

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU MỘT SỐ TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA HỆ GÓM ÁP ĐIỆN KHÔNG CHÌ $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{TiO}_3 - x(\text{Bi}_{0.88}\text{Nb}_{0.12})\text{FeO}_3$

Nguyễn Thị Mỹ Chi*, Dụng Thị Hoài Trang, Nguyễn Hoàng Yên,
Lê Thị Liên Phương, Nguyễn Trường Thọ

Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học – Đại học Huế

*Email: nguyennychi.spl@gmail.com

TÓM TẮT

Bài báo trình bày các kết quả nghiên cứu về cấu trúc, vi cấu trúc và các tính chất sắt điện, áp điện của hệ gốm áp điện không chì $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{TiO}_3 - x(\text{Bi}_{0.88}\text{Nb}_{0.12})\text{FeO}_3$ $\{(1-x)\text{BNKT}-x\text{BNF}\}$. Hệ gốm $(1-x)\text{BNKT}-x\text{BNF}$ với $x = 0.0 \div 0.07$, được chế tạo theo phương pháp phản ứng pha rắn, nung thiêu kết từ $1010^\circ\text{C} \div 1050^\circ\text{C}$ trong 2 giờ. Kết quả thực nghiệm cho thấy, tại nồng độ $x = 0.03$ thiêu kết 1030°C có tính chất điện môi, sắt điện, áp điện tốt nhất với mật độ gốm $\rho = 6.0 \text{ g/cm}^3$, hằng số điện môi $\varepsilon = 1432,2$ điện trường kháng $E_c = 5.8 \text{ (kV/cm)}$, phân cực dư $P_r = 9.27 \text{ (}\mu\text{C/cm}^2\text{)}$ và hệ số liên kết điện cơ $k_p = 0.153$.

Từ khóa: Áp điện, điện môi, hệ gốm không chì, sắt điện, sự phân cực.

MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, hệ gốm $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ (PZT) đã được nghiên cứu ứng dụng trong nhiều thiết bị: đầu dò sensor, biến tử siêu âm... do tính chất áp điện tốt [1]. Tuy nhiên, sử dụng hệ vật liệu có chì gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng do PbO có độc tính cao. Do đó, việc phát triển hệ gốm không chì với các tính chất sắt điện, áp điện tốt có thể thay thế cho hệ gốm có chì là việc làm cần thiết hiện nay [2,3].

Một trong những vật liệu gốm sắt điện không chì điển hình là BNKT, tuy nhiên hệ gốm này được nung ở nhiệt độ thiêu kết cao làm cho Bi_2O_3 bay hơi. Hướng chế tạo của nhóm chúng tôi là chọn tạp chất pha vào hệ BNKT nhằm hạ nhiệt độ thiêu kết và đồng thời nâng cao các tính chất vật lý. Một loại vật liệu gốm sắt điện không chì khác cũng được quan tâm là BiFeO_3 (BFO) có cấu trúc mặt thoi với nhiệt độ nung thiêu kết thấp và nhiệt độ Currie cao [5, 7]. Hệ gốm liên kết BNKT-BFO được chế tạo tại nhiệt độ thấp, có thể đạt giá trị tối ưu tại vùng lân cận biên pha hình thái học mặt thoi - tứ giác với nhiệt độ Currie cao. Các nghiên cứu về màng mỏng BiFeO_3 (BFO) cho thấy tính sắt điện của hệ rất tốt [3, 6] nhưng lại phụ thuộc nhiều vào điều kiện thực nghiệm và các tạp chất. Mặt khác, dòng rò của BFO lớn nên khó đo chính xác tính áp điện để có thể ứng dụng vào bộ nhớ sắt điện. Do đó, việc lựa chọn thêm một số đất hiếm thay vào vị trí A

Chế tạo và nghiên cứu một số tính chất vật lý của hệ gốm áp điện không chì ...

như Nb, Dy, Sm...[4] là cần thiết để giảm lượng Bi_2O_3 trong việc chế tạo BFO pha tạp nâng cao tính chất sắt điện và áp điện.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Vật liệu ban đầu để chế tạo hệ gốm: $(1-x) \text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,82}\text{K}_{0,18})_{0,5}\text{TiO}_3 - x (\text{Bi}_{0,88}\text{Nb}_{0,12})\text{FeO}_3$

(BNKT-BNF) ($x = 0; 0,03; 0,05; 0,07$) là các oxit Bi_2O_3 , NaCO_3 , K_2CO_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 và Fe_2O_3 (với độ tinh khiết $\geq 99\%$).

