BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
ĐẠI HỌC HUẾ
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

NGUYỄN THỊ MỸ CHI

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU MỘT SỐ TÍNH CHẤT CỦA HỆ GỐM

(1-x) $Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO_3$ - x $(Bi_{0.88}Nb_{0.12})FeO_3$

CHUYÊN NGÀNH: VẬT LÝ CHẤT RẮN
MÃ SỐ: 60. 44. 01. 04

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC
ĐỊNH HƯỚNG NGHIÊN CỨU

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC
TS. NGUYỄN TRƯỜNG THỌ

Thừa Thiên Huế, 2016

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan toàn bộ nội dung thực nghiệm nêu trong bản luận văn này là do chính bản thân tôi thực hiện dưới sự hướng dẫn của thầy giáo TS. Nguyễn Trường Thọ.

Các kết quả và số liệu thực nghiệm đều được công bố lần đầu và không trùng với bất kỳ tài liệu nào đã công bố.

Tác giả

Nguyễn Thị Mỹ Chi

LỜI CẢM ƠN

Trước tiên tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến TS. Nguyễn Trường Thọ, người thầy đã tận tình hướng dẫn, truyền đạt cho tôi nhiều kiến thức quý báu và giúp đỡ tôi thực hiện đề tài này.

Tôi xin chân thành cảm ơn quý thầy cô giáo khoa Vật lý trường ĐHKH Huế đã nhiệt tình chỉ dẫn giúp đỡ chúng tôi trong suốt khoá học.

Tôi xin cảm ơn các anh và các bạn lớp Vật lý Chất rắn khóa 2013-2015 và 2014-2016 đã giúp đỡ tôi vượt qua những khó khăn trong học tập.

Cuối cùng tôi xin cảm ơn gia đình, bạn bè đã luôn động viên, khích lệ, giúp đỡ tôi hoàn thành luận văn này.

Huế, tháng 10 năm 2016

Nguyễn Thị Mỹ Chi

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN I

LỜI CẢM ƠN II

DANH MỤC CÁC BẢNG V

DANH MỤC CÁC HÌNH VI

DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT VIII

MỞ ĐẦU 1

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN LÝ THUYẾT 4

1.1. MỘT SỐ ĐẶC TÍNH CỦA VẬT LIỆU SẮT ĐIỆN 4

1.1.1. Các định nghĩa và tính chất 4

1.1.2. Cấu trúc tinh thể 6

1.1.3. Vật liệu sắt điện thường và vật liệu sắt điện relaxo [8]. 8

1.1.3.1. Vật liệu sắt điện relaxo 9

1.1.3.2. Các lý thuyết relaxo [8] 10

1.1.3.3. Giản đồ pha của vật liệu sắt điện relaxo 12

1.2. CÁC TÍNH CHẤT CỦA BNKT VÀ BFO 17

1.2.1. Hệ gốm $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3 – (Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$: 17

1.2.2. Tính chất của $BiFeO_3$[3]. 19

CHƯƠNG 2. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT CẤU TRÚC 21

2.1. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO MẪU 21

2.1.1. Quá trình chuẩn bị hợp chất 21

2.1.2. Quá trình tổng hợp dung dịch rắn BNKT và BNF 22

2.2. NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC VÀ VI CẤU TRÚC CỦA VẬT LIỆU BNKT-BNF 25

2.2.1. Sự phụ thuộc của mật độ gốm vào nhiệt độ thiêu kết.....26

2.2.2. Ảnh hiển vi điện tử quét.....29

2.2.3. Giản đồ nhiễu xạ tia X 30

CHƯƠNG 3. MỘT SỐ TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA HỆ GỐM BNKT-BNF ..32

3.1. TÍNH CHẤT ĐIỆN MÔI CỦA GỐM BNKT-BNF 32

3.2. TÍNH CHẤT SẮT ĐIỆN CỦA HỆ GỐM BNKT-BNF 34

3.3. TÍNH CHẤT ÁP ĐIỆN CỦA GỐM BNKT-BNF 35

3.4. NHIỆT ĐỘ CHUYỂN PHA CỦA HỆ GỐM BNKT-BNF 42

KẾT LUẬN VÀ ĐỀ XUẤT 43

1. KẾT LUẬN.....43

2. ĐỀ XUẤT 44

TÀI LIỆU THAM KHẢO.....45

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1. Sự khác nhau cơ bản giữa vật liệu sắt điện thường và relaxor..... 16

