

NGHIÊN CỨU XÂY DỰNG QUY TRÌNH CÔNG NGHỆ TỔNG HỢP VẬT LIỆU ÁP ĐIỆN PZT PHA TẠP

RESEARCH ON BUILDING TECHNOLOGY PROCESS OF DOPING PZT PIEZOELECTRIC MATERIALS

Nguyễn Văn Thịnh

Trường Cao đẳng Công nghệ - Đại học Đà Nẵng; thinhhdn@gmail.com

Tóm tắt - Khoa học vật liệu là lĩnh vực nghiên cứu tổng hợp, phân tích, ứng dụng vật liệu mới. Vật liệu áp điện trên nền PZT pha tạp dùng chế tạo biến tử phát, thu sóng siêu âm. Về việc độc quyền công nghệ các hãng gốm áp điện thương mại chỉ công bố các thông số, ứng dụng còn công thức vật liệu, quy trình công nghệ luôn giữ bí mật. Trong bài này, trình bày kết quả nghiên cứu xây dựng quy trình công nghệ tổng hợp vật liệu PZT pha tạp. Để đánh giá quy trình công nghệ đã tiến hành tổng hợp hệ gốm PZT. Kết quả, chế tạo thành công hệ gốm $Pb_{0,96}Sr_{0,04}(Zr_{0,53}Ti_{0,47})_{0,996}O_3 + 0,4\%$ mol MnO_2 thiêu kết ở $1150^\circ C$, các thông số điện môi, sắt điện, áp điện tốt: $\rho = 7,66$ (g/cm^3), $k_p = 0,58$, $d_{33} = 330$ (pC/N), $T_c = 342^\circ C$, $Q_m = 527$, $E_c = 6,8$ kV/cm , $P_r = 23,5$ $\mu C/cm^2$. So sánh kết quả các thông số bằng và cao hơn PZT- 4 của Hãng Morgan - Mỹ.

Từ khóa - Gốm áp điện; PZT pha tạp; gốm áp điện cứng; hệ số áp điện d_{33} ; nhiệt độ Curie T_c

Abstract - Materials science is a science of researching, synthesizing, analyzing and applying new materials. Piezoelectric material based on doping PZT is used to fabricate transmitting and receiving ultrasonic elements. All commercialized ultrasonic elements manufacturers just reveal the final specifications of their products, and keep the formula, the technology process secret. This paper demonstrates the research of building the technology process for synthesizing doped PZT materials. The results of this research is the ceramic system of $Pb_{0,96}Sr_{0,04}(Zr_{0,53}Ti_{0,47})_{0,996}O_3 + 0,4\%$ mol MnO_2 caking at $1150^\circ C$, with dielectric, ferroelectric, piezoelectric parameters: $\rho = 7,66$ (g/cm^3), $k_p = 0,58$, $d_{33} = 330$ (pC/N), $T_c = 342^\circ C$, $Q_m = 527$, $E_c = 6,8$ kV/cm , $P_r = 23,5$ $\mu C/cm^2$. These results are better than the PZT - 4 specifications of US Morgan manufacturer.

Key words - Piezoelectric ceramics; PZT doping; hard piezoelectric ceramics; d_{33} piezoelectric factor; Curie temperature

1. Đặt vấn đề

Xuất phát từ tính chất của hiệu ứng áp điện thuận và ngược cho thấy gốm áp điện là cơ sở cho việc chế tạo các phần tử chuyên đổi năng lượng điện – cơ, cơ – điện, trong đó điển hình là biến tử phát và thu sóng siêu âm được chế tạo từ gốm áp điện trên nền PZT pha tạp, cũng từ đây để phát triển lĩnh vực siêu âm, thủy âm và ứng dụng. Hiện nay, kỹ thuật siêu âm đang phát triển nhanh chóng và được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực: khoa học công nghệ, công nghiệp, nông nghiệp, môi trường, y học... Cụ thể, ứng dụng siêu âm để tổng hợp vật liệu vô cơ, hữu cơ, vật liệu điện tử có cấu trúc nano; trong công nghiệp được ứng dụng để hàn siêu âm, khoan siêu âm, kiểm tra không phá huỷ, tẩy rửa; trong xử lý môi trường, siêu âm đang được chú trọng như một tác nhân siêu oxy hóa tiên tiến; trong y học ứng dụng để chẩn đoán bệnh, chiết tách được liệu... Trong quân sự công nghệ, siêu âm dưới nước gọi là thủy âm được ứng dụng trong các thiết bị sonar thụ động và sonar chủ động trang bị cho hệ thống săn ngầm của quân chủng hải quân. Có thể nói, nếu ngự trị trên không trung là sóng điện từ thì dưới nước là sóng âm, siêu âm mà phần tử chính là biến tử siêu âm gốm áp điện [1, 2].

