=0,68 \text{ \AA}$ [3]) và độ âm điện tương ứng bằng của chúng bằng 1,66; 1,33; 1,54 [4]), có thể nói gần tương đương nhau, nên Cr^{3+} có thể thay thế vào vị trí của Zr^{4+} hoặc Ti^{4+} . Khi đó, nồng độ Cr^{3+} thay thế có độ linh động lớn hơn dẫn đến khả năng phân cực tự phát của vật liệu lớn hơn và làm giảm năng lượng tổn hao điện môi trong vùng nồng độ Cr^{3+} khảo sát.

Bảng 2. Sự phụ thuộc của $\varepsilon/\varepsilon_0$ và tg δ theo nồng độ C^{3+}

Mẫu	M0	M1	M2	M3	M4	M5	M6
$\varepsilon/\varepsilon_0$	690	565	493	461	343	439	439
Tg $\delta(.10^{-2})$	11	12	11	9	3	8	9

3.1.2. Tính chất điện môi

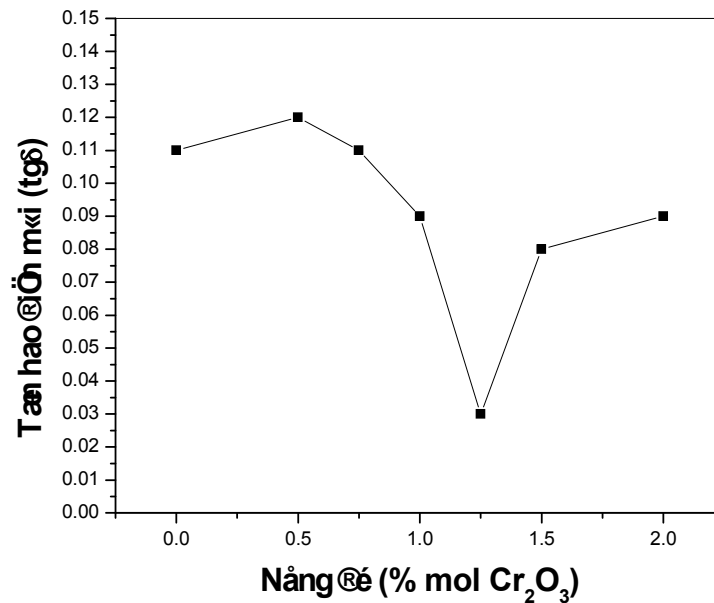
Hằng số điện môi tỉ đối $\varepsilon/\varepsilon_0$ theo nồng độ Cr^{3+} được tính từ phép đo trên máy Agilent 4196B tại tần số 100KHz ở nhiệt độ phòng, được biểu diễn ở bảng 2. Hằng số điện môi tỉ đối $\varepsilon/\varepsilon_0$ giảm dần và đạt cực tiểu tại nồng độ tạp $x=1,25\%$ mol.



Hình 2. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc ϵ/ϵ_0 theo nồng độ Cr^{3+}

Hình 3 là đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc hệ số tổn hao tgδ tại tần số 1 KHz ở nhiệt độ phòng theo nồng độ tạp Cr^{3+} . Chúng ta cũng thấy rằng tgδ giảm dần và đạt giá trị thấp nhất tại nồng độ tạp $x = 1,25\%$ mol, tương tự như hằng số điện môi ϵ/ϵ_0 . Điều đó cho thấy tạp Cr^{3+} có các đặc trưng của tạp cứng [3].

