

ẢNH HƯỞNG CỦA NỒNG ĐỘ BÙ KIM LOẠI KIỀM ĐẾN CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT ÁP ĐIỆN CỦA GỐM KNLNS-BNKZ

Phan Đình Giỏi¹, Ngô Vũ Hoài², Trần Lê Bích Thuận³, Nguyễn Thị Thanh Huệ⁴

¹Khoa Điện, Điện tử và Công nghệ vật liệu, Trường Đại học Khoa học, ĐH Huế

²Trường THCS và THPT Nguyễn Viết Xuân, Phú Yên

³Trường THCS Nguyễn Thị Định, Tuy Hòa, Phú Yên

⁴Trường THPT Phạm Văn Đồng, Tây Hòa, Phú Yên

*Email: pdinhgio@husc.edu.vn, pdg_55@yahoo.com

Ngày nhận bài: 7/6/2021; ngày hoàn thành phản biện: 7/6/2021; ngày duyệt đăng: 4/4/2022

TÓM TẮT

Gốm áp điện không chì $0,96(\text{K}_{0,48}\text{Na}_{0,48}\text{Li}_{0,04})_{1+x}(\text{Nb}_{0,95}\text{Sb}_{0,05})\text{O}_3-0,04\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,82}\text{K}_{0,18})_{0,5}\text{ZrO}_3$ với nồng độ bù kiềm $x = 0, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05$ đã được chế tạo bằng phương pháp gốm truyền thống kết hợp với kỹ thuật thiêu kết hai bước. Ảnh hưởng của hàm lượng bù kiềm đến cấu trúc, vi cấu trúc và các tính chất áp điện của hệ gốm đã được nghiên cứu để xác định nồng độ bù kiềm tối ưu cho hệ gốm. Kết quả thực nghiệm cho thấy ứng với $0 \leq x \leq 0,03$, các mẫu gốm đều có cấu trúc thuần perovskit với pha hỗn hợp tứ giác-mặt thoi (R-T), tuy nhiên khi $x \geq 0,04$ trong gốm xuất hiện thêm một pha nhỏ thứ hai có cấu trúc tứ giác. Tại nồng độ bù kiềm $x = 0,02$, gốm có vi cấu trúc đồng đều, các hạt xếp chặt, ít lỗ xốp, các thông số đặc trưng cho tính chất của vật liệu là cao nhất. Cụ thể mật độ gốm đạt được $4,45 \text{ g/cm}^3$, hệ số liên kết điện cơ $k_p = 0,47$, $k_t = 0,51$, $d_{33} = 236 \text{ pC/N}$. Các giá trị này cao hơn nhiều so với mẫu không bù kiềm.

Từ khóa: Áp điện, Bù kiềm, Cấu trúc, Gốm KNLNS-BNKZ.

1. MỞ ĐẦU

Gốm áp điện $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ (KNN) do có nhiệt độ Curie cao ($\sim 420^\circ\text{C}$) và tính chất áp điện tốt ở lân cận biên pha hình thái học, thân thiện với môi trường và có triển vọng trong ứng dụng được xem là ứng cử viên phù hợp để thay thế gốm trên nền chì độc hại [1, 2, 3]. Hệ gốm này đặc biệt được quan tâm sau khi công trình của Saito và cộng sự công bố về các đặc tính áp điện của gốm trên nền KNN là tương đương với gốm có chì PZT [4].