Tổng quan về tình hình nghiên cứu, ứng dụng vật liệu gốm áp điện, trên thế giới có hãng Morgan – Mỹ sản xuất gốm áp điện thương mại, có nhiều công trình khoa học đã công bố các loại gốm áp điện khác nhau tùy theo mục đích ứng dụng [1, 2]. Tuy nhiên, tồn tại một thực trạng về việc độc quyền công nghệ, các hãng sản xuất gốm áp điện thương mại và các công trình khoa học chỉ công bố tên thương mại, các thông số đặc trưng và ứng dụng, còn công thức vật liệu, quy trình công nghệ luôn được giữ bí mật. Như vậy, với mục tiêu chủ động chế tạo được các hệ gốm áp điện PZT pha tạp phù hợp với yêu cầu ứng dụng, các vấn đề cần đặt ra và phải được giải quyết là:

Thứ nhất, cần phải nghiên cứu xác định được công thức vật liệu nền PZT, thành phần và nồng độ tạp pha vào để biến tính hóa vật liệu tạo ra hệ gốm áp điện PZT pha tạp cứng và mềm có các thông số đặc trưng cao, đặc biệt ổn định trong điều kiện chịu tác động của mức kích thích cao, thời gian dài. Vật liệu áp điện cứng được dùng để chế tạo biến tử phát sóng siêu âm, vật liệu áp điện mềm được dùng để chế tạo biến tử thu sóng siêu âm, cảm biến siêu âm [1].

Thứ hai, cần nghiên cứu xây dựng quy trình công nghệ tổng hợp vật liệu áp điện trên nền PZT pha tạp.

Thứ ba, cần phải xác định được các thông số đặc trưng theo chuẩn quốc tế IRE – 61 về vật liệu áp điện.

Các vấn đề đặt ra sẽ được giải quyết với mục đích là:

Tổng quan cơ sở lý thuyết của vật liệu áp điện PZT, từ đó chọn thành phần của hệ vật liệu bằng công thức cụ thể.

Xây dựng hoàn thiện quy trình công nghệ với các công đoạn cụ thể, giải thích cơ chế rõ ràng.

Từ quy trình công nghệ đã được xây dựng, tổng hợp hệ vật liệu áp điện PZT pha tạp theo công thức đã chọn.

Tiến hành khảo sát trong cùng một điều kiện các thông số đặc trưng của vật liệu tổng hợp được và vật liệu gốm áp điện của biến tử siêu âm công suất do hãng Morgan chế tạo, có tên thương mại là PZT - 4. Kết quả khảo sát từ hai hệ gốm làm cơ sở so sánh, đánh giá quy trình công nghệ đã đề xuất.

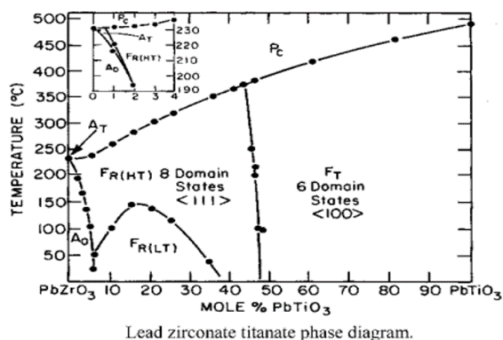
2. Cơ sở lý thuyết về vật liệu áp điện PZT

Gốm áp điện là vật liệu có cấu trúc đa tinh thể, tồn tại nhiều ômen trong vi tinh thể theo các phương khác nhau, khi chưa phân cực bởi điện trường ngoài, tổng mô-men lưỡng cực điện của tinh thể bằng 0. Sau khi phân cực bởi điện trường ngoài, cấu trúc ômen được sắp xếp lại theo

một phương cố định, mô-men lưỡng cực điện khác 0, vật liệu tồn tại tính chất áp điện. Khi cấu trúc đômen được sắp xếp lại sẽ xác định phương của điện trường ngoài áp đặt lên bản gốm áp điện và phương dao động cơ học, ngược lại, xác định phương của ứng suất cơ học lên bản gốm và điện trường sinh ra. Đây là yếu tố quyết định tính chất hiệu ứng áp điện thuận và ngược [4].

Vật liệu áp điện phải được tổng hợp trên cơ sở các đa tinh thể có cấu trúc pha hình thái tứ giác hay mặt thoi, vì với hai pha hình thái này tồn tại nhiều phương cho quá trình quay và cố định cấu trúc đômen sau khi phân cực bởi điện trường ngoài. Đối với pha hình thái lập phương do đối xứng mặt và trục nên không tồn tại phương phân cực, do đó, không cố định được phương của cấu trúc đômen trong tinh thể.

Hình 1 là giản đồ chuyển pha hình thái học theo nhiệt độ của gốm áp điện trên nền PZT, được phối liệu từ hai thành phần có cấu trúc perovskite ABO_3 là $PbTiO_3$ và $PbZrO_3$. Đây là cơ sở cho việc chọn thành phần PZT và xác định nhiệt độ Curie T_C của vật liệu [4].



