

CẢI TIẾN Lò VI SÓNG DÂN DỤNG THÀNH THIẾT BỊ CHẾ TẠO VẬT LIỆU SẮT ĐIỆN PZT53/47

Huỳnh Duy Nhân

Trường Đại học Thủ Dầu Một

TÓM TẮT

Bài báo này trình bày về các kết quả nghiên cứu cải tiến lò vi sóng dân dụng thành thiết bị chế tạo vật liệu sắt điện PZT53/47. Vật liệu sắt điện PZT53/47 dưới dạng gốm điện và màng mỏng đã chế tạo thành công với sự hỗ trợ của vi sóng trong môi trường dung dịch HNO₃ loãng. Kết quả thu được bột gốm sắt điện và màng mỏng có cấu trúc và vi cấu trúc đồng đều, siêu mịn, kích thước hạt dưới 100nm. Ưu điểm của phương pháp này là làm giảm được nhiệt độ nung thiêu kết của gốm. Tính chất sắt điện của gốm và màng mỏng PZT53/47 cũng đã được nghiên cứu.

Từ khóa: vi sóng, cấu trúc, vi cấu trúc, sắt điện, gốm khối, màng mỏng

*

1. Đặt vấn đề

Hiện nay, gốm ôxít có cấu trúc nanô ngày càng thu hút được sự quan tâm vì chúng có các ưu điểm và 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.

Đối với vật liệu sắt điện Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ [PZT] và PZT pha tạp, vấn đề khó khăn nhất là thành phần vật liệu có chứa TiO₂ rất khó tan trong môi trường HNO₃. 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 HNO₃ loãng [4,5].

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. Những ứng dụng tiềm năng đó đã thu hút ngày càng nhiều hơn những nghiên cứu trong lĩnh vực này.

Năm 1999, nhóm tác giả A.Fini và A.Breccia ở Đại học Bologna (Italia), 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 600W đến 700W, hầu hết các phản ứng hóa học khó thực hiện đều diễn ra một cách

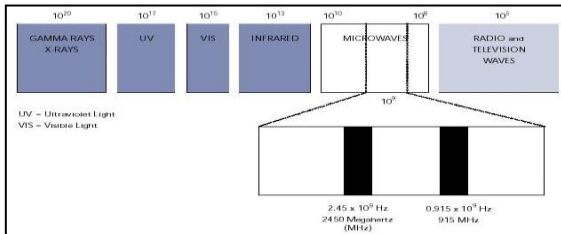
triệt để, nhanh chóng sau khi xử lý vi sóng trong thời gian 5 phút. Cũng vào năm này, Koos Jansen cũng đã đánh giá tính hiệu quả của việc sử dụng lò vi sóng trong việc chế tạo vật liệu rây phân tử (Zeolite).

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 và chế tạo thành công gốm sắt điện.

2. Cải tiến lò vi sóng dân dụng

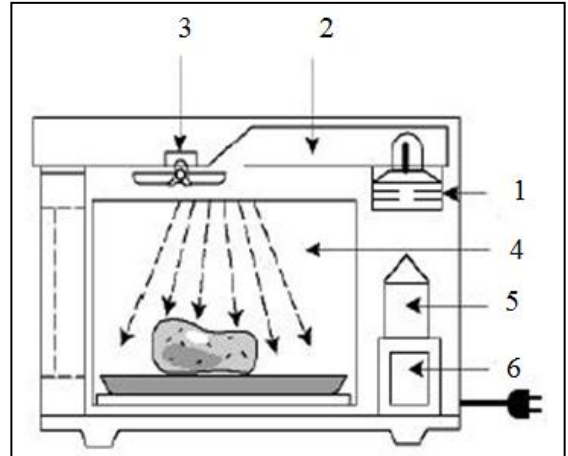
2.1. Tìm hiểu lò vi sóng

Theo quy định của Hiệp hội Viễn thông Hoa Kỳ năm 1986, các thiết bị vi sóng dùng trong công nghiệp, nghiên cứu khoa học và y tế có tần số nằm trong khoảng 915MHz đến 2.45GHz. Hầu hết các lò vi sóng dùng trong gia đình hiện nay có tần số 2.45GHz. Tuy nhiên, do yêu cầu phát triển của công nghiệp và nghiên cứu khoa học, các thế hệ lò vi sóng có tần số lên đến 30GHz đã được cho phép sử dụng.