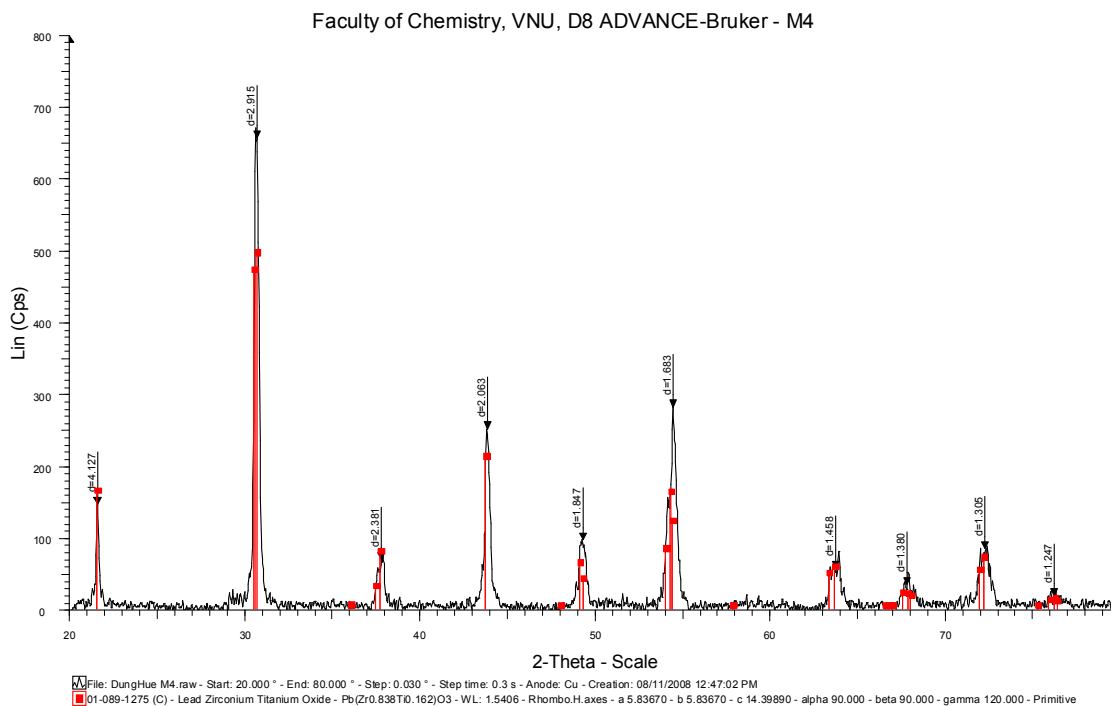
Từ các khảo sát thực nghiệm cho thấy rằng, tại nồng độ $x = 1,25\%$ mol vật liệu gốm sắt điện PZT 82,5/17,5 – Cr^{3+} có E_c , ϵ/ϵ_0 , tgδ nhỏ nhất.



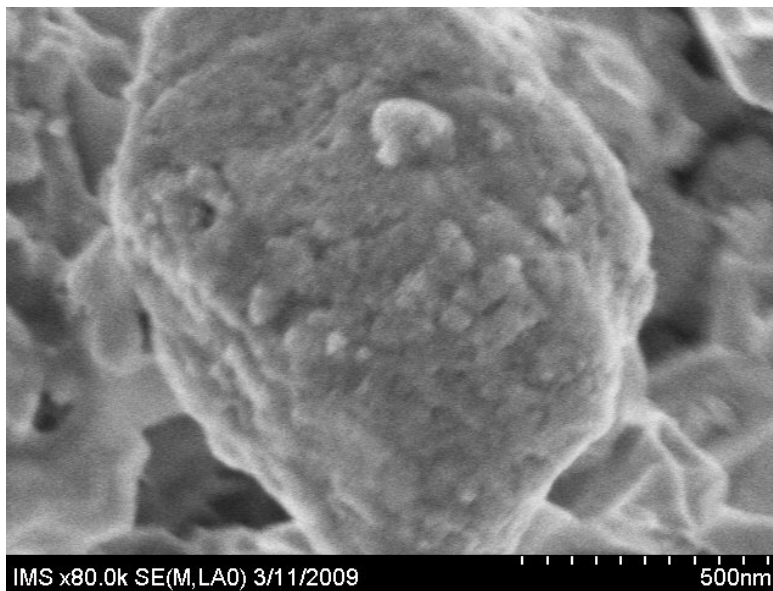
Hình 3. Đồ thị biểu diễn hệ số tổn hao tgδ theo nồng độ tạp Cr^{3+} tại 1 KHz

Tương ứng với nồng độ này các tính chất điện môi của vật liệu gồm $\epsilon/\epsilon_0 = 343$; $\text{tg}\delta = 0,21$. Các giá trị này đáp ứng cho ứng dụng hiệu ứng hỏa điện của vật liệu [7]. Đây là thành phần gồm sẽ được chọn để nghiên cứu hiệu ứng hỏa điện và thử nghiệm ứng dụng.

Ứng với nồng độ trên, cấu trúc và vi cấu trúc của gốm cho thấy ở hình 4 và 5.



Hình 4. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của mẫu M4 ($X_{Cr^{3+}} = 1,25\% \text{ mol}$)



Hình 5. Ảnh hiển vi điện tử quét SEM của mẫu M4 ($X_{Cr^{3+}} = 1,25\% \text{ mol}$).

