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

TRẦN NAM HẢI

CHẾ TẠO VẬT LIỆU LÀM KHUÔN ĐỊNH HƯỚNG TRÊN CƠ SỞ TITANAT VÀ ỨNG DỤNG

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. TRƯƠNG VĂN CHƯƠNG

Thừa Thiên Huế, 2016

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan, toàn bộ nội dung thực nghiệm nêu trong luận văn này là do chính bản thân tôi tiến hành khảo sát, thu thập và nghiên cứu thực hiện dưới sự hướng dẫn trực tiếp tận tình của thầy giáo **TS. Trương Văn Chương**.

Các kết quả và số liệu thực nghiệm hoàn toàn trung thực và đề tài này hoàn toàn mới không trùng với bất kỳ tài liệu nào đã công bố.

Tác giả

Trần Nam Hải

Lời Cảm Ơn

Trước tiên tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến **TS. Trương Văn Chương**, người thầy đã tận tình hướng dẫn, truyền đạt cho tôi nhiều kiến thức quí 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 và các nghiên cứu sinh đã nhiệt tình chỉ dẫn giúp đỡ tôi trong suốt khóa học.

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

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

Rất mong nhận được sự góp ý, chỉ bảo của các thầy cô, anh chị và các bạn để luận văn được hoàn thiện hơn. Xin kính chúc quý thầy cô, gia đình và các bạn sức khỏe, hạnh phúc và thành đạt.

Trần Nam Hải

MỤC LỤC

Trang phụ bìa

Lời cam đoan

Lời cảm ơn

Mục lục

Danh mục các bảng

Danh mục các hình vẽ, đồ thị

Danh mục các chữ viết tắt

Danh mục các ký hiệu Trang

MỞ ĐẦU 1

Chương 1. TỔNG QUAN LÝ THUYẾT 4

1.1. KHÁI NIỆM 4

1.2. KHUÔN ĐỊNH HƯỚNG 4

1.2.1. Mở đầu về công nghệ định hướng 4

1.2.2. Các phương pháp chế tạo gốm định hướng 9

1.2.2.1. Sự định hướng hợp nhất các hạt dị hướng. 9

1.2.2.2. Phương pháp khuôn định hướng 9

1.2.2.3. Khuôn định hướng phản ứng. 10

1.3. KHUÔN $Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$ (BNT) [10] 11

1.3.1. Chế tạo nguyên liệu nền. 11

1.3.2. Dung môi sử dụng trong gốm textua. 12

1.3.2.1. Đối với hệ gốm BNKT 12

1.3.2.2. Đánh giá mức độ định hướng hạt. 13

Chương 2. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO MỘT SỐ LOẠI KHUÔN ĐỊNH HƯỚNG VÀ VẬT LIỆU $BaTiO_3$ CÓ CẤU TRÚC NANO 20