Tuy nhiên do đặc tính bay hơi cao của các nguyên tố kiềm ở nhiệt độ thiêu kết cao nên rất khó để chế tạo được gốm KNN với tỷ trọng lớn, tính chất điện tốt bằng kỹ thuật thiêu kết thông thường do sự sai lệch thành phần của gốm thiêu kết so với thành phần hợp thức và sự hình thành các pha thứ hai, kết quả làm suy giảm tính chất áp điện của gốm [5]. Do vậy vấn đề đặt ra là cần cải tiến công nghệ chế tạo thay cho phương pháp thông thường [6-10] và bổ sung lượng kiềm mất mát ở nhiệt độ thiêu kết cao trong quá trình chế tạo. Năm 2018, nhóm tác giả Tan Z. [11] đã nghiên cứu ảnh hưởng của các lượng dư kim loại kiềm Na, K đến đặc tính thiêu kết, cấu trúc pha, tính chất điện môi, sắt điện và áp điện của hệ gốm áp điện không chì $0,96(\text{K}_{0,48}\text{Na}_{0,52})_{1+x}\text{Nb}_{0,93}\text{Sb}_{0,02}\text{Ta}_{0,05}\text{O}_3-0,04\text{Bi}_{0,5}(\text{K}_{0,12}\text{Na}_{0,88})_{0,5}\text{ZrO}_3$ (viết tắt $(\text{KN})_x\text{NTS} - \text{BKNZ}$), với $x = 0-0,04$, được chế tạo bằng phương pháp phản ứng trạng thái rắn thông thường. Hệ gốm $(\text{KN})_x\text{NTS} - \text{BKNZ}$ cùng tồn tại các pha mặt thoi và tứ giác (R-T) và các giá trị T_{R-T} , T_C , d_{33} và ε_r có xu hướng gia tăng khi x tăng trong khoảng $0 \leq x \leq 0,03$. Hệ số áp điện d_{33} lớn nhất là 415 pC/N thu được tại $x = 0,03$. Ngoài ra, gốm có tính ổn định nhiệt độ tốt. Nghiên cứu cho thấy rằng các kim loại kiềm dư có ảnh hưởng lớn đến đặc tính thiêu kết và tính chất điện của gốm trên nền KNN.

Rõ ràng việc bổ sung lượng kim loại kiềm mất mát đã cải thiện các tính chất của gốm trên cơ sở KNN, tuy nhiên hiện nay các vấn đề này vẫn chưa được quan tâm nghiên cứu trong nước. Bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của việc bù kim loại kiềm đến cấu trúc và tính chất áp điện của hệ gốm $0,96(\text{K}_{0,48}\text{Na}_{0,48}\text{Li}_{0,04})_{1+x}(\text{Nb}_{0,95}\text{Sb}_{0,05})\text{O}_3-0,04\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,82}\text{K}_{0,18})_{0,5}\text{ZrO}_3$ với mục đích xác định lượng kiềm bù tối ưu để cải thiện các tính chất điện của hệ gốm trên nền KNN.

2. THỰC NGHIỆM

Vật liệu gốm được chế tạo theo công nghệ truyền thống kết hợp với kỹ thuật thiêu kết hai bước có công thức hóa học là $0,96(\text{K}_{0,48}\text{Na}_{0,48}\text{Li}_{0,04})_{1+x}(\text{Nb}_{0,95}\text{Sb}_{0,05})\text{O}_3-0,04\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,82}\text{K}_{0,18})_{0,5}\text{ZrO}_3$ (KNLNS-0.04BNKZ), với $x = 0, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05$. Các muối cacbonat và oxit có độ tinh khiết $\geq 99\%$ như Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Li_2CO_3 , Nb_2O_5 , Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , ZrO_2 , được sử dụng làm nguyên liệu ban đầu. Trước khi cân phối liệu theo tỷ lệ của công thức, bột K_2CO_3 và Na_2CO_3 được sấy khô ở 150°C trong 2 giờ để giảm thiểu ảnh hưởng của độ ẩm. Hỗn hợp bột được nghiền trộn trong 10 giờ trong môi trường ethanol bằng máy nghiền bi, sau đó được ép ở áp lực 300 kg/cm^2 thành các viên có đường kính $d = 25 \text{ mm}$ và tiến hành nung sơ bộ ở nhiệt độ 850°C trong 2 giờ để tạo hợp chất. Sau đó lại tiếp tục nghiền bằng máy nghiền bi trong 16 giờ. Sử dụng máy ép đơn trục, ép hỗn hợp bột thành dạng đĩa có đường kính 12 mm với áp lực $1,5 \text{ T/cm}^2$ và tiến hành thiêu kết bằng phương pháp thiêu kết hai bước [12] với chế độ nhiệt như sau:

- Sử dụng tốc độ gia nhiệt $5\text{ }^{\circ}\text{C/phút}$, gia tăng nhiệt độ của lò từ nhiệt độ phòng lên $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, sau đó tiếp tục tăng nhiệt độ lò đến nhiệt độ thiêu kết $T_1 = 1140\text{ }^{\circ}\text{C}$ với tốc độ gia nhiệt $10\text{ }^{\circ}\text{C/phút}$, lưu giữ ở nhiệt độ T_1 trong thời gian ngắn $t_1 = 5\text{ phút}$