Hình 1. Giản đồ pha hình thái học theo nhiệt độ của gốm áp điện PZT [4]

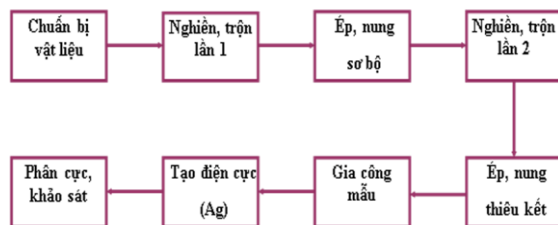
Từ giản đồ cho thấy, trục hoành biểu diễn tỷ lệ thành phần Zr/Ti, phía phải giàu Ti, phía trái giàu Zr, trục tung biểu diễn sự phụ thuộc nhiệt độ theo tỷ lệ thành phần Zr/Ti. Giản đồ chuyển pha theo nhiệt độ chia thành 3 vùng chính: P_C là vùng pha tinh thể lập phương, F_T là vùng pha tinh thể tứ giác và F_R là pha tinh thể mặt thoi. Đường phân chia giữa pha lập phương và pha tứ giác, mặt thoi biểu diễn sự biến thiên của nhiệt độ; đường phân chia giữa pha tứ giác và mặt thoi gọi là biên pha hình thái học (Morphotropic Phase Boundary – MPB). Tại nhiệt độ phòng, MPB nằm lân cận tỷ lệ thành phần Zr/Ti: 51/49, 52/48, 53/47. Điều đáng chú ý là tại MPB có nhiệt độ ổn định và khá cao, khoảng 360°C. Mặt khác, lân cận MPB luôn tồn tại hai pha tứ giác và mặt thoi nên vật liệu có tính chất áp điện rất tốt. Khi nhiệt độ cao hơn nhiệt độ Curie, vật liệu chuyển sang pha lập phương, do đó vật liệu mất tính chất áp điện. Như vậy, việc chọn hệ vật liệu có tỷ lệ thành phần lân cận biên pha hình thái học có tính chất áp điện và nhiệt độ Curie cao là một trong các vấn đề quan trọng của quy trình công nghệ chế tạo gốm áp điện [5].

Giản đồ pha hình thái học là cơ sở để chọn vật liệu nền PZT theo tỷ lệ thành phần Zr/Ti lân cận MPB từ hai nguyên liệu rắn $PbTiO_3$ và $PbZrO_3$. Một vấn đề quan trọng hơn của việc tổng hợp vật liệu áp điện trên nền PZT đó là pha tạp nhằm biến tính hóa vật liệu để có các thông số cơ bản phù hợp với mục đích ứng dụng. Với vật liệu áp điện trên cơ sở cấu trúc perovskit ABO_3 , thường sử dụng phương pháp pha

tạp cứng và mềm. Pha tạp cứng là sự thay thế các ion có hóa trị thấp hơn hóa trị của ion ở vị trí A hoặc B. Các ion có bán kính nhỏ như K^+ , Na^+ ,... sẽ chiếm ở vị trí A thay cho ion Pb^{2+} , các ion có bán kính lớn như Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Cr^{3+} chiếm ở vị trí B thay cho Zr^{4+} và Ti^{4+} . Hiệu ứng cứng hoá của các tạp cứng là việc tạo ra các chỗ khuyết O (Vacancy O) trong mạng. Pha tạp mềm là sự thay thế các ion có hóa trị cao hơn hóa trị của ion ở vị trí A hoặc B. Các ion có bán kính lớn hơn như La^{3+} , Nd^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Th^{4+} ,... sẽ chiếm ở vị trí A thay cho ion Pb^{2+} , các ion có bán kính nhỏ hơn như Nb^{5+} , Ta^{5+} , Sb^{5+} , W^{6+} ,... chiếm ở vị trí B thay cho Zr^{4+} và Ti^{4+} . Hiệu ứng mềm hoá của các tạp mềm là việc tạo ra các chỗ khuyết Pb (Vacancy Pb) trong mạng. Kết quả, khi pha tạp cứng hay mềm vào vật liệu áp điện nền PZT sẽ sinh ra hiệu ứng khuyết các nguyên tử Pb, O trong mạng cấu trúc perovskit ABO_3 , dẫn đến sự dịch chuyển của các nguyên tử dễ dàng hơn, từ đó các vách đômen cũng sẽ dễ dàng biến dạng hơn cho dù dưới tác động của điện trường hoặc ứng suất nhỏ [8].

