

ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ THIÊU KẾT ĐẾN TÍNH CHẤT ĐIỆN MÔI VÀ ÁP ĐIỆN CỦA HỆ GỒM PZT-PZN-PMnN+0,35% kl ZnO NANÔ

Phan Đình Gió^{1*}, Trần Thành Văn², Lê Đại Vương³

¹Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Huế

²Khoa Điện tử - Viễn thông, Trường Đại học Khoa học Huế

³ Khoa Công nghệ Hóa - MT, Trường Cao đẳng Công nghiệp Huế

*Email: pdg_55@yahoo.com

TÓM TẮT

Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết đến tính chất điện môi và áp điện của hệ gồm $0,80\text{Pb}(\text{Zr}_{0,48}\text{Ti}_{0,52})\text{O}_3 - 0,125\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0,075\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZT-PZN-PMnN)+0,35% khối lượng (kl) ZnO nanô đã được nghiên cứu. Kết quả thực nghiệm cho thấy khi gia tăng nhiệt độ thiêu kết từ 900 đến 1050^oC, lúc đầu các tính chất điện môi và áp điện tăng sau đó giảm. Qua đó đã xác định được nhiệt độ thiêu kết tốt nhất của vật liệu gồm là 950^oC. Tại nhiệt độ thiêu kết này các thông số đặc trưng cho tính chất điện của vật liệu là cao nhất. Cụ thể mật độ gồm là 7,86 g/cm³, hằng số điện môi đo tại nhiệt độ phòng và tại tần số 1kHz là 1363, tổn hao điện môi $\tan\delta = 0,004$, hệ số liên kết điện cơ $k_p = 0,6$, hệ số phẩm chất cơ $Q_m = 1280$.

Từ khóa: Áp điện, điện môi, nanô.

1. MỞ ĐẦU

Vật liệu áp điện là một trong những vật liệu đã và đang được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu không những về cơ bản mà còn trong các lĩnh vực ứng dụng như làm tụ gồm nhiều lớp, các bộ truyền động, biến thế áp điện, các biểu tử siêu âm, cảm biến ... Trong những năm gần đây các hệ gồm đa thành phần kết hợp giữa PZT và các chất sắt điện relaxo (relaxor ferroelectric) thường được chú trọng nghiên cứu như hệ $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$, $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,48}\text{Ti}_{0,52})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZT - PZN), $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,48}\text{Ti}_{0,52})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZT-PMN), $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,48}\text{Ti}_{0,52})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZT - PZN- PMnN), ... [1-9]. Đây là loại vật liệu có các tính chất nổi bật như tổn hao điện môi $\tan\delta$ nhỏ; hằng số điện môi ϵ lớn; hệ số phẩm chất cơ Q_m lớn, hệ số liên kết điện cơ k_p lớn. Tuy nhiên nhiệt độ thiêu kết của các hệ gồm này là khá cao (trên 1.150^oC), vì vậy trong quá trình thiêu kết chì (Pb) dễ dàng bay hơi làm suy giảm tính chất của gồm và ảnh hưởng đến môi trường. Do đó vấn đề đặt ra là cần phải hạ thấp nhiệt độ thiêu kết của các hệ gồm trên cơ sở PZT.

Các tính chất sắt điện, áp điện của các vật liệu gồm thường bị ảnh hưởng nhiều bởi phương pháp chế tạo và các loại tạp chất được pha vào. Có thể cải thiện được tính chất và làm

giảm nhiệt độ thiêu kết của vật liệu gốm bằng cách sử dụng các bột phối liệu siêu mịn [18] hoặc pha các tạp chất vào mạng nền của vật liệu [19, 20]. Theo công trình [16], động học thiêu kết tỷ lệ nghịch với kích thước các hạt bột phối liệu do hiệu ứng năng lượng bề mặt cao của các hạt siêu mịn. Các chất phụ gia sẽ làm gia tăng mật độ gốm do sự tạo ra pha lỏng nhiệt độ thấp. Các công bố [10 - 15] cho thấy rằng việc chế tạo các gốm trên cơ sở PZT có pha các phụ gia là các ô-xít kim loại kích thước nano như Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , NiO , ZnO ... sẽ làm giảm nhiệt độ thiêu kết và cải thiện được tính chất của gốm. Vật liệu tinh thể nano hạt siêu mịn có đặc tính khuếch tán cao, làm gia tăng độ hòa tan rắn do đó nó có thể cải thiện đáng kể các tính chất so với vật liệu đa tinh thể hạt to [18]. Trong số các chất phụ gia nêu trên, ZnO là một hợp chất bán dẫn II-VI có các ưu điểm nổi bật như vùng cấm thẳng, độ rộng vùng cấm lớn ($E_g \approx 3,4$ eV), có cấu trúc wurtzite ổn định với hằng số mạng $a = 0.325$ nm and $c = 0.521$ nm [21]. Do đó ZnO đã trở thành đối tượng hấp dẫn của nhiều nhóm nghiên cứu trên thế giới và trong nước. Bên cạnh các nghiên cứu ứng dụng về linh kiện quang - điện tử, bán dẫn, thiết bị áp điện..., ZnO nano còn được sử dụng làm chất phụ gia để hạ thấp nhiệt độ thiêu kết của gốm. Gần đây, Metthee Promsawat và các cộng sự [12] đã sử dụng ZnO nano làm chất phụ gia nhằm giảm nhiệt độ thiêu kết và cải thiện các tính chất điện môi, sắt điện của hệ gốm $0,9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - 0,1PbTiO_3$. Năm 2003, C. W. Ahn [22] đã nghiên cứu hệ vật liệu $0,41Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - 0,36PbTiO_3 - 0,23PbZrO_3$ pha tạp ZnO thiêu kết tại $950^\circ C$ trong 1 giờ. Kết quả cho thấy kích thước hạt của hệ vật liệu này gia tăng đáng kể và cấu trúc của vật liệu chuyển từ pha giả lập phương sang pha tứ giác và pha pyroclore gần như triệt tiêu hoàn toàn.

