ẢNH HƯỞNG CỦA NỒNG ĐỘ Zn, Nb ĐẾN NHIỆT ĐỘ THIÊU KẾT VÀ CÁC TÍNH CHẤT CỦA HỆ GỐM ÁP ĐIỆN $Pb_{0,96}Sr_{0,04}(Zr_{53}Ti_{47})_{1-x}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_xO_3$

EFFECT OF Zn, Nb CONCENTRATION ON SINTERING TEMPERATURE AND PROPERTIES OF PIEZOELECTRIC CERAMIC SYSTEMS $Pb_{0.96}Sr_{0.04}(Zr_{53}Ti_{47})_{1-x}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_xO_3$

Nguyễn Văn Thịnh*, Trần Thanh Hà, Phan Ngọc Kỳ, Hoàng Bá Đại Nghĩa

Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật - Đại học Đà Nẵng, Đà Nẵng, Việt Nam[1]

*Tác giả liên hệ / Corresponding author: thinhdhdn@gmail.com

(Nhận bài / Received: 16/8/2023; Sửa bài / Revised: 22/10/2023; Chấp nhận đăng / Accepted: 24/10/2023)

Tóm tắt – Bài báo nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ Zn, Nb (ZN) đến nhiệt độ thiêu kết và các tính chất của hệ gốm áp điện $Pb_{0,96}Sr_{0,04}(Zr_{53}Ti_{47})_{1-x}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_xO_3$ (PSZT-ZN), với x = 0,0 – 2,0. Gốm áp điện PSZT-ZN được tổng hợp bằng phương pháp phản ứng pha rắn từ hỗn hợp các oxit. Ảnh hưởng của nồng độ ZN đến nhiệt độ thiêu kết và các tính chất của vật liệu được nghiên cứu bằng các thiết bị đo và phân tích về chất rắn: đo đặc trưng cộng hưởng, phân tích dữ liệu XRD (X-Ray Diffraction) và SEM (Scanning Electron Microscope), đo tính chất điện môi và sắt điện. Gốm áp điện PSZT – ZN đã thiêu kết tại 950°C, với nồng độ ZN có giá trị x = 0,05. Các thông số vật lý thể hiện đặc trưng của gốm áp điện mềm: d_{33} = 475 pC/N, Q_m = 80, k_P = 0,62, T_C = 228°C và ρ = 7,81 g/cm^3. Gốm áp điện (PSZT- ZN) có các thông số đặc trưng phù hợp để chế tạo biến tử áp điện ứng dụng trong công nghệ siêu âm.

Từ khóa - PSZT-ZN; PZT; ZN; gốm áp điện mềm; gốm áp điện

Abstract - This article studied the effect of Zn, Nb (ZN) concentrations on the sintering temperature and properties of the piezoelectric ceramic system $Pb_{0.96}Sr_{0.04}(Zr_{53}Ti_{47})_{1-x}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_xO_3$ (PSZT-ZN), with x = 0.0 – 2.0. The PSZT-ZN piezoelectric ceramics are synthesized by solid-phase reaction method from a mixture of oxides. The influence of ZN concentration on the sintering temperature and materials properties were studied by measuring and analysis equipment for solids: resonance measurement, XRD and SEM data analysis, measurement dielectric and ferroelectric properties. The PSZT – ZN piezoelectric ceramic was sintered at 950°C, with ZN concentration x = 0.05. This material exhibits the characteristics of soft piezoelectric ceramics: d_{33} = 475 pC/N, Q_m = 80, k_P = 0.62, T_C = 228°C and ρ = 7.81 g/cm^3. Piezoelectric ceramic (PSZT - ZN) has characteristic parameters suitable for manufacturing piezoelectric elements for application in ultrasound technology.

Key words - PSZT-ZN; PZT; ZN; soft piezoelectric ceramic; piezoelectric ceramic

1. Đặt vấn đề

Gốm áp điện cấu trúc perovskite ABO_3 trên cơ sở dung dịch rắn của $PbTiO_3$ và $PbZrO_3$ (gọi tắt PZT) là vật liệu hiện đang được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực kỹ thuật khác nhau: chế tạo cảm biến áp điện, biến tử thu phát sóng siêu âm ứng dụng trong hệ thống sonar thụ động và chủ động… Từ những năm 1950 đến nay, gốm áp điện PZT đã thu hút sự quan tâm của các nhà khoa học với mục đích nghiên cứu cải thiện chế độ công nghệ, đặc tính điện môi, sắt điện và áp điện phù hợp cho mỗi ứng dụng. Tuy nhiên, nhiệt độ thiêu kết của gốm áp điện trên cơ sở PZT khá cao, thông thường khoảng 1200°C. Với nhiệt độ thiêu kết cao gây ra sự bay hơi của PbO ảnh hưởng đến cấu trúc, các thông số đặc trưng của vật liệu [1]. Đã có nhiều nghiên cứu để giảm nhiệt độ thiêu kết của gốm áp điện PZT bằng các phương pháp khác nhau, tuy nhiên mỗi phương pháp đều tồn tại hạn chế nhất định: tạo ra hỗn hợp bột siêu mịn thông qua quy trình sol-gen khá phức tạp, khó kiểm soát [2]; tạo mẫu bằng phương pháp ép nóng đạt kết quả tốt nhưng khó thực hiện [3]; bổ sung các chất trợ thiêu kết sẽ làm giảm tính chất áp điện [4, 5]. Hệ vật liệu relaxor điển hình $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZN) có tính chất điện môi, sắt điện, áp điện tốt và nhiệt độ thiêu kết thấp hơn PZT [6]. Một tồn tại đối với hệ relaxor PZN là rất khó thâm nhập vào cấu trúc perovskite của PZT do dễ hình thành pha pyrochlore trong giai đoạn thiêu kết [7, 8]. Thành phần Zn, Nb trong hệ relaxor PZN có tác dụng làm giảm nhiệt độ thiêu kết và cải thiện các tính chất của PZT [9, 10]. Nồng độ PZN pha vào PZT và tỷ lệ Zr/Ti được xác định theo nguyên tắc, khi tăng hàm lượng PZN thì tỷ lệ Zr/Ti giảm [11]. Lý thuyết đã chỉ ra rằng gốm áp điện PZT có tỷ lệ Zr/Ti = 53/47 tại biên pha hình thái học có các tính chất áp điện tốt nhất [12]. Theo Naratip Vittayakorn cùng cộng sự [13] giải thích rằng, ảnh hưởng của tạp đồng hóa trị Sr^{2+} sẽ ổn định cấu trúc perovskite của PZT và biên pha hình thái học dịch về phía tứ giác. Bán kính ion của Sr^{2+} và Pb^{2+} lần lượt là 1,27Å và 1,33 Å nên Sr^{2+} dễ dàng thay thế ion Pb^{2+} tại vị trí A. Lý thuyết đã giải thích và thực nghiệm đã chứng minh về vật liệu áp trên cơ sở PZT có tính chất áp điện tốt. Tuy nhiên, để phù hợp cho mỗi ứng dụng cần phải định hướng nghiên cứu tổng hợp vật liệu áp điện cứng hay mềm. Với ứng dụng thu sóng siêu âm, cảm biến siêu âm cần phải tổng hợp vật liệu áp điện mềm; còn ứng dụng cho phát sóng siêu âm, siêu âm công suất cần phải tổng hợp vật liệu áp điện cứng. Việc mềm hóa hay cứng hóa vật liệu áp điện phụ thuộc vào thành phần, nồng độ tạp pha vào nền PZT. Mặt khác, cần phải nghiên cứu xây dựng một quy trình công nghệ phù hợp và tối ưu. Từ những lập luận đã nêu, vật liệu nền PZT được chọn là PSZT, thành phần pha tạp là ZN.

Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả chọn công thức vật liệu $Pb_{0.96}Sr_{0.04}(Zr_{53}Ti_{47})1\text{-}x(Zn_{1/3}Nb_{2/3})xO_3$ (PSZT-ZN), với x = 0,0 – 2,0. Chọn nhiệt độ nung thiêu kết 950°C với

[1] The University of Danang - University of Technology and Education, Danang, Vietnam (Nguyen Van Thinh, Tran Thanh Ha, Phan Ngoc Ky, Hoang Ba Dai Nghia)

các mẫu có nồng độ Zn, Nb (ZN) khác nhau. Mục đích tiến hành khảo sát ảnh hưởng của nồng độ (ZN) đến khả năng thiêu kết và các thông số của vật liệu, xác định nồng độ tối ưu của ZN pha vào vật liệu nền PSZT để thu được hệ gốm áp điện mềm có các thông số đặc trưng tốt nhất.

2. Thực nghiệm

2.1. Phương pháp tổng hợp gốm áp điện PSZT-ZN

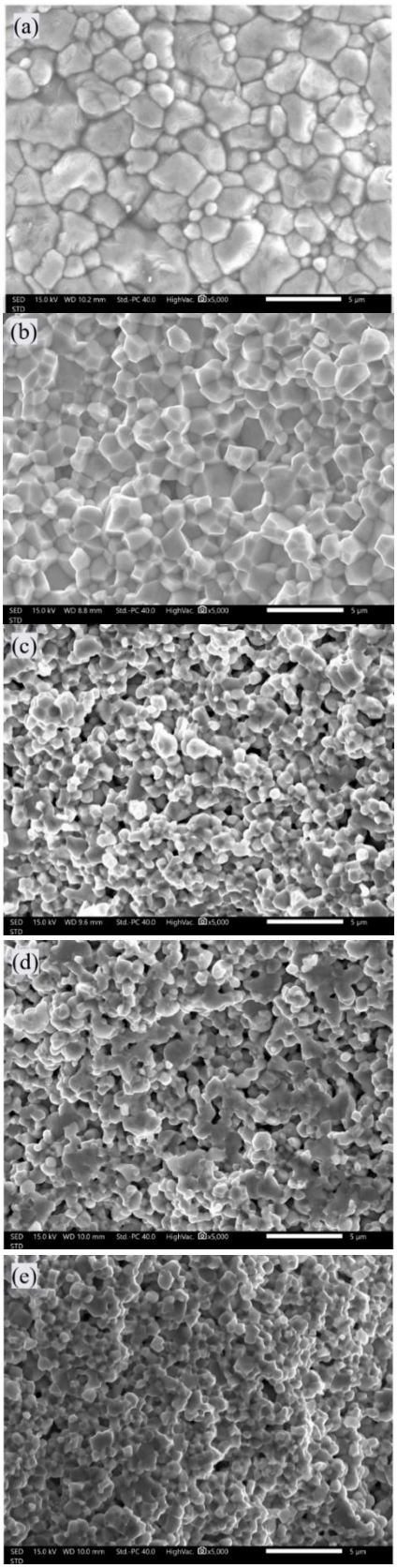
Trong nghiên cứu này, hệ gốm áp điện PSZT-ZN được tổng hợp bằng phương pháp phản ứng pha rắn theo quy trình công nghệ đã được nghiên cứu, công bố [14 - 16]. Khối lượng thành phần các nguyên tố trong hỗn hợp vật việu rắn được xác định dựa theo công thức vật liệu. Nồng độ ZN được khảo sát với các giá trị x = 0,00; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20. Nguyên liệu ban đầu gồm các oxit PbO, ZrO_2, TiO_2, $SrCO_3$, ZnO và Nb_2O_5 có độ tinh khiết 99,8% của hãng Daejung - Hàn Quốc. Hỗn hợp vật liệu rắn được nghiền trộn bằng máy nghiền hành tinh PM400/2-MA-Type, hãng Retsch – Anh, sử dụng bi zirconia có đường kính 15 mm, số lượng 10 viên, khối lượng hỗn hợp vật liệu nghiền 50 gam, trong môi trường nước cất, thời gian 20 giờ, tốc độ nghiền 200 vòng/phút. Tiếp theo, hỗn hợp được ép thành một viên dạng đĩa đường kính 30 mm, lực ép 1500 kg/cm^2, nung sơ bộ đến nhiệt độ 850°C, tốc độ gia nhiệt 5°C/phút, giữ nhiệt độ tại 850°C trong 2 giờ. Sau khi nung sơ bộ vật liệu được nghiền lần 2, thời gian 22 giờ, sau khi nghiền lần 2 ép mẫu thành nhiều viên dạng đĩa đường kính 12 mm, chiều dày 1,4 mm, lực ép 150 kg/cm^2. Nung thiêu kết đến nhiệt độ 950°C, tốc độ gia nhiệt 5°C/phút, giữ nhiệt độ tại 950°C trong 2 giờ. Mẫu sau nung thiêu kết, được mài bóng, hai mặt song phẳng có bề dày 1 mm, phủ điện cực bạc. Phân cực bằng điện trường 3 kV/mm trong dầu silicon, tại nhiệt độ 120°C, thời gian 30 phút. Mẫu khảo sát được gia công theo chuẩn quốc tế IRE – 61 và IRE – 87 về vật liệu áp điện.