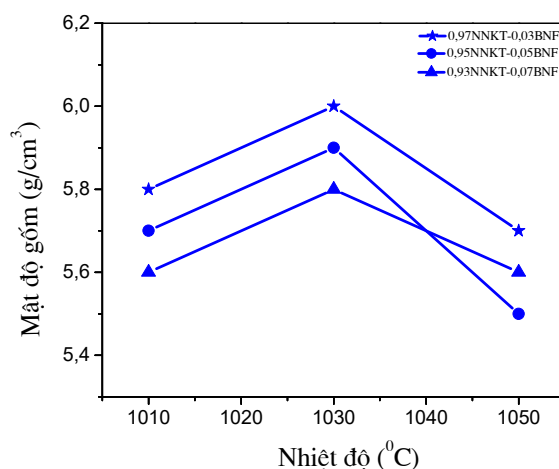
Để chế tạo hệ gốm $(1-x)\text{BNKT}-x\text{BNF}$, cần tổng hợp BNKT và BNF. Sau khi nghiền 2 thành phần này trong 8h (máy nghiền PM 400/2), chúng tôi nung sơ bộ và trộn hỗn hợp theo tỉ lệ $(1-x): x$ mol.

Bột $(1-x)\text{BNKT}-x\text{BNF}$ sau khi sơ bộ được nghiền trong 16 giờ trong môi trường ethanol. Sau đó hệ vật liệu được ép thành những viên tròn có đường kính 12 mm và độ dày 1,5 mm dưới ứng suất 100 Mpa. Hệ gốm được nung thiêu kết lần lượt ở các nhiệt độ 1010°C , 1030°C và 1050°C trong 2 giờ.

Mật độ của gốm được đo bằng phương pháp Archimedes. Cấu trúc hình thái học cũng được kiểm tra bởi kính hiển vi điện tử quét (FESEM; JSM-6340F), các tính chất tinh thể được xác định bởi giản đồ nhiễu xạ tia X (Rigaku RINT2000) ở nhiệt độ phòng và tính sắt điện được đo bằng phương pháp Sawyer-Tower. Các tính chất áp điện của vật liệu khảo sát thông qua máy phân tích trở kháng (Agilent 4196B và RLC Hioki 3532).

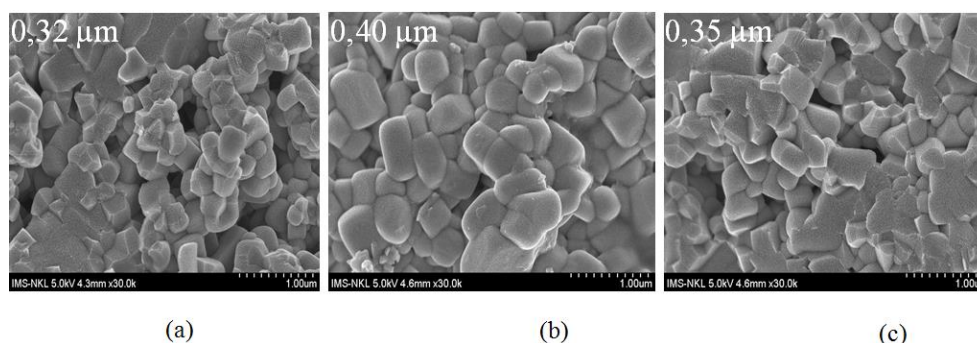
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Sự phụ thuộc của mật độ gốm $(1-x)\text{BNKT}-x\text{BNF}$ vào nhiệt độ thiêu kết được hiển thị trong hình 1. Ta thấy, mật độ gốm $(1-x)\text{BNKT}-x\text{BNF}$ phụ thuộc vào nhiệt độ thiêu kết và nồng độ của BNF. Mật độ gốm tăng khi tăng nồng độ BNF và đạt cực đại ($\rho = 6,0 \text{ g/cm}^3$) tại nhiệt độ thiêu kết 1030°C , sau đó giảm dần. Mật độ gốm giảm dần khi nhiệt độ thiêu kết lớn hơn 1030°C , nguyên nhân có thể là do sự bay hơi của Bi_2O_3 trong quá trình thiêu kết ở nhiệt độ cao hơn. Theo kết quả trên, nhiệt độ thiêu kết tối ưu của $(1-x) \text{BNKT}-x\text{BNF}$ là 1030°C .