Trong các công bố trước đây [5, 17], chúng tôi đã sử dụng Li_2CO_3 và CuO pha vào mạng nền của hệ gốm PZT-PZN-PMnN và hạ thấp được nhiệt độ thiêu kết của gốm từ $1150^\circ C$ xuống $950^\circ C$ [5] và $850^\circ C$ [17]. Tuy nhiên trong một số trường hợp các tính chất của gốm chưa được cải thiện so với vật liệu nền [17]. Trong bài báo này chúng tôi sử dụng 0,35% khối lượng (kl) bột ZnO có kích thước nano (20 nm) do chúng tôi chế tạo pha vào gốm PZT-PZN-PMnN và nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết đến tính chất điện môi và áp điện của gốm, trên cơ sở đó đã xác định được nhiệt độ thiêu kết tối ưu ứng với các tính chất tốt nhất của gốm cũng như vai trò của ZnO nano trong việc giảm nhiệt độ thiêu kết. Kết quả cho thấy ZnO nano đã hạ thấp được nhiệt độ thiêu kết và cải thiện đáng kể các tính chất của vật liệu nền PZT-PZN-PMnN.

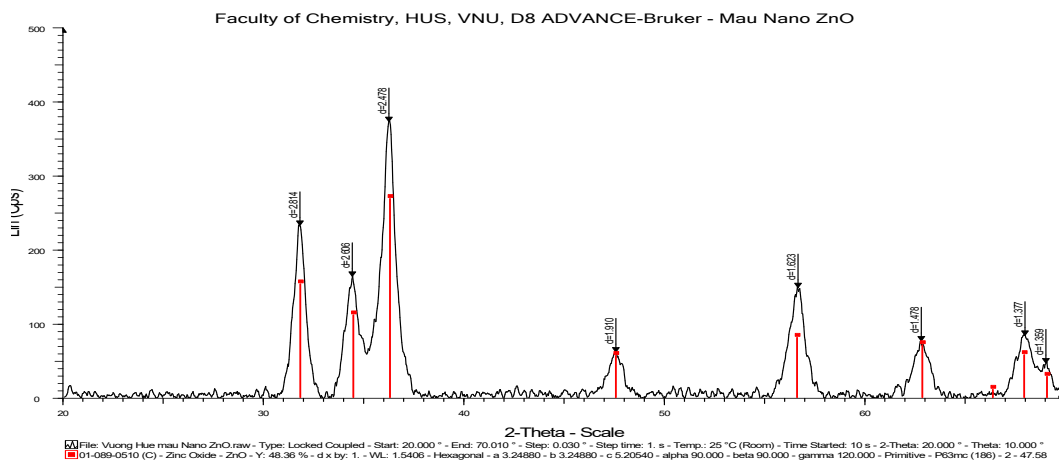
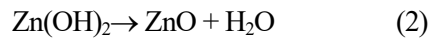
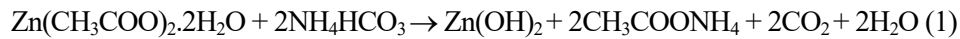
2. THỰC NGHIỆM

2.1. Chế tạo bột ZnO có kích thước nano

Vật liệu ban đầu là kẽm axetat $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$. Cho 10 g $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O + 200$ mL H_2O vào bình thủy tinh khuấy trộn tạo thành dung dịch A. Cân 5 g NH_4HCO_3 (ammonium bicarbonate) + 200 mL H_2O cho vào bình thủy tinh khuấy trộn tạo thành dung dịch B. Pha dung dịch B vào A và khuấy mạnh cho đến khi độ pH của chúng ≈ 8 . Sau một thời gian phản ứng xảy ra, trong dung dịch xuất hiện các hạt nhỏ lơ lửng. Sau khoảng thời gian 2 giờ,

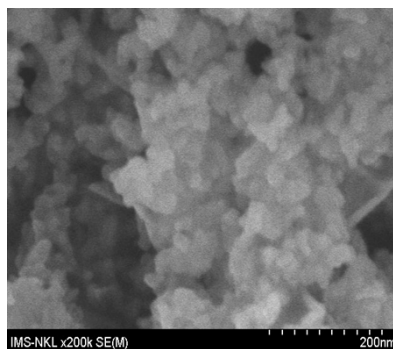
dung dịch trong bình thủy tinh phân thành hai lớp, lớp phía trên trong và lớp phía dưới kết tủa màu đục. Gạn bỏ phần trong để thu hồi lớp kết tủa. Tủa được rửa nhiều lần bằng nước cất và sau đó sấy ở nhiệt độ 80°C. Bột mẫu được nung tại nhiệt độ 500°C trong 1 giờ.

