

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT ÁP ĐIỆN CỦA HỆ GỐM KHÔNG CHÌ KNLN PHA TẠP ZnO

Văn Thị Bích Thúy*, Phan Đình Giở

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

*Email: bichthuy2210@gmail.com

TÓM TẮT

Gốm sắt điện không chì hệ $0.96(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.04\text{LiNbO}_3$ (KNLN) pha tạp ZnO đã được chế tạo theo phương pháp gốm truyền thống bằng cách sử dụng các hỗn hợp oxit và cacbonat được thiêu kết ở trạng thái rắn thông thường. Ảnh hưởng của tạp ZnO đến cấu trúc, vi cấu trúc và các tính chất áp điện của hệ KNLN đã được nghiên cứu. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X cho thấy hệ gốm có cấu trúc thuần perovskite với đối xứng trục thoi tại các nồng độ ZnO ≤ 0.5 %kl. Các kết quả thực nghiệm cho thấy tạp ZnO đã làm gia tăng tính chất áp điện của hệ gốm KNLN. Tính chất áp điện tốt nhất ứng với mẫu gốm có tạp ZnO ở nồng độ $x = 0.5$ %kl ($k_p = 0.35$, $k_t = 0.45$, $d_{31} = 52$ pC/N, $Q_m = 33$).

Từ khóa: Gốm áp điện không chì, Niobat Natri Liti Kali, Oxit Kẽm.

1. MỞ ĐẦU

Như đã biết gốm áp điện trên nền chì zirconat titanat (PZT) đã được sử dụng rộng rãi trong việc sản xuất các thiết bị truyền động, cảm biến, các biến tử và trong các thiết bị điện cơ khác vì tính chất áp điện tốt của chúng. Tuy nhiên, trong các thành phần của gốm áp điện trên nền PZT có chứa một lượng chì khá lớn, chì là một vật liệu có độc tính cao và khả năng bay hơi nhanh, nên trong quá trình chế tạo gốm, oxit chì sẽ giải phóng vào môi trường, gây ô nhiễm và ảnh hưởng đến sức khỏe con người [1-3].

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 hệ gốm áp điện không chì đã được phát hiện nhằm thay thế PZT trong lĩnh vực ứng dụng như Bari Titanat BaTiO_3 (BT) [4], Bismut Natri Titanat $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ (BNT) [5] và Kali Natri Niobat $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ (KNN) [6].

Trong đó, hệ gốm áp điện trên cơ sở KNN đã đem lại một số đặc tính áp điện tương đối 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 một số hợp chất khác để tạo nên các dung dịch rắn mới như KNN-

LiNbO_3 [7-9], KNN-LiTaO_3 [10], KNN-LiSbO_3 [11], 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 $(\text{Na}, \text{K})\text{NbO}_3\text{-LiNbO}_3$ (KNLN).

Hongliang Du và các cộng sự [12] đã nghiên cứu ảnh hưởng của LiNbO_3 lên cấu trúc, tính chất sắt điện, áp điện của hệ gốm $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-xLiNbO}_3$ và đã xác định được biên pha hình thái học của hệ gốm này nằm lân cận nồng độ $x = 0.06$. Tại đây gốm có tính chất tốt nhất: $d_{33} = 215\text{pC/N}$, $k_p = 0.41$, $k_t = 0.48$, $Q_m = 80$. Còn nhóm tác giả Yiping Guo [7] lại xác định được biên pha hình thái học của hệ gốm $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-xLiNbO}_3$ 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.

Để cải thiện hơn nữa tính chất vật lý của hệ gốm KNLN, một số công bố còn cho thấy việc bổ sung ZnO vào gốm sẽ làm mềm hóa vật liệu dẫn đến gia tăng tính chất điện môi, áp điện của gốm [13-15].