2.1. CHẾ TẠO KHUÔN $Bi_{4.5}Na_{0.5}Ti_4O_{15}$ (BNiT) DẠNG TẤM..... 20

2.2. CHẾ TẠO KHUÔN $Bi_4Ti_3O_{12}$ (BIT). 22

2.2.1. Quy trình chế tạo khuôn $Bi_4Ti_3O_{12}$ 22

2.2.2. Cơ chế hình thành các hạt giống tấm $Bi_4Ti_3O_{12}$ 24

2.3. CHẾ TẠO KHUÔN $BaTiO_3$ (BT)..... 26

2.4. CHẾ TẠO $BaTiO_3$ CÓ CẤU TRÚC NANO..... 29

2.4.1. Chế tạo $TiO_2.nH_2O$..... 29

2.4.2. Chế tạo dung dịch TiO_2 nano..... 31

2.4.3. Chế tạo $BaTiO_3$ nano..... 32

Chương 3. CHẾ TẠO GỐM ĐỊNH HƯỚNG TỪ KHUÔN $BaTiO_3$..... 34

3.1. QUY TRÌNH CHẾ TẠO GỐM TEXTUA $BaTiO_3$. 34

3.2. CẤU TRÚC, TÍNH CHẤT SẮT ĐIỆN VÀ ÁP ĐIỆN CỦA GỐM TEXTUA $BaTiO_3$ 37

3.2.1. Cấu trúc của gốm..... 37

3.2.2. Tính chất sắt điện 38

3.2.3. Tính chất áp điện..... 38

KẾT LUẬN..... 41

TÀI LIỆU THAM KHẢO..... 43

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ 46

DANH MỤC CÁC BẢNG

Trang

Bảng 1.1. *Tính chất áp điện của gốm không textua và gốm textua.* 6

Bảng 1.2. *Vai trò và hàm lượng chất phụ gia* 12

Bảng 3.1. *Các thông số áp điện của gốm BT textua*.....39

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ VÀ ĐỒ THỊ

Trang

Hình 1.1. *Sự phụ thuộc của hệ số áp điện d_{33} của gốm áp điện có cấu trúc tứ giác và mặt thoi*.....5

Hình 1.2. *Sự định hướng của các hạt đối với đơn tinh thể (a), gốm truyền thống (b) và gốm định hướng (c)*.....5

Hình 1.3. *Các phương pháp định hướng* 6

Hình 1.4. *Mô tả tác dụng của phương pháp kéo tấm thông thường (a) và kéo tấm cải tiến (b)* 8

Hình 1.5. *Phương pháp kéo tấm sử dụng dao cắt dạng răng lược* 8

Hình 1.6. *Phương pháp in lưới* 9

Hình 1.7. *Phổ XRD của gốm BNKLT [12].* 13

Hình 1.8. *a) Ảnh SEM của gốm BNKT thiêu kết tại nhiệt độ khác nhau* 14

b) Hệ số áp điện phụ thuộc vào nhiệt độ thiêu kết của gốm textua và truyền thống. 14

Hình 1.9. *Phổ nhiễu xạ tia X của gốm BNKT thiêu kết theo nhiệt độ và thời gian khác nhau.* 15

Hình 1.10. *Ảnh SEM của gốm BNKT thiêu kết tại a) 1200^0C bằng phương pháp truyền thống b) 600^0C bằng pháp định hướng, c) 1000^0C bằng pháp định hướng d) 1200^0C bằng pháp định hướng.* 15

Hình 1.11. *a) Ảnh SEM của gốm BNKLT thiêu kết tại 1085^0C, b) Đường trễ sắt điện của gốm BNKLT định hướng và gốm truyền thống.*.....16

Hình 1.12. *Ảnh SEM của a) khuôn BT b) gốm PMN-PZT c) gốm textua PMN-PZT d) gốm textua PMN-PZT dạng tấm.* 17

Hình 1.13. *Minh họa quá trình chế tạo gốm textua hình trụ theo hướng $<001>_C$*..18

Hình 1.14. *a) Phổ nhiễu xạ tia X; b) Ảnh SEM mặt cắt ngang mẫu R-plate, T-plate và T-C radial; Hình ảnh minh họa của mẫu c)T-C-top; d) T-C-axis.(R là gốm chế tạo bằng công nghệ truyền thống, T là công nghệ textua)* 18

Hình 1.15. *a) Phổ nhiễu xạ tia X của gốm PMN-PT sử dụng khuôn từ 10μm đến 50μm, b) Hệ số đàn hồi phụ thuộc điện trường của gốm PMN-PT*.....19

Hình 2.1. (a) *Phổ nhiễu xạ tia X của khuôn BNiT numg trong 4 giờ*.....20

Hình 2.1. (b) *So sánh một phần phổ nhiễu xạ tia X của khuôn BNiT numg trong 4 giờ và khuôn BNiT của công trình [10].* 21

Hình 2.2. *Ảnh SEM của vật liệu BNiT nung tại 1100^0C,(a) 2 giờ,(b) 4giờ.*.....21

Hình 2.3. *Phổ nhiễu xạ tia X của khuôn BIT nung tại 1100^0C,(a) 4 giờ,(b) 6 giờ và (c) 6 giờ trong công trình [17]*.....23