Quá trình hình thành và phát triển của bột ZnO có cấu trúc nanô có thể được mô tả bằng các phương trình phản ứng sau:



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của bột ZnO nanô nung tại 500°C trong 1 giờ

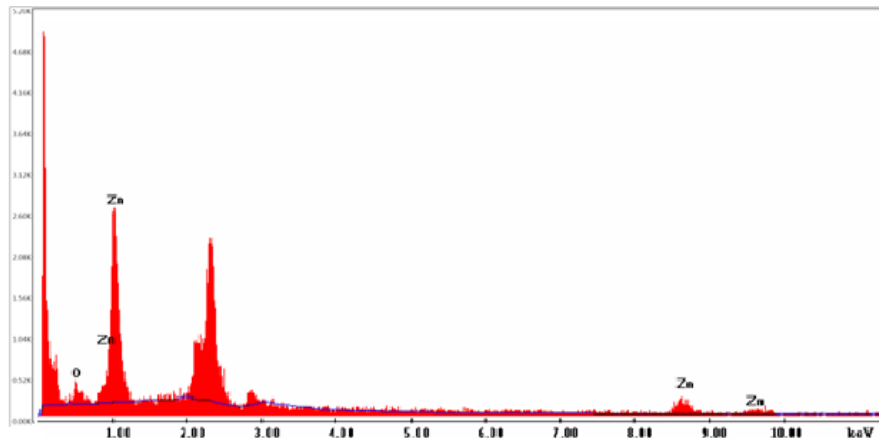
Hình 1 biểu diễn phổ nhiễu xạ tia X của bột ZnO nanô ứng với nhiệt độ nung là 500°C, thành phần cơ bản của vật liệu là ZnO có 3 đỉnh nhiễu xạ đặc trưng ứng với góc 2θ nằm ở 32°, 34,5° và 36,5° (file JCPDS số 01.089.0510). Từ sự phân bố cường độ của 3 vạch nhiễu xạ này cho thấy vật liệu nhận được thuần túy là ZnO tinh thể.



Hình 2. Ảnh SEM của mẫu ZnO được xử lý nhiệt tại 500°C trong 1 giờ

Hình 2 là ảnh SEM của mẫu được nung tại các nhiệt độ 500°C. Như đã thấy, vật liệu kết tinh khá hoàn hảo, kích thước tương đối đồng đều, kích thước hạt vào cỡ 15 đến 20 nm. Từ kết quả phân tích các nguyên tố trên phổ EDS của ZnO nanô (hình 3) cho thấy nguyên tố Zn và O

đều có mặt trong mẫu. Qua đó có thể khẳng định việc chọn quy trình chế tạo ZnO nanô là phù hợp.



Hình 3. Phổ tán sắc theo năng lượng (EDS) của mẫu ZnO nanô

2.2. Chế tạo gốm PZT-PZN-PMnN + 0,35% kl ZnO

Gốm được chế tạo theo công nghệ truyền thống kết hợp với phương pháp BO có công thức $0,80\text{Pb}(\text{Zr}_{0,48}\text{Ti}_{0,52})\text{O}_3 - 0,125\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0,075\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZT-PZN-PMnN) + 0,35% kl ZnO nanô.

Nguyên liệu ban đầu là các oxyt: PbO (99%), ZrO₂ (99%), TiO₂ (99%), Nb₂O₅ (99.9% Merck), ZnO (99%) MnO₂ (99%) và ZnO nanô. Quá trình tổng hợp dung dịch rắn PZT-PZN-PMnN bao gồm hai giai đoạn sau:

Giai đoạn 1: Chế tạo hợp chất $(\text{Zn,Mn})\text{Nb}_2(\text{Zr,Ti})\text{O}_6$ (BO). Trộn các oxit ZrO₂, TiO₂, ZnO, Nb₂O₅, MnO₂ nghiền trong 8 giờ và nung ở nhiệt độ 1100°C trong 2 giờ.