2.2. Phương pháp khảo sát đặc trưng

Cấu trúc của gốm được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị D8 - ADVANCE - Bruker. Vi cấu trúc và hình thái được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) JOEL JSM- IT200. Phân bố, kích thước hạt được xác định từ ảnh SEM, sử dụng phần mềm ImageJ tính kích thước trung bình của hơn 200 hạt. Các thông số điện môi, áp điện được đo trên thiết bị LCR Hioki 3532 và Impedance HP 4193A. Hệ số áp điện d_{33} đo bằng máy đo tĩnh điện ZJ-3D, hãng Sinica, Trung Quốc. Đường trễ sắt điện đo bằng phương pháp Sawyer-Tower với điện trường xoay chiều áp đặt lên mẫu tăng dần từ 0 V đến khi đường trễ đạt trạng thái bão hòa. Khối lượng riêng được đo bằng phương pháp Ác-si-mét (Archimedes). Phân cực gốm bằng nguồn cao áp một chiều điều chỉnh được từ 0 – 30 kV.

3. Kết quả và thảo luận

Vi cấu trúc được thể hiện qua ảnh SEM tại Hình 1, kết quả cho thấy ảnh hưởng của hàm lượng ZnO đến mật độ. Hình 1(a) là mẫu PSZT với x = 0,00 gốm thiêu kết không hoàn toàn, kích thước hạt không đồng nhất, biên hạt có khoảng cách lớn. Nguyên nhân dẫn đến kết quả này, do tại nhiệt độ 950°C phản ứng pha rắn chưa đạt đến độ tan chảy hoàn toàn. Theo M. A. Aleem và cộng sự đã tổng hợp gốm áp điện PSZT thiêu kết tốt nhất tại nhiệt độ 1200°C [17].



Hình 1. *Ảnh SEM bề mặt mẫu của hệ gốm áp điện PSZT-ZN theo nồng độ ZN: (a) x= 0,00; (b) x=0,05; (c) x=0,10; (d) x=0,15; (e) x=0,20*

Hình 1(b) là ảnh SEM của mẫu ứng với x = 0,05 cho thấy mật độ dày đặc, đồng nhất, phát triển cỡ hạt lớn. Với kết

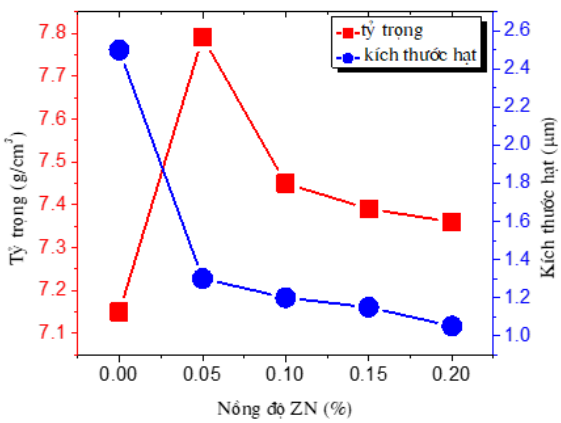
quả này, cho thấy ảnh hưởng của ZnO đã làm giảm nhiệt độ thiêu kết và trong quá trình thiêu kết không tồn tại cấu trúc pyrochlore $Pb_2Nb_2O_7$, hình thành cấu trúc perovskite $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ theo phản (1).

$$1/3Pb_2Nb_2O_7 + 1/3ZnO + 1/3PbO = Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3 \quad (1)$$

Theo Cheol-Woo Anh và cộng sự đã chứng minh, phản ứng (1) xảy ra tại nhiệt độ 950°C [18]. Chứng tỏ, ảnh hưởng của ZnO đến nhiệt độ thiêu kết và gốm đã thiêu kết tại nhiệt độ 950°C. Đặc biệt, tinh thể của hạt có hình kim cương, quan sát kỹ tại các vị trí trống vẫn có hình kim cương đó là vị trí các hạt đã bị tách ra ngẫu nhiên do sự bẻ gãy mẫu. Theo H. Fan và H. E. Kim, tinh thể hạt có hình kim cương là do trong quá trình nung thiêu kết đã hình thành cấu trúc perovskite và khi pha perovskite được hình thành sẽ không tồn tại cấu trúc pyrochlore [19]. Thành phần ZnO và Nb_2O_5 được pha trộn vào hỗn hợp, trong quá trình nung thiêu kết, phản ứng pha rắn ban đầu sẽ tạo thành $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ có cấu trúc perovskite, đồng thời cũng tạo thành cấu trúc pyrochlore của $Pb_3Nb_4O_{13}$ và ZnO, PbO theo phản ứng (2) dưới đây.