Hình 2.4. *Ảnh SEM của mẫu BIT nung 4 giờ (trái), 6 giờ (phải).* 24

Hình 2.5. *Cơ chế hình thành tấm các hạt giống tấm $Bi_4Ti_3O_{12}$ và các ảnh SEM tương ứng: (a,b)- 850^0C, 2 giờ; (c) – 900^0C, 2 giờ, làm nguội đến 850^0C tốc độ 10^0C/phút và (d) – 950^0C, 2 giờ, làm nguội đến 850^0C tốc độ 0.8^0C/phút [21].* 25

Hình 2.6. *Phổ nhiễu xạ tia X của BT nung tại 1040^0C trong 2 giờ* 27

Hình 2.7. *Ảnh SEM của vật liệu BT nung trong 2 giờ ở hai chế độ phóng đại khác nhau.* 27

Hình 2.8. *Phổ nhiễu xạ tia X của BT nhiệt độ 1040^0C trong 6h*.....28

Hình 2.9. *Ảnh SEM của vật liệu BT nung 6 giờ ở chế độ phóng đại khác nhau.* 28

Hình 2.10. *Quy trình chế tạo $TiO_2.nH_2O$ bằng phương pháp H_2SO_4* 29

Hình 2.11. *Phổ nhiễu xạ tia X của bột $TiO_2.nH_2O$ nung tại nhiệt độ 450^0C*.....30

Hình 2.12. *Ảnh SEM của bột TiO_2 nanô ở nhiệt độ 300^0C (trái),450^0C (phải)* 31

Hình 2.13. *Quy trình chế tạo dung dịch TiO_2* 31

Hình 2.14. *Phổ nhiễu xạ tia X của $BaTiO_3$ nano nung tại 1000^0C.* 32

Hình 2.15. *Ảnh SEM của vật liệu $BaTiO_3$ nano nung ở các nhiệt độ* 33

khác nhau: (a) 500^0C, (b) 700^0C, (c) 900^0C và (d) 1000^0C 33

Hình 3.1. *Quy trình chế tạo gốm áp điện bằng phương pháp texture.*.....34

Hình 3.2. *Bảng lưới in có mắt lưới 100µm* 35

Hình 3.3. *Sản phẩm sau khi sấy khô*.....35

Hình 3.4. *Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu BT_T*.....37

Hình 3.5. *Phổ nhiễu xạ tia X của gốm BT-N (chế tạo theo công nghệ truyền thống (hình trên) và gốm định hướng $BaTiO_3$(hình dưới)* 37

Hình 3.6. *Đường trễ P-E của gốm BT textua.*.....38

Hình 3.7. *Phổ dao động theo a) phương bán kính, b) theo chiều dọc của gốm BT textua* 39

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

BIT	$Bi_4Ti_3O_{12}$
BLSFs	Vật liệu sắt điện bismuth cấu trúc lớp
BNT	$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$
BT	$BaTiO_3$
Kl	Khối lượng
MPB	Biên pha hình thái học
OCAB	Sự định hướng hợp nhất các hạt dị hướng
PMN	$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$
PMN-PT	$(1-x)[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3]-x[PbTiO_3]$
PT	$PbTiO_3$
PZN-PT	$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3 – PbTiO_3$
RTGG	Khuôn phản ứng
SEM	Ảnh chụp bằng kính hiển vi điện tử quét
Textua	Định hướng tinh thể
TGG	Phương pháp khuôn định hướng
XRD	Giản đồ nhiễu xạ tia X

DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU

E_c	Điện trường kháng
P_r	Phân cực dư
ε	Hằng số điện môi
$\tan\delta$	Tổn hao điện môi
ε_{max}	Hằng số điện môi cực đại ứng với nhiệt độ chuyển pha T_m
T_c	Nhiệt độ Curie (^oC)
T_m	Nhiệt độ ứng với hằng số điện môi ε đạt giá trị cực đại (^oC)
k_p	Hệ số liên kết điện cơ theo phương radian
N_p	Hằng số tần số theo phương radian
k_t	Hệ số liên kết điện cơ theo phương bề dày
N_t	Hằng số tần số theo phương bề dày
Q_m	Hệ số phẩm chất
d_{31}	Hệ số áp điện (pC/N)