Trên giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu M4 (hình 4), cho thấy có cấu trúc perovskite thuần túy và pha mặt thoi được thể hiện rõ qua sự tồn tại các điểm. Điều này cho thấy tạp Cr^{3+} đã hòa tan hoàn toàn vào mạng tinh thể. Từ ảnh SEM (hình 5) thấy rằng ở mẫu M4 các hạt gốm có dạng gần như mặt thoi và bị biến dạng nhẹ.

3.2. Tính chất áp điện

Bảng 3 là kết quả về khối lượng riêng, hệ số liên kết điện cơ dao động theo bán kính k_p , hệ số liên kết điện cơ dao động theo chiều dày k_t , điện dung C tại tần số 100 KHz, hằng số điện môi tỉ đối ϵ/ϵ_0 , hệ số phẩm chất cơ học Q_m , k_{31} , Y, hệ số đàn hồi s_{11} , s_{12} , hệ số áp điện d_{31} , g_{31} , μ , hằng số tần số dao động theo chiều dày N_t , hằng số tần số dao động theo bán kính N_p .

Bảng 3. Một số thông số áp điện vật liệu gốm hóa điện M0-M6

Mẫu	D (g/cm ³)	k_p	k_t	Q_m	k_{31}	$Y \cdot 10^{10}$ (N/m ²)	$s_{11} \cdot 10^{11}$ (m ² /N)	$s_{12} \cdot 10^{12}$ (m ² /N)	$d_{31} \cdot 10^{12}$ (m/V)	$g_{31} \cdot 10^{-4}$ (Vm/N)
M0	7,48	0,19	0,19	306	0,02	10,40	0,97	-3,04	5,13	8,40
M1	7,28	0,19	0,19	92	0,02	8,80	1,14	-3,24	5,22	10,43
M2	7,22	0,22	0,23	32	0,03	8,65	1,16	-3,19	6,83	15,66
M3	7,25	0,12	0,12	264	0,01	8,75	1,14	-3,50	1,84	4,50
M4	7,28	0,13	0,13	147	0,01	7,96	1,26	-3,82	1,85	6,10
M5	7,29	0,14	0,14	167	0,01	8,04	1,24	-3,50	2,73	7,03
M6	7,48	0,11	0,11	235	0,01	9,72	1,03	-2,96	1,60	3,26

Từ bảng 3 cho thấy rằng hệ số điện cơ k_p , k_t , k_{31} đều khá thấp và hiệu ứng áp điện tương đối yếu ở vùng giàu Zr.

4. Kết luận

a. Từ các kết quả đã khảo sát trên, có thể thấy rằng khi pha Cr^{3+} vào gốm PZT 82,5/17,5, tạp Cr^{3+} đã hòa tan hoàn toàn vào mạng tinh thể. Tạp Cr^{3+} thể hiện là tạp cứng, nó thay vào vị trí Ti^{4+} hoặc Zr^{4+} trong mạng tinh thể làm cho một số tính chất gốm như: hằng số điện môi, hệ số tổn hao điện môi, tính chất sắt điện, áp điện, hệ số phẩm chất cơ học, phân cực dư, trường điện kháng đều có nhiều thay đổi.

b. Nồng độ tối ưu của gốm có $tg\delta$ và ϵ/ϵ_0 đạt giá trị thấp nhất là $x = 1,25\%$ mol Cr^{3+} . Tại nồng độ này các tính chất điện môi đều có các giá trị đáp ứng cho ứng dụng hiệu ứng hóa điện của vật liệu.

c. Tại $x = 1,25\%$ mol Cr^{3+} vật liệu gốm có các đặc trưng như sau: $\epsilon/\epsilon_0 = 343$; $tg\delta = 0,21$; $P_r = 20 \mu C/cm^2$; $E_c = 11,5 KV/cm$; $k_p = 0,13$; $k_t = 0,13$; $k_{31} = 0,01$; $Q_m = 147$.

d. Hiệu ứng áp điện không mạnh (các hệ số liên kết điện cơ đều nhỏ). Tạp Cr^{3+} đã có tác động làm cho các đường trễ đều có dạng hình chữ nhật, nhưng phân cực dư tương P_r khá nhỏ, còn trường điện kháng E_c lại khá lớn khi nồng độ Cr^{3+} tăng không phù hợp cho việc ứng dụng chế tạo các bộ nhớ sắt điện.