$$6Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3 = Pb_3Nb_4O_{13} + 2ZnO + 3PbO \quad (2)$$

Theo X. Zeng và cộng sự, phản ứng (2) tạo thành $Pb_3Nb_4O_{13}$, ZnO, PbO. Khi sinh ra ZnO, theo cơ chế về động lực học phản ứng sẽ có tác dụng chống lại sự sinh ra ZnO, tức là phản ứng chuyển dịch theo chiều bên trái. Kết quả của quá trình này cấu trúc pyrochlore bị triệt tiêu, thúc đẩy cho sự hình thành và ổn định cấu trúc perovskite $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ và thâm nhập vào cấu trúc PZT [20]. Theo X. Zeng, tại nhiệt độ 850°C phản ứng (2) xảy ra theo chiều bên trái khi ZnO tạo thành, cấu trúc perovskite được ổn định, nhiệt độ chuyển pha từ pha thuận điện sang pha sắt điện tại nhiệt độ này [21]. Khi tăng hàm lượng ZN với x = 0,10; x = 0,15; x = 0,20 vi cấu trúc thể hiện qua ảnh SEM, Hình 1 (c), (d), (e) cho thấy xuất hiện nhiều lỗ rỗng, mật độ lỗ rỗng dày đặc hơn theo hàm lượng ZnO tăng dần. Theo C. C. Tsai cùng cộng sự, với hàm lượng ZnO thích hợp sẽ tạo điều kiện cho sự phát triển cỡ hạt, mật độ xếp chặt của hạt cao, biên hạt có khoảng cách rất hẹp. Với hàm lượng ZnO cao, bị dư thừa vượt quá giới hạn hòa tan sẽ phân ly, tồn tại ở biên hạt ngăn cản sự phát triển cỡ hạt và bị bay hơi xuất hiện lỗ rỗng, giảm mật độ hạt [22]. Quá trình phát triển cỡ hạt, mật độ xếp chặt của hạt tăng. Đây là cơ sở kết luận thành phần ZnO có tác dụng giảm nhiệt độ thiêu kết đối với hệ gốm PSZT-ZN.

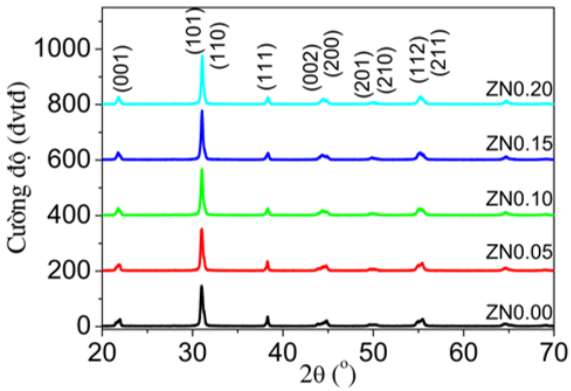


Hình 2. *Ảnh hưởng nồng độ ZN đến khối lượng riêng và kích thước hạt của hệ gốm áp điện PSZT-ZN*

Hình 2 cho thấy ảnh hưởng của hàm lượng ZN đến khối lượng riêng của vật liệu. Kết quả cho thấy mẫu với hàm lượng ZN, x = 0,05 có khối lượng riêng lớn nhất ρ = 7,81 g/cm^3, tăng dần nồng độ ZN khối lượng khối lượng riêng giảm dần. Kết quả này phù hợp với các giải thích về hình thái, vi cấu trúc, mật độ hạt qua ảnh SEM đã nêu trên.

Kết luận bước đầu, vật liệu đã thiêu kết tại nhiệt độ 950°C, ứng với hàm lượng ZN tại x = 0,05 có mật độ, độ đồng nhất cao.

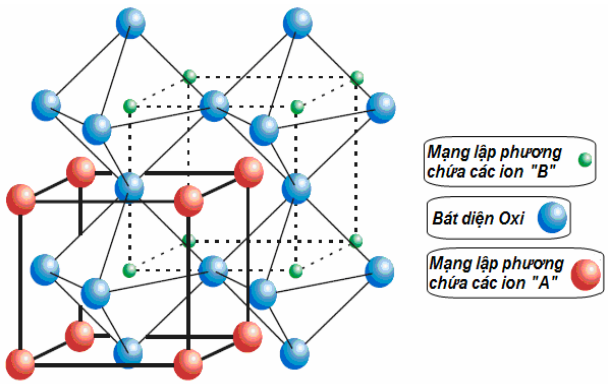
Cấu trúc được khảo sát bằng cách phân tích dữ liệu XRD thể hiện qua Hình 3. Kết quả cho thấy, vật liệu tồn tại duy nhất pha perovskite, không xuất hiện pha pyrochlore và pha lạ. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với cơ chế phản ứng (2).



Hình 3. *Phổ nhiễu xạ tia X theo nồng độ ZN của hệ gốm áp điện PSZT - ZN*

Mặt khác, từ giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) được thực hiện với góc nhiễu xạ 2θ từ 20^0 đến 80^0 tại Hình 3. Các đỉnh nhiễu xạ tại vị trí 2θ khoảng 22,12°, 31,52°, 38,81°, 45,17°, 50,80°, 56,10° và 65,76° tương ứng với các mặt phản xạ (001), (101), (110), (111), (002), (200), (201), (210), (112) và (211) của cấu trúc perovskite. Quan sát kỹ hơn tại đỉnh nhiễu xạ với góc 2θ = 42 - 46° tồn tại hai đỉnh tương ứng với mặt phản xạ 002 và 200. Kết quả này, chứng tỏ trong cấu trúc perovskite của vật liệu tồn tại pha tứ giác [23].