Hình 1. Sự phụ thuộc mật độ gốm BNKT-BNF vào nhiệt độ thiêu kết

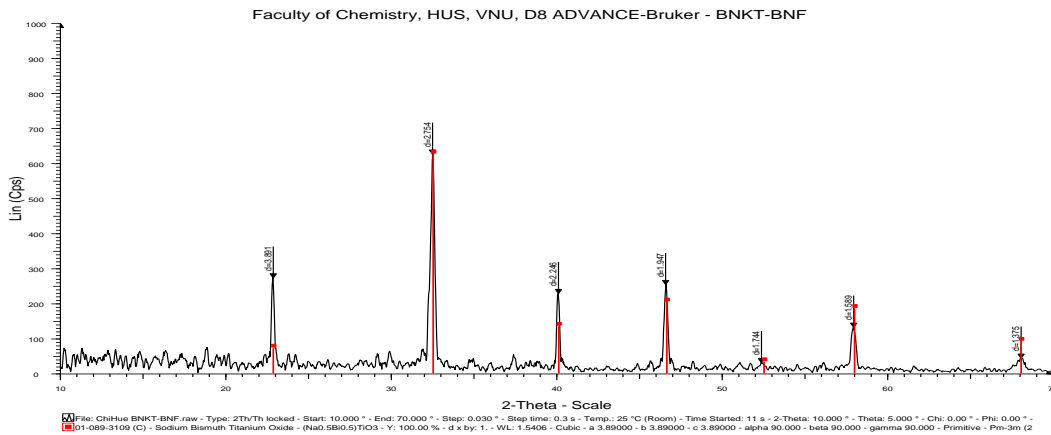
Hình 2 là ảnh SEM của các hệ gốm 0,97BNKT-0,03BNF thiêu kết tại các nhiệt độ 1010⁰C, 1030⁰C và 1050⁰C. Kết quả ảnh SEM cho thấy, tại nhiệt độ thiêu kết 1010⁰C hạt có kích thước nhỏ đều nhau và có nhiều lỗ hổng nhỏ, vì vậy mật độ gốm của mẫu nung thiêu kết tại nhiệt độ này không cao. Đối với mẫu được nung thiêu kết tại 1030⁰C các hạt tương đối đồng đều, khả năng xếp chặt cao và kích thước của hạt lớn hơn, các hạt sắp xếp liên kết thành từng đám liền. Tuy nhiên, khi tăng nhiệt độ thiêu kết lên 1050⁰C kích thước hạt tăng dần nhưng kích thước không đồng đều, số lượng lỗ hổng tăng lên một lượng lớn đồng thời mật độ của gốm giảm. Cho thấy, nhiệt độ tốt nhất của hệ gốm là 1030⁰C.



