

**ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHỆ**

Hoàng Mạnh Hà

**CHẾ TẠO, NGHIÊN CỨU VÀ ỨNG DỤNG VẬT LIỆU
TỔ HỢP TỪ GIẢO - ÁP ĐIỆN DẠNG TẮM
CÓ CẤU TRÚC NANÔ**

LUẬN VĂN THẠC SĨ

Hà Nội - 2007

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên cho phép tác giả bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới cô giáo, người hướng dẫn khoa học TS. Đỗ Thị Hương Giang người đã tạo điều kiện thuận lợi và đưa ra những ý kiến đóng góp chỉ đạo quý báu trong suốt quá trình thực hiện và hoàn thành luận văn tốt nghiệp.

Xin chân thành cảm ơn tập thể các thầy cô, cán bộ trong bộ môn Vật liệu và Linh kiện Tì tính đã tạo điều kiện giúp đỡ tác giả trong suốt thời gian làm thực nghiệm tại phòng thí nghiệm của Bộ môn.

Xin chân thành cảm ơn tới các thầy cô Khoa Vật lý Kỹ thuật và Công nghệ Nanô, Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà nội đã dạy dỗ chỉ bảo tác giả trong suốt thời gian học tập tại Trường Đại học Công nghệ.

Xin chân thành cảm ơn sự tài trợ của Đề tài Nghiên cứu Cơ bản Mã số 410.406 và Đề tài Mã số QC. 07. 07 của trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội.

Cuối cùng tác giả xin gửi lời cảm ơn chân thành tới sự giúp đỡ, động viên và dạy dỗ của bố mẹ, người thân trong gia đình và các bạn cùng lớp đại học, lớp cao học K12N.

Hà nội, ngày 15 tháng 12 năm 2007

Tác giả

Hoàng Mạnh Hà

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan những kết quả nghiên cứu khoa học trong luận văn là hoàn toàn trung thực và chưa từng được công bố bởi bất kỳ nơi nào khác.

Hà nội, ngày 15 tháng 12 năm 2007

Tác giả

Hoàng Mạnh Hà

MỤC LỤC

	Trang
Lời cảm ơn	i
Lời cam đoan	ii
Mục lục	iii
Danh mục các bảng	v
Danh mục các hình vẽ, đồ thị	vi
MỞ ĐẦU	1
Chương 1: TỔNG QUAN	3
1.1 Hiện tượng từ giảo và khả năng ứng dụng	3
1.1.1 Hiện tượng từ giảo	3
1.1.2 Vật liệu từ giảo và khả năng ứng dụng	6
1.2 Hiện tượng áp điện	8
1.2.1 Lý thuyết áp điện	8
1.2.2 Vật liệu PZT	10
1.2.3 Khả năng ứng dụng của vật liệu PZT	11
1.3 Hiệu ứng từ-điện	11
Chương 2: CÁC PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM	14
2.1 Chế tạo mẫu	14
2.1.1 Chế tạo băng từ FeCoBSi bằng phương pháp nguội nhanh	14
2.1.2 Xử lý nhiệt	15
2.1.3 Chế tạo vật liệu tổ hợp từ-điện	15
2.2 Đo từ giảo bằng phương pháp quang	16
2.3 Hệ đo hiệu ứng từ-điện	19
2.4 Các phương pháp thực nghiệm khác	21
Chương 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	23

3.1 Phân tích cấu trúc của băng từ $(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{0.78}\text{Si}_{0.12}\text{B}_{0.1}$	23
3.2 Tính chất từ của $(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{0.78}\text{Si}_{0.12}\text{B}_{0.1}$ dạng băng	25
3.2.1 Tính chất từ của mẫu ngay sau khi chế tạo	25
3.2.2 Tính chất từ của mẫu ngay sau khi ủ nhiệt	26
3.3. Tính chất từ giao của băng từ $(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{0.78}\text{Si}_{0.12}\text{B}_{0.1}$	28
3.4. Hiệu ứng từ-điện của mẫu vật liệu tổ hợp FeCoBSi/PZT	30
3.4.1 Sự phụ thuộc của hệ số hệ số từ-điện α_E vào từ trường H_{DC}	30
3.4.2 Sự phụ thuộc của hiệu ứng từ-điện vào góc định hướng φ giữa véc tơ phân cực P_E với từ trường ngoài H_{DC} và h_{ac}	33
3.4.3 Ngoại suy đường cong $\lambda(H)$ từ đường cong $\alpha_E(H)$	39
3.4.4 Sự phụ thuộc của hệ số từ-điện vào từ trường h_{ac}	40
3.4.5 Sự phụ thuộc của hiệu ứng từ-điện vào cấu hình vật liệu tổ hợp	43
3.4.6 Sự phụ thuộc của hiệu ứng từ-điện vào băng từ sau khi ủ nhiệt	46
3.5. Ứng dụng chế tạo sensor đo từ trường	48
KẾT LUẬN	52
TÀI LIỆU THAM KHẢO	53