Hình 1. Quy ước phân chia dải tần số

Tuy tần số làm việc có khác nhau, nhưng nguyên lý cấu tạo chung của các lò vi sóng được mô tả trên hình 2. Đèn Manhetron (1) sản sinh ra các sóng siêu cao tần có bước sóng cỡ 12 cm. Sóng siêu cao tần sinh ra sẽ đi theo một ống dẫn sóng (2) tới một bộ phận gọi là quạt khuấy (3) để hướng các sóng này về phía khoang lò. Thành khoang lò bằng kim loại phản xạ các vi sóng (4) và tập trung chúng vào vật cần nung nóng đặt trong lò. (5), (6) là khối nguồn.



Hình 2. Cấu tạo chung của lò vi sóng

Chúng ta có thể nhìn thấy vật nung bên trong qua một cánh cửa bằng chất dẻo trong suốt hoặc kính mà không sợ nguy hại bởi các vi sóng. Để đề phòng vi sóng lọt ra ngoài qua cửa này, các nhà sản xuất đã dùng một tấm lưới kim loại đan dày mắt đặt ghép vào đó để phản xạ các vi sóng trở lại khoang. Ánh sáng nhìn thấy có bước sóng nhỏ hơn các lỗ mắt cáo của tấm lưới nên vẫn cho ta nhìn được vào bên trong, còn các vi sóng có bước sóng lớn hơn nên không thể lọt ra bên ngoài. Chúng ta có:

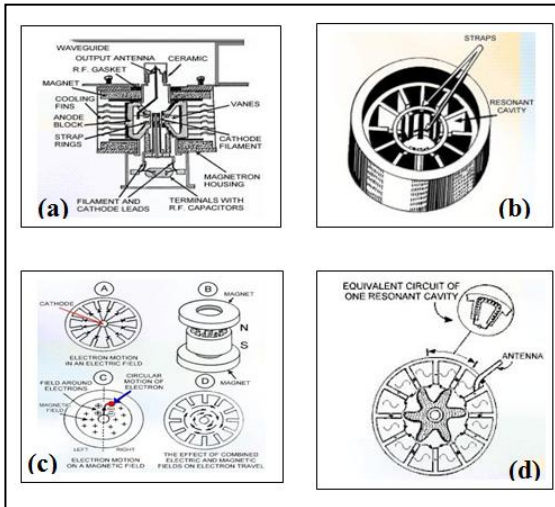
$$\lambda = \frac{c}{f} \text{ (với } c = 2.99792 \cdot 10^{10} \text{ cm/s).}$$

Đối với vi sóng tần số $f = 2.45 \times 10^9 \text{ Hz}$, bước sóng λ khoảng 12.23cm. Với tần số cao hơn, bước sóng sẽ nhỏ và vì vậy trong thiết kế phải có sự lưu ý đặc biệt để tránh sự rò vi sóng ra môi trường.

Trên hình 3, manhetron (1) là một loại đèn điện tử phát sóng ở dải siêu cao tần. Cấu tạo của nó gồm có các bộ phận chính: catôt, khối anôt (có nhiều hốc cộng hưởng hình trụ) và vòng liên kết để dẫn sóng ra (anten). Khi hoạt động, manhetron đặt giữa 2 cực từ của một nam châm vĩnh cửu sao cho đường sức từ có hướng song song với trục catôt.

Mọi điện tử bay ra khỏi catôt để đến anôt đều chịu tác dụng của hai lực là lực điện và lực từ nên quỹ đạo của điện tử có

dạng rất phức tạp. Nhìn chung, tập thể các điện tử chuyển động quay tròn xung quanh catot và kích thích các hốc cộng hưởng. Do tương tác với trường xoay chiều, dòng điện tử bắt đầu hợp nhóm và các nhóm điện tử sẽ cung cấp năng lượng cho các hốc cộng hưởng. Năng lượng dao động siêu cao tần được dẫn ra ngoài nhờ vòng liên kết từ.