3. Quy trình công nghệ tổng hợp gốm áp điện PZT

Từ cơ sở lý thuyết xác định công thức vật liệu gốm áp điện PZT pha tạp cho thấy các thành phần vật liệu nền và tạp chủ yếu là các chất rắn dạng bột sau khi tổng hợp thành vật liệu gốm. Do đó, trong quy trình công nghệ tổng hợp gốm áp điện cần quan tâm đưa ra các công đoạn: xử lý hỗn hợp đạt độ mịn và đồng đều bằng phương pháp nghiền trộn; hỗn hợp sau khi nghiền trộn lần một phải được ép và nung sơ bộ để các chất được dễ dàng phản ứng pha rắn theo cơ chế thể nguyên tử trong mạng tinh thể; sau khi nung sơ bộ cần phải tiếp tục nghiền trộn lần hai nhằm tạo ra sự đồng nhất của hợp chất để phản ứng pha rắn xảy ra hoàn toàn ở công đoạn nung thiêu kết; vật liệu sau khi nung thiêu kết sẽ tạo thành gốm nhưng chưa có tính áp điện do cấu trúc đômen trong vật liệu vẫn còn hỗn độn. Để khảo sát các thông số đặc trưng của vật liệu các công đoạn tiếp theo, cần phải gia công mẫu theo chuẩn quốc tế IRE – 61, phủ cực và phân cực. Phân cực gốm áp điện là quá trình sắp xếp, cố định cấu trúc đômen trong vật liệu theo một phương xác định dưới tác dụng của điện trường một chiều [6, 7]. Các công đoạn trong quy trình đã được khảo sát bằng thực nghiệm và chọn chế độ tối ưu. Hình 2 là các công đoạn của quy trình công nghệ tổng hợp gốm áp điện PZT pha tạp.



Hình 2. Quy trình tổng hợp gốm áp điện PZT

Công đoạn 1: Chuẩn bị vật liệu

Vật liệu được chuẩn bị trên cơ sở công thức của hệ gốm đã chọn, các thành phần phối liệu ban đầu là các oxit, vật liệu nền PZT gồm PbO , ZrO_2 , TiO_2 , thành phần tạp pha vào tùy thuộc việc pha tạp cứng hay mềm. Tất cả các thành phần nguyên liệu đều phải có độ tinh khiết trên 99%, được cân bằng cân điện tử độ chính xác 10^{-4} gam.

Công đoạn 2: Nghiền, trộn lần 1

Công đoạn này có ý nghĩa rất quan trọng nhằm tạo ra sự đồng nhất của gốm, cần làm cho các hạt đạt độ mịn và trộn lẫn nhau đồng đều, dễ dàng tạo phản ứng pha rắn theo nguyên lý khuếch tán nguyên tử trong công đoạn nung, yêu cầu đường kính hạt phải nhỏ hơn $2\mu\text{m}$. Cần phải lưu ý đến việc tạp chất lẫn vào trong quá trình nghiền, trộn. Để hạn chế tối đa sự ảnh hưởng này, quá trình nghiền trộn được tiến hành bằng máy nghiền hành tinh PM400/2 –MA-Type sử dụng bi zirconia trong thời gian 20 giờ [7].

Công đoạn 3: Ép, nung sơ bộ

Hỗn hợp vật liệu rắn sau khi nghiền lần 1 được ép thành một viên dạng đĩa đường kính 30 mm, lực ép $1.500\text{ kg}/1\text{cm}^2$. Với vật liệu áp điện PZT pha tạp, chọn nhiệt độ nung 850°C , tốc độ gia nhiệt $5^\circ\text{C}/\text{phút}$, giữ nhiệt độ tại 850°C trong 2 giờ. Công đoạn này là tổng hợp các hợp chất bằng phản ứng pha rắn xảy ra khi có sự khuếch tán các nguyên tử giữa các hạt nằm kề nhau, tại nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của mỗi vật liệu tham gia. Cơ chế gồm 4 quá trình vật lý xảy ra trong giai đoạn nung sơ bộ, đó là: Sự giãn nở tuyến tính của các hạt trong khoảng nhiệt độ phòng đến 400°C ; phản ứng pha rắn trong khoảng 400°C - 750°C ; sự co ngót của vật liệu trong khoảng 750°C - 800°C và cuối cùng là sự phát triển cỡ hạt ở nhiệt độ trên 800°C [6].

Công đoạn 4: Nghiền lần 2

Sau khi nung sơ bộ, tiến hành nghiền lần 2 bằng máy nghiền hành tinh trong thời gian 15 giờ. Mục đích của nghiền trộn lần này là nhằm tạo ra sự đồng nhất hợp chất và giảm kích thước hạt, giúp các chất tham gia các phản ứng pha rắn xảy ra hoàn toàn ở giai đoạn thiêu kết. Độ mịn và độ đồng đều của các hạt ảnh hưởng lớn đến chất lượng của gốm sau khi thiêu kết [7].

Công đoạn 5: Ép, nung thiêu kết

Hỗn hợp vật liệu rắn sau khi nghiền lần 2 được ép thành nhiều viên dạng đĩa đường kính 1,2 mm, chiều dày 1,4 mm, lực ép $150\text{ kg}/1\text{cm}^2$. Với vật liệu áp điện PZT pha tạp, chọn nhiệt độ nung thiêu kết là 1.150°C , tốc độ gia nhiệt $5^\circ\text{C}/\text{phút}$, giữ nhiệt độ tại 1.150°C trong 2 giờ.

Công đoạn 6: Xử lý mẫu

Tạo mẫu có kích thước theo chuẩn quốc tế IRE – 61 về vật liệu áp điện, nhằm chuẩn bị cho công đoạn đo và khảo sát các thông số áp điện tiếp theo. Bề mặt mẫu được mài bằng giấy nhám có độ mịn tăng dần trên máy mài Labpol Duo8 cho đến khi đạt độ dày mong muốn, sau đó rửa sạch mẫu bằng siêu âm trước khi tạo điện cực. Đặc biệt chú ý về độ phẳng của bề mặt và song phẳng giữa hai bề mặt mẫu.