DANH MỤC CÁC BẢNG

	Trang
Bảng 3.1. Bảng tổng kết hệ số α_E và từ trường H^* tại đó hiệu ứng từ-điện đạt cực đại đo được trên cấu hình bilayer	45
Bảng 3.2. Bảng tổng kết hệ số α_E và từ trường H^* tại đó hiệu ứng từ-điện đạt cực đại đo được trên cấu hình sandwich	46
Bảng 3.3. Sự thay đổi hiệu ứng ME phụ thuộc vào quá trình ủ nhiệt của băng từ FeCoBSi	47
Bảng 3.4. Bảng so sánh sensor chế tạo được và các loại sensor đo từ trường dựa trên các hiệu ứng khác nhau đang được sử dụng rộng rãi hiện nay	51

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

<i>Chương 1: Tổng quan</i>	<i>Trang</i>
Hình 1.1. Hiệu ứng từ giảo của mẫu hình cầu:(a) từ giảo thể tích và (b) từ giảo tuyến tính Joule [12]	3
Hình 1.2. Hiện tượng từ giảo ứng với phân bố đám mây điện tử dạng đối xứng cầu ($\alpha_J = 0$) [17]	4
Hình 1.3. Hiện tượng từ giảo tương ứng với các trường hợp: $\alpha_J > 0$ (a), $\alpha_J < 0$ (b), liên kết spin – quỹ đạo yếu (c) [17]	5
Hình 1.4. Hình minh họa biến dạng tuyến tính của vật liệu từ giảo dạng khối hoặc dạng băng mỏng.	6
Hình 1.5. Đường cong thực nghiệm mô tả sự thay đổi từ độ ($M \sim B_{hf}$ (^{57}Fe) (trường siêu tinh tế) của hợp kim $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ với sự thay đổi của nồng độ Co thay thế (x) [4, 5, 9].	8
Hình 1.6. Hiệu ứng áp điện xảy ra khi một đĩa gốm áp điện (a) chịu tác dụng của ứng suất nén (b) và giãn cơ học (c).	9
Hình 1.7. Ô đơn vị tinh thể PZT trong trạng thái Perovskite bốn phương (trái) và mặt thoi (phải) [22]	10
Hình 1.8. Cảm biến gia tốc áp điện	11
Hình 1.9. Cảm biến siêu âm	11
Hình 1.10. Các vật liệu tổ hợp từ-điện: (a) dạng hạt, (b) dạng màng đa lớp và (c) dạng tấm.	13
<i>Chương 2: Các phương pháp thực nghiệm</i>	<i>Trang</i>
Hình 2.1. Quy trình chế tạo băng vô định hình bằng phương pháp nguội nhanh.	15
Hình 2.2. Cấu trúc sandwich của vật liệu tổ hợp từ-điện FeCoBSi/PZT/FeCoBSi, và ảnh chụp sau khi chế tạo	16
Hình 2.3. Cấu trúc mẫu băng từ dán trên tấm Si trong phép đo từ giảo bằng phương pháp phân xạ quang học.	17
Hình 2.4. Ảnh chụp (a) và sơ đồ minh họa (b) hệ đo từ giảo bằng phương	18

pháp quang.

