



SPMS
2023

Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Thành phố Hồ Chí Minh, 5 – 7/11/2023

HỘI NGHỊ VẬT LÝ CHẤT RẮN VÀ KHOA HỌC VẬT LIỆU TOÀN QUỐC LẦN THỨ XIII

TUYỂN TẬP BÁO CÁO

QUYỂN 2



NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA HÀ NỘI

ẢNH HƯỞNG CỦA TẠP Ta ĐẾN TÍNH CHẤT ÁP ĐIỆN CỦA GÓM KNLNST-BNKZ, Hoàng Ngọc An, Dụng Thị Hoài Trang, Lê Thị Liên Phương, Phan Đình Giở, Lê Trần Uyên Tú*, Võ Thanh Tùng*	813
ẢNH HƯỞNG CỦA TẠP MnO ₂ ĐẾN MỘT SỐ TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA GÓM ÁP ĐIỆN CỨNG $0,97[(Pb_{0,94}Sr_{0,05}La_{0,01})(Zr_{0,54}Ti_{0,46})O_3]-0,024[Bi(Mn_{1/2}Ti_{1/2})O_3]$ $0,006[Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3]$, Nguyễn Đình Việt, Dụng Thị Hoài Trang, Lê Thị Liên Phương, Đỗ Viết Ôn, Lê Trần Uyên Tú*, Võ Thanh Tùng*	816
ẢNH HƯỞNG CỦA HÀM LƯỢNG AI ĐẾN CẤU TRÚC VÀ MỘT SỐ TÍNH CHẤT CỦA HỢP KIM ENTROPY CAO TiVZrNbAl _x (x = 0,25 - 1,0), Nguyễn Văn Toàn*, Đoàn Đình Phương, Đinh Chí Linh, Nguyễn Quang Huân, Đào Thị Mỹ Hạnh, Nguyễn Thị Hòa, Phạm Trung Kiên, Bùi Đức Long, Phùng Thị Hồng Vân, Vũ Thăng Long, Trần Bảo Trung*	819
NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU ĐỒNG XÓP GIA CƯỜNG ỚNG NANÔ CÁC BÓN ỨNG DỤNG TRONG CHUYÊN HÓA QUANG NHIỆT, Nguyễn Phan Đức Nghĩa, Nguyễn Thị Minh Hiền, Nguyễn Thị Vân Anh, Trần Văn Hậu, Trần Bảo Trung, Đoàn Đình Phương, Oleg Smorygo, Bùi Hùng Thắng*	823
NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO LỚP MẠ ĐIỆN HỢP KIM Zn-Ni GIA CƯỜNG VẬT LIỆU GRAPHENE, Nguyễn Thị Minh Hiền, Nguyễn Xuân Toàn, Mai Thị Phương, Nguyễn Thị Ngọc Tú, Trần Văn Hậu, Bùi Huy, Nguyễn Thị Vân Anh, Nguyễn Việt Dũng, Phan Ngọc Minh, Bùi Hùng Thắng*	828
NGHIÊN CỨU HÌNH THÁI CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT CƠ, NHIỆT CỦA POLYME BLEND TRÊN CƠ SỞ PA12 VÀ PPO, Phạm Thế Long, Nguyễn Thị Ngoan, Nguyễn Xuân Anh, Lê Thị Thúy Hằng, Lương Như Hải*	833

ẢNH HƯỞNG CỦA TẠP MnO_2 ĐẾN MỘT SỐ TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA GỐM ÁP ĐIỆN CỨNG $0,97[(Pb_{0,94}Sr_{0,05}La_{0,01})(Zr_{0,54}Ti_{0,46})O_3] - 0,024[Bi(Mn_{1/2}Ti_{1/2})O_3] - 0,006[Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3]$

Nguyễn Đình Việt, Đặng Thị Hoài Trang, Lê Thị Liên Phương, Đỗ Việt Ôn, Lê Trần Uyên Tú*, Võ Thanh Tùng*

Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, Số 77, Đường Nguyễn Huệ, TP. Huế

*Email: tulettranuyen@hueuni.edu.vn; vttung@hueuni.edu.vn

Tóm tắt:

Hệ gốm áp điện $0,97Pb_{0,94}Sr_{0,05}La_{0,01}(Zr_{0,54}Ti_{0,46})O_3 - 0,024Bi(Mn_{1/2}Ti_{1/2})O_3 - 0,006Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3}) + x\%kl MnO_2$ với $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ và $1,00$ được chế tạo thành công bằng phương pháp gốm truyền thống với nhiệt độ thiêu kết $1150^\circ C$. Gốm chế tạo có cấu trúc pha perovskit thuần tứ giác, mật độ trung bình của gốm từ $7,63 g/cm^3$ đến $7,75 g/cm^3$. Tính cứng được cải thiện khi pha tạp MnO_2 vào hệ gốm PSLZT-BMT và tại nồng độ $x = 0,50\%kl$, thành phần gốm M0,50 thu được tính chất áp điện, sắt điện khá lớn với hệ số liên kết điện cơ $k_p = 0,59$, hệ số áp điện $d_{33} = 185 pC/N$, hằng số điện môi $\epsilon = 979$ và tổn hao tan $\delta = 0,0066$. Hệ vật liệu PSLZT-BMT pha tạp MnO_2 hứa hẹn sẽ là vật liệu được ứng dụng tốt trong các thiết bị siêu âm, thủy âm.

Từ khóa: gốm áp điện cứng, MnO_2

GIỚI THIỆU

Trong nhiều năm qua, hệ gốm áp điện cứng trên cơ sở $Pb(Zr_{0,51}Ti_{0,49})O_3$ pha tạp Mn, ZnO đã được chế tạo và ứng dụng thành công trong các thiết bị siêu âm, siêu âm dưới nước, ... tại Bộ môn Vật lý công nghệ. Hệ gốm cứng tốt nhất chế tạo được là PZT51/49 - 0,4%kl MnO_2 - 0,15%kl ZnO (kl, khối lượng) với các thông số: $k_p = 0,59$, $d_{31} = 86 pC/N$, $Q_m = 1671$, $d_{33} = 185 pC/N$, $T_c = 345^\circ C$. Rõ ràng, một số thông số còn thấp hơn so với một số loại gốm áp điện cứng đã thương mại hóa như PZT-8 ($d_{33} = 240 pC/N$, $Q_m = 900$, $k_p = 0,52$) hay PZT-4 ($d_{33} = 300 pC/N$, $Q_m = 400$, $k_p = 0,60$). Để đáp ứng yêu cầu cực tiểu hóa kích thước và nâng cao công suất mà thực tế đòi hỏi, cần phải phải có các loại gốm với các thông số như hệ số liên kết điện cơ k_p cao, hệ số phẩm chất cơ học (Q_m) cao, hệ số áp điện (d_{33}) cao, nhiệt độ Curie (T_c) cao và giá trị tổn hao điện môi thấp. Cho đến nay, rất nhiều nỗ lực đã được thực hiện nhằm cải thiện tính chất cơ điện của vật liệu trên cơ sở PZT. Tuy nhiên, Q_m cao, k_p và d_{33} cao không phải dễ dàng thu được đồng thời. Giải pháp phổ biến nhất được sử dụng để đáp ứng yêu cầu nêu trên là đưa các tạp đa hóa trị vào vị trí B, ví dụ, $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN) hoặc $Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3$ (PMS), để tạo thành các tác nhân ghim sự chuyển động của các vách đô men bởi các vị trí khuyết oxy [1, 2, 3]. Nó là kết quả của việc cùng tồn tại các ion Mn^{2+}/Mn^{3+} trong quá trình thiêu

kết ở nhiệt độ cao. Tác dụng của MnO_2 đến các tính chất điện môi, áp điện của gốm đa thành phần trên cơ sở PZT chưa được nghiên cứu kỹ [4]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi chế tạo và nghiên cứu ảnh hưởng của MnO_2 đến cấu trúc và tính chất áp điện, sắt điện của hệ gốm $0,97Pb_{0,94}Sr_{0,05}La_{0,01}(Zr_{0,54}Ti_{0,46})O_3 - 0,024Bi(Mn_{1/2}Ti_{1/2})O_3 - 0,006Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3}) + x\%kl MnO_2$ với $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ và $1,00$.

