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

VĂN THỊ BÍCH THÚY

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU CÁC TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA HỆ GỐM KHÔNG CHÌ KNLN PHA TẠP ZnO

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
PGS.TS. PHAN ĐÌNH GIỚ

Thừa Thiên Huế, 2016

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan tất cả kết quả đã trình bày trong luận văn này là do chúng tôi tiến hành khảo sát, thu thập và nghiên cứu dưới sự hướng dẫn trực tiếp tận tình của thầy giáo ***PGS.TS. Phan Đình Giớ.*** Các số liệu, kết quả trong luận văn là hoàn toàn trung thực và đề tài này hoàn toàn mới chưa từng được nghiên cứu và công bố.

Tác giả luận văn

Văn Thị Bích Thúy

LỜI CẢM ƠN

Để hoàn thành luận văn này, đầu tiên tôi xin chân thành cảm ơn sâu sắc đến thầy giáo hướng dẫn: **PGS.TS Phan Đình Giớ** đã tận tình hướng dẫn truyền đạt các kiến thức cũng như kinh nghiệm trong quá trình làm thực nghiệm để tôi có thể hoàn thành luận văn.

Trong suốt thời gian học tập và thực hiện luận văn, tôi xin gửi lời cảm ơn chân thành đến Ban Chủ nhiệm, các cán bộ, giảng viên của Khoa Vật Lý, trực tiếp là Bộ môn Vật lý Chất rắn – Trường Đại học Khoa học Huế đã tạo mọi điều kiện để luận văn này được hoàn thành.

Xin chân thành cảm ơn các anh chị nghiên cứu sinh và cao học viên luôn đồng hành và tận tình giúp đỡ tôi hoàn thành luận văn này.

Cuối cùng, xin ghi vào đây lời tri ân đến gia đình, bạn bè về những tình cảm tốt đẹp, sự giúp đỡ trong lúc tôi gặp khó khăn.

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

Huế, tháng 10 năm 2016

Văn Thị Bích Thúy

DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT

KNLN	$0.96(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 – 0.04LiNbO_3$ (KNLN) + x % kl ZnO
KNN	$(K,Na)NbO_3$
M0	$0.96(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 – 0.04LiNbO_3$ (KNLN) + 0 % kl ZnO
M1	$0.96(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 – 0.04LiNbO_3$ (KNLN) + 0.1 % kl ZnO
M3	$0.96(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 – 0.04LiNbO_3$ (KNLN) + 0.3 % kl ZnO
M5	$0.96(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 – 0.04LiNbO_3$ (KNLN) + 0.5 % kl ZnO
M7	$0.96(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 – 0.04LiNbO_3$ (KNLN) + 0.7 % kl ZnO
PZT	$Pb(Zr,Ti)O_3$
SEM	Kính hiển vi điện tử quét
XRD	Nhiễu xạ tia X

DANH MỤC CÁC BẢNG

Trang

Bảng 1.1. Kích thước hạt, mật độ gốm, mật độ lý thuyết, nhiệt độ chuyển pha, hằng số điện môi của hệ gốm KNN được thiêu kết tại 1000 - 1150°C……..... 18

Bảng 1.2. Các thông số áp điện của hệ gốm LNKN…… 21

Bảng 2.1. Mật độ gốm của mẫu M5…….....…….… 30

Bảng 2.2. Sự phụ thuộc của mật độ gốm vào nồng độ ZnO của gốm KNLN thiêu kết ở 1050^{0}C……. 31

Bảng 2.3. Kích thước hạt trung bình của các mẫu……..... 36

Bảng 3.1. Sự phụ thuộc của hằng số điện môi ε và tổn hao điện môi tgδ vào nồng độ ZnO của gốm KNLN đo tại nhiệt độ phòng và tại tần số 1kHz…….……. 39

Bảng 3.2. Nhiệt độ T_{O-T} và T_C thay đổi theo nồng độ ZnO……. 42

Bảng 3.3. Hệ số liên kết điện cơ theo phương radian k_p của các mẫu với các nồng độ ZnO khác nhau……...……. 48