Bước 7: Phủ điện cực

Yêu cầu của điện cực gốm áp điện là có độ dẫn điện tốt, độ bám dính cao và không bị phá hủy khi phân cực ở nhiệt độ và điện trường cao. Quá trình phủ điện cực được tiến hành như sau: Mẫu được nung đến nhiệt độ 400°C rồi quét một lớp nhũ chứa oxit bạc lần lượt lên hai bề mặt mẫu trong thời gian 20 phút. Ở nhiệt độ 400°C , oxit bạc trong lớp nhũ sẽ được phân hủy thành kim loại Ag bám chắc vào mẫu.

Bước 8: Phân cực, khảo sát

Trước khi phân cực, gốm sắt điện không có tính áp điện do sự phân bố hỗn độn của các đômên sắt điện. Phân cực

là quá trình định hướng và cố định các đômên theo chiều điện trường. Mẫu sau khi được gia công có bề dày 1 mm, được phân cực ở điện trường $30\text{ kV}/\text{cm}$ trong dầu silicon ở nhiệt độ 120°C , thời gian 30 phút.

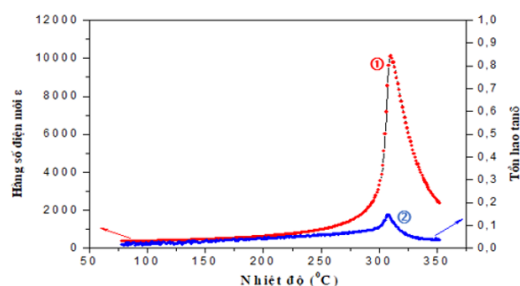
4. Kết quả tổng hợp hệ gốm áp điện có công thức $\text{Pb}_{0,96}\text{Sr}_{0,04}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})_{0,996}\text{O}_3 + 0,4\% \text{ mol MnO}_2$

Từ cơ sở lý thuyết về việc chọn công thức vật liệu, trong nghiên cứu này, chúng tôi chọn hệ gốm có công thức với thành phần $\text{Pb}_{0,96}\text{Sr}_{0,04}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})_{0,996}\text{O}_3 + 0,4\% \text{ mol MnO}_2$ (PSZTM). Trong đó, vật liệu nền PZT chọn tỷ lệ thành phần theo khối lượng $\text{Zr}/\text{Ti} = 53/47$, lân cận biên pha hình thái học. Vật liệu được cứng hóa bằng cách pha tạp đẳng trị Sr^{2+} và tạp cứng Mn^{2+} vào nền PZT.

Thực nghiệm được tiến hành theo quy trình công nghệ đã xây dựng, tại Phòng Thí nghiệm Khoa học vật liệu, Khoa Vật lý – Trường Đại học Khoa học – Đại học Huế. Các thông số điện môi, sắt điện, áp điện được đo trên thiết bị LCR Hioki 3532 và Impedance HP 4193A tự động hóa, phân cực gốm bằng nguồn cao áp DC điều chỉnh 0 – 40 kV. Cấu trúc được đo bằng phương pháp nhiễu xạ tia X trên thiết bị D8 ADVANCE - Bruker tại Khoa Hóa, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội, vi cấu trúc được chụp ảnh SEM bằng thiết bị S4800 – NIHE tại Khoa Hóa, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

4.1. Tính chất điện môi, sắt điện

Hằng số điện môi tương đối và phổ phụ thuộc hằng số điện môi theo nhiệt độ, được đo trên hệ đo LCR- Hioki 3532 tự động hóa.

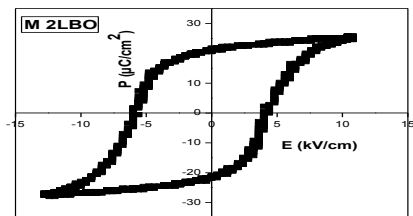


Hình 3. Sự phụ thuộc hằng số điện môi vào nhiệt độ

Từ Hình 3 cho thấy các đường đặc trưng ①, ② tương ứng biểu diễn sự phụ thuộc hằng số điện môi, tổn hao điện môi theo nhiệt độ. Ứng với nhiệt độ thấp, hằng số điện môi và tổn hao điện môi tanơ bé, trong khoảng nhiệt độ này, pha hình thái học của vật liệu là pha tứ giác, vật liệu có tính áp điện tốt. Tại nhiệt độ T_C hằng số điện môi và tổn hao điện môi rất lớn, đây cũng là nhiệt độ chuyển pha của vật liệu, khi tăng nhiệt độ lớn hơn nhiệt độ T_C , sự chuyển pha trong vật liệu xảy ra hoàn toàn, pha hình thái học của vật liệu là pha lập phương, tính áp điện của vật liệu mất. Điểm đáng chú ý là vật liệu có đặc trưng chuyển pha sắc nét, không phải chuyển pha nhòe. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với đặc trưng chuyển pha của vật liệu cấu trúc perovskite ABO_3 pha tạp [5].