e. So sánh với công nghệ gốm truyền thống, việc cải tiến công nghệ bằng cách kết hợp nghiền năng lượng cơ cao và xử lý bằng sóng siêu âm công suất ở môi trường ethanol đã tạo ra gốm có nhiều phẩm chất tốt hơn như: mật độ gốm khá cao, đường trễ sắt điện có dạng chữ nhật, thời gian chế tạo mẫu nhanh hơn. Đặc biệt, việc xử lý bằng sóng siêu âm công suất, theo chúng tôi là có hiệu quả. Bởi vì trong môi trường lỏng (ở đây là ethanol) khi được chiếu siêu âm công suất đủ lớn sẽ tạo ra hiệu ứng sinh lỗ hổng (cavitation effect) hình thành các bọt khí với áp suất lớn, nhiệt độ cao làm cho các phản ứng hóa học không thể xảy ra trong điều kiện thường, sẽ dễ dàng thực hiện trong điều kiện này [22].

Tuy nhiên, thời gian xử lý bằng sóng siêu âm cũng như thời gian nghiền trên máy nghiền hành tinh đã sử dụng là tối ưu chưa và ảnh hưởng như thế nào đến các tính chất vật lý của gốm còn là vấn đề cần phải nghiên cứu tiếp tục.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Trương Văn Chương. *Chế tạo và nghiên cứu tính chất vật lý của gốm áp điện hệ PbTiO_3 pha tạp La, Mn*, Luận án Tiến sĩ Vật lý. Viện Khoa học Vật liệu – Trung tâm Khoa học Tự nhiên và Công nghệ Quốc gia, 2001.
2. Trương Văn Chương, Lê Quang Tiến Dũng, Nguyễn Ngọc Khoa Trường, Nguyễn Văn Nghĩa, *Phát triển công nghệ siêu âm – vi sóng – thủy nhiệt tại Trường Đại học khoa học Huế*. Thông tin khoa học trường số XV (10/2008).
3. Yuhuan Xu. *Ferroelectric Materials and their applications*. North – Holland-Amsterdam-London -Newyork- Tokyo.,1991.
4. Huỳnh Bé. *Bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học*. Tài liệu cập nhật theo chương trình nước ngoài (2006). Nhà XB Đại học Quốc Gia TP. HCM.
5. Inotek. *Piezo and Pyroelectric Properties of PZT films for Mocosensor and Actuators*.
6. A.M.Moisin, A.I.Dumitru, E.Andrunescu, C.Ghitulica. *Studies on PZT-Nb modified piezoelectric materials*. Journal of optoelectronics and advanced materials, Vol.8, No 2, April 2006, 553-554.
7. Whatmore R. W., Molter O. and Shaw C. P. “*Electric properties of Sb and Cr- doped $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ceramics*”. Journal of the European Ceramic Society, 2002.

