

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM  
KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

VIỆN KHOA HỌC VẬT LIỆU

THÂN TRỌNG HUY

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ CÁC TÍNH CHẤT  
CỦA GỐM ÁP ĐIỆN**



**$x = 0 \div 12\% \text{mol}$  (PZT-PMnN) PHA TẠP La**

**LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT LIỆU**

Hà Nội, tháng 3 năm 2014

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM  
KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

VIỆN KHOA HỌC VẬT LIỆU

**THÂN TRỌNG HUY**

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ CÁC TÍNH CHẤT  
CỦA GỐM ÁP ĐIỆN**



**$x = 0 \div 12\% \text{mol}$  (PZT-PMnN) PHA TẠP La**

CHUYÊN NGÀNH : VẬT LIỆU ĐIỆN TỬ

MÃ SỐ : 62440123

**LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT LIỆU**

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC :

- 1. PGS. TS. LÊ VĂN HỒNG**
- 2. TS. TRƯƠNG VĂN CHƯƠNG**

**Hà Nội, tháng 3 năm 2014**

## **LỜI CAM ĐOAN**

*Tôi cam đoan: đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi dưới sự hướng dẫn của PGS. TS. Lê Văn Hồng và TS. Trương Văn Chương, thực hiện tại Viện Khoa học Vật liệu – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam và Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học – Đại học Huế. Các số liệu và kết quả trong luận án là hoàn toàn trung thực và chưa từng được ai công bố trong bất kỳ công trình nào.*

Tác giả luận án

## LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên tôi xin bày tỏ lòng kính trọng và biết ơn sâu sắc nhất đến PGS.TS. Lê Văn Hồng và TS. Trương Văn Chương, những người Thầy đã tận tình hướng dẫn, giúp đỡ và tạo mọi điều kiện thuận lợi cho tôi trong suốt thời gian thực hiện luận án. Các Thầy thực sự là những nhà khoa học mẫu mực, luôn quan tâm, động viên và khích lệ tôi khi gặp khó khăn cả trong công việc và trong cuộc sống, cùng học trò chia sẻ cả thất bại lẫn thành công. Các Thầy đã truyền cho tôi hứng thú và niềm hạnh phúc lớn lao trong nghiên cứu và khám phá khoa học, biết vượt qua khó khăn để vươn tới. Được làm việc với các Thầy, tôi học tập ở các Thầy tinh thần tận tụy với học trò và nghiêm túc trong nghiên cứu khoa học, trong hiện tại và cả mai sau.

Tôi xin trân trọng cảm ơn Bộ Giáo dục và Đào tạo, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Viện Khoa học Vật liệu, trường Đại học Khoa học Huế và trường Đại học Phú Xuân đã tạo điều kiện thuận lợi về thời gian, vật chất cũng như tinh thần để tôi thực hiện luận án.

Tôi xin cảm ơn GS. TS. Viện trưởng Nguyễn Quang Liêm, GS. TSKH. Nguyễn Xuân Phúc, GS. TS. Đào Trần Cao, PGS. TS. Nguyễn Xuân Nghĩa, các TS. Vũ Đình Lãm, Lê Văn Tuất đã thường xuyên quan tâm và động viên tôi trong quá trình thực hiện luận án. Tôi xin trân trọng cảm ơn PGS. TS. Nguyễn Mạnh Sơn, các TS. Trần Đăng Thành, Đỗ Hùng Mạnh và Nguyễn Đình Tùng Luận đã có nhiều bàn luận khoa học và ý kiến đóng góp quý giá.

Trong suốt thời gian thực hiện luận án, tôi luôn luôn được sự động viên, chia sẻ và giúp đỡ của tập thể cán bộ các đơn vị: Khoa Vật lý, trường Đại học Khoa học - Đại học Huế cũng như Phòng thí nghiệm các Vật liệu Từ và Siêu dẫn, Viện Khoa học Vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Trong thời gian thực hiện công việc xa nhà, tôi như vẫn được sống trong không khí gia đình, lòng biết ơn của tôi không thể diễn tả được bằng lời.

Tôi cũng mong muốn được cảm ơn bạn bè, đồng nghiệp và người thân đã động viên, giúp đỡ tôi trong suốt thời gian qua. Xin chân thành cảm ơn các đồng nghiệp trong trường Đại học Phú Xuân đã quan tâm, hỗ trợ tôi trong công việc để tôi có điều kiện thực hiện luận án.

Cuối cùng, tôi xin gửi tới những người thân yêu trong gia đình nhỏ của tôi lòng biết ơn vượt ngoài giới hạn của ngôn từ. Sự động viên, hỗ trợ và hy sinh thầm lặng của bố mẹ, vợ con, anh em thực sự thể hiện những tình cảm vô giá, là nguồn động lực tinh thần vô cùng mạnh mẽ giúp tôi kiên trì vượt qua khó khăn, trở ngại để đi đến kết quả cuối cùng.