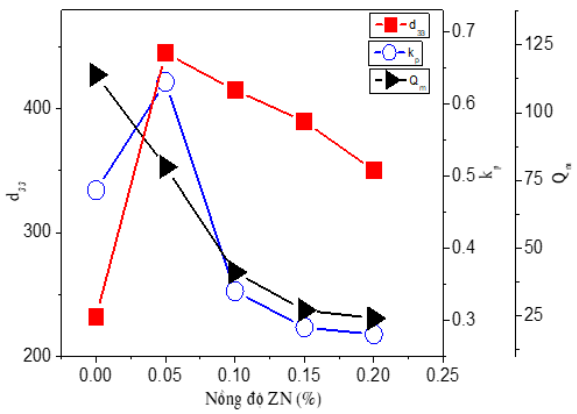
Để xác định vị trí Nb^{5+} thay thế vào cấu trúc perovskite, R.B. Atkin cùng cộng sự đã đưa ra mô hình cấu trúc tinh thể xác vị trị ion Nb^{5+} thay thế vào bát diện ô-xy tại vị trí B, Hình 5 [24].



Hình 4. *Vị trí nguyên tố B của bát diện ô-xy trong cấu trúc perovskite ABO_3*

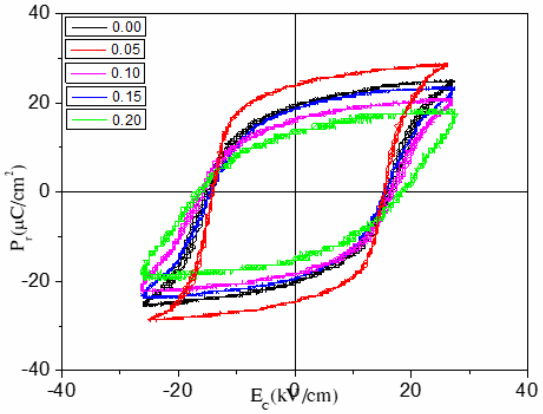
Từ Hình 4 đã xác định vị trí thế của ion Nb^{5+}. Xét về bán kính nguyên tử của các nguyên tố: Nb^{5+} (0,78Å), Zr^{4+} (0,86Å), Ti^{4+} (0,745Å) và Pb^{2+} (0,133Å). Do đó, ion Nb^{5+} dễ dàng thay thế ion Zr^{4+} và Ti^{4+} tại vị trí B trong cấu trúc perovskite. Khi ion Nb^{5+} được thế vào vị trí B sẽ sinh ra vị trí khuyết ion Pb^{2+} để đảm bảo tính trung hòa điện tích và cứ hai ion Nb^{5+} được thế vào vị trí B sẽ sinh ra khuyết một ion Pb^{2+} tại vị trí A. Sự khuyết ion Pb^{2+} tại vị trí A sẽ làm tăng khả năng phân cực tự phát và biến dạng vách đô-men [25]. Mặt khác, gốm áp điện trên cơ sở PZT sẽ được cứng hóa hay mềm hóa tùy thuộc vào nguyên tố tạp pha vào là a-xép-to (aceptor) hay đô-no (donor). Ion Nb^{5+} là tạp đô-no có tác dụng mềm hóa gốm áp điện trên cơ sở PZT, dẫn đến các các thông số đặc trưng thể hiện tính chất gốm áp điện mềm, các hệ số d_{33} và k_P cao và Q_m thấp [26, 27].

Hình 5, biểu diễn sự phụ thuộc hệ số áp điện d_{33}, hệ số liên kết điện cơ k_P, hệ số phẩm chất cơ học Q_m theo nồng độ ZN. Kết quả thực nghiệm cho thấy hệ gốm PSZT-ZN thể hiện đặc trưng gốm áp điện mềm, hoàn toàn phù hợp với lập luận đã nêu về sự ảnh hưởng của ion Nb^{5+} đến tính chất áp điện của gốm áp điện trên cơ sở PZT. Với nồng độ ZN, x = 0,05 đạt các thông số tốt nhất d_{33} = 475 pC/N, k_P = 0,62, Q_m = 80. Khi tăng dần nồng độ ZN các hệ số d_{33} và k_P giảm, sự thay đổi này, phù hợp với giải thích phần trên về nồng độ ZnO dư thừa ảnh hưởng đến độ hòa tan trong quá trình nung thiêu kết dẫn đến tính chất áp điện có sự thay đổi theo chiều hướng không tốt.

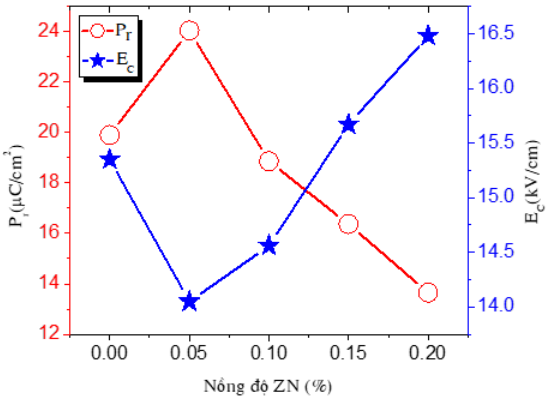


Hình 5. *Ảnh hưởng của nồng độ ZN đến các thông số d_{33}, k_P, Q_m của hệ gốm áp điện PSZT-ZN*

Hình 6, là đường trễ sắt điện biểu diễn mối quan hệ giữa độ phân cực dư P_r và điện trường kháng E_C với các nồng độ khác nhau của ZN. Quan sát đặc trưng cho thấy các đường trễ sắt điện đều đạt bão hòa dưới tác dụng của điện trường xoay chiều. Theo Hình 7, độ phân cực dư P_r = 24 μC/cm^2, điện trường kháng E_C = 14,2 kV/cm ứng với mẫu có nồng độ ZN, x=0,05. Với mẫu có nồng độ ZN, x=0,00 độ phân cực dư P_r = 19,6 μC/cm^2, điện trường kháng E_C = 15,3 kV/cm. So sánh kết quả cho thấy mẫu có nồng độ ZN, x=0.05 có Pr tăng và Ec giảm, thể hiện đặc trưng vật liệu sắt điện mềm. Tăng dần nồng độ ZN, giá trị P_r và E_C có xu hướng đảo ngược. Mặt khác, theo kết quả phân tích ảnh SEM cho thấy kích thước hạt lớn nhất với mẫu có nồng độ ZN, x=0,05, kích thước hạt giảm dần tương ứng nồng độ ZN tăng dần. Theo H. Liu cùng cộng sự, vi cấu trúc có kích thước hạt lớn sẽ tạo nên sự chuyển động dễ dàng của vách đô-men, tạo nên sự tái định hướng phân cực dễ dàng dưới tác dụng của điện trường ngoài, do đó dẫn đến độ phân cực dư P_r cao và điện trường kháng E_C thấp [28, 29].