Tại khoa Vật lý trường Đại học Khoa học Huế, năm 2015 nhóm tác giả Phan Đình Giớ [8] đã nghiên cứu ảnh hưởng của LiNbO_3 đến cấu trúc và tính chất điện của hệ gốm $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-xLiNbO}_3$ (KNN-LN) ($x = 0 - 0.08$) và đã xác định được biên pha hình thái học của hệ gốm có thành phần $x \sim 0.04$. Tại thành phần 0.96 $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-0.04 LiNbO}_3$ gốm có tính chất được tăng cường so với gốm thuần KNN. Trên cơ sở đó, chúng tôi đã pha tạp ZnO vào hệ gốm này với mong muốn các tính chất điện của hệ gốm sẽ được cải thiện.

Trong bài báo này chúng tôi trình bày một số kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của tạp ZnO đến cấu trúc và tính chất áp điện của hệ gốm 0.96 $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-0.04LiNbO}_3$.

2. THỰC NGHIỆM

Các mẫu gốm được chế tạo có công thức hoá học là 0.96 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.04\text{LiNbO}_3$ (KNLN) + x%kl (với $x = 0 \div 0.7$) được tổng hợp từ các loại bột như K_2CO_3 (99%), Na_2CO_3 (99%), Li_2CO_3 (99%), Nb_2O_5 (99.9%), ZnO (99.9%) và được ký hiệu như sau:

M0: 0.96 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.04\text{LiNbO}_3$

M1: 0.96 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.04\text{LiNbO}_3 + 0.1 \text{ %kl ZnO}$

M3: 0.96 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.04\text{LiNbO}_3 + 0.3 \text{ %kl ZnO}$

M5: 0.96 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.04\text{LiNbO}_3 + 0.5 \text{ %kl ZnO}$

M7: 0.96 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.04\text{LiNbO}_3 + 0.7 \text{ %kl ZnO}$

Các thành phần của bột ban đầu được sấy ở 100°C trong 2 giờ. Sau đó, chúng được cân theo tỷ lệ mong muốn. Hỗn hợp đã được nghiền trộn bằng máy nghiền hành tinh PM 400/2 trong môi trường ethanol trong 10 giờ. Tiếp theo, ép sơ bộ ở áp lực 300 kG/cm² thành các viên có đường kính $d = 25\text{mm}$, tiến hành nung sơ bộ ở nhiệt độ 850°C trong 2 giờ. Công đoạn này

được thực hiện hai lần như nhau nhằm tạo được dung dịch rắn như mong muốn. Sau đó lại tiếp tục nghiền 20 giờ trong môi trường ethanol. Sử dụng máy ép đơn trục, ép bột thành dạng đĩa có đường kính 12mm ở áp suất 1.2 T/cm². Các viên đã được ép đem nung ở nhiệt độ 850°C trong 30 phút và tiếp tục nâng nhiệt độ thiêu kết ở 1050°C trong 2 giờ. Các mẫu được đánh bóng hai mặt và được tạo điện cực bằng bạc rồi phân cực trong dầu cao áp với điện trường cỡ 35 - 40kV/cm, nhiệt độ là 80°C, thời gian phân cực là 30 phút.

Mật độ mẫu gốm được đo theo phương pháp Archimedes, pha cấu trúc của hệ gốm được đo từ máy nhiễu xạ tia X trên máy D8 ADVANCE và vi cấu trúc của hệ gốm được chụp bằng kính hiển vi điện tử quét HITACHI S-4800. Các tính chất áp điện của gốm được đo bằng cách sử dụng hệ đo tự động hóa RLC HIOKI 3532, HP 4193A.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của ZnO đến mật độ gốm, vi cấu trúc và cấu trúc của hệ gốm

Chúng tôi sử dụng phương pháp Archimedes để xác định mật độ gốm của hệ mẫu. Mẫu gốm sau khi được cân khô (khối lượng m_1) bằng cân điện tử HR-200 có độ chính xác 10⁻⁴g, được cân lại trong môi trường ethanol (khối lượng là m_2). Mật độ gốm của mẫu được xác định bởi công thức:

$$\rho = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \times D_{\text{ethanol}} \quad (1)$$