Đường trễ sắt điện được đo bằng phương pháp Sawyer-Tower, điện trường xoay chiều áp đặt lên mẫu tăng dần từ 0 V đến khi đường trễ đạt trạng thái bão hòa.

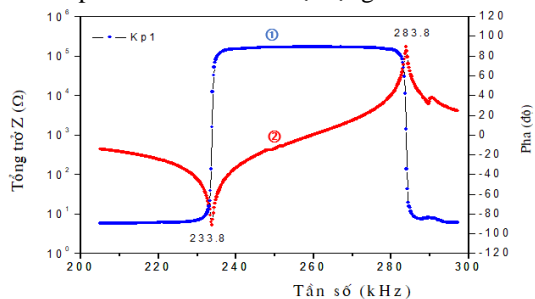
Hình 4 cho thấy, đường trễ có dạng đặc trưng của vật liệu sắt điện thường điển hình. Trường điện kháng $E_c = 6,8$ (kV/cm) và độ phân cực dư $P_r = 23,5$ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$).



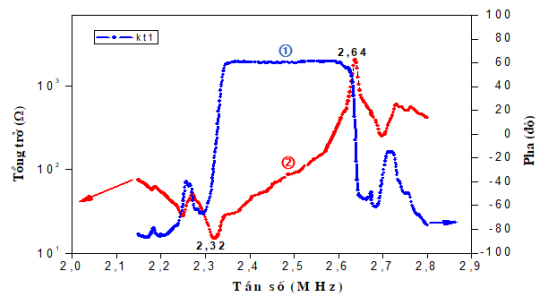
Hình 4. Đường trễ sắt điện

4.2. Tính chất áp điện

Để nghiên cứu tính chất áp điện, chúng tôi chế tạo mẫu theo hình dạng và kích thước phù hợp với chuẩn quốc tế IRE – 61 về áp điện, các mẫu được tạo điện cực Ag và phân cực theo các phương thích hợp, nhằm thu được các kiểu dao động tương ứng. Nhiệt độ phân cực được chọn là 120°C, điện trường phân cực 30 kV/cm, thời gian 30 phút. Phổ dao động cộng hưởng đo trên các hệ đo LCR Hioki 3532 và Impedance HP 4193A tự động hóa.



Hình 5. Phổ dao động cộng hưởng theo phương bán kính



Hình 6. Phổ dao động cộng hưởng theo phương chiều dày

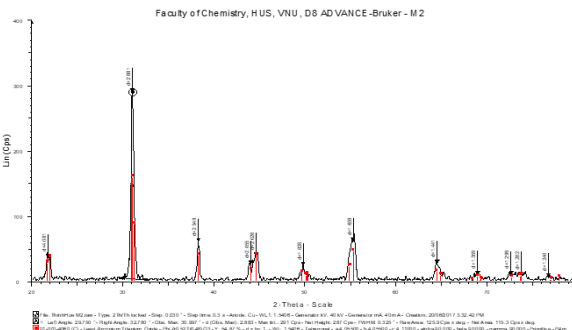
Hình 5 và 6 là kết quả đo phổ cộng hưởng của các mẫu gồm theo phương bán kính và chiều dày. Các đường đặc trưng ①, ② tương ứng biểu diễn sự phụ thuộc pha của phổ dao động cộng hưởng, tổng trở của bản gốm áp điện theo tần số tín hiệu kích thích. Từ các đường đặc trưng cho thấy khi tổng trở có giá trị nhỏ nhất Z_{min} thì dao động cộng hưởng bắt đầu xảy ra, tần số ứng với Z_{min} gọi là tần số cộng hưởng, khi tổng trở có giá trị lớn nhất Z_{max} không còn dao động cộng hưởng, tần số ứng với Z_{max} gọi là tần số phản cộng hưởng. Đặc trưng phổ dao động cộng hưởng trong khoảng tần số cộng hưởng và phản cộng hưởng có độ vuông rõ nét, thể hiện tính chất áp điện của vật liệu dưới tác động của nguồn tín hiệu kích thích [4].

4.3. Khảo sát cấu trúc

Cấu trúc vật liệu được khảo sát bằng phương pháp đo phổ nhiễu xạ tia X trên thiết bị D8 ADVANCE –Bruker.