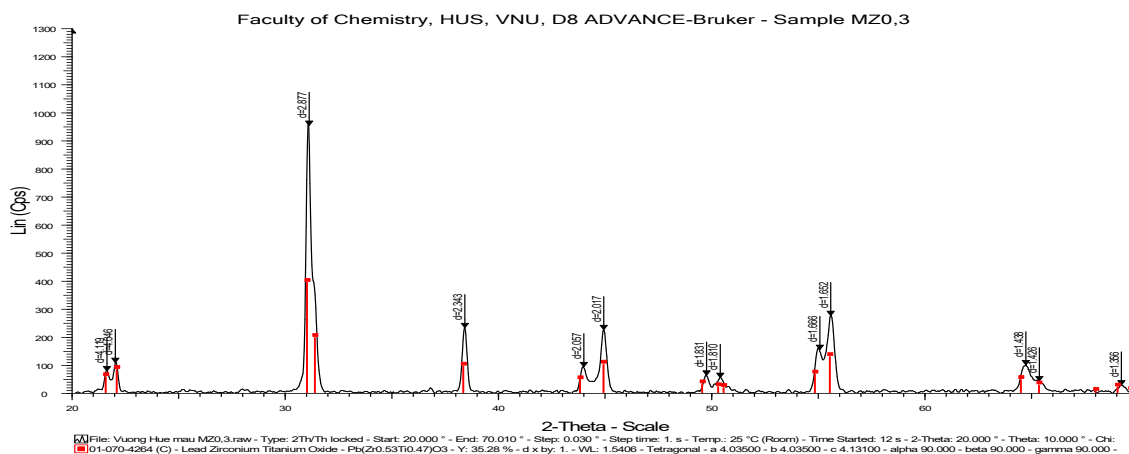
Giai đoạn 2: Tổng hợp dung dịch rắn PZT-PZN-PMnN. Trộn hỗn hợp BO đã nghiền 6 giờ với PbO. Hỗn hợp sau khi nghiền trộn 8 giờ, được nung sơ bộ tại nhiệt độ 850°C trong 2,5 giờ, sau đó trộn với ZnO nanô theo tỷ lệ ứng với công thức và nghiền 16 giờ, ép nguội thành những viên có đường kính 12 mm và thiêu kết ở các nhiệt độ 900°C; 950°C; 1000°C và 1050°C trong thời gian 4 giờ. Để so sánh, mẫu PZT-PZN-PMnN không pha ZnO nanô thiêu kết ở 1.150°C cũng được chế tạo (M0-1150).

Mật độ gốm của các mẫu được xác định bằng phương pháp Archimedes. Sự hình thành pha của vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (D8 ADVANCE), vi cấu trúc của các mẫu được chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (HITACHI S-4800). Các mẫu gốm được tạo điện cực bằng bạc và phân cực trong dầu silicon tại nhiệt độ 130°C, điện trường 30 kV/cm trong 15 phút. Các phổ điện môi và phổ dao động cộng hưởng được đo từ các hệ đo tự động hóa HIOKI 3532, Impedance HP 4193A.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Cấu tạo pha của gốm

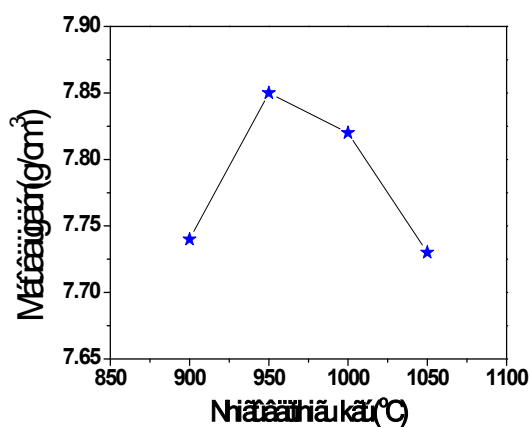
Hình 4 là giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu gốm PZT-PZN-PMnN+0,35% kl ZnO. Từ phổ nhiễu xạ tia X cho thấy trong mẫu chỉ tồn tại pha thuần perovskit với cấu trúc tứ giác, thông số mạng $a = b = 4,035\text{Å}$, $c = 4,131\text{Å}$, không tìm thấy pha thứ hai. Điều này chứng tỏ các thành phần của mẫu đã hòa tan vào mạng tinh thể nền tạo thành một hợp chất đồng nhất.



Hình 4. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu PZT-PZN-PMnN+0,35% kl ZnO thiêu kết ở 950°C

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

Hình 5 là kết quả đo mật độ gốm tại các nhiệt độ thiêu kết khác nhau 900°C; 950°C; 1.000°C và 1.050°C.



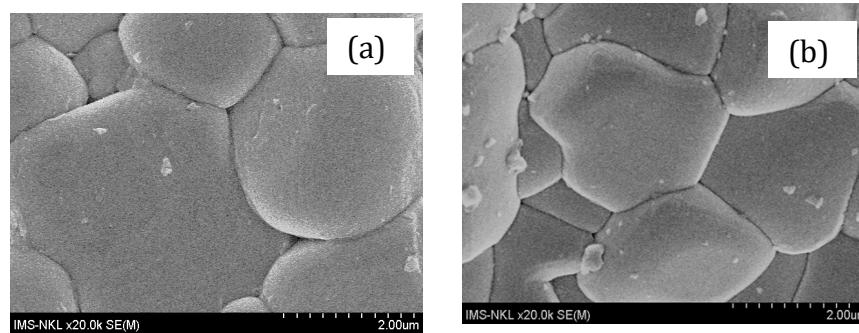
Hình 5. Sự phụ thuộc của mật độ gốm vào nhiệt độ thiêu kết

Kết quả cho thấy mật độ gốm trung bình của mẫu phụ thuộc vào nhiệt độ thiêu kết. Tương ứng với nhiệt độ thiêu kết tăng từ 900 đến 1.050°C, mật độ gốm tăng và đạt giá trị lớn nhất (7,86 g/cm³) tại nhiệt độ thiêu kết là 950°C, sau đó giảm khi nhiệt độ thiêu kết tiếp tục tăng.