Mong rằng hai con Duy - Hân sẽ nỗ lực học tập hơn nữa để vươn tới thành công trên con đường học vấn, góp phần làm sáng danh dòng họ.

Hà Nội, tháng 03 năm 2014

Tác giả

# MỤC LỤC

	Trang
MỘT SỐ KÝ HIỆU ĐƯỢC DÙNG TRONG LUẬN ÁN	i
DANH MỤC CÁC HÌNH VÀ BẢNG	iv
<b>MỞ ĐẦU</b>	<b>1</b>
<b>Chương 1. CÁC TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU ÁP ĐIỆN</b>	<b>7</b>
1.1. TÍNH CHẤT SẮT ĐIỆN CỦA VẬT LIỆU	7
1.1.1. Vật liệu sắt điện	7
1.1.2. Chuyển pha sắt điện. Lý thuyết Ginzburg- Landau- Devonshire	12
1.1.3. Sắt điện chuyển pha nhòe	15
1.2. TÍNH CHẤT CỦA CÁC VẬT LIỆU ÁP ĐIỆN	17
1.2.1. Các thông số áp điện quan trọng	17
1.2.2. Phương trình trạng thái mô tả hiệu ứng áp điện	19
1.3. VẬT LIỆU GỒM PZT-PMnN	21
1.3.1. Vật liệu PZT pha tạp	21
1.3.2. PZT pha tạp Mn và Nb	29
1.3.3. Một số tính chất của gốm áp điện PZT-PMnN	33
<b>Chương 2. CÁC PHƯƠNG PHÁP VÀ THIẾT BỊ NGHIÊN CỨU</b>	<b>37</b>
2.1. CHẾ TẠO MẪU	37
2.1.1. Quy trình chế tạo mẫu gốm bằng phương pháp truyền thống	37
2.1.2. Máy nghiền hành tinh PM400/2	38
2.1.3. Một số vấn đề và giải pháp trong tổng hợp vật liệu	38
2.1.4. Phương pháp co-lum-bit và các phương pháp tương tự	39
2.1.5. Phụ gia thiêu kết và phương pháp nung nhanh	40
2.2. PHÂN TÍCH CẤU TRÚC VẬT LIỆU	41
2.3. NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT SẮT ĐIỆN	42
2.3.1. Đường trễ sắt điện	42
2.3.2. Hằng số điện môi, tổn hao điện môi và nhiệt độ Curie	44

2.3.3. Tính chất sắt điện của vật liệu	45
<b>2.4. NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT ÁP ĐIỆN</b>	<b>47</b>
2.4.1. Đo trên mẫu dạng đĩa	49
2.4.2. Đo trên mẫu dạng thanh hay hình trụ rỗng mỏng	51
2.4.3. Đo trên bản dao động theo chiều dày	52
2.4.4. Hệ số phẩm chất cơ $Q_m$	53
2.4.5. Các hằng số tần số $N_p, N_t$	53
2.4.6. Xác định các thông số vật liệu áp điện theo chuẩn 87	53
<b>Chương 3. CHẾ TẠO GÓM ÁP ĐIỆN PZT - PMnN</b>	<b>58</b>
<b>3.1. CHẾ TẠO GÓM ÁP ĐIỆN PE-ROV-SKIT 3 THÀNH PHẦN PZT- PMnN BẰNG PHƯƠNG PHÁP CO-LUM-BIT</b>	<b>58</b>
3.1.1. Nguyên liệu đầu vào	58
3.1.2. Chế tạo vật liệu	60
<b>3.2. CHẤT LƯỢNG VẬT LIỆU GÓM</b>	<b>65</b>
3.2.1. Xác định khối lượng riêng của vật liệu sau thiêu kết	65
3.2.2. Phân tích thành phần pha của gốm PZT - PMnN	68
3.2.3. Ảnh SEM của vật liệu trong quá trình chế tạo gốm	73
<b>3.3. CHẾ TẠO VẬT LIỆU PZT - PMnN PHA TẠP LANTAN (La)</b>	<b>76</b>
3.3.1. Chế tạo vật liệu PZT - PMnN pha tạp La	76
3.3.2. Phân tích vật liệu	76
<b>Chương 4. NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU</b>	<b>81</b>
<b>4.1. CÁC TÍNH CHẤT SẮT ĐIỆN CỦA VẬT LIỆU</b>	<b>81</b>
4.1.1. Đường trễ sắt điện	81
4.1.2. Đáp ứng điện môi	86
<b>4.2. CÁC TÍNH CHẤT ÁP ĐIỆN CỦA VẬT LIỆU</b>	<b>97</b>
4.2.1. Tính chất áp điện của vật liệu PZT - PMnN	98
4.2.2. Tính chất áp điện của vật liệu PZT - PMnN pha tạp La	104
4.2.3. Sự phụ thuộc nhiệt độ của tính chất áp điện trong PZT – PMnN pha tạp La	107