Hình 2.5. Sơ đồ minh họa hệ đo hiệu ứng từ-điện. 21

Chương 3: Kết quả và thảo luận

Trang

Hình 3.1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu ngay sau khi chế tạo và sau khi ủ với các nhiệt độ $T_a = 250\text{ }^\circ\text{C}$, $350\text{ }^\circ\text{C}$ và $450\text{ }^\circ\text{C}$ 23

Hình 3.2. Ảnh chụp FESEM các mẫu băng từ trước (a) và sau khi ủ nhiệt ở $T_a = 250\text{ }^\circ\text{C}$ (b) và $T_a = 450\text{ }^\circ\text{C}$ (c) 24

Hình 3.3. Đường cong từ trễ đo theo phương từ trường song song và vuông góc với mặt phẳng băng 26

Hình 3.4. Đường cong từ trễ tỉ đối (M/M_s) đo trong mặt phẳng, theo hai phương từ trường song song với chiều dài và chiều rộng của băng ngay sau khi chế tạo. 26

Hình 3.5. Đường cong từ trễ theo phương song song với mặt phẳng băng sau khi chế tạo và sau khi ủ nhiệt với các nhiệt độ $T_a = 250\text{ }^\circ\text{C}$ và $T_a = 450\text{ }^\circ\text{C}$ 27

Hình 3.6. Đường cong từ trễ tỉ đối (M/M_s) đo trong mặt phẳng, theo hai phương từ trường song song với chiều dài và chiều rộng của băng sau khi ủ ở $T_a = 250\text{ }^\circ\text{C}$. 28

Hình 3.7. Đường cong từ trễ đo theo phương từ trường nằm trong mặt phẳng, dọc theo chiều dài ($\lambda_{//}$) và chiều rộng (λ_{\perp}) của băng từ $(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{0.78}\text{Si}_{0.12}\text{B}_{0.1}$ ngay sau khi chế tạo 29

Hình 3.8. Đường cong độ cảm từ trễ đo theo phương song song ($\chi_{//}$) với chiều dài băng từ $(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{0.78}\text{Si}_{0.12}\text{B}_{0.1}$ ngay sau khi chế tạo 29

Hình 3.9. Đường cong từ trễ đo theo phương song song của băng từ $(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{0.78}\text{Si}_{0.12}\text{B}_{0.1}$ ngay sau khi chế tạo và sau khi ủ nhiệt tại $T_a = 250\text{ }^\circ\text{C}$ 30

Hình 3.10. Đường cong sự phụ thuộc của hệ số từ điện α_E vào từ trường một chiều H_{DC} của băng từ ngay sau khi chế tạo. Phép đo được thực hiện trong từ trường xoay chiều có cường độ $h_{ac} = 1\text{ Oe}$ tại tần số cộng hưởng và nằm trong mặt phẳng theo hai phương song song với chiều dài băng và chiều rộng băng 31

Hình 3.11. Mối liên hệ giữa hiệu ứng từ-điện và tính chất từ giáo của pha của vật liệu tổ hợp từ giáo/áp điện khi chịu tác dụng của từ trường một chiều H và xoay chiều h_{ac} trong hai trường hợp: pha từ có độ cảm từ giáo (độ dốc đường cong) lớn (1) và nhỏ (2)	33
Hình 3.12. Đường cong sự phụ thuộc của thế từ-điện V_{ME} vào từ trường H_{DC} đo tại các góc φ giữa véc tơ phân cực điện và trường ngoài H_{DC} , h_{ac} khác nhau	34
Hình 3.13. Đường cong sự phụ thuộc của thế áp điện cực đại vào góc định hướng φ giữa véc tơ phân cực P_E với từ trường ngoài H_{DC} và h_{ac}	35
Hình 3.14. Đường cong sự phụ thuộc $\mu_0 H^*$ tại đó thế từ-điện đạt cực đại V_{MEmax} vào góc định hướng φ	37
Hình 3.15. Qui luật phụ thuộc của V_{ME} vào φ tại một từ trường H_0 cố định	38
Hình 3.16. Đồ thị sự phụ thuộc của từ giáo tỉ đối λ / λ_s vào từ trường một chiều thu được bằng cách ngoại suy từ đường cong hệ số từ-điện từ thực nghiệm $\alpha_E(H)$ so sánh với đường cong thực nghiệm	40
Hình 3.17. Đường cong sự phụ thuộc của hệ số từ-điện α_E vào cường độ từ trường xoay chiều h_{ac} đo tại tần số cộng hưởng trong trường hợp từ trường tác dụng song song với chiều dài băng	41
Hình 3.18. Đường cong mô tả sự phụ thuộc hệ số $\alpha_E(H)$ và $\mu_0 H^*$ vào từ trường h_{ac}	41
Hình 3.19. Đường cong sự phụ thuộc V_{ME} và hệ số $\alpha_E(H)$ vào từ trường h_{ac} trong vùng từ trường thấp $0 \leq h_{ac} \leq 3 \text{ Oe}$	42
Hình 3.20. Đường cong sự phụ thuộc V_{ME} và hệ số $\alpha_E(H)$ vào từ trường h_{ac} trong vùng từ trường cao $h_{ac} > 3 \text{ Oe}$	43
Hình 3.21. Hình minh họa hai cấu hình vật liệu tổ hợp nghiên cứu: bilayer (a) và sandwich (b)	44
Hình 3.22. Sự phụ thuộc của hiệu ứng từ-điện vào từ trường một chiều đo trên các mẫu bilayer có 1, 2, 3 và 4 tấm băng từ tương ứng với tỉ phần thể tích giữa hai pha từ và điện $n = 0,12; 0,24; 0,36$ và $0,48$	44
Hình 3.23. Sự phụ thuộc của hiệu ứng từ-điện vào từ trường một chiều đo trên các mẫu sandwich có 2, 4 và 6 tấm băng từ tương ứng với tỉ phần thể	45