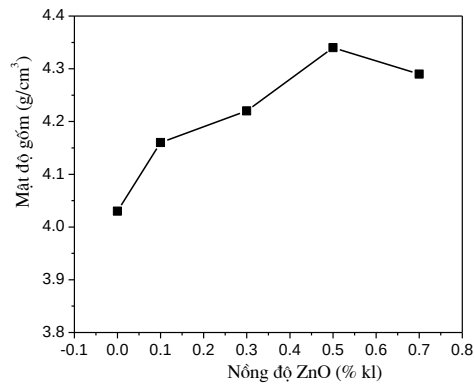
Trong đó $D_{\text{ethanol}} = 0.791\text{g/cm}^3$ là tỷ trọng của ethanol.

Kết quả khảo sát được trình bày ở bảng 1.

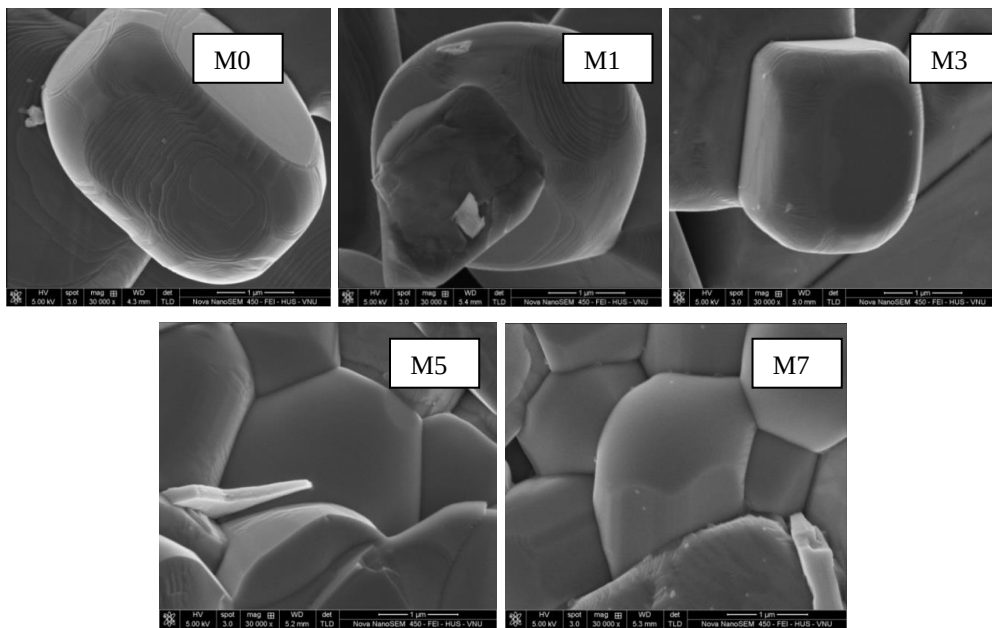
Bảng 1. Giá trị trung bình mật độ gốm của các mẫu gốm KNLN pha tạp ZnO với các nồng độ khác nhau.

Mẫu	M0	M1	M3	M5	M7
Mật độ gốm ρ (g/cm ³)	4.03	4.16	4.22	4.34	4.29

Từ bảng 1, sự phụ thuộc của mật độ gốm vào nồng độ ZnO của gốm KNLN được chỉ ra trên hình 1. Như đã thấy, tương ứng với nồng độ ZnO tăng, mật độ gốm tăng, đạt giá trị cao nhất ứng với mẫu M5 ($\rho = 4.34\text{ g/cm}^3$), sau đó mật độ giảm ứng với mẫu M7. Kết quả trên có thể giải thích dựa vào ảnh vi cấu trúc (hình 2). Từ hình 2 cho thấy ở mẫu M0, các hạt to nhỏ không đều, có nhiều lỗ hổng lớn nên tỷ trọng thấp, khi nồng độ ZnO tăng, vi cấu trúc của mẫu M1 và M3 phân bố đều và xếp chặt hơn, kích thước hạt tăng, tuy nhiên vẫn còn lỗ hổng nhỏ. Khi nồng độ ZnO tăng đến 0.5%kl, vi cấu trúc khá đều, hạt xếp chặt, do đó mẫu M5 có tỷ trọng lớn nhất. Khi nồng độ ZnO tăng đến 0,7% kl, mặc dù hạt vẫn xếp chặt hơn so với mẫu M1, M3, nhưng bắt đầu có sự xuất hiện một số lỗ hổng, biên hạt xuất hiện các vết lạ (khả năng là pha thứ hai $\text{K}_3\text{LiNb}_6\text{O}_{17}$ như gián đồ nhiễu xạ tia X đã chỉ ra trên hình 3) làm cho mật độ của gốm giảm so với mẫu M5.