- Từ $T_1 = 1140\text{ }^{\circ}\text{C}$, hạ nhanh nhiệt độ xuống nhiệt độ thiêu kết $T_2 = 1060\text{ }^{\circ}\text{C}$ với tốc độ nhiệt $20\text{ }^{\circ}\text{C/phút}$ và lưu giữ tại nhiệt độ này trong thời gian dài $t_2 = 5\text{ giờ}$. Sau đó hạ nhiệt độ lò về nhiệt độ phòng.

Sau khi thiêu kết, tất cả các mẫu gốm đều được xử lý bề mặt. Mật độ gốm của các mẫu được đo bằng phương pháp Archimedes, cấu trúc của hệ gốm được phân tích bằng máy 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 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, điện trường 35 kV/cm trong 20 phút. Các phổ dao động cộng hưởng được đo từ các hệ đo tự động hóa HIOKI 3532, Impedance HP 4193A. Hệ số áp điện d_{33} được xác định bằng máy đo d_{33} (YE2730A, SINOCEA, Trung Quốc).

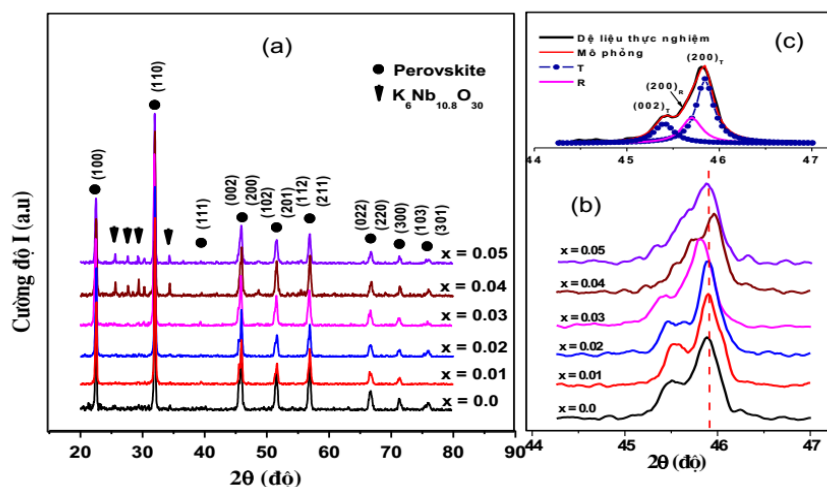
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của nồng độ bù kiềm đến cấu trúc và vi cấu trúc của gốm

3.1.1. Cấu trúc của gốm

Trên Hình 3.1 (a) là giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu gốm KNLNS-0.04BNKZ có nồng độ bù kiềm x khác nhau (0, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05) được chụp bằng bức xạ $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54178\text{ \AA}$) với góc đo 2θ nằm trong khoảng từ 20 đến 80° . Hình 3.1 (b) là giản đồ phóng đại các đỉnh nhiễu xạ tia X và được làm khớp bằng hàm Gauss (Hình 3.1 c) tại góc 2θ lân cận $45,5^{\circ}$.

Từ giản đồ Hình 3.1 (a) cho thấy tất cả các mẫu gốm KNLNS-0.04BNKZ có nồng độ bù kiềm từ 0 đến 0,03 mol đều tồn tại pha perovskit, không có pha lạ thứ hai, chứng tỏ ứng với các nồng độ này các ion kiềm dư thừa đã khuếch tán vào mạng chủ KNN để tạo nên dung dịch rắn ổn định KNLNS-0.04BNKZ. Tuy nhiên khi nồng độ bù kiềm tăng $\geq 0,04\text{ mol}$, phổ nhiễu xạ tia X cho thấy trong gốm có sự xuất hiện của một pha nhỏ thứ hai được cho là $\text{K}_6\text{Nb}_{10,8}\text{O}_{30}$ với cấu trúc tứ giác (JCPDS # 016-0459). Khả năng với nồng độ bù kiềm cao, các ion kim loại kiềm dư thừa đã khuếch tán ra khỏi mạng tinh thể nên dẫn đến xuất hiện pha thứ hai.