Hình 2. Ảnh SEM của hệ gốm 0,97BNKT-0,03BNF tại các nhiệt độ nung thiêu kết khác nhau
(a) 1010⁰C; (b) 1030⁰C; (c) 1050⁰C

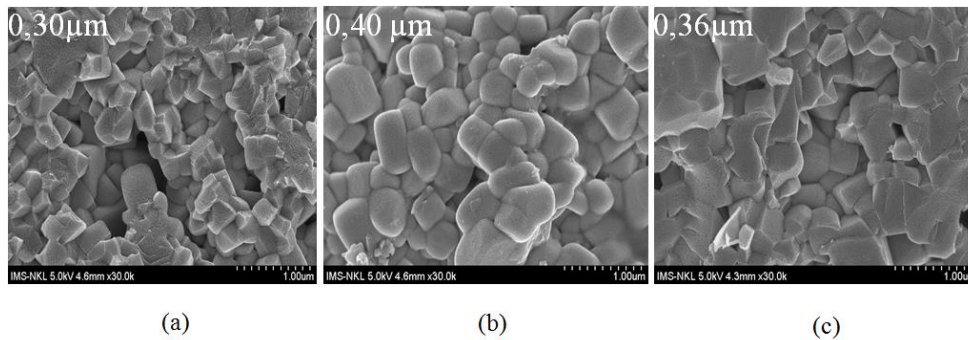
Dựa vào giản đồ nhiễu xạ X-ray của gốm 0,97BNKT-0,03BNF được thiêu kết ở nhiệt độ 1030⁰C trong 2 h; ta thấy gốm 0,97BNKT-0,03BNF có pha perovskite tinh khiết và không xuất hiện pha thứ hai với cấu trúc rhombohedral đặc trưng bởi đỉnh (200)_R ở $2\theta \approx 46,7^{\circ}$ (hình 4).

Chế tạo và nghiên cứu một số tính chất vật lý của hệ gốm áp điện không chì ...



Hình 3. Phổ nhiễu xạ của gốm 0,97BNKT-0,03BNF nhiệt độ thiêu kết tại 1030⁰C trong 2 h

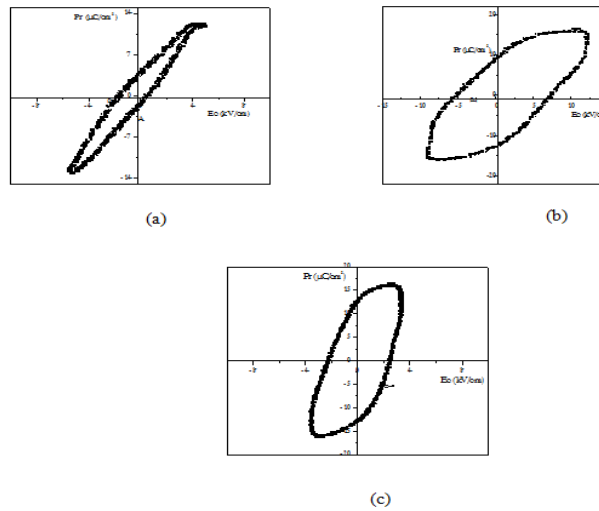
Qua đó cho thấy hệ gốm BNKT-BNF có nhiệt độ thiêu kết tốt nhất là 1030⁰C, sau đây chúng tôi tiến hành khảo sát ảnh hưởng của nồng độ BNF đến tính chất sắt điện, áp điện của hệ gốm.



Hình 4. Ảnh SEM của mẫu (a) BNKT, (b) 0,97BNKT-0,03BNF và (c) 0,95BFO-0,05BNF với cùng nhiệt độ nung thiêu kết 1030⁰C

Hình 4 hiển thị sự phụ thuộc kích thước hạt của mẫu vào nồng độ pha tạp BNF khác nhau. Kích thước hạt lần lượt của các mẫu 1BNKT-0BNF; 0,97BNKT-0,03BNF, 0,95BNKT-0,05BNF nung thiêu kết tại 1030⁰C lần lượt là 0,30; 0,40; 0,36μm.

Đo đường trễ $P-E$ để nghiên cứu các tính chất sắt điện của gốm BNKT-BNF với các nồng độ BNF khác nhau được nung tại nhiệt độ 1030⁰C. Bằng cách này, phân cực dư P_r và điện trường kháng E_c được xác định thể hiện trong bảng. Hệ gốm 0,97BNKT-0,03BNF thiêu kết 1030⁰C có phân cực tự phát 9,27 $\mu C/cm^2$ với điện trường kháng là 5,8 kV/cm.