Hình 1. Sự phụ thuộc mật độ gốm vào nồng độ ZnO.

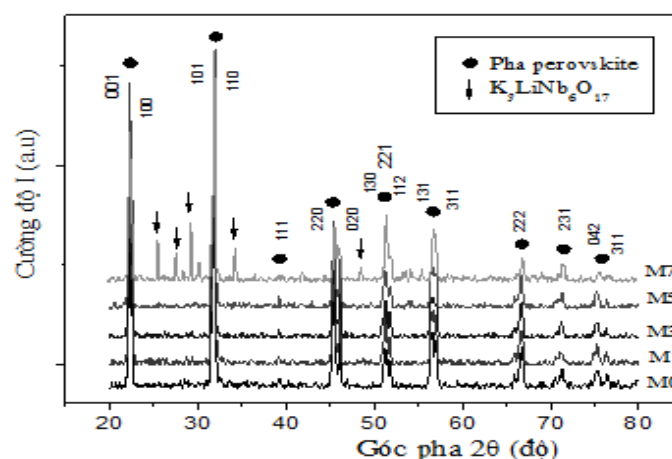


Hình 2. Ảnh hiển vi điện tử quét của các mẫu gốm $0.96(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.04\text{LiNbO}_3 + x \text{kl ZnO}$.

Theo công trình của tác giả Hai-Tao Li và cộng sự [15], khảo sát về hệ gốm $\text{Li}_{0.06}(\text{Na}_{0.535}\text{K}_{0.48})_{0.94}\text{NbO}_3 - x\text{ZnO}$ ($x = 0 \div 2$) cho thấy tương ứng với nồng độ ZnO tăng, mật độ của hệ gốm tăng từ 3.05 đến 4.43 g/cm³, nếu tăng $x > 0.8 \text{ mol\%}$ thì mật độ gốm giảm dần. So với kết quả trên, kết quả nghiên cứu của chúng tôi về sự ảnh hưởng của ZnO đến mật độ gốm KNLN là khá phù hợp.

3.2. Ảnh hưởng của nồng độ ZnO đến cấu trúc của gốm

Trên hình 3 là giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu gốm $0.96(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.04\text{LiNbO}_3 + x \text{kl ZnO}$.