Bảng 2.1. Mật độ gốm của BNKT-BNF phụ thuộc vào nhiệt độ nung thiêu kết..... 26

Bảng 2.2. Mật độ gốm của BNKT-BNF phụ thuộc vào nhiệt độ nung thiêu kết và nồng độ BNF. 27

Bảng 3.1. Điện dung, tổn hao điện môi và hằng số điện môi của mẫu BNKT-BNF khi thay đổi nồng độ pha tạp và nung thiêu kết tại các nhiệt độ khác nhau..... .33

Bảng 3.2. Giá trị của điện của điện trường kháng E_c và phân cực dư P_r của hệ gốm BNKT-BNF theo các nồng độ BNF khác nhau. 35

Bảng 3.3. Hệ số liên kết điện cơ k_p, hệ số phẩm chất Q_m của hệ gốm BNKT-BNF tại nhiệt độ thiêu kết và nồng độ pha tạp khác nhau ..... .36

Bảng 3.4. Hệ số liên kết điện cơ k_p, hệ số phẩm chất Q_m của hệ gốm BNKT-BNF các nồng độ BNF khác nhau. 37

DANH MỤC CÁC HÌNH

Hình 1.1. Đường trễ của vật liệu sắt điện 4
Hình 1.2. Ô cơ sở perovskite lập phương 7
Hình 1.3. Cấu trúc perovskite của hệ gốm không chì 7
Hình 1.4. Giản đồ pha của hệ gốm PZT và hệ gốm PZN-PT 12
Hình 1.5.a. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu đa tinh thể của hệ PZN chứa 9 % PT và 4.5 % PT 14
Hình 1.5.b. Sự phụ thuộc của thông số mạng vào nhiệt độ của hệ gốm PZN-9 %PT 14
Hình 1.6. Giản đồ pha của BNT-BKT 100x 15
Hình 1.7. Cấu trúc perovskite của BNT..... 17
Hình 1.8. Cấu trúc tinh thể của BFO với nhóm không gian R3c 20
Hình 2.1. Quy trình công nghệ chế tạo gốm áp điện BNKT-BNF bằng phương pháp truyền thống 23
Hình 2.2. Sự phụ thuộc mật độ gốm BNKT-BNF vào nhiệt độ thiêu kết 27
Hình 2.3. Sự phụ thuộc mật độ gốm BNKT-BNF vào nhiệt độ thiêu kết và nồng độ BNF 28
Hình 2.4. Ảnh SEM của mẫu BNKT-BNF nung thiêu kết tại các nhiệt độ khác nhau lần lượt là 1010, 1030 và 1050°C. 29
Hình 2.5. Ảnh SEM của mẫu BNKT (a), 0,97BNKT-0,03BNF (b) và 0,95BNKT-0,05BNF (c) với cùng nhiệt độ nung thiêu kết 1030°C. 29
Hình 2.6. Phổ nhiễu xạ tai X của hệ nền BNKT 30
Hình 2.7. Phổ nhiễu xạ tia X của hệ 0.97BNKT-0.03BNF 31
Hình 3.1. Sự phụ thuộc vào nhiệt độ thiêu kết của hằng số và tổn hao điện môi của hệ gốm 0.97BNKT-0.03BNF 32
Hình 3.2. Sự phụ thuộc vào nồng độ của hằng số điện môi và tổn hao điện môi của BNKT-BNF được nung thiêu kết tại nhiệt độ 1030^{0}C 32
Hình 3.3. Đường trễ sắt điện của hệ gốm BNKT-BNF tại các nồng độ BNF khác nhau BNKT(a); 0,97BNKT-0,03BNF(b) và 0,95BNKT-0,05BNF(c) 34