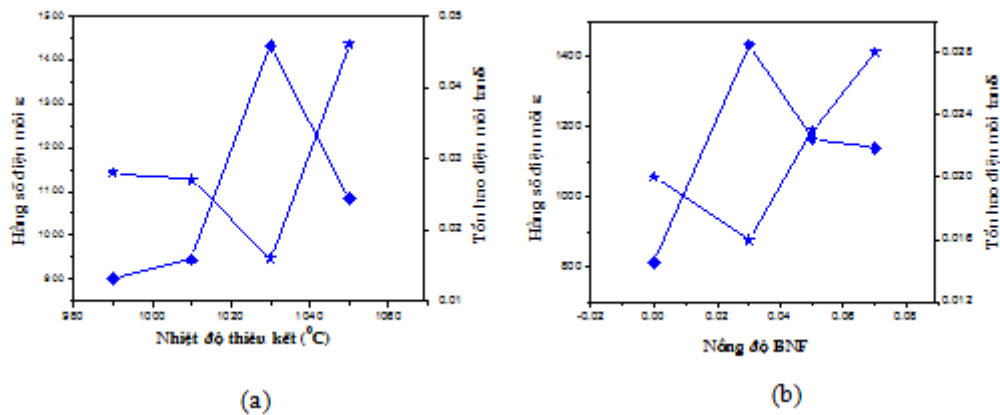
Hình 5. Đường trễ sắt điện của hệ gồm BNKT-BNF tại các nồng độ BNF khác nhau. (a)BNKT; (b)0,97BNKT-0,03BNF; (c)0,95BNKT-0,05BNF

Bảng 1. Giá trị của điện của điện trường kháng E_c và phân cực dư P_r của hệ gồm BKFNT-BT theo các nồng độ BT khác nhau.

Mẫu	E_c (kV/cm)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
BNKT.1030	1,68	2,53
0,97BNKT-0,03BNF .1030	5,8	9,27
0,95BNKT-0,05BNF.1030	2,32	12,8

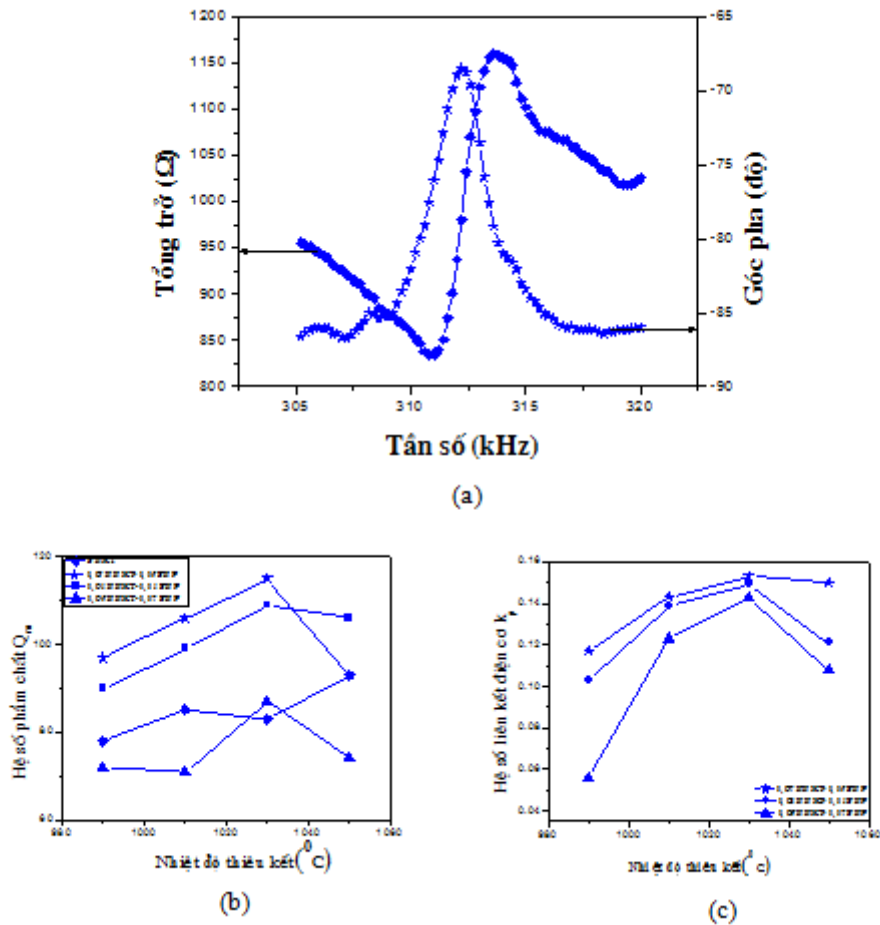
Kết quả từ hình 5 cho ta thấy mẫu gồm 0,97BNKT-0,03BNF.1030 và 0,95BNKT-0,05BNF.1030 có dạng đặc trưng của vật liệu sắt điện. Điều này có thể được giải thích căn cứ vào tỉ lệ thuận giữa thành phần BFO và dòng rò trong hệ gồm.