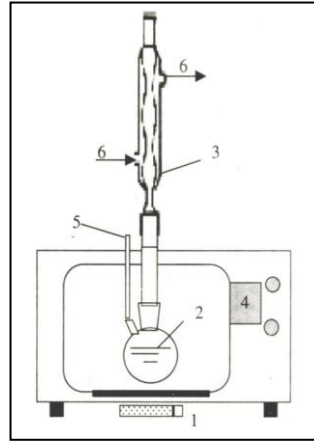
Hình 3. Cấu tạo của đèn Manhetron (a), khối anod (b), catot (c) và sóng điện từ hình thành trong đèn (d).

Nếu vật liệu là thực phẩm, tần số của vi sóng kích thích các phân tử nước bên trong nó, làm cho chúng cọ xát với nhau và chuyển hoá động năng của phân tử nước thành nhiệt đốt nóng thức ăn. Với lò vi sóng tần số 2.45GHz, trong 1 giây các phân tử nước quay theo trường và cọ xát vào nhau 2.45 tỷ lần. Đối với vật rắn, tần số 2.45GHz tương ứng với miền đóng góp của cơ chế hồi phục lưỡng cực và ion xảy ra trong vật liệu[6].

2.2 Cải tiến lò vi sóng dân dụng thành thiết bị xử lý vật liệu

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 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, vì vậy lượng nhiệt sinh ra rất lớn và đồng đều [6].



- 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.

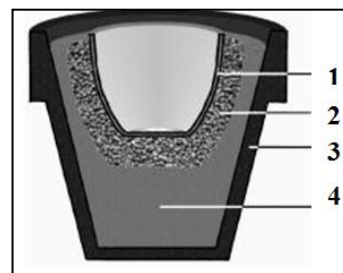
Hình 4. Hệ xử lý vi sóng nhiệt độ thấp

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 4.

2.3. Cải tiến lò vi sóng dân dụng thành lò nung vi sóng nhiệt độ cao

Để nung nóng vi sóng các vật liệu khó hấp thụ vi sóng, giải pháp tốt nhất là thiết kế thêm các bộ cảm ứng. Cấu tạo cốc nung sử dụng vi sóng có dạng hình 5.

Trong đó (1) và (3) là các chén nung bằng gốm sứ có kích thước khác nhau; (4) là vật liệu cách điện Al₂O₃ hoặc ZrO₂. Phần cảm ứng (2) là hỗn hợp của các vật liệu SiC, MnO₂, Fe₃O₄, NiO, graphite, pherit... với các chất phụ gia kết dính.



Hình 5. Cấu tạo chén nung vi sóng

Cặp nhiệt được đưa vào lò vi sóng, bằng các khoan một lỗ nhỏ đường kính 15mm trên đỉnh lò. Nhiệt độ của lò được điều khiển bằng cách thay đổi công suất hoặc thay đổi thành phần và khối lượng của lớp cảm ứng. Dải nhiệt độ không chế đạt được 1550^oC, nhiệt độ tối đa có thể đạt 1800^oC.

Trên cơ sở thiết bị chế tạo được, chúng tôi đã đề xuất một quy trình công nghệ chế tạo gốm cải tiến có tính ưu việt hơn quy trình công nghệ chế tạo gốm điện tử hiện đang được sử dụng rộng rãi. Tính ưu việt nổi bật là thời gian chế tạo vật liệu giảm xuống khoảng 1/10, điện năng tiêu thụ cũng giảm xuống đáng kể so với công nghệ thông thường[2].

3. Phương pháp thực nghiệm

3.1. Vật liệu

Vật liệu nghiên cứu gồm các ôxít PbO, TiO₂, ZrO₂ có độ sạch 99,9%, dung dịch HNO₃, NH₄OH, C₆H₈O₇ dạng rắn, C₂H₆O₂, nước cất và giấy quỳ để kiểm tra độ PH.