Bảng 1. Mật độ gốm, hằng số điện môi, tổn hao tan δ , hệ số k_p của mẫu M0-1150 [17]

Mẫu M0-1150	D (g/cm ³)	ϵ	tan δ	k_p
M01	7.85	1217	0.007	0.57
M02	7.83	1108	0.007	0.56
M03	7.81	1209	0.006	0.55
M04	7.85	1168	0.007	0.55
TB	7.83	1219	0.007	0.56

Theo kết quả nghiên cứu trước đây của chúng tôi, gốm PZT-PZN-PMnN không pha tạp có giá trị mật độ gốm trung bình là 7,83 g/cm³ khi thiêu kết ở nhiệt độ 1150^oC (bảng 3.1) [17]. Điều đó cho thấy ZnO nanô hoàn toàn có khả năng làm giảm nhiệt độ thiêu kết và gia tăng mật độ gốm khi pha vào mạng nền PZT-PZN-PMnN. Theo các tác giả trong công trình [12,13, 23], ZnO khi pha vào các hệ gốm trên cơ sở PZT sẽ đóng vai trò tác nhân thúc đẩy sự thiêu kết. Trong trường hợp bột ZnO có kích thước micrô, sự hạ thấp nhiệt độ thiêu kết có khả năng liên quan đến pha lỏng được tạo ra do sự kết hợp giữa Nb₂O₅-MnO-ZnO làm thúc đẩy quá trình thiêu kết [23, 24, 26]. Trong trường hợp bột ZnO nanô, cơ chế hạ thấp nhiệt độ thiêu kết có khả năng liên quan đến hiệu ứng kích thước hạt do năng lượng bề mặt cao của các hạt siêu mịn [16, 18, 25]. Mật độ gốm đạt giá trị lớn nhất tại nhiệt độ thiêu kết 950^oC có khả năng do đây là nhiệt độ thích hợp cho sự dịch chuyển của các ion Zn²⁺ vào vị trí B của khối bát diện BO₆ làm tạo ra các vacanxy ô-xy giúp cho sự khuếch tán mạng xảy ra nhanh hơn dẫn đến gia tăng mật độ gốm và kích thước hạt [13].

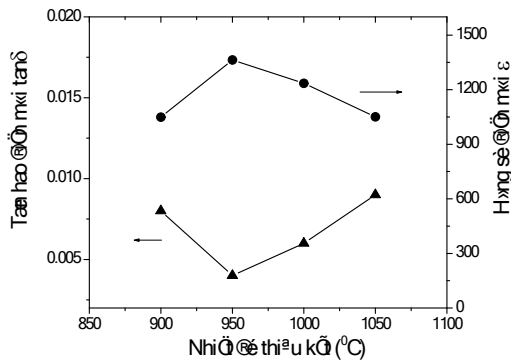


Hình 6. Ảnh vi cấu trúc của mẫu gốm PZT-PZN-PMnN (a) có pha 0,35% kl ZnO nanô, [thiêu kết ở 950^oC và (b) không pha tạp, thiêu kết ở 1150^oC

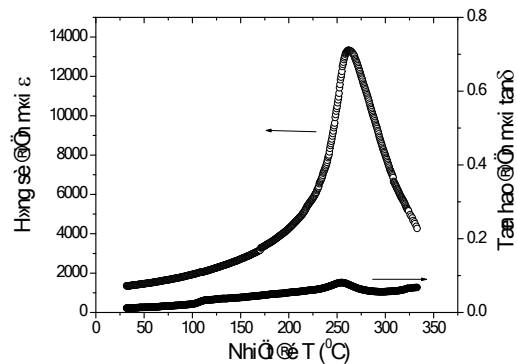
Trên hình 6 là ảnh vi cấu trúc của mẫu gốm PZT-PZN-PMnN+0,35% kl ZnO thiêu kết ở 950^oC (h. 3.3a) và PZT-PZN-PMnN không pha tạp thiêu kết ở 1150^oC (h. 3.3b). Như đã thấy, vi cấu trúc của mẫu có pha ZnO mặc dù thiêu kết ở nhiệt độ khá thấp so với mẫu không pha tạp, nhưng các hạt gốm vẫn xếp chặt và có kích thước trung bình (1,89 μ m) lớn hơn so với mẫu không pha tạp (1,52 μ m). Kích thước hạt tăng là do tại nhiệt độ thiêu kết thích hợp 950^oC, ZnO đã làm tăng cường sự vận chuyển khối lượng dẫn đến hạt phát triển lớn hơn. Tại nhiệt độ thiêu kết cao hơn sẽ có sự tạo ra pha thủy tinh tại biên hạt làm giảm mật độ gốm và kích thước hạt [12, 13].