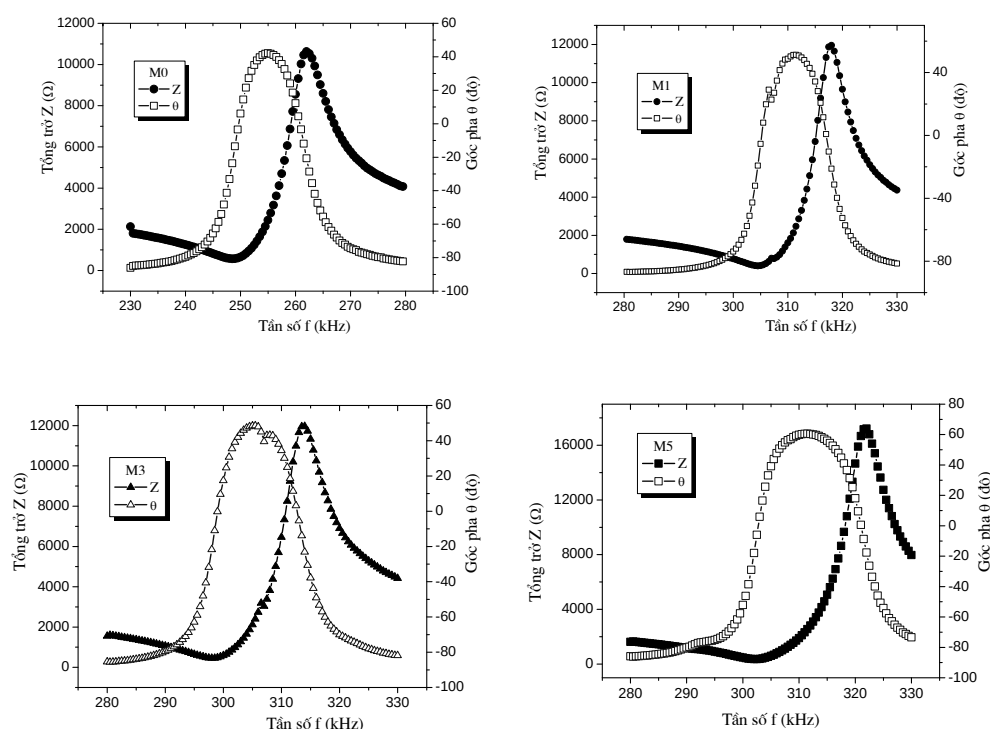


Hình 3. Giải đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu M0, M1, M3, M5 và M7.

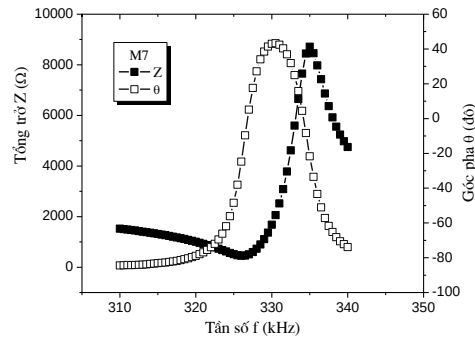
Giải đồ nhiễu xạ tia X cho thấy các mẫu có nồng độ $x = 0, 0.1, 0.3$ và 0.5% kl ZnO đều có cấu trúc perovskit thuần túy, không có pha thứ hai. Còn mẫu với $x = 0.7\%$ kl ZnO có thêm pha thứ hai là $K_3LiNb_6O_{17}$. Ở góc 2θ lân cận 45.5° với tất cả các nồng độ ZnO có sự xuất hiện đỉnh kép (220)/(020) đặc trưng của cấu trúc đối xứng trục thoi.