3.2 Phương pháp chế tạo

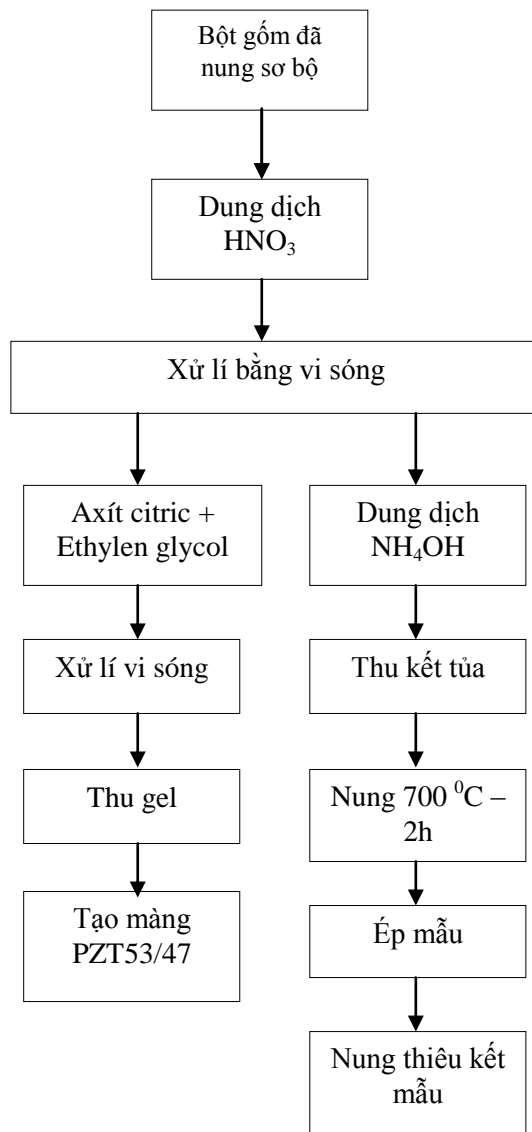
Mẫu nghiên cứu có công thức tổng quát: Pb(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O₃ (PZT53/47). Các hợp chất phối liệu PbO, ZrO₂, TiO₂ và lượng PbO bổ sung là 10% wt.mol. Mẫu được trộn, nghiền và nung sơ bộ tại nhiệt độ 850^oC trong thời gian 2 giờ.

Bột sau khi nung sơ bộ được đưa vào bình chứa dung dịch HNO₃ loãng, tỷ 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 gốm tan hoàn toàn và dung dịch trở nên trong suốt.

Từ dung dịch này, chúng ta có thể chế tạo gốm sắt điện và màng mỏng PZT53/47 theo hai hướng sau đây:

Chế tạo gốm sắt điện PZT53/47:

Từ dung dịch PZT trong môi trường HNO₃ loãng, thu hồi lại bột gốm bằng cách sử dụng phương pháp đồng kết tủa với tác nhân là NH₄OH có PH = 9 – 10.



Hình 6. Sơ đồ chế tạo vật liệu sắt điện PZT53/47

Bột sau khi thu hồi, sấy khô và nung ở 700^oC trong 2 giờ, sau đó ép định hình thành mẫu và nung thiêu kết ở nhiệt độ 1000^oC trong 3 giờ, xử lý và phủ điện cực tạo thành mẫu khối.

Chế tạo màng mỏng sắt điện PZT53/47:

Pha dung dịch axit citric ($C_6H_8O_7$) và etylen glycon ($C_2H_6O_2$) theo tỉ lệ mol 4/5. Sau đó cho vào dung dịch PZT trong môi trường HNO_3 loãng theo tỉ lệ 3/4 về thể tích, khuấy trong 5 phút và kế tiếp là xử lý dung dịch bằng vi sóng trong thời gian 2 phút, ở chế độ Low để tạo gel dung dịch. Sau đó khuấy liên tục từ 12-24h ở nhiệt độ $40-60^{\circ}C$ để làm già hóa gel (có màu nâu đỏ). Tạo màng PZT trên đế Si/SiO₂/TiO₂/Pt bằng phương pháp nhúng (dip coating) tốc độ 0.5mm/phút. Ủ kết tinh màng $600^{\circ}C$ trong thời gian 30 phút. Tốc độ gia nhiệt $4^{\circ}C$ /phút.