3.3. Sự phụ thuộc các tính chất điện môi, áp điện vào nhiệt độ thiêu kết

Hình 7 biểu diễn sự phụ thuộc của hằng số điện môi ϵ và tổn hao điện môi $\tan\delta$ của gốm PZT-PZN-PMnN + 0,35% kl ZnO theo các nhiệt độ thiêu kết 900°C; 950°C; 1000°C và 1050°C được đo tại tần số 1 kHz. Kết quả cho thấy khi nhiệt độ thiêu kết tăng, hằng số điện môi gia tăng, đạt giá trị cực đại (1.363) tại nhiệt độ thiêu kết 950°C, sau đó giảm khi nhiệt độ thiêu kết tiếp tục tăng. Trong khi đó tổn hao điện môi giảm và đạt giá trị nhỏ nhất (0,004) tại nhiệt độ 950°C.



Hình 7. Sự phụ thuộc của hằng số điện môi và tổn hao điện môi theo nhiệt độ thiêu kết của mẫu PZT-PZN-PMnN + 0,35% kl ZnO nanô

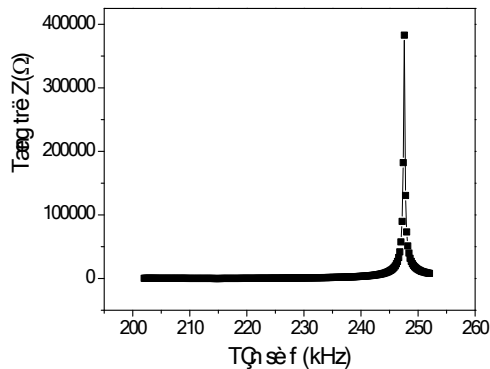


Hình 8. Sự phụ thuộc của hằng số điện môi và tổn hao điện môi theo nhiệt độ đo tại tần số 1kHz của mẫu PZT-PZN-PMnN+0,35% kl ZnO nanô

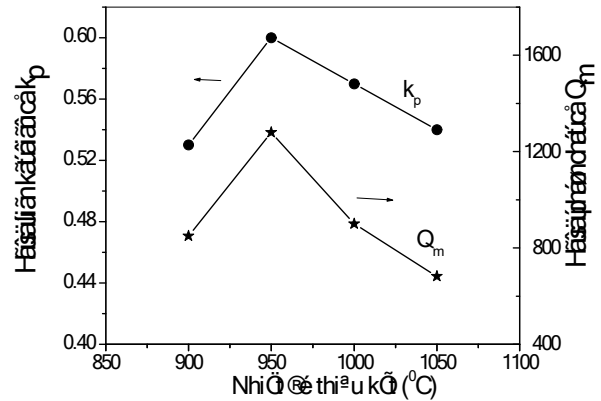
Hình 8 là sự phụ thuộc của hằng số điện môi ϵ và tổn hao điện môi $\tan\delta$ theo nhiệt độ của mẫu gốm đo tại tần số 1 kHz. Như đã thấy, tương ứng với nhiệt độ tăng, hằng số điện môi tăng, đạt giá trị cực đại ϵ_{max} (13.400) tại nhiệt độ 261°C (nhiệt độ Curie của mẫu), sau đó giảm. Sự thay đổi theo nhiệt độ của tổn hao điện môi xảy ra tương tự. Phổ hằng số điện môi $\epsilon(T)$ không có đỉnh cực đại sắc nét như ở các vật liệu sắt điện bình thường mà mở rộng theo kiểu đặc trưng chuyển pha nhòe của vật liệu sắt điện relaxo.

Để khảo sát tính chất áp điện của vật liệu, phổ dao động cộng hưởng của các mẫu thiêu kết ở các nhiệt độ khác nhau 900°C; 950°C; 1000°C và 1050°C đã được đo. Hình 9 là phổ dao động cộng hưởng radian của mẫu gốm PZT-PZN-PMnN + 0,35% kl ZnO thiêu kết ở 950°C. Từ các phổ dao động, các tần số cộng hưởng f_s và phản cộng hưởng f_p , giá trị cực tiểu của tổng trở Z_{min} và các số thông số liên quan khác đã được xác định, trên cơ sở đó sự phụ thuộc của hệ số phẩm chất cơ học Q_m và hệ số liên kết điện cơ k_p của gốm theo nhiệt độ thiêu kết đã được xác định như ở hình 10. Khi nhiệt độ thiêu kết gia tăng từ 900 – 1.050°C, hệ số phẩm chất Q_m gia tăng, đạt cực đại (1.280) tại nhiệt độ thiêu kết 950°C, sau đó giảm. Sự phụ thuộc của hệ số liên kết điện cơ k_p vào nhiệt độ thiêu kết xảy ra tương tự như của hệ số phẩm chất Q_m . Tại nhiệt độ thiêu kết 950°C, hệ số liên kết điện cơ $k_p = 0,60$.

Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết đến tính chất điện môi và áp điện ...