tích giữa hai pha từ và điện $n = 0,24; 0,48$ và $0,72$

Hình 3.24. Đường cong sự phụ thuộc của hệ số α_E vào từ trường H_{DC} trong mặt phẳng mẫu theo phương song song với chiều dài băng khi chưa ủ và khi ủ với các nhiệt độ $T_a = 350$ °C và 450 °C 47

Hình 3.25. Ảnh chụp vật liệu multiferroic FeCoBSi/PZT (a) và sensor đo từ trường (b,c) 48

Hình 3.26. Sự phụ thuộc tín hiệu điện thế lõi ra sensor vào từ trường đo 49

Hình 3.27. Đường cong sự phụ thuộc tín hiệu điện thế V_{out} của sensor vào góc định hướng φ khác nhau giữa từ trường và pháp tuyến với mặt phẳng mẫu đo tại các giá trị từ trường khác nhau $\mu_0 H = 80, 150, 200$ và 50 Oe. Đường liền nét là đường cong sự phụ thuộc của V_{out} vào H khi $\varphi = 90^\circ$ 50

KẾT LUẬN

Đề tài “**CHẾ TẠO, NGHIÊN CỨU VÀ ỨNG DỤNG VẬT LIỆU TỔ HỢP TỪ GIẢO - ÁP ĐIỆN DẠNG TẤM CÓ CẤU TRÚC NANÔ**” đã được triển khai nghiên cứu và hoàn thành. Các kết quả chính thu được gồm:

1. Đã chế tạo thành công các băng từ mềm $(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{0.78}\text{Si}_{0.12}\text{B}_{0.1}$ bằng phương pháp nguội nhanh. Các nghiên cứu về cấu trúc và các tính chất từ, từ giảo đã được tiến hành cho thấy băng từ chế tạo được có cấu trúc vô định hình với tính chất từ và từ giảo siêu mềm.
2. Đã chế tạo thành công vật liệu tổ hợp ME dạng tấm bằng phương pháp kết dính tấm áp điện PZT giữa hai lớp băng từ FeCoBSi. Sự phụ thuộc của hiệu ứng từ-điện đã được khảo sát một cách đầy đủ phụ thuộc vào độ lớn và định hướng của từ trường so với véc tơ phân cực điện.
3. Với công nghệ chế tạo đơn giản, giá thành thấp, chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu multiferroic dạng tấm sử dụng băng từ mềm nanô tinh thể $(\text{Fe}_{80}\text{Co}_{20})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ có hiệu ứng từ-điện khổng lồ với hệ số từ-điện cao trong từ trường rất thấp. Tính chất tuyệt vời này có được là nhờ tính chất từ và từ giảo siêu mềm của các băng từ nanô tinh thể dựa trên hợp kim FeCo. Sử dụng vật liệu nghiên cứu với cấu hình tối ưu được lựa chọn, chúng tôi đã chế tạo thử nghiệm thành công sensor đo từ trường độ nhạy cao cho phép sensor có khả năng phát hiện được từ trường với độ phân giải micro tesla. Đặc biệt là sensor chế tạo được không chỉ phát hiện được độ lớn của cả từ trường một chiều và xoay chiều mà còn cả định hướng của chúng. Với các ưu thế này, sensor dựa trên hiệu ứng từ-điện hứa hẹn khả năng ứng dụng rất mạnh mẽ trong nhiều lĩnh vực như các đầu đọc thông tin trong ghi từ mật độ cao, đầu đo từ trường dùng trong quân sự, y-sinh học, ...