Bảng 3.4. Hệ số liên kết điện cơ theo phương bề dày k_t và hệ số phẩm chất cơ Q_m của các mẫu với các nồng độ ZnO khác nhau…….. 49

Bảng 3.5. Hệ số áp điện d_{31} và hằng số tần số N_p của hệ gốm KNLN + x %kl ZnO thiêu kết ở nhiệt độ 1050^{0}C…….…. 40

Bảng 3.6. Trường điện kháng E_c và độ phân cực dư P_r của hệ gốm đã chế tạo….. 54

DANH MỤC CÁC HÌNH

Trang

Hình 1.1. Các thống kê về các nghiên cứu của hệ gốm áp điện không chì theo các báo cáo tham khảo trong khoảng thời gian từ năm 1950 đến tháng 11 năm 2008… 4

Hình 1.2. Bảng hệ thống biểu thị giá cả và mức độ độc hại của các nguyên tố khác nhau…… 6

Hình 1.3. Giản đồ pha của PZT……..... 9

Hình 1.4. MPB thẳng đứng thể hiện ở giản đồ (a) tạo ra những tính chất không phụ thuộc nhiệt độ, trong khi MPB cong (b) có sự phụ thuộc nhiệt độ…….. 11

Hình 1.5. Giản đồ pha của $K_xNa_{1-x}NbO_3$.Các vùng được ký hiệu Q, K và L là đơn tà, mặc dù biến dạng góc thì thường được xem là sắt điện trực thoi; M và G là sắt điện trực thoi; F, H và J là sắt điện tứ giác. Vùng P là phản sắt điện trực thoi. Được lấy từ cơ sở dữ liệu giản đồ cân bằng pha……... 11

Hình 1.6. Ảnh hưởng của các cation vị trí A (Li, Ag) lên nhiệt độ chuyển pha của hệ KNN…… 14

Hình 1.7. Ảnh hưởng của các cation vị trí B (Ta, Sb) lên nhiệt độ chuyển pha của hệ KNN…… 14

Hình 1.8. Các tính chất áp điện và điện môi của gốm K_xNLNTS……... 15

Hình 1.9. (a) Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của hằng số điện môi ở 10kHz, (b) nhiệt độ Curie (T_c) và nhiệt độ chuyển pha đa hình (T_{O-T}) của hệ gốm K_xNLNTS……... 15

Hình 1.10. Cấu trúc perovskit của gốm KNN và giản đồ pha tổng hợp pha rắn của $KNbO_3$-$NaNbO_3$……... 16

Hình 1.11. Số lượng các công trình về gốm áp điện không chì trên cơ sở KNN từ năm 2004 đến năm 2012…...……... 17

Hình 1.12. Giản đồ nhiễu xạ tia X của hệ gốm LNKN pha tạp ZnO với các nồng độ khác nhau…… 19

DANH MỤC CÁC HÌNH

Trang

Hình 1.13. Ảnh hiển vi điện tử (SEM) của hệ gốm LNKN pha tạp ZnO với các nồng độ khác nhau: (a) 0%mol ZnO; (b) 0.4%mol ZnO; (c) 0.6%mol ZnO; (d) 0.7%mol ZnO; (e) 0.8%mol ZnO; (f) 1.0%mol ZnO; (g) 1.2%mol ZnO; (h) 1.5%mol ZnO……... 20

Hình 1.14. Các hệ số áp điện của hệ gốm LNKN – xZnO…….. 22

Hình 1.15. Sự phụ thuộc của hằng số điện môi và tổn hao điện môi theo nhiệt độ tại các tần số khác nhau với các nồng độ pha tạp ZnO khác nhau (a) x = 0.7% mol; (b) x = 1.0% mol; (c) x = 1.5% mol……... 23

Hình 1.16. Đường trễ sắt điện của hệ gốm LNKN – xZnO…… 24

Hình 2.1. Sơ đồ quy trình công nghệ chế tạo vật liệu gốm truyền thống…… 25

Hình 2.2. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu M5…… 29

Hình 2.3. Ảnh SEM của mẫu M5…… 31

Hình 2.4. Sự phụ thuộc của mật độ gốm vào nồng độ ZnO của gốm KNLN thiêu kết ở 1050^0C……. 33