Hình 7: (a) dung dịch PZT(53/47) trong môi trường HNO_3 loãng; (b) dung dịch sau khi tạo gel

3.3. Phương pháp đo

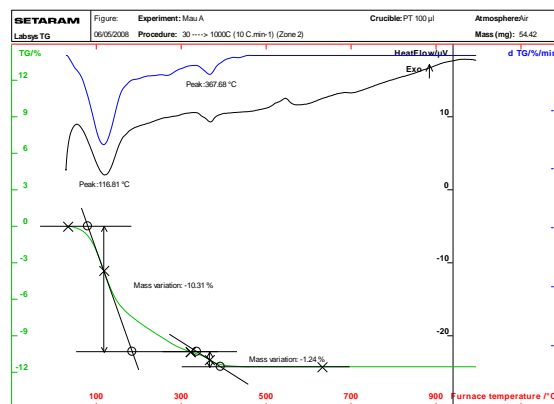
Phân tích sự tạo thành phản ứng trong các khoảng nhiệt độ của PZT, đo DTA/TGA (hình 8). Phân tích cấu trúc và vi cấu trúc, đo nhiễu xạ tia X của bột PZT43/47 nung $700^{\circ}C$ trong 2 giờ và màng mỏng PZT53/47 nung ở $600^{\circ}C$ trong 30 phút (hình 9, hình 12). Nghiên cứu kích thước hạt và hình thái bề mặt màng mỏng, chụp ảnh FESEM của bột gốm nung $700^{\circ}C$ trong 2 giờ và của màng mỏng nung $600^{\circ}C$ trong 30 phút (hình 10, hình 13). Để nghiên cứu tính chất sắt điện, mẫu được nghiên

cứu trên mạch Sawyer – Tower kết nối với dao động ký số Tektronix TDS 1012B ghép nối với máy tính (hình 11, hình 14).

4. Kết quả và thảo luận

4.1. Gốm sắt điện PZT53/47

Hình 8 là giản đồ DTA/TGA của vật liệu.



Hình 8: Giản đồ DTA/TGA của bột PZT53/47 nung ở $700^{\circ}C$ – 2 giờ

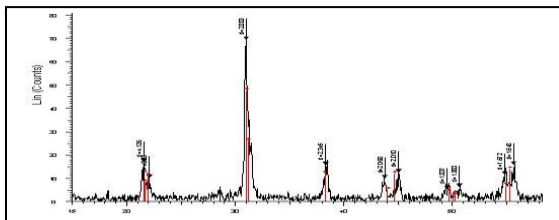
Trên đường cong DTA cho thấy đỉnh thu nhiệt tại $116,81^{\circ}C$ liên quan tới phản ứng khử gốc phức, sự bay hơi NO_x . Độ suy giảm khối lượng tương ứng là 10,31%. Kết quả này chứng tỏ chì hydroxit, titan hydroxit và zircon hydroxit đã được tạo thành như mong đợi, sự suy giảm khối lượng dẫn đến sự phân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

Các đỉnh thu nhiệt trên đường cong DTA biểu diễn trên hình 3 tại $367,68^{\circ}C$ 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 $367,68^{\circ}C$ đến gần $700^{\circ}C$ chính là vùng xảy ra phản ứng tạo thành PZT.

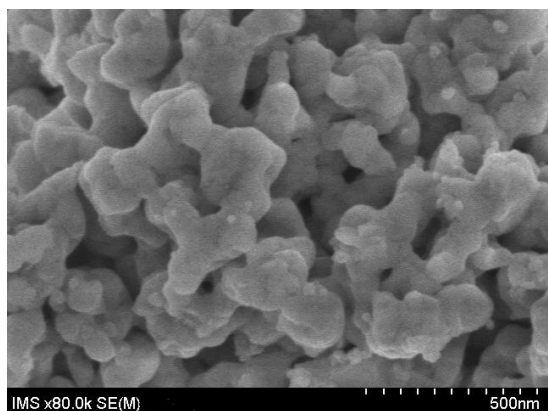
Hình 9 cho thấy bột đã kết tinh hoàn chỉnh thành các pha tứ giác ở các góc $44,5$,

50,55^o và pha mặt thoi ở 21.7, 31.2, 38.2^o. Như vậy để bột PZT kết tinh hoàn toàn thành pha perovskite thì nhiệt độ ở 700^oC trở lên.