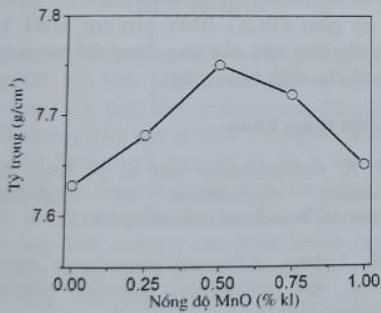
THỰC NGHIỆM

Hệ vật liệu áp điện có công thức hóa học $0,97Pb_{0,94}Sr_{0,05}La_{0,01}(Zr_{0,54}Ti_{0,46})O_3 - 0,024Bi(Mn_{1/2}Ti_{1/2})O_3 - 0,006Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3}) + x\%kl MnO_2$ với $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ và $1,00$. Các vật liệu ban đầu được sử dụng để chế tạo gốm là PbO , Sb_2O_3 , MnO_2 , Bi_2O_3 , $SrCO_3$, La_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 với độ tinh khiết 99%, được cân theo đúng tỷ lệ mong muốn và nghiền sơ bộ trong 2 giờ bằng với máy nghiền bi trực đứng theo nguyên lý cọ xát được thiết kế bởi nhóm nghiên cứu Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. Bột sau khi nghiền được nung sơ bộ ở nhiệt độ $850^\circ C$ trong 2 giờ. Vật liệu sau khi nung sơ bộ được tiếp tục nghiền trong 2 giờ với máy nghiền bi trực đứng với các thông số kỹ thuật như đã nêu. Sử dụng máy ép đơn trục, ép bột thành dạng viên hình trụ có đường kính 12 mm ở áp lực $1,5 T/cm^2$. Để ngăn cản sự bay hơi mạnh của PbO trong quá trình nung, đặc biệt là quá trình thiêu kết với nhiệt độ cao, người ta thường sử dụng bột phủ để phủ lên mẫu thiêu kết, tạo môi trường khí

quyển chứa hơi PbO trong cốc nung đậy kín. Sau khi tạo hình, các hệ mẫu được thiêu kết tại nhiệt độ 1150 °C, thời gian ủ nhiệt là 2 giờ, tốc độ gia nhiệt là 300 °C/giờ. Khối lượng riêng của các mẫu gốm được xác định bằng phương pháp Archimedes sử dụng dung dịch ethanol. Các mẫu gốm được tạo điện cực bằng bạc và được phân cực trong dầu Silicon ở nhiệt độ 120 °C, điện trường 35 kV/cm trong 30 phút. Mẫu phân cực được đo các tính chất điện sau 24 giờ. Tính chất điện môi theo nhiệt độ được xác định bằng RLC HIOKI 3532 với chương trình tự động, nhiệt độ của mẫu được đo sử dụng Digital Mutimeter 7562. Tính chất áp điện được xác định từ tần số cộng hưởng-phản cộng hưởng sử dụng máy phân tích trở kháng (LCR Hioki 3532). Hệ số d_{33} được đo trên thiết bị YE2730A d_{33} meter –Sinocera.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả tính mật độ gốm của các mẫu gốm PSLZT-BMT pha tạp MnO_2 khác nhau được trình bày ở hình 1. Kết quả ở hình 1 cho thấy, mật độ gốm của các mẫu ban đầu gia tăng khi tăng nồng độ MnO_2 . Mật độ gốm đạt giá trị cao nhất là 7,75 (g/cm^3) ứng với nồng độ 0,50 %kl MnO_2 . Sau đó, mật độ gốm giảm xuống 7,65 (g/cm^3) khi nồng độ tạp tăng lên 1,00 %kl. Như vậy có thể nhận định rằng tạp MnO_2 đã ảnh hưởng đến mật độ gốm của vật liệu PSLZT-BMT.

