

NGHIÊN CỨU VÀ CHẾ TẠO GỐM SẮT ĐIỆN PZT53/47 BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA HỌC CẢI TIẾN

Huỳnh Duy Nhân

Trường Đại học Thủ Dầu Một

TÓM TẮT

Bài báo này trình bày về các kết quả nghiên cứu chế tạo gốm sắt điện PZT53/47 có công thức hóa học $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ bằng phương pháp hóa học cải tiến. Bột PZT được tổng hợp theo phương pháp cổ truyền, nung sơ bộ tại $850^\circ C$ trong thời gian 4 giờ. Bột nung sơ bộ được hòa tan trong axit HNO_3 loãng thực hiện trong lò vi sóng với thời gian ngắn. Hỗn hợp được cho kết tủa trong môi trường NH_4OH loãng ($PH = 9-10$), tủa được nung tại $700^\circ C$ trong 2 giờ. Kết quả thu được bột gốm sắt điện có cấu trúc và vi cấu trúc đồng đều, siêu mịn, kích thước hạt từ 80nm đến 100nm. Sau đó, bột được ép thành mẫu và nung thiêu kết ở các nhiệt độ 950, 1000, 1050 và $1100^\circ C$ trong 3 giờ tạo thành gốm khối. Tính chất sắt điện của gốm cũng đã được nghiên cứu.

Từ khóa: PZT, hóa học cải tiến, vi sóng, sắt điện, gốm khối

*

1. Đặt vấn đề

Trong một vài năm trở lại đây, gốm ôxit có cấu trúc nanô ngày càng thu hút được sự quan tâm vì chúng có các tính chất khác biệt so với các vật liệu có cấu trúc micrô. Phương pháp truyền thống không còn phù hợp với yêu cầu của quá trình tổng hợp vật liệu này. Các phương pháp hóa học ngày càng được sử dụng nhiều hơn để chế tạo vật liệu, với ưu điểm tổng hợp ở nhiệt độ thấp, và có thể điều khiển được sự phát triển kích thước hạt.

Phương pháp sol – gel truyền thống đã được ứng dụng để chế tạo các vật liệu PZT, PLZT, $PbTiO_3$ dạng gốm cũng như màng mỏng [2]. Phương pháp sol – gel sử dụng ở đây cũng rất đa dạng, điều kiện tổng hợp (tỉ lệ axit: M^{n+} , độ PH, thành phần dung dịch...) rất khác nhau. Để chế tạo $PbTiO_3$, nhiều tác giả đã sử dụng nguyên liệu xuất phát là

$Pb(NO_3)_2$, $TiCl_4$. Tại nhiệt độ $30^\circ C$, PH : 8 - 10.8, $PbTiO_3$ đã hình thành. Một số tác giả khác dùng phương pháp Pechini chế tạo PLZT từ các nguyên liệu PbO , La_2O_3 , $ZrOCl_2.8H_2O$, $Ti[O(CH_2)CH_3]_4$ và axit citric.

Đối với vật liệu sắt điện $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ [PZT] và PZT pha tạp, vấn đề khó khăn nhất là trong thành phần vật liệu có chứa TiO_2 rất khó tan trong môi trường HNO_3 . Năm 1999, nhóm tác giả E.B.Araujo và J.A.Eiras đã đề xuất chế tạo các dung dịch PZT xuất phát từ bột gốm sau khi đã nung sơ bộ. Tuy nhiên, do sử dụng phương pháp nung nóng thông thường nên không thể hòa tan hoàn toàn PZT trong môi trường HNO_3 loãng [3, 4].

Như chúng ta đã biết, đặc trưng nổi bật nhất của sự nung nóng vi sóng là nung nóng thể tích, nó khác với nung nóng thông thường mà ở đó nhiệt phải khuếch tán từ

bề mặt của vật liệu. Với cơ chế nung nóng thể tích, vật liệu có thể hấp thụ năng lượng vi sóng trực tiếp từ bên trong và biến đổi nó thành nhiệt. Đặc trưng đó dẫn đến những thuận lợi khi sử dụng vi sóng để gia công vật liệu. Vi sóng đã được sử dụng một cách thành công trong một số lĩnh vực như: nung sơ bộ cao su, thịt lợn muối xông khói trước khi nấu, sấy khô bột... Vi sóng được sử dụng như một cơ chế nung nóng có tiềm năng để thay thế một vài phương pháp nung nóng thông thường. Chính những ứng dụng tiềm năng đó thu hút ngày càng nhiều hơn những nghiên cứu trong lĩnh vực này.