Hình 9. Phổ dao động cộng hưởng radian của mẫu PZT-PZN-PMnN+0,35% kl ZnO thiêu kết ở 950°C



Hình 10. Sự phụ thuộc của hệ số phẩm chất cơ Q_m và hệ số liên kết điện cơ k_p theo nhiệt độ thiêu kết của mẫu gồm PZT-PZN-PMnN + 0,35% kl ZnO

So sánh các số liệu thực nghiệm của các thông số đặc trưng cho tính chất điện môi, áp điện giữa hai mẫu gồm PZT-PZN-PMnN + 0,35% kl ZnO thiêu kết ở 950°C và PZT-PZN-PMnN không pha tạp thiêu kết ở 1.150°C (bảng 1) cho thấy rằng ZnO kích thước nano không chỉ đóng vai trò tác nhân làm giảm nhiệt độ thiêu kết mà còn cải thiện đáng kể các tính chất của gốm nền PZT-PZN-PMnN. Kết quả này phù hợp với các công trình đã công bố [12, 13, 22]. Sự tăng cường các tính chất điện môi áp điện chủ yếu được gây ra do sự gia tăng mật độ gốm và kích thước hạt tại nhiệt độ thiêu kết 950°C [27].

4. KẾT LUẬN

Các kết quả nghiên cứu đạt được như sau:

- Đã chế tạo thành công bột ZnO có kích thước nano (20 μm) và gốm PZT-PZN-PMnN + 0,35% kl ZnO thiêu kết ở các nhiệt độ khác nhau 900°C; 950°C; 1.000°C và 1.050°C.

- Đã xác định được nhiệt độ thiêu kết ứng với các tính chất tốt nhất của gốm là 950°C. Tại nhiệt độ thiêu kết này các thông số đặc trưng cho tính chất của vật liệu đạt được như sau: mật độ gốm là 7,86 g/cm³, hằng số điện môi đo tại nhiệt độ phòng và tại tần số 1 kHz là 1363, tổn hao điện môi $\tan\delta = 0,004$, hệ số liên kết điện cơ $k_p = 0,6$, hệ số phẩm chất cơ $Q_m = 1.280$. Các thông số này lớn hơn so với các thông số của mẫu gốm PZT-PZN-PMnN không pha tạp thiêu kết ở 1.150°C.

- Sự gia tăng các tính chất điện môi, áp điện chủ yếu được gây ra do sự gia tăng mật độ gốm và kích thước hạt tại nhiệt độ thiêu kết 950°C

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Berlincourt, D. (1981). Piezoelectric ceramics: Characteristics and applications. *J. coust. Soc. Am.*, 6, 70-77.
- [2]. Luff, D.; Lane, R.; Brown, K. R. & Marshallsay, H. J (1974). Ferroelectric ceramics with high pyroelectric properties. *J. Br. Ceramic Soc.*, 73, 251-64.
- [3]. Zhu, X.H.; Xu, J. & Meng, Z. Y. (1997). Dielectric and piezoelectric properties of $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbZrO_3 ceramics modified with bismuth and zinc substitutions. *J. Mater. Sci.*, 32, 4275-281.
- [4]. Alberta, E.; Bhalla, A. S. & Takenaka, T. (1996). The piezoelectric, elastic and dielectric constants for ceramics in the solid solution $(x)[\text{PbZrO}_3]$ -(1-x-z) $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - (z) PbTiO_3 . *Ferroelectrics*, 188, 109-112
- [5]. Le Dai Vuong, Phan Dinh Gio (2013). Effect of Li_2CO_3 addition on the sintering behavior and physical properties of PZT-PZN-PMnN ceramics, *International Journal of Materials Science and Applications*, Vol. 2(3): 89-93.
- [6]. Le Dai Vuong, Phan Dinh Gio, Nguyen Thi Kieu Lien (2013). Physical properties of PZT-PZN-PMnN ceramics were fabricated by B-site oxide mixing technique, *Journal of science, Hue University*, Vol. 84, No. 6, pp: 93-99.
- [7]. Muanghlua R., Niemchareon S., Vittayakorn W. C. and Vittayakorn N. (2008). Effects of Zr/Ti Ratio on the Structure and Ferroelectric Properties in PZT-PZN-PMnN Ceramics Near the Morphotropic Phase Boundary, *Advanced Materials Research*, Vols. 55-57, pp. 125-128.
- [8]. F. Gao., L. Cheng, Hong R., J. Liu, C. Wang and C. Tian (2009). Crystal structure and piezoelectric properties of $x\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -(0.2 - x) $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -0.8 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ceramic, *Ceramics International* 35, 1719-1723.
- [9]. Yoo J., Lee I., Paik D. S., Park Y. W. (2009). Piezoelectric and dielectric properties of low temperature sintering $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ ceramics with variation of sintering time, *J. Electroceram* 23, 519-523.
- [10]. P. H. Xiang, X. L. Dong, C. D. Feng, N. Zhong, J. K. Guo (2004). Sintering behavior, mechanical and electrical properties of lead zirconate titanate/NiO composites from coated powders, *Ceramics International* 30, 765-772.
- [11]. K. Tajima, H. Hwang, M. Sando, K. Niihara (1999). PZT nanocomposites reinforced by small amount of oxide, *Journal of the European Ceramic Society* 19, 1179-1182.
- [12]. Methee Promsawat, Anucha Watcharapasorn, Sukanda Jiansirisomboon (2012). Effect of ZnO nano-particulate modification on properties of PZT-BLT ceramics, *Ceramics International* 38S, S215-S218.
- [13]. Methee Promsawat, Anucha Watcharapasorn and Sukanda Jiansirisomboon (2012). Effects of ZnO nanoparticulate addition on the properties of PMNT ceramics, *Nanoscale Research Letters* 2012, 7:65