Hình 3.4. Sự phụ thuộc hệ số phẩm chất Q_m của gốm BNKT- BNF vào nhiệt độ thiêu kết.....38
Hình 3.5. Phổ dao động cộng hưởng theo phương radian của gốm BNKT-BNF thay đổi theo nhiệt độ lần lượt 990, 1010, 1030 và 1050^0C.....39
Hình 3.6. Sự phụ thuộc vào nhiệt độ nung thiêu kết của hệ số liên kết điện cơ k_p của hệ 0,97BNKT-0,03BNF 40
Hình 3.7. Phổ dao động cộng hưởng theo phương radian của mẫu (a)BNKT; (b)0,97BNKT-0,03BNF; (c) 0,95BNKT-0,05BNF và (d) 0,93BNKT-0,07BNF 40
Hình 3.8. Sự phụ thuộc của hệ số liên kết điện cơ k_p vào nồng độ BNF 41
Hình 3.9. Sự phụ thuộc của hệ số liên kết điện cơ k_p của hệ (1-x)BNKT-xBNF vào nhiệt độ 41

DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT

BNKT	$Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO_3$
BNF	$(Bi_{0.88}Nb_{0.12})FeO_3$
BNKT-BNF	$Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO_3$-$(Bi_{0.88}Nb_{0.12})FeO_3$
E_c	Điện trường kháng
□	Hằng số điện môi
k_p	Hệ số liên kết điện cơ theo phương bán kính
P_r	Phân cực dư
Q_m	Hệ số phẩm chất cơ học
Tanδ	Tổn hao điện môi

MỞ ĐẦU

Trong số các gốm sắt điện không chì được nghiên cứu hiện nay, gốm $[K_{0,5}Bi_{0,5}]TiO_3$ (KBT) có ưu điểm như nhiệt độ Curie $T_C \sim 380^oC$ và đường trễ sắt điện khá bão hoà với độ phân cực dư $P_r \sim 35$ μC/cm^2 và nhiệt độ khử phân cực cao $T_d \sim 270^oC$ [18]. Tuy nhiên, như các vật liệu có chứa K và Bi thông thường, KBT có đặc tính hút ẩm và thành phần Bi_2O_3 dễ dàng bay hơi tại nhiệt độ nung cao gây khó khăn trong quá trình chế tạo [19]. Đến nay, chưa có gốm KBT thuần có tính chất áp điện tốt được công bố. Vì vậy, việc lựa chọn hệ perovskite ABO_3 có tính áp điện tốt, chứa ít hoặc không có K và Bi để kết hợp với KBT tạo thành hệ gốm đa thành phần được trông đợi cải thiện điều kiện chế tạo và các tính chất điện. Để lựa chọn thành phần không chì khác liên kết với KBT tạo thành dung dịch rắn nhiều thành phần, ngoài việc xác định bán kính ion của tạp chất thay thế vào vị trí A hoặc B để thu được hệ số xếp chặt phù hợp, ta cần phải xác định tỉ lệ của các thành phần gần với biên pha hình thái học. Khi đó, các tính chất vật lý tối ưu của vật liệu có thể được xác định [4]. Theo đó, xu hướng nghiên cứu chính hiện nay nhằm cải tiến tính chất vật lý của KBT là chế tạo gốm KBT liên kết với $(Na_{0,5}Bi_{0,5})TiO_3$ (NBT) có cấu trúc mặt thoi [14]. Trong trường hợp này, các ion Na^+ được lựa chọn để thay thế một phần các ion K^+. K. Yoshii và cộng sự đã chế tạo thành công gốm áp điện $[Bi_{0,5}(Na_{0,7},K_{0,3})_{0,5}]TiO_3$ với thành phần gần biên pha hình thái học tứ giác (KBT) – mặt thoi (NBT) với hệ số áp điện khá lớn d_{33} = 126 pC/N và nhiệt độ khử phân cực khá cao $T_d = 206^oC$. Tuy nhiên, NBT có dòng điện rò lớn tại trường cưỡng bức E_c = 73 kV/cm, do vậy tính chất sắt điện của hệ $[Bi_{0,5}(Na_{1-x},K_x)_{0,5}]TiO_3$ (NBT-KBT, gọi tắt là BNKT) vẫn chưa tốt [12]. Để khắc phục vấn đề này, việc nghiên cứu chế tạo và cải tiến các tính chất của vật liệu BNKT là chế tạo hệ vật liệu gồm BNKT liên kết với một thành phần perovskite thứ ba có tính điện môi và sắt điện tốt.