3.3. Ảnh hưởng của nồng độ ZnO đến tính chất áp điện của hệ KNLN

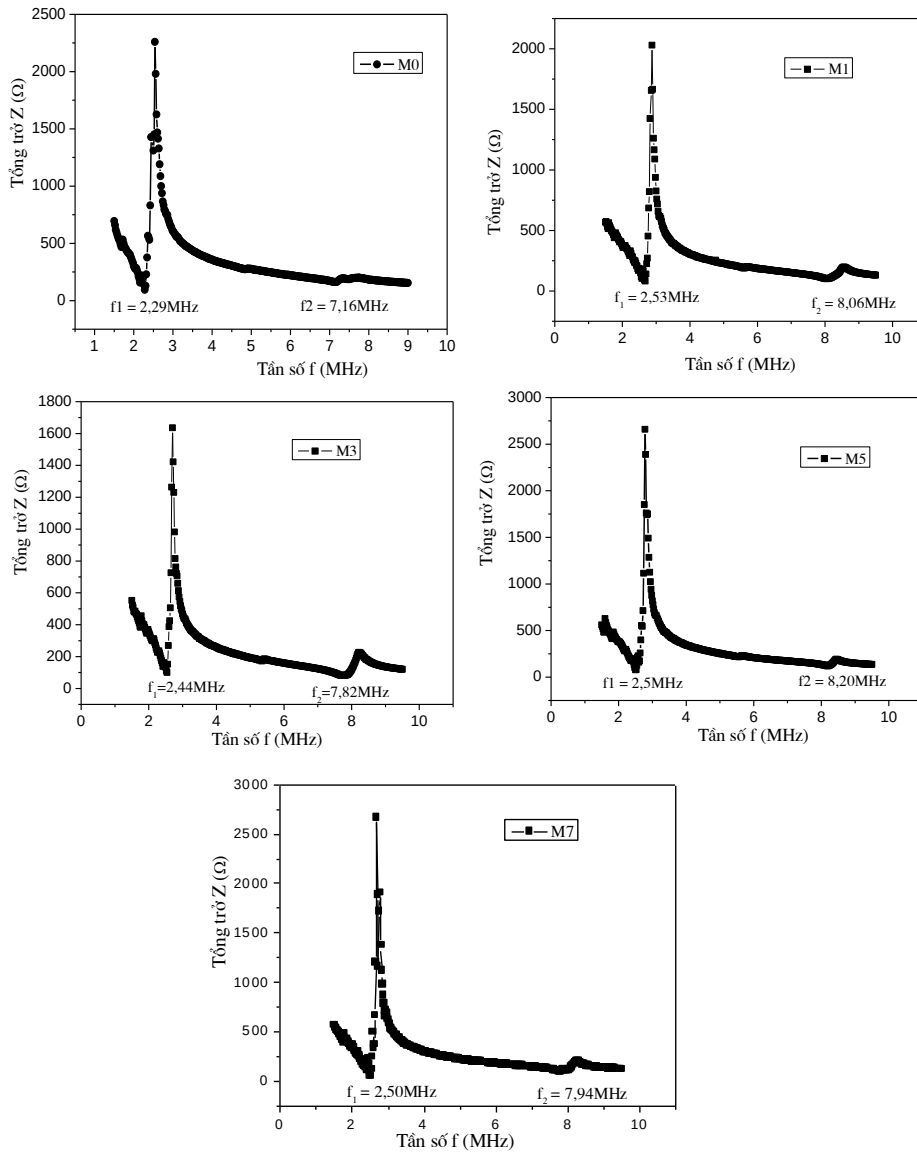
Trên hình 4 và hình 5 là phổ cộng hưởng dao động theo phương radian và bề dày của các mẫu KNLN + $x\%$ kl ZnO.



Chế tạo và nghiên cứu tính chất áp điện của hệ gốm không chì KNLN pha tạp ZnO



Hình 4. Phổ dao động cộng hưởng radian của hệ gốm KNLN pha tạp ZnO với các nồng độ khác nhau.



Hình 5. Phổ dao động cộng hưởng theo bề dày của hệ gốm KNLN pha tạp ZnO với các nồng độ khác nhau.

Từ phổ dao động của hình 4 và hình 5 ta có thể xác định được các thông số k_p và k_t (bảng 2), hệ số áp điện d_{31} và hệ số phẩm chất cơ Q_m (bảng 3).

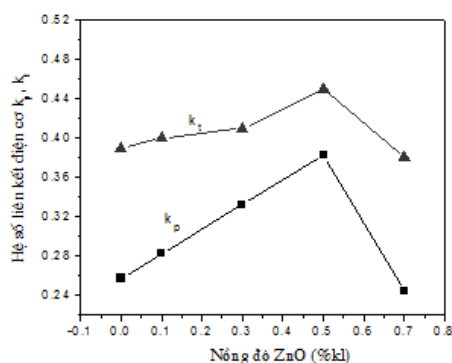
Bảng 2. Giá trị trung bình của các hệ số liên kết điện cơ k_p , k_t .

Mẫu	M0	M1	M3	M5	M7
k_p	0.25	0.27	0.31	0.35	0.24
k_t	0.39	0.40	0.41	0.45	0.38

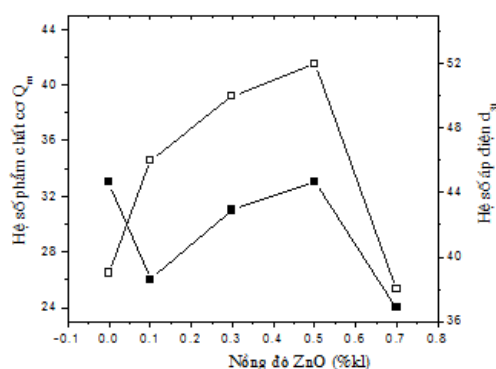
Bảng 3. Bảng trung bình của các hệ số áp điện d_{31} và hệ số phẩm chất cơ Q_m .