MỞ ĐẦU

1. LÝ DO CHỌN ĐỀ TÀI

Đơn tinh thể trên cơ sở dung dịch rắn của các hợp chất relaxor - $PbTiO_3$, như $(1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $xPbTiO_3$ (PMN-PT) và $(1-x)Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $xPbTiO_3$ (PZN-PT) là các vật liệu áp điện được quan tâm nhất trong những thập kỷ gần đây do các hệ số áp điện đặc biệt cao của chúng. Như tên gọi của nó, đơn tinh thể là vật liệu có cấu trúc tinh thể liên tục. Như vậy, so với gốm, đơn tinh thể hoàn toàn không có các vấn đề về vi cấu trúc như độ rỗng và kích thước hạt như trong gốm đa tinh thể. Do các đô men sắt điện không bị kẹp chặt bởi biên hạt như trong vật liệu gốm, các đơn tinh thể sắt điện có trường kháng thấp hơn vật liệu gốm, thường chỉ 1,5-7,2 kV/cm (so với 5-30 kV/ cm đối với gốm PZT) và điều này làm cho nó dễ phân cực và khử cực. Chúng có thể được phân cực hiệu quả hơn nhiều so với gốm và do đó có tính chất áp điện rất cao, đặc biệt là với thành phần nằm gần biên pha hình thái học (MPB). Biên pha MPB của hai đơn tinh thể áp điện quan trọng nhất là PMN-PT ứng với ~ 33% PT và ~ 10% PT cho PZN-PT. Tại đó, chúng có hệ số liên kết điện cơ k_{33} lớn hơn 0,90 (so với khoảng 0,7 với gốm Navy-6 (PZT-5H : d_{33}=593pC/N, k_p= 0.65, ε_r= 3400, T_c= 200 ^{0}C, Q_m = 65), và hệ số áp điện d_{33} lớn hơn 1200 pC/N (so với 600-700 của gốm Navy-6). Dưới tác dụng của một điện trường cao, PZN-8% PT thậm chí có hệ số áp điện (d_{33}) siêu cao, lớn hơn 2500 pC/N, do chuyển pha cảm ứng trường từ mặt thoi sang tứ giác (R-T).

Do có hệ số áp điện cao, nên các biến tử chế tạo từ đơn tinh thể cũng có băng thông rộng. Trong các thiết bị thủy âm, đơn tinh thể có thể cho một băng thông gần gấp ba lần so với sử dụng gốm PZT. Ví dụ, một biến tử dạng thanh chế tạo từ đơn tinh thể PZN-PT có băng thông gần 100%, trong khi đó nếu sử dụng vật liệu Navy-6 (có dạng hình học tương tự) cũng chỉ đạt 30%. Với hệ số áp điện lớn hơn 6-7 lần so với các PZT, nên việc tăng nguồn lên 10-15 dB có thể dễ dàng đạt được, song chỉ phải sử dụng thế định thiên thấp hơn. Đơn tinh thể áp điện cũng có môđun Young

thấp hơn 70-80% so với gốm, vì vậy có thể giảm kích thước của đầu dò so với PZT khi biến tử hoạt động cùng tần số.

Do cấu trúc mạng tinh thể liên tục, một đặc trưng quan trọng của đơn tinh thể là tính dị hướng cao. Tính chất cơ học, điện môi, và áp điện của nó có thể thay đổi đáng kể theo các hướng khác nhau. Do đó, các đơn tinh thể áp điện cần phải được phân cực và cắt dọc theo hướng tinh thể cụ thể, tùy thuộc chế độ sử dụng (ví dụ, mode 33 hoặc 31). Trong một số trường hợp, ví dụ: trong PZN-8% PT, khi một thế định thiên lớn được áp đặt cùng phương <001> của tinh thể, biến dạng siêu cao có thể đạt được (> 1%) do chuyển pha cảm ứng điện từ pha sắt điện mặt thoi sang tứ giác, và hệ số áp điện d_{33} có thể đạt đến giá trị cỡ 2500 pC/N [16].

Rõ ràng, các tính chất áp điện đạt được tốt nhất đối với đơn tinh thể. Tuy nhiên, các thiết bị nuôi đơn tinh thể là khá đắt, thời gian nuôi đơn tinh thể kéo dài và do đó giá thành rất cao. Hơn nữa, điều khó khăn nhất là không phải vật liệu nào cũng nuôi được đơn tinh thể một cách dễ dàng.