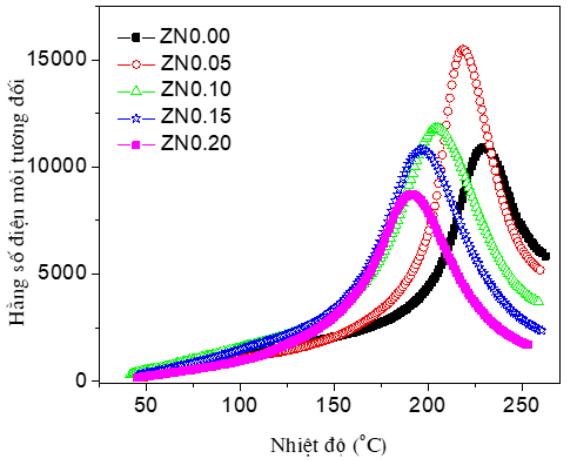


Hình 6. *Đường trễ sắt điện theo nồng độ ZN của hệ gốm áp điện PSZT-ZN*

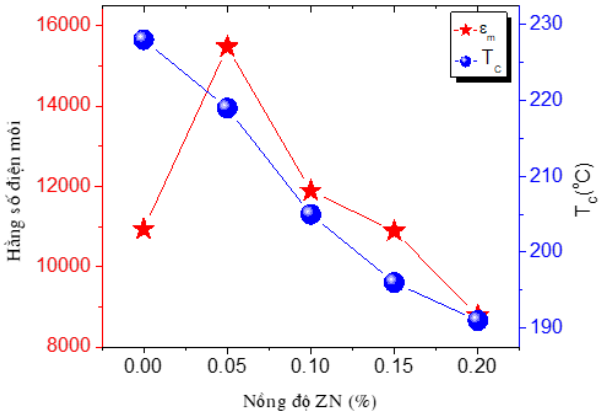


Hình 7. *Ảnh hưởng của hàm lượng ZN đến P_r và E_C của hệ gốm áp điện PSZT – ZN*

Hình 8 và 9, biểu diễn đặc trưng chuyển pha, sự phụ thuộc hằng số điện môi theo nhiệt độ, đo tại tần số 10 kHz. Đặc trưng chung với các nồng độ khác nhau của ZN vật liệu chuyển pha sắc nét, không phải chuyển pha nhòe, thể hiện vật liệu có tính chất sắt điện điển hình. Với nồng độ ZN, x = 0,00 0nhiệt độ T_C = 230°C, thấp hơn nhiều so với PZT 53/47 có nhiệt độ T_C = 350°C. Kết quả này phù hợp với công bố của N. Vittayakorn đã nghiên cứu ảnh hưởng của Sr^{2+} đến tính đặc tính sắt điện của gốm áp điện PZT, với nồng độ Sr^{2+} có giá trị 0,04% nhiệt độ T_C = 230°C [30]. Ảnh hưởng của nồng độ ZN cho thấy nhiệt độ T_C, hằng số điện môi giảm dần tương ứng với nồng độ ZN tăng dần. Với nồng độ ZN, x = 0,05 hằng số điện môi bằng 15000, nhiệt độ T_C = 228°C, đặc trưng chuyển pha sắc nét rõ rệt. Kết quả này được lý giải, do ảnh hưởng của ZnO đến nhiệt độ thiêu kết, tạo ra gốm có mật độ cao, kích thước hạt lớn. Mặt khác do sự thay thế của ion Nb^{5+} vào vị trí B, tạo ra vị trí khuyết Pb, dẫn đến biến dạng vách đô-men dễ dàng góp phần tăng hằng số điện môi và nhiệt độ T_C [31, 32]. Khi tăng nồng độ ZN với nồng độ cao hơn vượt quá giới hạn hòa tan sẽ phân ly ở ranh giới hạt cản trở biến dạng vách đô-men, cấu trúc tinh thể bị biến dạng do tỷ số c/a thay đổi, dẫn đến hằng số điện môi, nhiệt độ T_C giảm, đỉnh chuyển pha giảm độ sắc nét [33].



Hình 8. *Ảnh hưởng của nồng độ ZN đến hằng số điện môi, đặc trưng chuyển pha và nhiệt độ chuyển pha Curie (T_C) của hệ gốm áp điện PSZT-ZN*



Hình 9. *Ảnh hưởng nồng độ ZN đến hằng số điện môi và nhiệt độ T_C của hệ gốm áp điện PSZT-ZN*

Để khẳng định kết quả của nghiên cứu này, tài liệu tham khảo là cơ sở định hướng tiếp cận nghiên cứu, căn cứ để phân tích, đối sánh. Mặt khác, các thông số đặc trưng của vật liệu PSZT-ZN như: hệ số liên kết điện cơ (k_p), hệ số áp điện (d_{33}), hệ số phẩm chất điện cơ (Q_m), nhiệt độ chuyển pha Curie (T_C) và khối lượng riêng (ρ) đã được liệt kê và so sánh với các loại gốm mềm thương mại và ứng dụng [34, 35], trong Bảng 1. Kết quả so sánh cho thấy, các tính chất cơ điện của vật liệu áp điện PSZT - ZN tương đương với tính chất của các vật liệu áp điện mềm thương mại. Do đó, vật liệu áp điện mềm của nghiên cứu này phù hợp cho các ứng dụng chế tạo cảm biến áp điện, biến tử thu sóng siêu âm trong hệ thống sonar.