<b>Chương 5. GÓM PZT-PMnN VÀ ỨNG DỤNG</b>	114
<b>5.1. MÁY RỬA SIÊU ÂM DÙNG BIẾN TỬ GÓM ÁP ĐIỆN</b>	114
5.1.1. Biến tử ghép	114
5.1.2. Ép sơ bộ để chế tạo biến tử ghép	115
5.1.3. Lắp ráp cụm biến tử ghép	117
5.1.4. Lắp máy rửa siêu âm	120
5.1.5. Đánh giá tính chất vật liệu trong trường mạnh	122
5.1.6. Ứng dụng sóng siêu âm trong chế tạo vật liệu	124
<b>5.2. MÁY PHÁT SIÊU ÂM DẢI RỘNG</b>	126
5.2.1. Mạch điện tử phát sóng siêu âm dải rộng	126
5.2.2. Đặc tính của máy phát siêu âm dải rộng	127
<b>KẾT LUẬN</b>	131
<b>CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ</b>	133
<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO</b>	135
<b>PHỤ LỤC</b>	150



## MỘT SỐ KÝ HIỆU ĐƯỢC DÙNG TRONG LUẬN ÁN

$A$	Diện tích bề mặt ( $m^2$ ).
BT	BaTiO <sub>3</sub> .
DPT	Chuyển pha nhòe (Diffuse Phase Transition).
$d, w, t, l$	Đường kính, chiều rộng, chiều dày, chiều dài tương ứng (m).
$d_{mi}$	Các thành phần của hệ số áp điện ( $10^{-12}m/V$ ).
$E_C$	Trường điện kháng (V/m).
$F$	Năng lượng tự do Gibbs.
$f_s, f_p$	Tần số cộng hưởng nối tiếp, song song (Hz).
$f_a, f_r$	Tần số cộng hưởng và phản cộng hưởng (Hz).
$f_m, f_n$	Tần số cộng hưởng ứng với giá trị $Z_m$ và $Z_n$ (Hz).
$G$	Độ dẫn ( $\Omega^{-1}$ ).
GLD	Ginzburg – Landau – Devonshire.
$g_{ij}$	Hệ số điện áp áp điện, ( $10^{-3} Vm/N$ ).
$k_p$	Hệ số liên kết bề mặt.
$k_t$	Hệ số liên kết theo chiều dày.
$k_{ij}$	Các thành phần của hệ số liên kết điện cơ.
$k_{31}$	Hệ số liên kết ngang (hoặc bên).
$k_{33}$	Hệ số liên kết theo chiều dài.
$k_{15}$	Hệ số liên kết xoắn.
$K_3^T$	Hằng số điện môi tương đối của mẫu tự do theo phương phân cực.
MPB	Biên pha hình thái (Morphotropic Phase Boundary).
$N_p, N_t$	Hằng số tần số ở các mode dao động theo bán kính và theo chiều dày (Hz.m).
$P_r$	Độ phân cực dư ( $C/m^2$ ).
$P_s$	Độ phân cực tự phát ( $C/m^2$ ).
PMN	Pb(Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub> .
PMnN	Pb(Mn <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub> .

PMS	$\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ .
PSbN	$\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ .
PT	$\text{PbTiO}_3$ .
PZ	$\text{PbZrO}_3$ .
PZN	$\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ .
PZT	$\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ , $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ .
PZT 53/47	$\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ .
$Q_e$	Độ phẩm chất cộng hưởng điện.
$Q_m$	Độ phẩm chất cơ.
SBT	$\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ .
SEM	Hiển vi điện tử quét.
S-T	(phương pháp) Sawyer – Tower.
$s^E$ , $s^D$	Suất đàn hồi tương ứng với điều kiện điện trường không đổi và mật độ điện tích không đổi ( $10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ ).
$s_{ij}$	Các thành phần của ten-sơ đàn hồi.
$S$	Độ biến dạng.
$S_{ij}$	Các thành phần của ten-sơ biến dạng.
$t$	Thời gian (s).
TEM	Hiển vi điện tử truyền qua.
$\text{tg } \delta$	Hệ số tổn hao (độ tổn hao điện môi, tangent góc tổn hao).
$T_{ij}$	Các thành phần của ten-sơ ứng suất.
$T$	Nhiệt độ ( $^{\circ}\text{C}$ , K).
$T_B$	Nhiệt độ Burn ( $^{\circ}\text{C}$ , K) của sắt điện re-la-xo.
$T_C$	Nhiệt độ chuyển pha ( $^{\circ}\text{C}$ , K). Với sắt điện thường, $T_C = \Theta$ .
$T_m$	Nhiệt độ ứng với hằng số điện môi cực đại ( $^{\circ}\text{C}$ , K).
VG	(phương pháp) đất ảo (Virtual Ground).
$v$	Vận tốc.
$v_0$	Vận tốc dao động cơ của vật liệu khi nhiệt độ tăng lên $20^{\circ}\text{C}$ .
$Y$	Mô-đun đàn hồi (mô-đun Young).