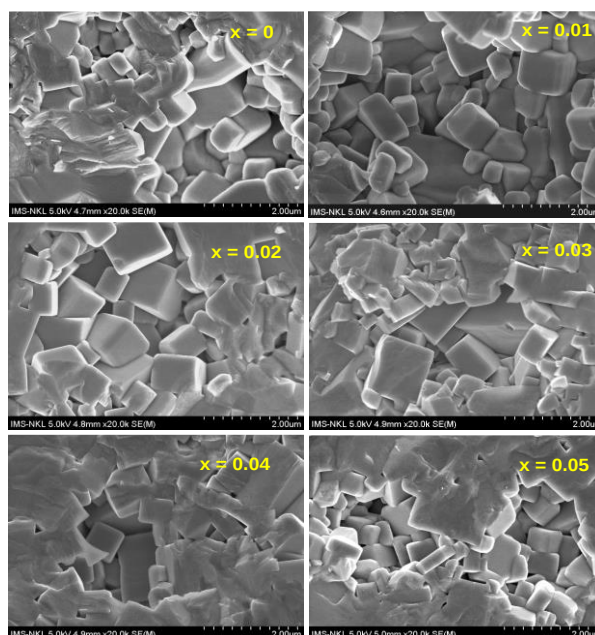


Hình 3.1. (a) Giản đồ nhiễu xạ tia X của gốm KNLNS-0.04BNKZ ứng với nồng độ bù kiềm khác nhau (b) Giản đồ nhiễu xạ tia X phóng đại và (c) làm khớp bằng hàm Gauss của các đỉnh nhiễu xạ tại góc $2\theta \approx 45,5^\circ$

Từ Hình 3.1 (b) và (c) cho thấy cấu trúc pha của tất cả các mẫu gốm với nồng độ bù kiềm từ 0 đến 0,04 mol đều tồn tại pha hỗn hợp tứ giác-mặt thoi (R-T), thể hiện bởi sự chồng phủ của các đỉnh nhiễu xạ $(002)_T$, $(200)_T$ và $(200)_R$ tại góc $2\theta \approx 45,5^\circ$ với dạng đỉnh nhiễu xạ mở rộng [23]. Điều này đã được xác nhận thông qua mô phỏng các đỉnh nhiễu xạ bằng phương pháp Gauss như ở Hình 3.1 (c). Kết quả này cũng trùng khớp với nghiên cứu trước đây [13] về ảnh hưởng của thành phần BNKZ đến pha cấu trúc của hệ gốm KNLNS-xBNKZ đã cho thấy với $x = 0,04$, cấu trúc pha của gốm là hỗn hợp của hai pha tứ giác-mặt thoi (R-T). Tuy nhiên khi x tăng thêm (mẫu có $x = 0,05$), pha hỗn hợp tứ giác- mặt thoi (R-T) đã bị triệt tiêu, các đỉnh $(002)_T$, $(200)_T$ và $(200)_R$ đã nhập lại thành một đỉnh $(200)_R$ ứng với cấu trúc mặt thoi. Ngoài ra, từ Hình 3.1 (b), có thể thấy các đỉnh nhiễu xạ hơi dịch chuyển về phía góc 2θ nhỏ so với đường thẳng đứng màu đỏ. Theo định luật Bragg ($2d\sin\theta = n\lambda$), góc θ giảm, có nghĩa là d tăng. Kết quả chỉ ra rằng thông số mạng tinh thể trở nên lớn hơn. Lý do được cho là các nguyên tử kim loại kiềm dư thừa đã xâm nhập vào mạng tinh thể, chiếm chỗ trống ở vị trí A. Nói cách khác, gốm với lượng bù kim loại kiềm có ít chỗ khuyết hơn so với không bù [11]. Nó sẽ làm cho mạng mở rộng khi x tăng, do đó khoảng cách giữa các mặt nguyên tử d tăng lên. Kết quả này dẫn đến làm giảm góc nhiễu xạ 2θ của gốm khi nồng độ x thay đổi từ 0 đến 0,05.