Bảng 1. *Bảng so sánh các thông số đặc trưng của vật liệu áp điện PSZT-ZN [NC] và các hệ vật liệu áp điện mềm khác*

Thành phần	k_p	d_{33}	Q_m	T_c	ρ	TLTK
	-	pC/N	-	°C	g/cm^3	
PSZT- ZN	0,62	475	80	228	7,81	[NC]
Type PZ23	0,51	330	100	250	7,70	[34]
Type PZ27	0,59	440	80	245	7,70	[34]
Type PZ29	0,62	525	90	235	7,45	[34]
PZT- 5A.Navy	0,56	350	75	245	7,80	[35]
PZT- 5H.Navy	0,59	485	70	250	7,82	[35]

4. Kết luận

Nhóm tác giả đã tổng hợp thành công hệ gốm áp điện $Pb_{0.96}Sr_{0.04}(Zr_{53}Ti_{47})_{0,95}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0,05}O_3$ (PSZT-ZN) từ hỗn hợp các oxit rắn có thành phần khối lượng theo công thức PSZT-ZN, bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Cấu trúc, vi cấu trúc và các thông số đặc trưng đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy với mẫu có hàm lượng ZN, x = 0,00 gốm thiêu kết không hoàn toàn, có các tính chất không tốt. Với nồng độ ZN, x = 0,05, hệ gốm áp điện PSZT-ZN đã thiêu kết tại nhiệt độ 950°C, các tính chất và thông số đặc trưng rất tốt. Hệ gốm áp điện này có hệ số áp điện, hệ số phẩm chất cơ học, hệ số liên kết điện cơ, nhiệt độ Curie, khối lượng riêng, độ phân cực dư và điện trường kháng tương ứng là: d_{33} = 475 pC/N, Q_m = 80, k_P = 0,62, T_C = 228°C và ρ = 7,81 g/cm^3, Pr = 24 μC/cm^2, E_C = 14,2 kV/cm. Khi tăng dần nồng độ ZN với x = 0,10; 0,15; 0,20 các tính chất, thông số đặc trưng dịch chuyển theo chiều hướng xấu. Các thông số của hệ gốm PSZT-ZN thể hiện đặc trưng của gốm áp điện mềm phù hợp cho các ứng dụng chế tạo cảm biến áp điện, biến tử thu sóng siêu âm. Ngoài ra, trên cơ sở hệ gốm áp điện mềm PSZT-ZN, tiếp tục nghiên cứu ảnh hưởng của các tạp a-xep-to như Mn, Fe để cứng hóa vật liệu làm tăng hệ số phẩm chất cơ học Q_m, ứng dụng chế tạo biến tử siêu âm công suất.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] A.I. Kingon and J.B. Clark, "Sintering of PZT ceramics Atmosphere control", *J. Am. Ceram. Soc*, Vol. 66, No. 3, pp. 253 – 257, 1983.

[2] T. Hayashi, T. Inoue, and Y. Akiyama, "Low temperature sintering of PZT powders coated with $Pb_5Ge_3O_{11}$ by sol-gel method*", J. Eur. Ceram. Soc*, Vol. 19, No. 5, pp. 999 - 1005, 1999.

[3] N.D. Patel and P.S. Nicholson "Comparision of piezolelectric properties of hot-pressed and sintered PZT", *Am. Ceram. Soc. Bull*, Vol. 65, No. 6, pp. 783 – 789, 1986.

[4] G. Zhiun, L. Longtu, G. Suhua, and Z. Xiaowen "Low-temperature sintering of lead-based piezoelectric ceramics", *J. Am. Ceram. Soc*, Vol. 72, No. 2, pp. 486 – 501, 1989.

[5] S. Kaneko, D. Dong, and K. Murakami, "Effect of simultaneous addition of $BiFeO_3$ and $Ba(Cu_{0.5}W_{0.5})O_3$ on lowering of sintering temperature of Pb(Zr, Ti)O_3 ceramics", *J. Am. Ceram. Soc*, Vol. 81, No. 8, pp. 1013 – 1018, 1998.

[6] T. R. Shrout and A. Halliyal "Preparation of lead-based ferroelectric relaxors for capacitors", *Am. Ceram. Soc*, Vol. 66, No. 4, pp. 704 – 800, 1987.

[7] A. Halliyal, U. Kumar, R.E. Newnham, and L.E. Cross, "Stabilization of the perovskite phase and dielectric properties of ceramics in the $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$-$BaTiO_3$ system", *Am. Ceram. Soc*. Vol. 66, No. 2, pp. 671 – 677, 1987.

[8] H. Fan and H. E. Kim, "Perovskite stabilization and electromechanical properties of polycrystalline lead zinc niobate-lead zirconate titanate", *J. Appl. Phys*, Vol. 91, No. 9, pp. 317 – 322, 2002.

[9] L. E. Cross, "Relaxor ferroelectrics. Ferroelectrics", *J. Appl. Phys*, Vol. 76, No. 3, pp. 241 -246, 1987.

[10] S. E. Park and T.R. Shrout, "Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals", *J. Appl. Phys*, Vol. 82, No. 6, pp. 82 – 87, 1997.

[11] S. M. Lee, C. B. Yoon, S. H. Lee, and H. E. Kima, "Effect of lead zinc niobate addition on sintering behavior and piezoelectric properties of lead zirconate titanate ceramic", *Materials Research Society*, Vol. 16, No. 1, pp. 202 – 208, 2004.

[12] K. Uchino, *"Advanced piezoelectric materials"*, Woodhead Publishing Limited, 2009.

[13] N. Vittayakorn, S. Uttiya, G. Rujijanagul, and D. P. Cann, "Dielectric and ferroelectric characteristics of 0.7PZT–0.3PZN ceramics substituted with Sr", *J. Phys. D: Appl. Phys*, Vol. 38, No. 7, pp.