Năm 1999, nhóm tác giả A.Fini và A.Breccia, thuộc trường Đại học Bologna – Ý, đã trình bày một báo cáo tổng quan về kết quả sử dụng vi sóng trong lĩnh vực hóa học vật liệu. Bằng cách sử dụng lò vi sóng tần số 2,45 GHz (bước sóng 12,23 cm), công suất từ 6 đến 700 W, hầu hết các phản ứng hóa học khó thực hiện đều diễn ra một cách triệt để, nhanh chóng sau khi xử lý vi sóng trong thời gian 5 phút. Cũng vào năm này, Koos Jansen cũng đã đánh giá tính hiệu quả của việc sử dụng lò vi sóng trong việc chế tạo vật liệu rây phân tử (Zeolite).

Trên cơ sở các phân tích nói trên, chúng tôi đặt vấn đề nghiên cứu chế tạo dung dịch của PZT trong HNO₃ với sự hỗ trợ của vi sóng, từ đó thu được bột gốm siêu mịn, có độ sạch cao và chế tạo thành công gốm sắt điện.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

Vật liệu nghiên cứu gồm các oxit PbO, TiO₂, ZrO₂ có độ sạch 99.8%, dung dịch HNO₃, NH₄OH, nước cất và giấy quỳ để kiểm

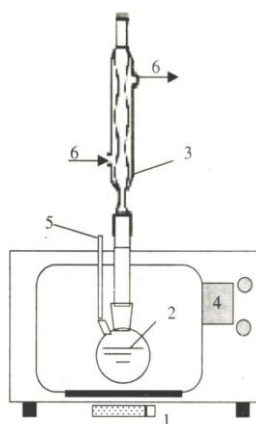
tra độ PH.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Xây dựng hệ xử lý vật liệu bằng vi sóng

Vi sóng là một kỹ thuật cấp nhiệt bằng việc tạo dao động phân tử ở tốc độ rất cao, khả năng cấp nhiệt nhanh và đồng nhất, giống như quá trình thủy nhiệt ở nhiệt độ cao. Đây là sự kết hợp của quá trình nung nóng thông thường do sự chuyển đổi năng lượng sóng siêu cao tần thành nhiệt và nhiệt do sự cọ xát của các phân tử. Quá trình cấp nhiệt được thực hiện ngay bên trong mẫu. Với lò vi sóng tần số 2,45 GHz, trong 1 giây các phân tử nước quay theo trường và cọ xát vào nhau 2,45 tỉ lần, do vậy, lượng nhiệt sinh ra rất lớn và đồng đều [1].

Chúng tôi sử dụng lò vi sóng NE-5670, công suất vi sóng 500 W, tần số 2,45 GHz đã qua sử dụng để thiết kế thành các thiết bị chuyên dụng cho các mục đích nghiên cứu chế tạo vật liệu. Thiết bị xử lý vi sóng nhiệt độ thấp được mô tả trên hình 1.



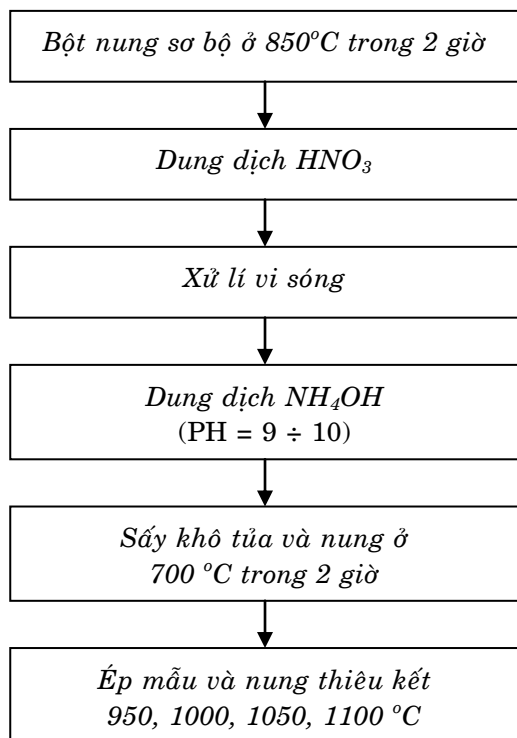
1. Máy khuấy từ.
2. Bình phản ứng.
3. Ống hồi lưu.
4. Nguồn phát vi sóng.
5. Cặp nhiệt điện.
6. Nước làm lạnh.