Mẫu	M0	M1	M3	M5	M7
d_{31}	39	46	50	52	38
Q_m	33	26	31	33	24

Trên hình 6 và 7 là sự phụ thuộc của các thông số áp điện vào nồng độ ZnO của hệ gốm KNLN.



Hình 6. Sự phụ thuộc của hệ số liên kết điện cơ k_p , k_t vào nồng độ ZnO của gốm KNLN



Hình 7. 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

Từ hình 6 và hình 7 cho thấy rằng, tạp ZnO đã có tác dụng làm thay đổi các hệ số liên kết điện cơ k_p , k_t , hệ số áp điện d_{31} và hệ số phẩm chất cơ Q_m của hệ gốm KNLN. Các thông số áp điện này đều đạt cực đại tại nồng độ ZnO bằng 0.5%kl. Khi tiếp tục tăng nồng độ ZnO đến 0.7% thì các hệ số này đều giảm. Kết quả có thể lý giải dựa vào kết quả xác định ảnh hưởng của

ZnO đến tỷ trọng, cấu trúc và vi cấu trúc của hệ gốm. Tính chất áp điện của hệ gốm KNLN tốt nhất ứng với mẫu gốm với tạp ZnO ở nồng độ 0.5 %kl ($k_p = 0.35$, $k_t = 0.45$, $d_{31} = 52$ pC/N, $Q_m = 33$).

4. KẾT LUẬN

Qua nghiên cứu về ảnh hưởng của ZnO đến cấu trúc và tính chất áp điện của gốm KNLN chúng tôi đạt được một số kết quả như sau:

- Đã chế tạo thành công hệ gốm $0.96(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 - 0.04LiNbO_3 + x\%kl$ ZnO (với $x = 0 \div 0.7$).
- Tạp ZnO pha vào hệ gốm KNLN đã cải thiện đáng kể mật độ của gốm. Với nồng độ 0.5%kl ZnO thì mật độ gốm đạt giá trị cao nhất $\rho = 4.34$ g/cm³.
- Sự thay đổi nồng độ ZnO có ảnh hưởng đến cấu trúc pha của hệ gốm. Với nồng độ $x \leq 0.5\%kl$ ZnO thì hệ gốm có cấu trúc perovskite với đối xứng trực thoi không có pha thứ hai.
- Tại mẫu gốm KNLN pha tạp ZnO với nồng độ 0.5%kl, các thông số áp điện đạt giá trị cực đại ($k_p = 0.35$, $k_t = 0.45$, $d_{31} = 52$ pC/N, $Q_m = 33$).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Damjanovic Dragan, et al. (2010). What can be expected from lead-free piezoelectric materials? *Functional materials letters*, Vol. 3, No. 1, pp 5-13.
- [2]. Y. Xu (Eds.) (1991). *Ferroelectric Materials and Their Applications*, Elsevier Science. Amsterdam-London-New York-Tokyo.
- [3]. Saito Y, Takao H, Tani T, Nonoyama T, Takatori K, Homma, Nagoya T., Nakamura M.(2004). *Lead-free piezoceramics*, Nature 432, 84-87.
- [4]. Tomoaki KARAKI, KangY AN, Toshiyuki MIYAMOTO and Masatoshi ADACHI (2007). Lead-Free Piezoelectric Ceramics with Large Dielectric and Piezoelectric Constants Manufactured from BaTiO₃ Nano-Powder. *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 46, No.4, pp. L97–L98.
- [5]. Ruzhong Zuoa, ShiSua, Yang Wua, Jian Fua, Min Wanga, Longtu Li (2008). Influence of A-site nonstoichiometry on sintering, microstructure and electrical properties of (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ ceramics. *Materials Chemistry and Physics* 110, 311–315.
- [6]. Takafumi Maeda, Norihito Takiguchi and Takeshi Morita, Mutsuo Ishikawa, Tobias Hemsell (2010). Hydrothermal (K_{1-x}Na_x)NbO₃ Lead-free Piezoelectric Ceramics. *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 57, No.4, pp.924~928.
- [7]. Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato (2014). Phase transitional behavior and piezoelectric properties of (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-LiNbO₃ ceramics. *Appl. Phys. Lett.* 85, 4121.