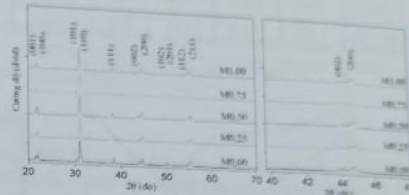


Hình 1: Sự phụ thuộc của mật độ gốm PSLZT-BMT theo nồng độ MnO_2

Để đánh giá ảnh cấu trúc của hệ vật liệu chế tạo được, chúng tôi tiến hành phân tích gián đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của hệ PSLZT-BMT pha x %kl MnO_2 . Hình 2 là gián đồ nhiễu xạ tia X của gốm PSLZT - BMT pha tạp MnO_2 với nồng độ trong khoảng từ 0 đến 1,00 %kl với góc $2\theta = 20 - 70^\circ$.

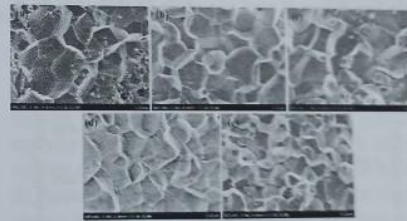
Hình 2 cho thấy rằng tất cả các thành phần của hệ gốm PSLZT- BMT pha tạp MnO_2 đều có cấu trúc pha peroskit và không quan sát thấy pha tạp

chất nào khác, chứng tỏ rằng phản ứng pha rắn của hợp chất PSLZT-BMT+ x %kl MnO_2 đã xảy ra hoàn toàn. Tuy nhiên, với sự gia tăng của tạp MnO_2 tại góc $2\theta \approx 45^\circ$, đỉnh nhiễu xạ (002) và (200) thay đổi cường độ. Gốm PSLZT-BMT không pha tạp có sự tồn tại của pha tứ giác và sự biến dạng cấu trúc xảy ra khi tăng hàm lượng MnO_2 . Quan sát thấy rằng cường độ đỉnh nhiễu xạ (200) tăng lên khi tăng hàm lượng MnO_2 đến nồng độ x = 0,50 %kl và sau đó giảm khi nồng độ tạp tăng đến 1,00 %kl.



Hình 2: Phổ nhiễu xạ tia X của gốm PSLZT-BMT pha tạp nồng độ MnO_2 khác nhau.

Hình 3 là ảnh hiển vi điện tử quét của gốm PSLZT-BMT pha tạp nồng độ MnO_2 trong khoảng từ 0 đến 1,00 %kl theo các hàm lượng MnO_2 khác nhau.



Hình 3: Ảnh SEM của gốm PSLZT-BMT pha tạp nồng độ MnO_2 khác nhau (a) x=0 %kl, (b) x=0,25 %kl, (c) x=0,50 %kl, (d) x=0,75 %kl và (e) x=1,00 %kl.

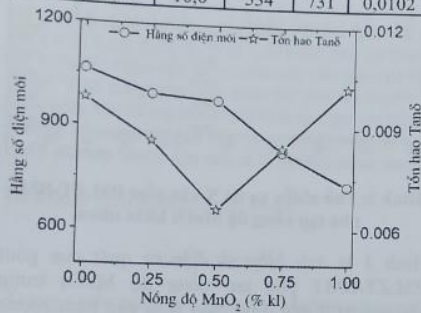
Đối với gốm PSLZT - BMT tinh khiết, gốm có kích thước hạt không đồng đều và tồn tại các lỗ xốp. Khi tăng nồng độ MnO_2 , các hạt phát triển đồng đều và mật độ lỗ xốp giảm dần đến nồng độ x = 0,50 %kl. Tiếp tục tăng nồng độ MnO_2 , các hạt gốm phát triển và xuất hiện các lỗ xốp do ảnh hưởng lượng dư tạp MnO_2 đến quá trình thiêu kết. Kết quả đo điện dung Cs, tổn hao điện môi tanδ và tính hằng số điện môi ε của các mẫu được cho trên bảng 1.