Hình 1. Hệ xử lý vi sóng nhiệt độ thấp

2.2.2 Chế tạo mẫu

Mẫu nghiên cứu có công thức tổng quát là:

$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ (PZT53/47). Các hợp chất phối liệu PbO , ZrO_2 , TiO_2 và lượng PbO bổ sung là 10 % wt mol. Mẫu được trộn, nghiền và nung sơ bộ tại nhiệt độ 850°C trong thời gian 2 giờ.



Hình 2. Sơ đồ chế tạo mẫu

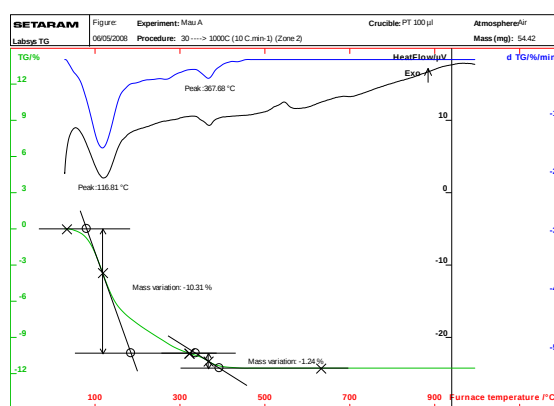
Bột sau khi nung sơ bộ được đưa vào bình chứa dung dịch HNO_3 loãng, tỉ lệ: 1 axit/9 nước cất. Xử lý dung dịch nói trên trong lò vi sóng 500 W, tần số 2.45 GHz, ở chế độ Medium trong thời gian 15 phút, bột gôm tan hoàn toàn và dung dịch trở nên trong suốt. Từ dung dịch này, chúng ta thu hồi lại bột gôm bằng cách sử dụng phương pháp đồng kết tủa với tác nhân là NH_4OH như mô tả ở hình 2. Bột sau khi thu hồi, sấy khô và ủ ở 700°C trong 2 giờ, sau đó ép thành mẫu và nung thiêu kết, xử lý và phủ điện cực tạo thành mẫu khối. Bằng phương pháp này, chúng tôi cũng đã chế tạo được các vật liệu PZT, PLZT, PZT-PMN... có cấu trúc nanô.

2.2.3 Phương pháp đo

Hình 3 đo DTA/TGA phân tích sự tạo thành phản ứng trong các khoảng nhiệt độ. Hình 4 là giản đồ nhiễu xạ tia X của bột gôm sau khi thu hồi. Hình 5 là ảnh FESEM của bột thu được sau khi lọc tủa và ủ 700°C trong 2 giờ. Hình 6 đo phổ EDS xác định độ sạch và thành phần khối lượng của các nguyên tố trong vật liệu. Để nghiên cứu tính chất sắt điện, mẫu được nghiền cứu trên mạch Sawyer – Tower kết nối với dao động kí số Tektronix TDS 1012B ghép nối với máy tính hình 7.

3. Kết quả và thảo luận

Hình 3 là giản đồ DTA/TGA của vật liệu. Trên đường cong DTA cho thấy đỉnh thu nhiệt tại $116,81^\circ\text{C}$ liên quan tới phản ứng khử gốc phức, sự bay hơi NO_x . Độ suy giảm khối lượng tương ứng là 10,31 %. Kết quả này chứng tỏ chì hydroxit, titan hydroxit và zicon hydroxit đã được tạo thành như mong đợi, sự suy giảm khối lượng dẫn đến sự phân li của hỗn hợp Pb, Ti và Zr.