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A.E. Clark and H.S. Belson., (1972), *Phys. Rev. B* 5 3642
2. A.E. Clark, in: *Handbook of Ferromagnetic Materials*, ed. E.P. Wohlfarth, Elsevier Science, North-Holland, Amsterdam, 1980, Vol. 1, p. 513.
3. APC International Ltd datasheet: http://americanpiezo.com/piezo_theory/
4. B. de Mayo, D.W. Forester, S. Spooner., (1970), *J. Appl. Phys.* 41, 1319.
5. C.E. Johnson, M.S. Ridout, T.E. Cranshaw., (1963), *Proc. Phys. Soc. (London)* 81, 1079.
6. D. Landau and E. Lifshitz., (1960), *Electrodynamics of Continuous Media*, Pergamon Press, Oxford, p. 119.
7. G. Song, P. Z. Qiao, W. K. Binienda, and G. P. Zou., (2002), “Active vibration damping of composite beam using smart sensors and actuators”. *JOURNAL OF AEROSPACE ENGINEERING*, 15(3):97–103, July.
8. G. Srinivasan *et al.*, (2001), *Phys. Rev B* 64, 21440
9. H.P.J. Wijn., (1991), *Magnetic Properties of Metals: d-element, alloys and compounds*, Berlinm, Heidelberg, New York: Springer, p. 26
10. J. Ryu, S. Priya, K. Uchino, H. Kim and D. Viehland., (2002), *J. Korean Ceramic Society* 9, 813.
11. J. Ryu, S. Priya, K. Uchino, H.-E. Kim., (2002), *J. Electroceramics* 8, 107.
12. J.P. Joule., (1847), *Philosophical Magazine*, 30, 76
13. K. Uchino., (2000), *Comprehensive Composite Materials* Elsevier, Amsterdam, Vol. 5, Chap. 5.24, p. 523.
14. M.I. Bichurin, V.M. Petrov, R.V. Petrov, YU.V. Kiliba, F.I. Bukashev, A.YU. Smirnov, and D.N. Eliseev., (2002) *Ferroelectric*, 280, 199.
15. N. Nersessian *et al.*, (2004), *IEEE Trans. Magn.* 40, 2646

16. N.H. Duc and D.T. Huong Giang., (2007), *J. Alloys Comp*, inpress.
17. N.H. Duc, in: K.H.J. Buschow (Ed.), (2001), *Handbook of Physics and Chemistry of the Rare Earths s*, Vol.32, Elsevier Science, North-Holland, Amsterdam.
18. N.H. Duc, in: K.H.J. Buschow (Ed.), (2001), *Handbook of Physics and Chemistry of the Rare Earths s*, Vol.32, Elsevier Science, North-Holland, Amsterdam.
19. N.H. Duc., (2002), *J. Magn. Magn. Mater.* 242-245, 1411
20. Nicola A. Spaldin and Manfred Fiebig., (2005), “MATERIALS SCIENCE: The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics” *Science*, 15 July, pp: 391-392
21. Philips., (1976), “*Piezoelectric ceramic/Permanent magnet materials*”. December, Componets and materials, Part 4b
22. R.G. Ballas., (2007), “*Piezoelectric Multilayer Beam Bending Actuators*”, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
23. T.H. O’Dell., (1965), *Electron Power* 11, 266.
24. Y. Fetisov, A. Bush, K. Kamentsev, A. Ostashchenko, G. Srinivasan., (2004), *Sensors*, Proceedings of IEEE 3, 1106.