Từ các kết quả của bảng 1, sự phụ thuộc của hằng số điện môi và tổn hao điện môi của gốm PSLZT- BMT pha MnO_2 thiêu kết ở các nhiệt độ

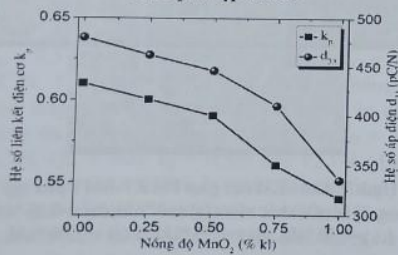
khác nhau đo ở nhiệt độ phòng, tại tần số 1 kHz được biểu diễn trên hình 4.

Bảng 1: Các giá trị hằng số điện môi ϵ và tổn hao điện môi $\tan\delta$ của gốm PSLZT - BMT pha MnO_2 được đo ở nhiệt độ phòng, tại tần số 1kHz

MẪU	t(mm)	d(mm)	Cs (pF)	ϵ	$\tan\delta$
M0,00	1,00	10,2	767	1064	0,0098
M0,25	1,01	10,2	714	996	0,0086
M0,50	1,00	10,1	695	979	0,0066
M0,75	1,00	10,0	585	831	0,0084
M1,00	1,00	10,0	534	731	0,0102



Hình 4: Sự phụ thuộc của hằng số điện môi ϵ và tổn hao điện môi $\tan\delta$ vào nồng độ MnO_2 của gốm PSLZT-BMT pha tạp MnO_2



Hình 5: Sự phụ thuộc của hệ số liên kết điện cơ k_p và hệ số áp điện d_{33} của gốm PSLZT-BMT pha MnO_2 .

Kết quả ở hình 4 cho thấy giá trị hằng số điện môi ϵ khoảng 1064 với gốm chưa pha tạp và sau đó giảm dần khi nồng độ tạp MnO_2 tăng lên. Trong khi giá trị của tổn hao điện môi $\tan\delta$ có xu hướng giảm khi nồng độ MnO_2 tăng và đạt giá trị nhỏ nhất $\tan\delta = 0,0066$ tại nồng độ $x = 0,50$ %kl, sau đó lại gia tăng. Sự thay đổi này có thể liên quan đến tác động của mật độ gốm thay đổi tạp MnO_2 .

Hình 5 biểu diễn hệ số liên kết điện cơ k_p và hệ số áp điện d_{33} của các mẫu gốm PSLZT - BMT pha tạp các nồng độ MnO_2 khác nhau. Từ hình 5 ta

thấy hệ số liên kết điện cơ k_p của gốm chế tạo được có xu hướng giảm từ 0,61 xuống 0,54 khi nồng độ MnO_2 tăng từ 0 đến 1,00 %kl. Hệ số áp điện d_{33} của gốm PSLZT-BMT pha tạp MnO_2 có quy luật thay đổi tương tự giá trị hệ số liên kết điện cơ, hệ số áp điện khoảng 480 pC/N tại thành phần có nồng độ $x = 0$ %kl, sau đó giảm về 335 pC/N tại thành phần M1,00 với nồng độ $x = 1,00$ %kl.

Sự thay đổi giá trị của hằng số điện môi, hệ số liên kết điện cơ và hệ số áp điện của hệ gốm PSLZT-BMT theo chiều hướng giảm cùng với sự gia tăng tổn hao điện môi khi nồng độ tạp tăng cho thấy vai trò làm cứng hóa vật liệu của MnO_2 .