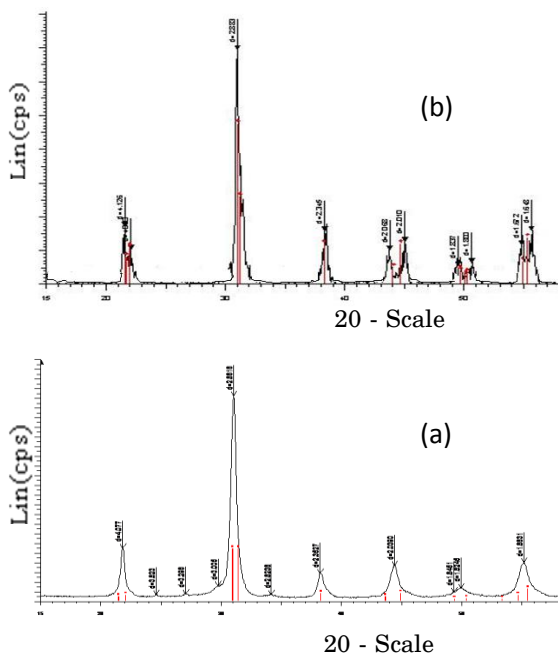


Hình 3. Giản đồ DTA/TGA của bột ủ ở 700°C – 2 giờ

Các đỉnh thu nhiệt trên đường cong DTA biểu diễn trên hình 3 tại $367,68^\circ\text{C}$ chứng tỏ liên quan tới việc bắt đầu tạo

thành PZT, không có phản ứng trung gian và làm suy giảm khối lượng 1,24 % trên đường cong TGA.

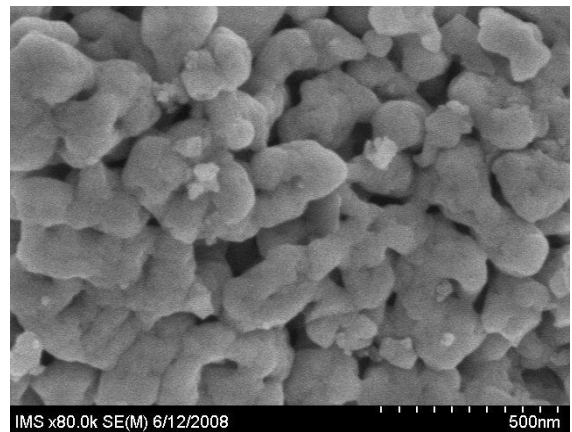
Trên đường cong DTA cho thấy trong khoảng nhiệt độ từ 367,68°C đến gần 700°C chính là vùng xảy ra phản ứng tạo thành PZT. Như vậy để phản ứng tạo pha PZT hoàn chỉnh, nhiệt độ ủ phải chọn từ 700°C trở lên. Điều này được khẳng định bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (hình 4)



Hình 4. Giản đồ nhiễu xạ tia X của bột gốm PZT53/47 chế tạo bằng phương pháp hóa học cải tiến: (a) ủ ở nhiệt độ 600°C – 2 giờ; (b) ủ ở nhiệt độ 700°C – 2 giờ

Hình 4a cho thấy, khi nung sơ bộ ở nhiệt độ 600°C trong 2 giờ vật liệu chưa tạo pha hoàn toàn, vẫn còn một số pha lạ tại các vị trí góc 24,5°; 27,1° và 34,2°. Hình 4b cho thấy, với mẫu nung tại nhiệt độ 700°C trong 2 giờ bột đã tạo pha hoàn chỉnh. Việc tách đôi của các vạch nhiễu xạ tại các vị trí 21,7°; 31,2° và 44,5° cũng như sự chồng chập của các vạch đôi,

chứng tỏ tồn tại đồng thời hai pha tứ giác và mặt thoi. Đây cũng chính là đặc trưng của vật liệu PZT có thành phần nằm tại biên pha hình thái học. Như vậy để bột PZT tạo pha có cấu trúc perovskite hoàn chỉnh, nhiệt độ nung sơ bộ phải chọn từ 700°C trở lên.