- [14]. Nuno Neves, Raquel Barros, Elsa Antunes, Isabel Ferreira, Joao Calado, Elvira Fortunato, and Rodrigo Martins (2011). Sintering Behavior of Nano- and Micro-Sized ZnO Powder Targets for rf Magnetron Sputtering Applications, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1–7.
- [15]. Yao-Chuan Lee, Chen-Ting Lien, Chun-Wan Chen, Sheng-Hsiu Huang, Chih-Chieh Chen, Pei-Chen Kuo, Jin-Yuan Syu, Yuan-Yi Chang, Yi-Mim Huang and Wen-Yinn Lin (2010). Generation and characterization of sintered ZnO nanoparticles, *Sustain. Environ. Res.*, 20(6), 397-402
- [16]. Song Wei Lu, Michael Z. Hu, Yury Gogotsi (2004). Proceeding of the 106th Annual Meeting of the American ceramic society, Indianapolis, Indiana, USA, *Ceramic Transactions*, vol. 159, p. 47-53
- [17]. Phan Đình Giỏi, Lê Đại Vương, Hồ Thị Thanh Hoa (2014). Ảnh hưởng của CuO đến nhiệt độ thiêu kết của hệ gốm PZT-PZN-PMnN. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ* (1A), 82-89.
- [18]. P. Pramanik, R. N. Das (2001). Structure property relations of chemically synthesized nanocrystalline PZT powders, *Materials science and Engineering A*, 304-306, 775-779.
- [19]. D. E. Wittmer and R. C. Buchanan (1981). Low temperature densification of Lead Zirconate-Titanate with Vanadium pentoxide additive, *Journal of the American ceramic society*, 64 (8), 485-490.
- [20]. C. Galassi, E. Roncari, C. Capiani and F. Craciun (1999). Processing and characterization of high Qm ferroelectric ceramics, *Journal of the European ceramic society*, 19, 1237-1241.
- [21]. Zhiyong Fan and Jia G. Lu (2005). Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties, *J. Nanosci. Nanotechnol.*; 5(10):1561-73.
- [22]. Ahn C-W, Noh S-Y, Nahm S, Ryu J, Uchino K, Yoon S-J and Song J-S. (2003). Low temperature sintering and piezoelectric properties of ZnO-aided 0.41Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ – 0.36PbTiO₃ – 0.23PbZrO₃ ceramic, *J. Appl. Phys.* Vol., pp. 5676-5680.
- [23]. In-Young Kanga, In-Tae Seo, Yu-Joung Cha, Jae-Hong Choi, Sahn Nahma, Tae-Hyun Sung, Jong-Hoo Paik (2012). Low temperature sintering of ZnO and MnO₂-added (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 32, 2381–2387.
- [24]. Matjaz Valant, Danilo Suvorov, Robert C. Pullar, Kumaravinothan Sarma, Neil McN Alford (2006). A mechanism for low-temperature sintering, *Journal of the European Ceramic Society* 26, 2777–2783.
- [25]. W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann (1976). In introduction to ceramics, *second Ed.*, John Wiley & Sons, 469-477.
- [26]. Jianzhou Du, Jinhao Qiu, Kongjun Zhu, Hongli Ji (2013). Microstructure, temperature stability and electrical properties of ZnO-modified Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃–Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃–Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃ piezoelectric ceramics, *Ceramics International* 39, 9385–9390
- [27]. Sakri Adel, Boutarfaia Ahmed (2013). Microstructure and Dielectric Properties of PZS-PLZT Ceramics System, *Materials Sciences and Applications*, 4, 478-482.

**EFFECT OF SINTERING TEMPERATURE ON DIELECTRIC AND
PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF PZT-PZN-PMnN+0.3 wt.% ZnO
NANOPARTICLES PIEZOCERAMICS**

Phan Dinh Gio^{1*}, Tran Thanh Van², Le Dai Vuong³

¹*Department of Physics, Hue University of Sciences*

²*Department of Electronics - Telecommunications, Hue University of Sciences*

³*Department of Chemical and Environmental Engineering, Hue Industry College*

**Email: pdg_55@yahoo.com*

ABSTRACT

The effect of sintering temperature on dielectric and piezoelectric properties of $0.8\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3-0.125\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.075\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZT-PZN-PMnN) +0.35 wt.% ZnO nanoparticles ceramics were investigated. Experimental results showed that when the sintering temperature increases from 900 to 1050°C, at first the dielectric and piezoelectric properties increased and then decrease. Thereby we have determined the best sintering temperature of the ceramic material at 950°C. At this sintering temperature, the parameters characterizing as the electrical properties of the material are highest. The density is 7.86 g/cm³, the dielectric constant measured at room temperature and at frequency of 1 kHz was 1363, the dielectric loss ($\tan\delta$) was 0.004, the electromechanical coupling factor k_p was 0.60, and the mechanical quality factor $Q_m = 1280$.

Keywords: Dielectric, Nano, Piezoelectric.