Việc khảo sát ở nhiệt độ 1030°C cho thấy mẫu có dạng đường trễ đặc trưng, độ phân cực dư của 0,97BNKT-0,03BNF.1030 và 0,95BNKT-0,05BNF.1030 lần lượt là 9,27 và 12,8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Với việc chế tạo vật liệu 2 thành phần BNKT-BNF, chúng tôi đã thu được đường trễ sắt điện nhưng vẫn chưa được bão hòa tại nhiệt độ phòng.



Hình 6. Sự phụ thuộc hằng số điện môi và độ tổn hao điện môi vào nhiệt độ thiêu kết (a) và nồng độ BNF (b).

Hình 6 hiển thị sự phụ thuộc của hằng số điện môi ϵ_r ở nhiệt độ phòng và độ tổn hao điện môi $\tan\delta$ tại 1kHz của gốm BNKT-BNF vào nhiệt độ thiêu kết (a) và nồng độ BNF (b) khác nhau. Hằng số điện môi ϵ_r tăng khi nhiệt độ thiêu kết tăng và đạt giá trị cực đại là 1432,2 tại 1030°C với 0,97BNKT-0,03BNF, và sau đó giảm dần. Kết quả cho thấy hệ gốm 0,97BNKT-0,03BNF có kích thước hạt lớn, đồng nhất và mật độ gốm cao nhất thì ranh giới giữa kích thước domain và mật domain lớn, do đó sự phân cực là lớn hơn [1].



Hình 7. Phổ cộng hưởng tần số (a), hệ số liên kết điện cơ k_p và hệ số phẩm chất Q_m (b) và hệ số liên kết điện cơ k_p (c) của gốm BNKT-BNF

Đo phổ dao động cộng hưởng của mẫu tại nhiệt độ phòng để xác định tính chất áp điện của gốm trong hình 7 (a). Từ phổ dao động cộng hưởng, xác định được các thông số áp điện của mẫu trong hình 7 (c). Hệ số phẩm chất Q_m (b) và hằng số liên kết điện cơ k_p (c) thay đổi phụ thuộc vào nồng độ BNF và nhiệt độ thiêu kết. Hằng số liên kết điện cơ và hệ số phẩm chất của gốm BNKT-BNF cải tiến rõ rệt như trong hình 7. Giá trị cực đại của $k_p = 0,153$, $Q_m = 105$ với nồng độ 0,97BNKT-0,03BNF và nhiệt độ thiêu kết 1030°C. Điều này có thể liên quan đến tính mật độ gốm và kích thước hạt tăng [1]. Trong suốt quá trình thiêu kết, sự hình thành pha lỏng

làm tăng cường mật độ và kích thước hạt, dẫn đến làm giảm mật năng lượng và cải thiện các tính chất điện.