2942–2946, 2005.

[14] N. V. Thinh, "Research on Building Technology Process of Doping PZT Piezoelectric Materials". *The University of Danang - Journal of Science and Technology*, Vol. 11, No. 120.2, pp. 113-117, 2017.

[15] N. V. Thinh and T. V. Chuong, "Research on Manufacturing Hard Piezoelectric Ceramics Based on Doped PZT53/47". *The Proceedings 10th National conference on solid state physics and materials science*, No. 1, pp. 176 – 179, 2017.

[16] T. V. Chuong, N. N. Tuan, D. V. On, and N. V. Thinh, "Research and Manufacture Soft Piezoelectric Materials Used in Hydroacoustic Transducers". *The Proceedings 10th National conference on solid state physics and materials science*, No. 1, pp. 126 – 131, 2017.

[17] M. A. Aleem, H. Nawaz, M. Shuaib, S. Qaisar, and M. S. Akbar, "Piezoelectric and pyroelectric properties of Sr-doped PZT (PSZT) with minor manganese additions", *Journal of Physics*, Vol. 39, No. 4, pp. 439 – 445, 2013.

[18] C. W. Ahn, H. C. Song, and S. Nahmw, "Effect of ZnO and CuO on the Sintering Temperature and Piezoelectric Properties of a Hard Piezoelectric Ceramic", *J. Am. Ceram. Soc*, Vol. 89, No. 3, pp. 921 – 925, 2006.

[19] H. Fana and H. E. Kim, "Perovskite stabilization and electromechanical properties of polycrystalline lead zinc niobate–lead zirconate titanate", *J. Appl. Phys*, Vol. 91, No. 1, 2002.

[20] X. Zeng, A. L. Ding, T. Liu, G. C. Deng, X. S. Zheng, and W. Cheng, "Excess ZnO Addition in Pure and La-Doped PZN–PZT Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc*, Vol. 89, No. 8, pp. 728–730, 2006.

[21] X. Zeng, A. L. Ding, T. Liu, G. C. Deng, and X. S. Zheng, "Excess ZnO addition in PZN–PLZT ceramics", *Phys. stat. sol*. Vol. 202, No. 9, pp. 1842–1847, 2005.

[22] C. C. Tsai, S. Y. Chub, C. S. Hong, and S. F. Chend, "Effects of ZnO on the dielectric, conductive and piezoelectric properties of low-temperature-sintered PMnN-PZT based hard piezoelectric ceramics", *Journal of the European Ceramic*, Vol. 31, No. 9, pp. 2013–2022, 2011.

[23] R. Nie, Q. Zhang, Y. Yue, H. Liu, Y. Chen, Q. Chen, J. Zhu, P. Yu, and D. Xiao, "Phase structure–electrical property relationships in $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$–$Pb(Zr,Ti)O_3$-based ceramics", *J. Appl. Phys*, Vol. 119, No. 8, pp. 131 – 137, 2016.

[24] R. B. Atkin and R. M. Fulrath, "Point Defects and Sintering of Lead Zirconate-Titanate", *Journal of The American Ceramic*, Vol. 54, no 5, pp. 234 – 239, 2017.

[25] M.W. Barsoum, *"Fundamental of Ceramics"*, IOP Publishing Ltd, USA, 2003.

[26] P.S. Silva Jr, M. Venet, and O. Florencio, "Influence of diffuse phase transition on the anelastic behavior of Nb-doped $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ ceramics", *J. Alloys Compd*, Vol. 47, No. 5, pp. 784–789, 2015.

[27] M.M.S. Pojucan, M.C.C. Santos, F.R. Pereira, M.A.S. Pinheiro, and M.C. Andrade, "Piezoelectric properties of pure and (Nb^{5+},Fe^{3+}) doped PZT ceramics", *Ceram. Int*, Vol. 36, No. 7, 1851–1855, 2010.

[28] H. Liu *et al.*, "Critical role of monoclinic polarization rotation in high-performance perovskite piezoelectric materials", *Phys. Rev. Lett*. Vol. 119, No. 1, 017601, 2017.

[29] Y. Luo, T. Pu, S. Fan, H. Liu, and J. Zhu, "Enhanced piezoelectric properties in low-temperature sintering PZN–PZT ceramics by adjusting Zr/Ti ratio", *Journal of advanced dielecteics*, Vol. 12, No. 2, pp. 361- 367, 2022.

[30] N. Vittayakorn, "Effects of strontium on the characteristics of $Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O_3$–$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ceramics", *Taylor & Francis*, vol 16, No. 4, pp. 402 – 408, 2007.

[31] H. T. Martirena and J. C. Burfoot, "Grain-size effects on properties of some ferroelectric ceramics", *J Phys C Solid State Phys*, Vol. 9, No. 3, pp. 82–87, 1974.

[32] A. Mirzaei1, M. Bonyani, and S. Torkian, "Effect of Nb doping on sintering and dielectric properties of PZT ceramics. Processing and Application of Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc*, Vol. 10, No. 3, pp. 175–182, 2016.

[33] G. A. Randall, N. Kim, J. P. Kucera, W. Gao, and T. R. Shrout, "Instrinsic and extrinsic size in fine-grained morphotropic-phase-boundary lead zirconate titanate ceramics", *J Am Ceram Soc*, Vol. 81, No. 8, pp. 67–72, 1998.

[34] CTS, "Traditional soft PZT for sensor applications", Ferroperm™ Piezoceramics [Online]. Availabe: https://www.ferropermpiezoceramics.com/material/traditional-soft-pzt-for-sensor-applications/ [Accessed 06/15/2023].

[35] M. W. Hooker, "Properties of PZT-Based Piezoelectric Ceramics Between-150 and 250°C", *Lockheed Martin Engineering & Sciences Co*, Hampton, Virginia, 1998.