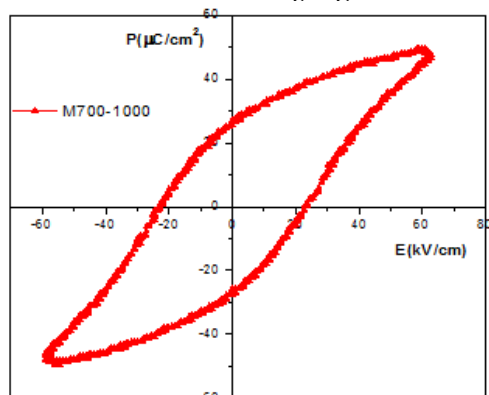


Hình 9: Giản đồ nhiễu xạ tia X của bột PZT53/47 nung ở 700^oC – 2giờ

Từ ảnh FESEM hình 10 cho thấy các hạt phát triển khá đồng đều, kích hạt nhỏ hơn 100 nm. 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



Hình 10: Ảnh FESEM của bột PZT53/47 nung ở 700^oC trong 2 giờ

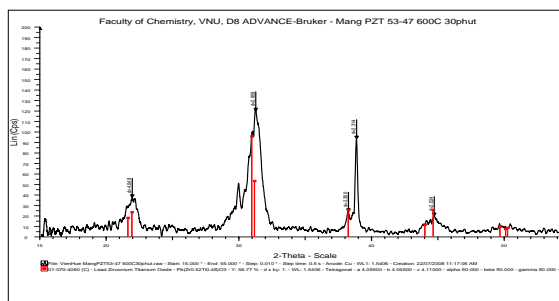


Hình 11: Đường trễ sắt điện PZT53/47 nung thiêu kết ở 1000^oC trong 3h

Từ hình 11 ta thấy, khi nhiệt độ thiêu kết của mẫu ở 1000^oC trong 3 giờ, thì phân cực dư $P_r = 26\mu\text{C}/\text{cm}^2$ và điện trường kháng là $E_c = 22\text{ kV}/\text{cm}$. Kết quả này tương đương với gốm chế tạo bằng phương pháp cổ truyền nung ở nhiệt độ 1200^oC đến 1300^oC trong thời gian 3 giờ của các công trình đã công bố.

4.2. Màng mỏng sắt điện PZT53/47 trên đế Si/SiO₂/TiO₂/Pt

Trên hình 12 là nhiễu xạ tia X màng mỏng nung kết tinh tại 600^oC trong thời gian 30 phút cho thấy kết tinh gần như hoàn toàn, sự có mặt gần đầy đủ của pha tứ giác (tetragonal) và mặt thoi (rhombohedral), cường độ của các đỉnh nhiễu xạ cao.

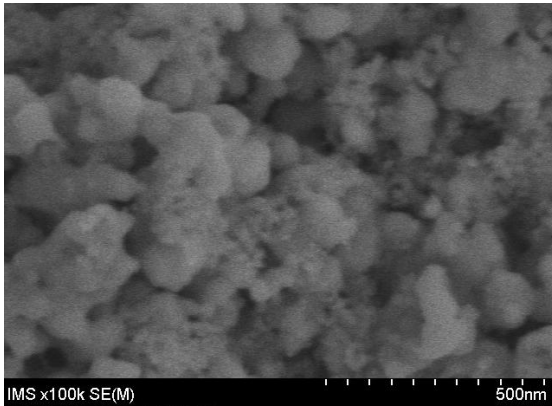


Hình 12. giản đồ nhiễu xạ tia X của màng mỏng PZT53/47 nung ở 600^oC – 30 phút

Các màng PZT được lắng đọng trên đế Si/SiO₂/TiO₂/Pt và kết tinh ở 600^oC trong 30 phút trong lò nung Lenton với tốc độ lên, xuống nhiệt độ là 4^oC/phút, các màng này được chế tạo bằng 7 lớp nhúng với tốc độ 0.5mm/phút. Kết quả từ ảnh FESEM hình 10 cho thấy bề mặt hình thái của màng có vi cấu trúc dày đặc, sự phân bố các hạt đồng đều và phân chia biên hạt rõ rệt. Kích thước hạt trung bình ước tính 60nm đến 100nm.

Hình 11 là đường trễ sắt điện của màng ủ kết tinh 600^oC – 30 phút có phân cực bão hòa $P_s = 13\mu\text{C}/\text{cm}^2$, phân cực dư $P_r = 7.5\mu\text{C}/\text{cm}^2$

và điện trường kháng $E_c = 49\mu\text{C}/\text{cm}^2$, biểu hiện tính sắt điện điển hình của vật liệu.