Hình 2.5. Giản đồ nhiễu xạ tia X của hệ gốm KN LN ứng với nồng độ ZnO khác nhau thiêu kết ở nhiệt độ 1050^OC……..... 34

Hình 2.6. Ảnh hiển vi điện tử quét các thành phần hệ gốm…… 35

Hình 3.1. Sự phụ thuộc của hằng số điện môi ε và tổn hao điện môi tgδ vào nồng độ ZnO của gốm KNLN đo tại nhiệt độ phòng…… 39

Hình 3.2. Sự phụ thuộc của hằng số điện môi và tổn hao điện môi theo nhiệt độ của các mẫu gốm KNLN + x %kl ZnO…….. 41

Hình 3.3. Đồ thị tổng hợp sự phụ thuộc của hằng số điện môi ε và tổn hao điện môi tgδ của các mẫu gốm KNLN – ZnO theo nhiệt độ tại tần số 10kHz……... 42

Hình 3.4. Sự phụ thuộc của nhiệt độ T_{O-T} , T_C vào nồng độ ZnO…….. 42

DANH MỤC CÁC HÌNH

Trang

Hình 3.5. Sự phụ thuộc của hằng số điện môi và tổn hao điện môi của mẫu M5 ở các tần số khác nhau……. 43

Hình 3.6. Phổ dao động cộng hưởng radian của hệ gốm KNLN pha tạp ZnO với các nồng độ khác nhau……... 45

Hình 3.7. Phổ dao động cộng hưởng theo bề dày của hệ gốm KNLN pha tạp ZnO với các nồng độ khác nhau……... 47

Hình 3.8. Sự phụ thuộc của hệ số liên kết điện cơ k_p và k_t vào nồng độ ZnO của gốm KNLN……..… 51

Hình 3.9. Sự phụ thuộc của hệ số áp điện d_{31} và hệ số phẩm chất cơ Q_m vào nồng độ ZnO của gốm KNLN……..……. 51

Hình 3.10. Đường trễ sắt điện của các mẫu gốm KNLN + x%kl ZnO đã chế tạo. 53

Hình 3.11. Sự phụ thuộc của điện trường kháng E_c và độ phân cực dư P_r vào nồng độ ZnO……. 54

MỞ ĐẦU

Gốm áp điện là một trong những vật liệu mới tiên tiến có vai trò rất quan trọng trong nhiều lĩnh vực khoa học kỹ thuật và thực tiễn. Hầu hết chúng được ứng dụng rộng rãi trên nhiều lĩnh vực khác nhau tùy thuộc vào các hiệu ứng tồn tại trong vật liệu như hiệu ứng áp điện, sắt điện, hỏa điện,… Hơn nửa thế kỉ qua, các hệ gốm áp điện được chế tạo chủ yếu trên thế giới là các hệ gốm áp điện trên cơ sở PZT hoặc PZT pha tạp đều có chứa một lượng lớn chì trong vật liệu. Do đó, trong quá trình chế tạo vật liệu, oxit chì sẽ giải phóng vào môi trường, gây ô nhiễm và ảnh hưởng đến sức khỏe con người [3].

Do đó vấn đề cấp thiết mang tính thời sự trên thế giới hiện nay là nghiên cứu và tìm kiếm các hệ gốm áp điện không chứa chì để thay thế hệ gốm trên cơ sở PZT trên phương diện cơ bản lẫn ứng dụng của chúng. Đã có nhiều công trình được công bố, nhiều hệ gốm áp điện không chì đã được phát hiện có thể thay thế PZT trong phạm vi ứng dụng như bari titanat $BaTiO_3$ (BT) [25], bismut natri titanat $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ (BNT) [22] và kali natri niobat (K, Na)NbO_3 (KNN) [24]…

Trong đó, hệ gốm áp điện trên cơ sở KNN đã đem lại một số đặc tính áp điện tốt ở lân cận biên pha hình thái học và có triển vọng trong ứng dụng. Đồng thời với một số biến tính hóa học, hệ gốm sẽ cho kết quả tốt hơn về các tính chất điện môi, áp điện và sắt điện, chẳng hạn sự kết hợp KNN với các hợp chất khác để tạo nên các dung dịch rắn mới như KNN-$LiNbO_3$ [16], [18], [4], KNN-$LiTaO_3$ [7], KNN-$LiSbO_3$ [29], v.v. Trong số các hợp chất trên, do tính độc của Sb và giá thành rất đắt của Ta, các nghiên cứu thường tập trung vào dung dịch rắn (K, Na)NbO_3-$LiNbO_3$.