Việc lựa chọn thêm thành phần để liên kết với BNKT nhằm cải tiến tính chất vật lý của hệ là cần thiết. Đặc biệt, hướng chế tạo hệ gốm với nhiệt độ nung thiêu kết thấp có thể giúp ta khống chế được lượng bay hơi của Bi_2O_3 trong quá trình chế tạo vật liệu. Điều này sẽ làm cho tỷ lệ thành phần các nguyên tố của hệ gốm sẽ gần giống với tỷ lệ thành phần trong công thức hoá học vật liệu và hạn chế việc hình thành các pha pyrochlore và vô định hình của vật liệu, dẫn đến làm giảm tính chất

điện môi và sắt điện của hệ. Một trong những vật liệu gốm sắt điện không chì điển hình là $BiFeO_3$ (BFO) có cấu trúc mặt thoi với nhiệt độ nung thiêu kết thấp và nhiệt độ Currie cao [20]. Do đó, hệ gốm liên kết BNKT-BFO được chế tạo tại nhiệt độ thấp, có thể đạt giá trị tối ưu tại vùng lân cận biên pha hình thái học mặt thoi - tứ giác với nhiệt độ chuyển pha Curie cao. Tuy gốm sắt điện thuần BFO có tính chất sắt điện tốt nhưng có tính điện môi kém tại nhiệt độ phòng, do đó việc lựa chọn thêm một số tạp chất thay thế vào vị trí A như Nb, Dy, Sm...[10, 22] là cần thiết để khắc phục vấn đề điện môi bằng cách giảm lượng Bi_2O_3 trong việc chế tạo tinh thể BFO pha tạp và nâng cao tính chất sắt điện và áp điện. Mặt khác, Nb là một loại tạp mềm, có bán kính ion 64 pm, thường được sử dụng để nâng cao tính chất sắt điện và áp điện của vật liệu [18]. Bảng 1 biểu diễn các thông số sắt điện và áp điện chính của gốm PZT không và có pha tạp Nb. Thông qua đó, ta có thể xác định vai trò của Nb:

+ Tạp Nb làm tăng hệ số áp điện và hệ số liên kết nhưng lại làm giảm nhiệt độ Curie của gốm PZT.

+ Tạp Nb làm tăng điện trở, tăng diện tích đường trễ và làm ổn định các tính chất của vật liệu.

+ Nb_2O_5 là chất hỗ trợ thiêu kết tốt đối với vật liệu trên cơ sở $Pb(Zr,Ti)O_3$, nó làm tăng tỷ trọng và giảm kích thước hạt.

Trên cơ sở đó chúng tôi tiến hành "**Chế tạo và nghiên cứu một số tính chất của hệ gốm (1-x) $Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}TiO_3$ - x $(Bi_{0.88}Nb_{0.12})FeO_3$**" với mục đích chế tạo và nghiên cứu tính chất vật lý của BNKT khi pha tạp BNF. Nội dung luận văn bao gồm:

Nội dung luận văn bao gồm:

- Chương I: *Tổng quan lý* thuyết trình bày cơ sở nghiên cứu và đặc trưng của vật liệu sắt điện. Giới thiệu cấu trúc, đặc tính của vật liệu perovskite ABO_3, sắt điện relaxo và một số tính chất của BNKT, BFO. Đây là cơ sở để giải thích những kết quả thu được trong quá trình thực nghiệm;

- Chương II: *Nghiên cứu chế tạo và khảo sát cấu trúc* trình bày về qui trình công nghệ và những kết quả thu được về cấu trúc, vi cấu trúc của hệ vật liệu (*1-x*)BNKT-*x*BNF với những nhận xét, đánh giá về hệ gốm đã chế tạo;

- Chương III: *Một số tính chất vật lý của hệ gốm BNKT-BNF* phần này trình bày về điện môi, sắt điện, áp điện và nhiệt độ chuyển pha của hệ gốm (*1-x*)BNKT-*x*BNF.