Hình 13: Ảnh FESEM của màng PZT53/47 trên đế Si/SiO₂/TiO₂/Pt nung ở 600⁰C trong 30 phút

5. 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 PZT53/47. Nghiên cứu chế tạo được dung dịch PZT 53/47 trong môi trường HNO₃ loãng, hoàn toàn trong suốt với sự hỗ trợ của vi sóng đã

chế tạo thành công bột gốm điện PZT53/47 có cấu trúc và vi cấu trúc khá đồng đều, kích thước hạt của bột gốm thu được nhỏ hơn 100 nm. Từ bột gốm này chúng tôi chế tạo thành công gốm sắt điện PZT53/47 nung ở 1000⁰C có tính sắt điện tốt, phân cực dư đạt được $P_r = 26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ và điện trường kháng $E_c = 22 \text{ kV}/\text{cm}$. Nhờ sự hỗ trợ của vi sóng đã làm giảm được nhiệt độ nung thiêu kết xuống dưới 200⁰C đến 300⁰C so với phương pháp chế tạo gốm cổ truyền và đồng thời kích thước hạt cũng giảm xuống đáng kể. Mặt khác cũng từ sự hỗ trợ của vi sóng chúng tôi cũng chế tạo thành công màng mỏng PZT53/47 trên đế Si/SiO₂/TiO₂/Pt, có các hạt phân bố đồng đều, kích thước hạt nhỏ hơn 100 nm, phân cực dư $P_r = 7.5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ và điện trường kháng $E_c = 49\mu\text{C}/\text{cm}^2$, tính sắt điện của vật liệu khá tốt. Từ kết quả nghiên cứu này, nhờ sự hỗ trợ của vi sóng chúng ta cũng có thể nghiên cứu chế tạo các vật liệu khác có cấu trúc nanô.

*

IMPROVEMENT OF CIVIL MICROWAVE TO FABRICATION EQUIPMENT OF FERROELECTRIC MATERIALS PZT53/47

Huynh Duy NHan

Thu Dau Mot University

ABSTRACT

This article presents the research results on improving civil microwave to fabrication equipment of ferroelectric materials PZT53/47. Ferroelectric materials PZT53/47 in the form of electroceramic and film were successfully fabricated with the help of microwaves in dilute HNO₃ solution environment. The result obtained was ferroelectric ceramic powder and film with uniform structure and microstructure, and ultra-fine particle sized less than 100 nm. The advantage of this method is to reduce sintering firing temperature of ceramics. Ferroelectric properties of ceramics and film PZT53/47 have been studied as well.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Trương Văn Chương, Lê Quang Tiến Dũng, *Cấu trúc và các tính chất sắt điện của gốm 0.9PZT53/47-0.1Pb(Mn1/3Nb2/3)O3 chế tạo bằng vi sóng*, Hội nghị vật lý toàn quốc lần thứ VI, 12/2005, tr. 23 – 25.

- [2] Trương Văn Chương, Lê Quang Tiến Dũng, *Chế tạo máy rửa siêu âm công suất trên cơ sở biến tử gốm áp điện hệ PZT pha tạp*, đề tài cấp bộ trọng điểm, 2006.
- [3] Le Quang Tien Dung, Trương Văn Chương and Võ Duy Đan, "*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), 2004, pp. 187 – 200.
- [4] E.B. Araujo, J.A.Eiras, *Ferroelectric Thin film using Oxide as raw Materials*, Materials Research, 1999, vol. 2. No.1.pp. 17 – 21.
- [5] J.B.Rodrigues, J.A.Eiras, *Preparation and characterization of PLT thick-film produced by chemical route*, Journal of the European Ceramic Society, Journal of the European Ceramic Society 22, 2002, pp. 2927 – 2932.
- [6] Trương Văn Chương, Huỳnh Duy Nhân, Lê Quang Tien Dung and Nguyễn Duy Anh Tuấn, 2009, *Preparation and Investigation of ferroelectric $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ by modified Pechini method*, Journal of Physics (Conference series 187(2009)012045.doi:10.1088/1742-6596/187/1/012045).