Hình 7 là kết quả đo phổ nhiễu xạ tia X, cho thấy các vạch nhiễu xạ của vật liệu trùng với các vạch nhiễu xạ đặc trưng của vật liệu $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ có thông số mạng

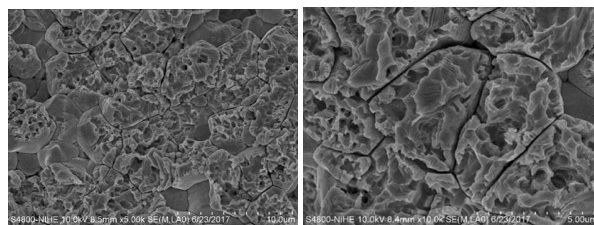
$a = b = 4.0550 \text{ \AA}$, $c = 4.1100 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Vật liệu gồm có cấu trúc tứ giác rất điển hình, với các vạch kép xuất hiện tại vị trí ứng với góc 2θ khoảng $22^\circ, 31^\circ, 44,5^\circ - 50^\circ$, và vạch đơn tại $38,2^\circ$. Với cấu trúc tinh thể như vậy, kết luận rằng mẫu vật liệu đã tổng hợp có thành phần chính nằm lân cận biên pha hình thái học hoàn toàn phù hợp với công thức vật liệu đã chọn.



Hình 7. Phổ nhiễu xạ tia X

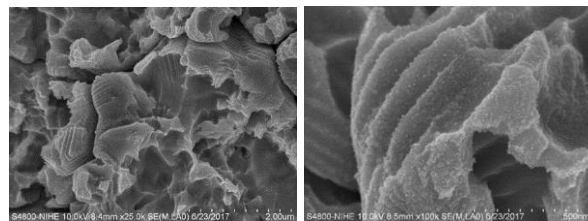
4.4. Khảo sát vi cấu trúc

Vi cấu trúc được khảo sát bằng phương pháp chụp ảnh SEM trên thiết bị S4800 – NIHE.



Hình 8. Ảnh SEM chụp các chế độ phóng đại khác nhau

Hình 8 là ảnh SEM của mẫu vật liệu được chụp ở các độ phóng đại khác nhau. Mẫu gồm không qua một bước xử lý hóa học nào, chỉ được bề ngẫu nhiên và rửa sạch bằng siêu âm trước khi chụp. Điểm đáng chú ý từ vi cấu trúc cho thấy trên mỗi hạt đã có sự hình thành cấu trúc vach đômen dạng tấm xếp chồng [6].



Hình 9. Ảnh SEM chụp ở các chế độ phóng đại cao

Hình 9 là ảnh SEM có phóng đại cao, cho thấy vật liệu có cấu trúc tứ giác nên trên ảnh đã xuất hiện hai loại cấu trúc đômen là 109° và 71° . Đômen 71° là dạng tấm, độ rộng vach đômen khoảng 150 nm, với kiểu cấu trúc vach đômen này hoàn toàn phù hợp với gốm áp điện PZT pha tạp. Đây cũng là kết quả mong đợi vì vật liệu có tính chất áp điện khi trong vật liệu tồn tại cấu trúc vach đômen và sự biến dạng vach đômen dưới tác động của điện trường hoặc ứng suất cơ học [6].

5. So sánh kết quả gốm PSZTM đã tổng hợp với gốm PZT – 4 của hãng Morgan – Mỹ

Về công thức vật liệu và quy trình công nghệ của hãng gốm thương mại Morgan – Mỹ luôn giữ bí mật, chỉ công

bổ tên thương mại và các thông số cơ bản, qua đó cũng chỉ là các số liệu để tham khảo bước đầu. Để có cơ sở so sánh đáng tin cậy, chúng tôi tiến hành khảo sát đồng thời trong cùng một điều kiện các thông số điện môi, sắt điện, áp điện theo chuẩn quốc tế IRE – 61 của loại gốm áp điện lấy từ biến từ siêu âm của thiết bị siêu âm công suất do hãng Morgan cung cấp, có tên thương mại là PZT – 4 và loại gốm PSZTM đã tổng hợp.

Bảng 1. Một số thông số của gốm PSZTM và PZT - 4

Loại gốm	k_p	d_{33} (pC/N)	Q_m	T_c (°C)	E_c (kV/cm)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	ρ (g/cm ³)
PZT- 4	0,56	307	575	355	7,2	25	7,70
PSZTM	0,58	330	527	342	6,8	23,5	7,66

Trong đó: k_p là hệ số liên kết điện cơ; d_{33} là hệ số áp điện; Q_m hệ số phẩm chất; T_c là nhiệt độ Curie; E_c là trường điện kháng; P_r là độ phân cực dư; ρ là khối lượng riêng.

So sánh kết quả cho thấy gốm PSZTM có hệ số liên kết điện cơ k_p và hệ số áp điện d_{33} cao hơn gốm PZT – 4. Hệ số phẩm chất Q_m và nhiệt độ Curie T_c thấp hơn không đáng kể so với PZT – 4, còn các thông số khác gần như tương đương. Sự chênh lệch các số liệu của hai hệ gốm cho thấy hoàn toàn phù hợp với lý thuyết, theo quy luật chung, khi pha tạp cứng vào vật liệu nền PZT sẽ làm tăng các hệ số k_p , d_{33} và giảm Q_m và T_c ; ngược lại, khi pha tạp mềm vào vật liệu nền PZT sẽ làm giảm các hệ số k_p , d_{33} và tăng Q_m và T_c . Lý thuyết và thực nghiệm chỉ ra rằng, bốn thông số k_p , d_{33} và Q_m , T_c không bao giờ tăng hay giảm đồng thời. Tùy theo mục đích ứng dụng mà pha tạp cứng hay mềm để chọn được những thông số phù hợp [4].