3.1.2. Vi cấu trúc của gốm

Hình 3.2 là ảnh vi cấu trúc của các mẫu gốm KNLNS-0.04BNKZ có nồng độ bù kiềm khác nhau từ 0 đến 0,05 mol được chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM). Để đánh giá cỡ hạt, chúng tôi sử dụng phương pháp cắt tuyến tính (chương trình Lince) để tính kích thước hạt trung bình.



Hình 3.2. Ảnh hiển vi điện tử quét của các mẫu gốm KNNLS-0.04BNKZ với nồng độ bù kiềm khác nhau từ 0 đến 0,05 mol

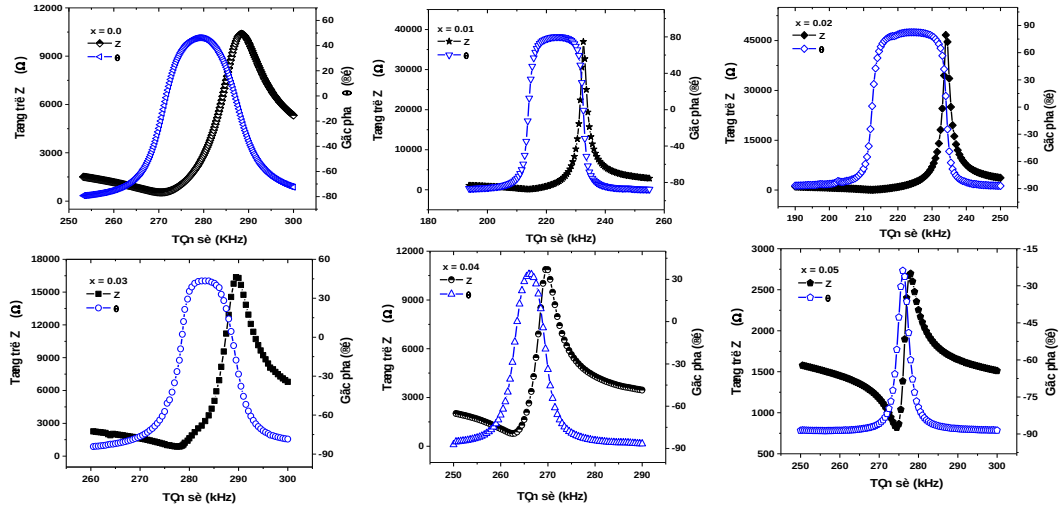
Bảng 3.1. Giá trị mật độ gốm và kích thước hạt của gốm KNLNS-0.04BNKZ với nồng độ bù kiềm khác nhau

Nồng độ x (mol)	Mật độ gốm (g/cm ³)	Kích thước hạt (μm)	d_{33} (pC/N)	k_p	k_t
0	4,26	0,75	197	0,38	0,44
0,01	4,38	0,90	205	0,42	0,47
0,02	4,45	1,10	236	0,47	0,51
0,03	4,31	0,89	124	0,33	0,41
0,04	4,27	0,70	78	0,25	0,30
0,05	4,25	0,58	39	0,18	0,27