KẾT LUẬN

Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết và nồng độ BNF lên các tính chất sắt điện, áp điện của hệ gốm áp điện $(1-x) \text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{TiO}_3 - x (\text{Bi}_{0.88}\text{Nb}_{0.12})\text{FeO}_3$ đã được nghiên cứu. Các kết quả đạt được như sau:

- Hệ gốm 0,97BNKT-0,03BNF thiêu kết ở 1030°C trong 2 h có có tính chất điện môi lớn nhất với $\varepsilon = 1432,2$.

- Nồng độ BNF ảnh hưởng mạnh đến tính chất sắt điện, áp điện của vật liệu 0,97BNKT-0,03BNF. Hệ gốm có tính chất sắt điện, áp điện tốt nhất $P_r = 9.27 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c = 5.8 \text{ kV}/\text{cm}$, $k_p = 0,153$ và $Q_m=105$ ứng với nhiệt độ 1030°C .

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Xu, Y. (1991) *Ferroelectric Materials and Their Applications* (North-Holland, Amsterdam-London-NewYork-Tokyo).
- [2]. Zhang, Z., Wu, P., Chen, L., & Wang, J. (2010), “Systematic Variations in Structural and Electronic Properties of BiFeO_3 by A-site Substitution”, *Applied Physics Letters*, 96, 012905-3.
- [3]. Tabuchi, K., Nagata, H., & Takenaka, T. (2013), “Fabrication and Electrical Properties of Potassium Excess and Poor $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ Ceramics”, *Journal of The Ceramic Society of Japan*, 121, 623-626.
- [4]. Shuxia Zhang, Lei Wang, Yao Chen, Dongliang Wang, Yingbang Yao, and Yanwei Ma (2012) - Observation of room temperature saturated ferroelectric polarization in Dy substituted BiFeO_3 ceramics
- [5]. T. Rojac *et al.*, *J. Appl. Phys.* **112**, 064114 (2012)
- [6]. Kumar, M., & Yadav, K. L. (2007), “Rapid Liquid Phase Sintered Mn Doped BiFeO_3 Ceramics with Enhanced Polarization and Weak Magnetization”, *Applied Physics Letters*, 91, 242901-3.
- [7]. Truong Tho, N., Kanashima, T., & Okuyama, M. (2010), “Leakage Current Reduction and Ferroelectric Property of $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ Thin Films Prepared by Chemical Solution Deposition Using Iterative Rapid Thermal Annealing at Approximately 520°C ”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 49, 095803-6.

**FABRICATION AND ELECTRICAL CHARACTERIZATION OF
LEAD-FREE $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{TiO}_3 - x(\text{Bi}_{0.88}\text{Nb}_{0.12})\text{FeO}_3$ CERAMICS**

**Nguyen Thi My Chi^{*}, Dung Thi Hoai Trang, Nguyen Hoang Yen,
Le Thi Lien Phuong, Nguyen Trung Tho**

Department of Physics, Hue University College of Sciences

**Email: nguyenmychi.spl@gmail.com*

ABSTRACT

The article shows the research results about structure, microstructure, ferroelectric and piezoelectric properties of $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{TiO}_3 - x(\text{Bi}_{0.88}\text{Nb}_{0.12})\text{FeO}_3$ $\{(1-x)\text{BNKT}-x\text{BNF}\}$ lead-free ceramics system. The $(1-x)\text{BNKT}-x\text{BNF}$ ($x=0.0\div 0.07$) ceramics system have been fabricated by the conventional solid-state reaction method, sintered from 1010°C to 1050°C for 2h. The $(1-x)\text{BNKT}-x\text{BNF}$ ceramics sample with 0,03 of BNF compensation annealed at 1030°C shows the optimal piezoelectricity by dielectric constant $\epsilon = 1051.7$, mechanical quality factor $Q_m=145$, remanent polarization $P_r = 9.27$ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$), the coercive field $E_c = 5.8$ (kV/cm), and the electromechanical coupling factor $k_p = 0.153$.

Keywords: *Dielectric, ferroelectric, Lead-free ceramics, piezoelectric, polarization.*