Qua bảng so sánh số liệu cho thấy từ việc phân tích cơ sở lý thuyết để xác định thành phần công thức vật liệu, xây dựng quy trình công nghệ, đi đến thực nghiệm đã tổng hợp thành công hệ gốm áp điện PSZTM có những thông số vật lý đặc trưng, tương đương hệ gốm do hãng Morgan – Mỹ chế tạo. Kết luận rằng, công thức vật liệu và quy trình công nghệ đã xây dựng là cơ sở để tổng hợp vật liệu áp điện PZT pha tạp.

6. Kết luận

Như vậy, các vấn đề đặt ra đã được giải quyết là:

Tổng quan được lý thuyết về vật liệu áp điện trên nền PZT pha tạp cứng và mềm, phân tích cơ chế quá trình chuyển pha hình thái của phản ứng pha rắn trong các công đoạn nung vật liệu, cơ chế hình thành cấu trúc vách đômên trong quá trình phân cực. Từ đó, làm cơ sở cho vấn đề chọn công thức vật liệu, xây dựng quy trình công nghệ tổng hợp vật liệu áp điện.

Đã chọn được thành phần công thức của một hệ vật liệu gốm áp điện cứng pha tạp đẳng trị Sr và tạp cứng Mn.

Xây dựng được quy trình công nghệ tổng hợp vật liệu áp điện với từng công đoạn có giải thích cơ chế rõ ràng.

Từ quy trình công nghệ đã tổng hợp thành công hệ vật liệu gốm áp điện $\text{Pb}_{0,96}\text{Sr}_{0,04}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})_{0,996}\text{O}_3 + 0,4\%$ mol MnO_2 . Các đặc tính của vật liệu được khảo sát trên các thiết bị phân tích chất rắn hiện đại như: hệ đo các thông số áp điện Hioki 3532 và Impedance HP 4193A tự động hóa, XRD, SEM. Kết quả thu được cho thấy phù hợp với lý thuyết, các thông số đặc trưng của gốm PSZTM tương đương gốm PZT – 4 của hãng Morgan – Mỹ đã công bố. Theo đó, khẳng định được công thức vật liệu của hệ gốm áp điện cứng đã chọn và quy trình công nghệ đã xây dựng là hoàn hảo. Kết quả của nghiên cứu đã làm chủ được công nghệ tổng hợp vật liệu gốm áp điện trên nền PZT pha tạp.

Kết quả của nghiên cứu này sẽ là cơ sở cho những hướng nghiên cứu tiếp theo như: sản xuất gốm áp điện với số lượng lớn, chế tạo biến từ siêu âm gốm áp điện và thiết bị siêu công suất.

LỜI CẢM ƠN

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí của đề tài nghiên cứu khoa học cấp Đại học Đà Nẵng, đã được phê duyệt năm 2017, “Nghiên cứu tổng hợp, phân tích hệ vật liệu áp điện PZT pha tạp và ứng dụng chế tạo biến từ siêu âm công suất cao”.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Dong Chen, Sanjay K. Sharma, Ackmez Mudhoo, *Handbook on Applications of Ultrasound*, Taylor & Francis Group, LLC, 2012.
- [2] Juan A. Gallego-Juarez and Karl F. Graff, *Power Ultrasonics Applications of High-intensity Ultrasound*, Woodhead Publishing, 2015.
- [3] Walter Heywang, Karl Lubitz, Wolfram Wersing, *Piezoelectricity Evolution and Future of a Technology*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- [4] Kenji Uchino, *Advanced piezoelectric materials*, Woodhead Publishing Limited, 2009.
- [5] T. Asada and Y. Koyama, “Ferroelectric domain structures around the morphotropic phase boundary of the piezoelectric material $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ”, *Physical Review*, B 75, 214111, 2007.
- [6] N. Iwaji, C. Sakaki, N. Wada, H. Takagi, and Sh. Mori, “Ferroelectric domain structures and piezoelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ceramics”, *Engineering Materials*, Vol. 485, 2011, pp. 3-6, 10.4028/www.scientific.net/KEM.485.3.
- [7] J. S. Lee, M. S. Choi, Nguyen Viet Hung, Y. S. Kim, I. W. Kim, E. C. Park, S. J. Jeong, J. S. Song, “Effects of high energy ball-milling on the sintering behavior and piezoelectric properties of PZT-based ceramics”, *Ceramics International*, 33, 2007, pp. 1283–1286.
- [8] I. Kozielski, M. Adamczyk, J. Erhart, “Amplification Testing of Sr doping effect of PZT ceramic on the piezoelectric transformer gain and efficiency proposed for MEMS actuators driving”, *J electroceram*, 29, 2012, pp. 133-138, DOI 10.1007/s10832-012-9746z.

(BBT nhận bài: 06/09/2017, hoàn tất thủ tục phân biên: 30/10/2017)