Năm 2007, Hongliang Du và các cộng sự [4] đã nghiên cứu ảnh hưởng của thành phần $LiNbO_3$ lên cấu trúc pha, tính chất sắt điện, áp điện của hệ gốm $(1-x)(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3–xLiNbO_3$ và đã xác định được biên pha hình thái học của hệ gốm KNN-xLN tại nồng độ x = 0.06. Tại đây gốm có tính chất tốt nhất: hệ số áp điện d_{33} = 215pC/N, liên kết điện cơ k_p = 0.41, k_t = 0.48, hệ số phẩm chất cơ Q_m = 80. Còn nhóm tác giả Yiping Guo [5] đã xác định được biên pha hình thái học

của hệ gốm $(1-x)(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3–xLiNbO_3$ có thành phần x nằm trong khoảng 0.05 đến 0.07. Tại đây tính chất áp điện và điện cơ được tăng cường, d_{33} có giá trị từ 200 – 235pC/N, giá trị k_p: 0.38-0.44, k_t: 0.44 - 0.48. Ở trong nước, năm 2015, nhóm tác giả Phan Đình Giớ [16] cũng đã nghiên cứu ảnh hưởng của $LiNbO_3$ đến cấu trúc và tính chất điện của hệ gốm không chì $(1-x)(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3–xLiNbO_3$ (KNN-LN) (x = 0 - 0.08) và xác định được biên pha hình thái học của hệ gốm có thành phần x nằm trong khoảng 0.04-0.06. Tại x = 0.04, gốm có tính chất được tăng cường so với gốm thuần KNN.

Để cải thiện hơn nữa tính chất vật lý của hệ gốm KNN-LN, một số công bố còn cho thấy khi bổ sung ZnO vào gốm, do có sự phù hợp về bán kính ion giữa Zn^{2+} và Na^+, K^+ (r_{Na+} = 0.97Å, r_{K+} = 1.33Å, r_{Zn2+} = 0.74Å), các ion Zn^{2+} sẽ đi vào vị trí A của cấu trúc perovskit ABO_3 thay thế các ion Na^+, K^+, do đó vật liệu sẽ được mềm hóa dẫn đến gia tăng tính chất điện môi, áp điện của gốm [10], [21].

Trên cơ sở đó, chúng tôi chọn đề tài ***"Chế tạo và nghiên cứu các tính chất vật lý của hệ gốm không chì $0.96(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 – 0.04LiNbO_3$ (KNLN) pha tạp ZnO".*** Chúng tôi hy vọng rằng kết quả của luận văn sẽ đóng góp được một phần vào hiểu biết cơ bản cũng như tìm được hệ gốm áp điện không chứa chì đáp ứng được nhu cầu ứng dụng.

Nội dung của luận văn:

Ngoài phần mở đầu và kết luận, luận văn gồm 3 chương:

+ Chương 1. Tổng quan về các đặc trưng cơ bản của gốm áp điện không chì.

+ Chương 2. Chế tạo và nghiên cứu ảnh hưởng của ZnO đến cấu trúc và vi cấu trúc của hệ gốm KNLN.

+ Chương 3. Ảnh hưởng của nồng độ ZnO đến tính chất điện môi, áp điện và sắt điện của hệ gốm KNLN.

Mặc dù đã có nhiều cố gắng trong nghiên cứu, nhưng do hạn chế về thời gian và năng lực của bản thân nên trong bản luận văn này sẽ không tránh khỏi sai sót. Vì vậy, kính mong quý thầy cô giáo và bạn đọc quan tâm góp ý để đề tài được hoàn chỉnh hơn.