Công nghệ chế tạo gốm đơn giản, linh hoạt. Các tính chất của vật liệu gốm có thể biến tính dễ dàng bằng cách pha tạp, thay đổi công nghệ. Tuy nhiên, các tính chất của chúng không thể cao bằng đơn tinh thể.

Bài toán đặt ra là có cách nào vừa tận dụng được tính đơn giản, linh hoạt của công nghệ gốm, vừa tạo ra các vật liệu có tính chất ngang bằng đơn tinh thể. Định hướng tinh thể gốm sắt điện đa tinh thể (textua), là một trong những giải pháp được quan tâm nghiên cứu nhất hiện nay. Chúng cho phép cải thiện đáng kể các tính chất áp điện của vật liệu. Phương pháp khuôn định hướng (TGG) cho phép chế tạo vật liệu gốm có các tính chất gần bằng so với đơn tinh thể. Trong TGG, khi xử lý nhiệt vật liệu sẽ phát triển theo hướng ưu tiên của khuôn. Để tạo thuận lợi cho sự liên kết hình thành, khuôn phải có đặc tính dị hướng cao. Mặt khác, để làm tăng quá trình phát triển epitaxy của vật liệu nền theo hướng khuôn, các vật liệu khuôn phải có cấu trúc tinh thể và ổn định về mặt hóa học khi tăng nhiệt độ. Bên cạnh là khuôn cho quá trình phát triển tinh thể, các hạt của khuôn còn đóng vai trò là vị trí để hình thành pha của vật liệu nền. Quá trình này, được gọi là khuôn phản ứng (RTGG).

Các khuôn có định hướng cao thường được sử dụng là $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$, $Sr_{0.53}Ba_{0.47}Nb_2O_6$, và $(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$-$BaTiO_3$. Trong quá trình TGG, các khuôn có định hướng cao như $Bi_4Ti_3O_{12}$, $Sr_2Nb_2O_7$, $CaBi_4Ti_4O_{15}$, $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$, $Sr_{0.53}Ba_{0.47}Nb_2O_6$và $(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$-$BaTiO_3$, $SrTiO_3$,... đã được sử dụng. Nhìn chung, khuôn trên cơ sở các hợp chất Titanat được sử dụng khá rộng rãi. Với việc sử dụng các loại khuôn này, mức độ định hướng có thể đạt đến 90%, và làm tăng đáng kể các đặc tính áp điện so với gốm có phân bố hạt ngẫu nhiên. Ví dụ, các hệ số áp điện có thể cao gấp 2 đến 3 lần so với gốm đa tinh thể và đạt gần 90% so với đơn tinh thể. Trong công nghệ khuôn định hướng, tính chất áp điện của vật liệu gốm nhận được phụ thuộc vào ba yếu tố quan trọng. Đó là chất lượng của khuôn, đặc tính của bột gốm cần chế tạo và phương pháp kết nối giữa khuôn và bột gốm.

Chính vì vậy, chúng tôi chọn nội dung **"Chế tạo vật liệu làm khuôn định hướng trên cơ sở titanat và ứng dụng"** để làm đề tài nghiên cứu của luận văn.

2. MỤC ĐÍCH NGHIÊN CỨU

- Nghiên cứu chế tạo một số loại khuôn định hướng trên nền titanat và vật liệu $BaTiO_3$ có cấu trúc nano.

- Khảo sát cấu trúc, vi cấu trúc của các loại khuôn chế tạo được.

- Sử dụng khuôn $BaTiO_3$, thử nghiệm chế tạo gốm $BaTiO_3$ textua bằng phương pháp in lưới.

3. CẤU TRÚC LUẬN VĂN

Chương 1. Tổng quan lý thuyết.

Chương 2. Chế tạo và khảo sát cấu trúc, vi cấu trúc một số loại khuôn định hướng và vật liệu $BaTiO_3$ có cấu trúc nano.

Chương 3. Chế tạo gốm định hướng $BaTiO_3$.