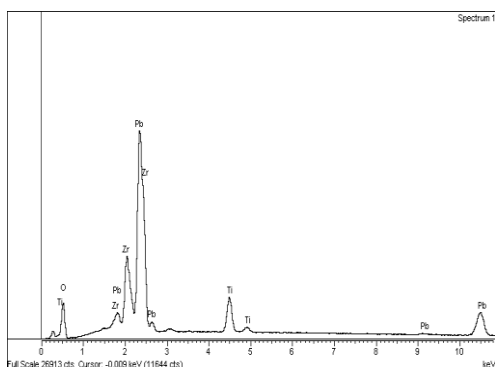


Hình 5. Ảnh FESEM của bột PZT53/47 chế tạo bằng phương pháp lai hóa học, ủ 700°C trong 2 giờ

Từ ảnh FESEM (hình 5) cho thấy các hạt phát triển khá đồng đều, kích hạt nhỏ hơn 100nm. Bột chế tạo bằng phương pháp trên đều có tính kết hợp cao, đây cũng chính là một dấu hiệu đặc trưng của vật liệu có cấu trúc nanô. Như vậy, bằng phương pháp hóa học cải tiến chúng tôi đã chế tạo được vật liệu PZT có kích thước hạt nanô.

Để đánh giá độ sạch và thành phần các nguyên tố hóa học trong hệ vật liệu PZT53/47, chúng tôi tiến hành phân tích phổ EDS (Energy Dispersive Spectrumeter).

Phổ EDS (hình 6) cho thấy, sự không có mặt của các nguyên tố khác ngoài các nguyên tố của hệ PZT. Điều này chứng tỏ hệ vật liệu chế tạo bằng phương pháp này là hoàn toàn sạch.



Hình 6. Phổ EDS của bột PZT53/47 chế tạo bằng phương pháp hóa học cải tiến, ủ 700°C trong 2 giờ

Bảng 1a. Phân trăm khối lượng các nguyên tố trong hệ PZT(53/47)+10 % wt PbO đo từ thực nghiệm

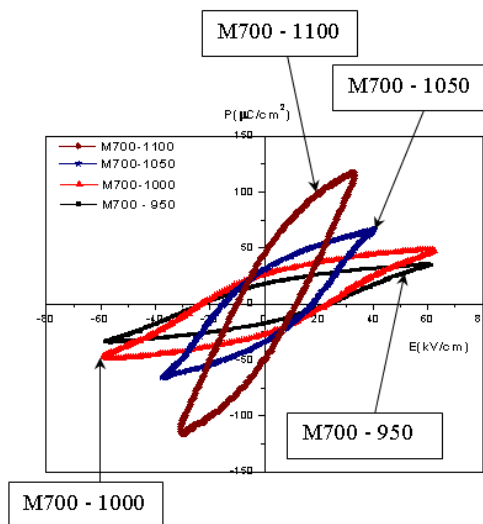
Nguyên tố	Khối lượng (%)	Nguyên tử (%)
OK	21.38	69.83
TiK	6.58	7.18
ZrL	15.02	8.60
PbM	57.03	14.38
Tổng	100.00	100.00

Bảng 1b. Phân trăm khối lượng các nguyên tố trong hệ PZT53/47+10 % wt PbO tính từ lý thuyết

Nguyên tố	Khối lượng (5)
OK	14.0349
TiK	6.2768
ZrL	13.4795
PbM	66.209
Tổng	100.00

Từ bảng 1a và bảng 1b, so sánh giữa tính toán lý thuyết và thực nghiệm cho thấy nguyên tố O dư trong quá trình chế tạo, nguyên tố Pb bị thiếu đi do quá trình bay hơi khi nung. Ảnh hưởng của sự thay đổi này làm dịch chuyển chút ít tỉ số Zr/Ti.

Để đo tính chất sắt điện, chúng tôi dùng mạch Sawyer – Tower và dao động ký kỹ thuật số Tektronic TDS 1012B ghép nối với máy tính đo đường trễ sắt điện (hình 7).



Hình 7. Đường trễ sắt điện của các mẫu M700 - 950, M700 - 1000, M700 - 1050, M700 - 1100 lần lượt được nung thiêu kết theo các nhiệt độ 950, 1000, 1050, 1100°C trong 3 giờ

Bảng 2. Các thông số sắt điện phân cực dư P_r và điện trường kháng E_c của gốm

Mẫu	Nhiệt độ và thời gian thiêu kết	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)
M700 - 950	950°C - 3 giờ	17	24
M700 - 1000	1000°C - 3 giờ	26	22
M700 - 1050	1050°C - 3 giờ	32	17
M700 - 1100	1100°C - 3 giờ	47	11

Bảng 2 cho thấy phân cực P_r tăng dần từ 17 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ đến 47 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ theo nhiệt độ thiêu kết, trong khi đó điện trường kháng giảm dần từ 24 kV/cm đến 11 kV/cm. Mẫu chế tạo có tính sắt điện khá tốt, phù hợp với các công trình đã được công bố.