KẾT LUẬN

Hệ gốm áp điện $0,97Pb_{0,94}Sr_{0,05}La_{0,01}(Zr_{0,54}Ti_{0,46})O_3 - 0,024Bi(Mn_{1/2}Ti_{1/2})O_3 - 0,006Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3}) + x$ % kl MnO_2 với $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00$ được chế tạo thành công bằng phương pháp phản ứng pha rắn. MnO_2 đóng vai trò lớn trong quá trình cứng hóa gốm mềm. Thành phần gốm tốt nhất tại nồng độ 0,50 %kl MnO_2 thành phần gốm M0,05 thu được tính chất áp điện khá lớn với hệ số liên kết điện cơ $k_p = 0,59$, hệ số áp điện $d_{33} = 446$, hằng số điện môi $\epsilon = 979$ và tổn hao $\tan\delta = 0,0066$. Các kết quả thu được cho thấy rằng M0,05 thuộc vật liệu gốm bán cứng và có tính chất tương đương với gốm thương mại PZT4. Do đó, hệ gốm PSLZT-BMT pha tạp MnO_2 hoàn toàn đáp ứng nhu cầu ứng dụng chế tạo các loại biến từ cho thiết bị siêu âm.

Tài liệu tham khảo

1. J. A. Gallego-Juarez and K. F. Graff, Power Ultrasonics Applications of High-intensity Ultrasound, Woodhead Publishing (2015).
2. K. Uchino, Advanced piezoelectric materials: Science and technology, Elsevier science & technology (2017).
3. W. Heywang, K. Lubitz, W. Wersing, Piezoelectricity: Evolution and future of a technology, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2008).
4. Trương Văn Chương, Nguyễn Minh Hoàng, Nguyễn Hữu Dũng, Nguyễn Văn Thịnh Nghiên cứu chế tạo hệ gốm áp điện cứng mới $(1-z)Pb_{0,94}Sr_{0,05}La_{0,01}(Zr_{0,54}Ti_{0,46})O_3 - zBi(Mn_{1/2}Ti_{1/2})O_3$, Kỷ yếu Hội nghị Vật lý Chất rắn và Khoa học Vật liệu - SPMS 2019. Thành phố Quy Nhơn, Bình Định (2019).

HỘI NGHỊ VẬT LÝ CHẤT RẮN
VÀ KHOA HỌC VẬT LIỆU
TOÀN QUỐC LẦN THỨ XIII
TUYÊN TẬP BÁO CÁO QUYỂN 2

NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA HÀ NỘI
1 – Đại Cồ Việt – Hai Bà Trưng – Hà Nội
VPGD: Ngõ 17 – Tạ Quang Bửu – Hai Bà Trưng – Hà Nội
ĐT: (84.24) 3868 4569; Fax: (84.24) 3868 4570
<https://nxbbachkhoa.vn>