- [8]. Phan Dinh Gio and Nguyen T. Kieu Lien (2015). Effect of LiNbO_3 on the structure, microstructure and dielectric, ferroelectric properties of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ lead free ceramics. *Indian Journal of Scientific research and technology*, Vol. 3 (5), 48-53,
- [9]. Geeta Ray, Nidhi Sinha, Binay Kumar (2013). Environment friendly novel piezoelectric $0.94[\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{NbO}_3]-0.06\text{LiNbO}_3$ ternary ceramic for high temperature dielectric and ferroelectric applications. *Materials Chemistry and Physics* 142, 619-625.
- [10]. Jiro Abe, Masafumi Kobune, Kazuya Kitada and Tetsuo Yazawa (2007). Effects of Spark-Plasma Sintering on the Piezoelectric Properties of High-Density $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{LiTaO}_3$ Ceramics. *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 51, No. 2, pp.810-814.
- [11]. S. J. Zhang, R. Xia, and T. R. Shrout, et al. (2006). Piezoelectric properties in perovskite $0.948(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-0.052\text{LiSbO}_3$ lead-free ceramics. *J. Appl. Phys.* 100, 104108.
- [12]. Hongliang Du, Fusheng Tang, Daijun Liu, Dongmei Zhu (2007). The microstructure and ferroelectric properties of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-\text{LiNbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Materials Science and Engineering B* 136,165-169,
- [13]. Park S-H, Ahn C-W, Nahm S, Song J-S (2004). Microstructure and piezoelectric properties of ZnO-added $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 43:L1072–4
- [14]. In-Young Kang, In-Tae Seo, Yu-Joung Cha, Jae-Hong Choi, Sahn Nahm, Tae-Hyun Sung, Jong-Hoo Paik (2012). Low temperature sintering of ZnO and MnO_2 -added $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 32, 2381–2387.
- [15]. Hai-Tao Li, Bo-Ping Zhang, MinCui, Wei-GangYang, Nan Ma, Jing-Feng Li (2011). Microstructure, crystalline phase, and electrical properties of ZnO-added $\text{Li}_{0.06}(\text{Na}_{0.535}\text{K}_{0.48})_{0.94}\text{NbO}_3$ ceramics. *Current Applied Physics* 11. S184-S188.

FABRICATION AND STUDY PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF ZnO-DOPED KNLN LEAD-FREE CERAMICS

Van Thi Bich Thuy*, Phan Dinh Gio

Department of Physics, Hue University College of Sciences

*Email: bichthuy2210@gmail.com

ABSTRACT

The ZnO-doped $0.96(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.04\text{LiNbO}_3$ (KNLN) piezoelectric ceramics were prepared by conventional ceramics processes, using oxides and carbonates mixture, sintered in the solid state. Effect of ZnO on structure, microstructure and piezoelectric properties of KNLN ceramics were studied. The result of XRD patterns showed that the KNLN ceramics have the perovskite structure with orthorhombic symmetry at $x \leq 0.5$ wt% ZnO. The experimental results show that ZnO was increased piezoelectric properties of KNLN ceramic. At ZnO content of 0.5 wt%, the piezoelectric properties of ceramics are the best: $k_p = 0.35$, $k_t = 0.45$, $d_{31} = 52$ pC/N, $Q_m = 33$.

Keywords: Lead-free piezoceramics, Niobat Natri Liti Kali, Zinc Oxide.