4. Kết luận

Từ lò vi sóng dân dụng NE-5670, công suất vi sóng 500 W, tần số 2,45 GHz, đã thiết kế hoàn thiện thiết bị chuyên dụng hỗ trợ cho việc nghiên cứu chế tạo vật liệu. Xuất phát từ bột gốm PZT, đã nghiên cứu chế tạo được dung dịch PZT trong môi trường HNO_3 hoàn toàn trong suốt với sự

hỗ trợ của vi sóng. Đã chế tạo được bột gốm có cấu trúc và vi cấu trúc khá đồng đều, kích thước hạt của bột gốm thu được nhỏ hơn 100nm. Từ bột gốm này chúng tôi chế tạo thành công gốm PZT53/47 có tính sắt điện tốt, phân cực dư đạt được $P_r = 47 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ và điện trường kháng $E_c = 24 \text{ kV}/\text{cm}$. Kết quả nghiên cứu này là cơ sở để

phát triển hướng nghiên cứu chế tạo các vật liệu khác, các loại bột gốm có cấu trúc nano. Trong thời gian đến, chúng tôi tiếp tục nghiên cứu phát triển công nghệ này để chế tạo các loại màng mỏng PZT, PLZT, vật liệu Multiferroic, màng mỏng hỏa điện PLZT pha tạp.

*

INVESTIGATION AND PREPARATION OF FERROELECTRIC PZT53/47 CERAMIC BY MODIFIED CHEMICAL METHOD

Huynh Duy Nhan

Thu Dau Mot University

ABSTRACT

This paper presents of investigative results prepared of PZT53/47 ferroelectric ceramics, that has chemical formular $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ by modified chemical method. The PZT powders were synthesized by traditional method, pre-calcination at 850°C for 4h. The calcined powders were dissolved by using dilute HNO_3 with the microwave oven in short time. The mixtures were precipitated in dilute NH_4OH ($\text{PH} = 9 \div 10$), the precipitation has been calcinated at 700°C for 2h. the results were obtained ferroelectric ceramic powders have uniform structure and microstructure, supersmooth, the particle's size from 80nm to 100nm. After that, the powders were pressed form sample and sintered at 950, 1000, 1050, 1100°C for 3h to form bulk ceramic. The ferroelectric properties of PZT53/47 ceramic also have been investigated.

Keywords: PZT, modified chemical method, microwave, ferroelectric, bulk ceramics.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Trương Văn Chương, Lê Quang Tiến Dũng, *Cấu trúc và các tính chất sắt điện của gốm $0.9\text{PZT53}/47\text{-}0.1\text{Pb}(\text{Mn}1/3\text{Nb}2/3)\text{O}_3$ chế tạo bằng vi sóng*, Hội nghị vật lý toàn quốc lần thứ VI 12/2005, tr. 23 – 25.
- [2] Le Quang Tien Dung, Truong Van Chuong and Vo Duy Dan, 2004. Study of structure, Microstructure and Ferroelectric property of Lead zirconate thin films prepared by Sol-gel technique, *Proceeding of the Second International Workshop on Nanophysics and Nanotechnology (IWON⁰⁴)*, pp. 187 – 200.
- [3] E.B. Araujo, J.A.Eiras, 1999. Ferroelectric Thin film using Oxide as raw Materials. *Materials Research*, vol. 2. No.1, pp. 17 – 21.
- [4] J.B.Rodrigues, J.A.Eiras, 2002, *Preparation and characterization of PLT thick-film produced by chemical route*. Journal of the European Ceramic Society, Vol. 22, pp. 2927 – 2932.
- [5] Truong Van Chuong, Huynh Duy Nhan, Le Quang Tien Dung and Nguyen Duy Anh Tuan, 2009, Preparation and Investigation of ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ by modified Pechini method, *Journal of Physics* (Conference series 187(2009)012045.doi:10.1088/1742-6596/187/1/012045).