8. Xianlin Dong, Seiji Kojima, *Dielectric and resonance frequency investigations of phase transitions in Nb – doped PZT95/5 and 75/25 ceramics*. Condensed Matter (No 11), (1997), 171 – 177.
9. S.K.Pandey, Shive Kumar, S.N. Chatterjee, Upendra Kumar, Chandra Prakash, RatnamalaChatterjee,T.C. Goel, *Groth and characterization of Sm³⁺ - substituted PZT thin films*. PhysicsB 338, (2007), 404-411.
10. R.Zachariasz, A.Zarycka, J.Ilczuk. *Determination of the lead titanate zirconate phase diagram by the measurements of the internal friction and Young's modulus*. Materials Science – Poland (Vol 25, No 3), (2007), 781-789.
11. Xianlin Dong, Seiji Kojima. *Anomalies in elastic properties of FR(LT)-FR(HT) phase transition in PZT(Nb)75/25 ceramics*. Journal of the Korean Physical Society (Vol 32), (1998), S1019-S1021.
12. N.Cereceda, B.Noheda, J.A.Gonzalo. *Investigation of the character of the phase transitions in Nb doped Zr- rich PZT by pyroelectric and dielectric measurements..* Journal of the European Ceramic Society 19, (1999), 1201 – 1206.
13. N.Cereceda, B.Noheda, J.A.Gonzalo. *Specific heat, charge release and dielectric constant of PZT ceramics*. Journal of the Korean Physical Society (Vol 32), (1998), S241-S243.
14. B.Noheda, N.Duan, N.Cereceda, J.A.Gonzalo, *Pyroelectric charge release in rhombohedral PZT.* Journal of the Korean Physical Society (Vol 32), (1998), S256-S259.
15. N. Duan, N. Cereceda, B. Noheda, J.R. Fernandez-del-Castillo, J.A. Gonzalo. *Energy conversion with Zr-rich lead zirconate/titanate ceramics*. American Institute of ceramics, (13), (1997), 1786-1788.
16. N.Duan, DaZhi Sun, X. Dong, Dawei Yu, Yongling Wang. *Investigation on the FR(LT)-FR(HT) pyroelectric phase transition behavior of PZT multi-composition ferroelectric ceramics*. Journal of the Korean Physical Society (Vol 32), (1998), S1176-S1177.
17. F. Cordero, F. Craciun, C. Galassi. *Low temperature phase transformations of PbZr_{1-x}Ti_xO₃ in the morphotropic phase boundary region*. The American Physical Society, (PRL98), (2007), 1-4.
18. B.Noheda, D.E.Cox, and G.Shirane, R.Guo, B.Jones, and L.E.Cross. *Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite PbZr_{1-x}Ti_xO₃*. The American Physical Society 63, (2000), 1-9.
19. Da Zhi Sun, Shen Wei Lin. *Relationship between the pyroelectric ceramics and their structural parameters*. Journal of the Korean Physical Society (Vol 32), (1998), S205-S207.

20. Dhananjai Pandey, Akhilesh Kumar, Singgi Baik. *Stability of ferroic phases in the highly piezoelectric PbZr_{1-x}Ti_xO₃ ceramics*. Feature articles (A64), (2008), 192-203.
21. B.Noheda, J.A.Gonzalo, M. Hagen. “*Pulsed neutron diffraction study of Zr-rich PZT.*”. Journal of Physics: Condensed Matter, 1998.
22. Kenneth.S. Súllick. *The Chemical and Physical Effects of Ultrasound*, University of Illinois-Champaign, USA.
23. Phan Dinh Gio, Vo Duy Dan. *Some dielectric, piezoelectric, pyroelectric properties of the PLZT ceramics on the PbZrO₃ - rich side*. Third International Conference on Inorganic Materials. Steigenberger Hotel, Konstantz, Germany, 7-10, 2003.
24. Phan Đình Giớ, Lê Trần Uyên Tú, Nguyễn Đình Nhật Phước, Võ Duy Dàn, *Nghiên cứu các tính chất vật lý của vật liệu hòa điện PZT-PMN. (2007)*. Kỷ yếu Hội nghị Vật lý chất rắn toàn quốc lần thứ 6, Bà Rịa-Vũng Tàu, Việt Nam.
25. Vo Duy Dan, Le Tran Uyen Tu, Nguyen Thi Thanh Binh. *Ferroelectric phase transitions in the system PZT-PMN at Zr rich side*. Proceed. of APCTP – ASEAN Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology (4th iWONN), 442-445, September 15-20, 2008, Nha Trang, Vietnam.

STUDY ON PHYSICAL PROPERTIES AND THE FABRIFICATION OF THE Pb(Zr_{0,825}Ti_{0,175})O₃ DOPED WITH Cr³⁺ FERROELECTRIC CERAMICS

*Nguyen Duy Anh Tuan
Dong Nai College of Pedagogy
Truong Van Chuong, Vo Duy Dan, Le Quang Tien Dung
College of Sciences, Hue University*

SUMMARY

In the paper, results from experiments in the study of dielectric, ferroelectric, piezoelectric properties and the fabrication of the Pb(Zr_{0,825}Ti_{0,175})O₃(PZT 82,5/17,5) doped with Cr³⁺ are presented. The samples were fabricated by the well-known traditional technology combined with milling in the PM 400/2 planetary mill, processed by high power ultrasonic ultrasound in stead of the second milling before sintering. The experimental results indicated that such improvements of technology are effective and take less time. All samples are of the ABO₃ perovskite structure and quasicubic phase. The parameters of samples are: $\rho = 7,22-7,48$ g/cm³; $Q_m = 32- 306$; $\varepsilon/\varepsilon_0 = 343-690$; $k_p = 0,11- 0,22$; $k_t = 0,11- 0,23$; $\text{tg}\delta \leq 0,21$.