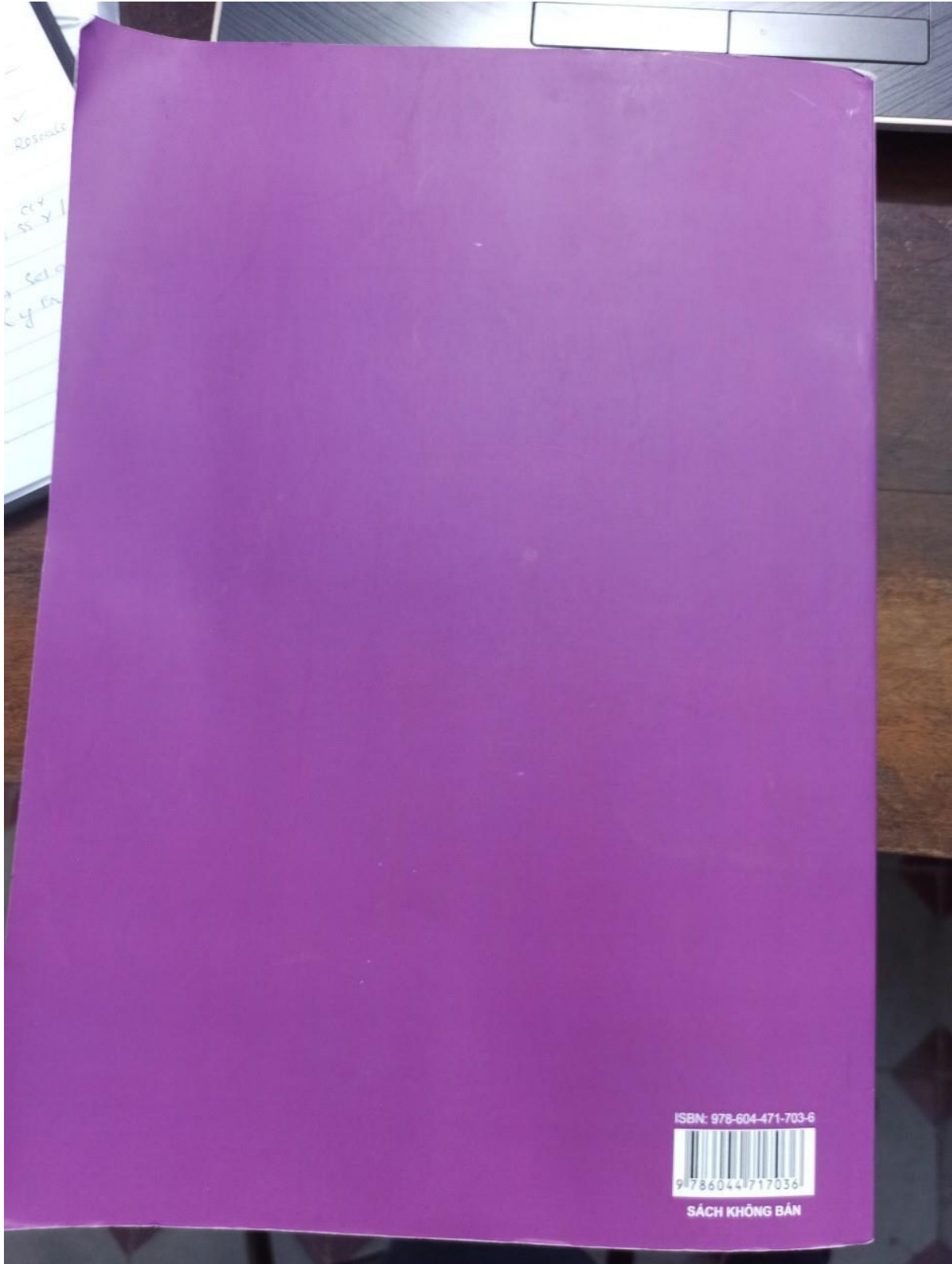
-----***-----

Chịu trách nhiệm xuất bản

Giám đốc – Tổng biên tập: TS. BÙI ĐỨC HÙNG

Biên tập: ĐỖ THANH THỦY, VŨ THỊ HÀNG
Sửa bản in: VŨ NGỌC PHAN
Trình bày bìa: DƯƠNG HOÀNG ANH

In 170 cuốn khổ (21 × 29,7) cm tại Công ty Cổ phần In và Dịch vụ văn phòng
Tân Đại Việt, 16 Chùa Láng, Láng Thượng, Đống Đa, Hà Nội.
Số xuất bản: 3328-2023/CXBIPH/28-60/BKHN; ISBN: 978-604-471-703-6.
Số QĐXB: 957/QĐ – ĐHBK – BKHN ngày 30/10/2023.
In xong và nộp lưu chiểu quý IV năm 2023.



✓
Rescale
cy
SS x 1
Sel o
Cy Ex

ISBN: 978-604-471-703-6



SÁCH KHÔNG BÁN