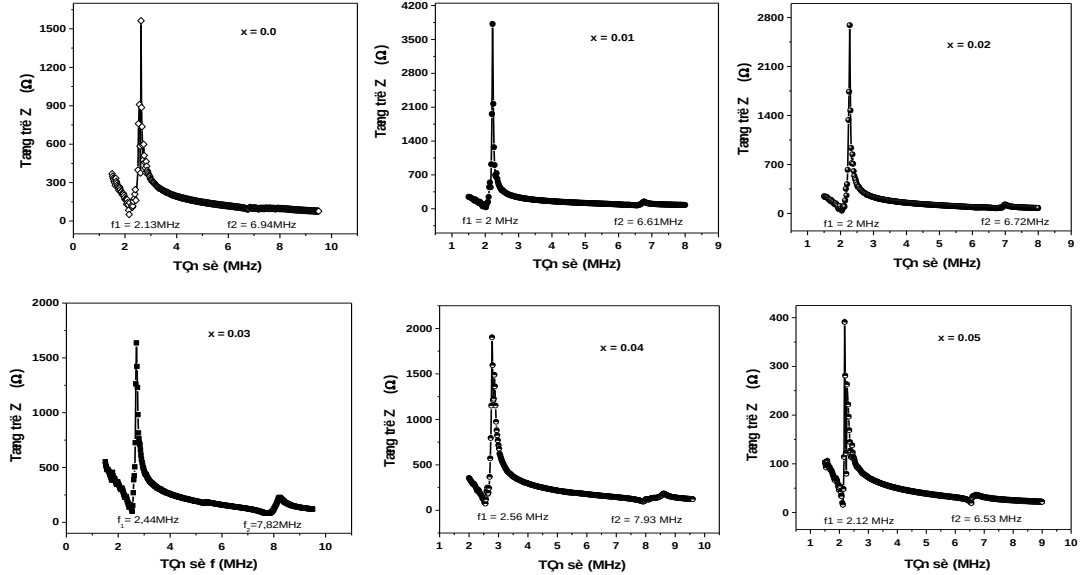
Từ kết quả của các ảnh SEM cho thấy rằng nồng độ bù kiềm x đã ảnh hưởng đến vi cấu trúc của vật liệu gốm. Với nồng độ bù kiềm gia tăng từ 0 đến 0,02 mol, vi cấu trúc của gốm ngày càng dày đặc với các hạt dạng vuông điển hình của vật liệu gốm sắt điện trên cơ sở KNN [14], biên hạt rõ ràng, ít lỗ xốp, kích thước hạt trung bình gia tăng, đặc biệt tại nồng độ x = 0,02 mol (Bảng 3.1). Tuy nhiên khi nồng độ x tiếp tục gia tăng, số lỗ xốp gia tăng, kích thước hạt có xu hướng giảm, các hạt lớn nhỏ không đồng đều, biên hạt không rõ ràng, điều này lý giải tại sao khi nồng độ bù kiềm gia tăng từ 0 đến 0,02 mol, mật độ gốm gia tăng mạnh từ 4,26 g/cm³ đến giá trị lớn nhất 4,45 g/cm³ tại x = 0,02, sau đó giảm mạnh (Bảng 3.1). Có thể kết luận rằng với nồng độ bù kiềm x = 0,02 mol, gốm KNLNS-0.04BNKZ có tỷ trọng lớn, vi cấu trúc đồng đều và xếp chặt.

3.2. Ảnh hưởng của nồng độ bù kiềm đến tính chất áp điện của gốm

Hình 3.3 là phổ dao động cộng hưởng theo phương radian biểu diễn sự phụ thuộc của tổng trở Z , góc pha θ vào tần số đo của mẫu gốm KNLNS-0.04BNKZ với nồng độ bù kiềm khác nhau.



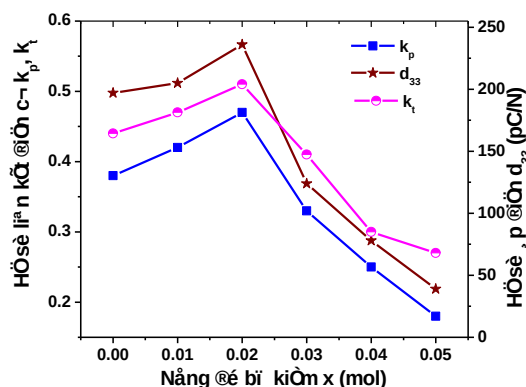
Hình 3. 3. Phổ dao động cộng hưởng radian của mẫu gốm KNLNS-0.04BNKZ với nồng độ bù kiềm khác nhau: 0, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05.



Hình 3. 4. Phổ dao động cộng hưởng theo phương bề dày của gốm KNLNS-0.04BNKZ với nồng độ bù kiềm khác nhau: 0, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05.

Trên cơ sở các phổ dao động cộng hưởng thu được, các giá trị hệ số liên kết điện cơ k_p , k_t và hệ số áp điện d_{33} đã được xác định, kết quả cho ở Bảng 3.1.

Hình 3.5 là sự phụ thuộc của hệ số liên kết điện cơ k_p , k_t và hệ số áp điện d_{33} vào nồng độ bù kiềm của gốm KNLNS-0.04BNKZ.



Hình 3.5. Sự phụ thuộc của hệ số liên kết điện cơ k_p , k_t và hệ số áp điện d_{33} vào nồng độ bù kiềm của gốm KNLNS-0.04BNKZ

Hình 3.5 cho thấy khi tăng nồng độ bù kiềm x , các hệ số liên kết điện cơ k_p , k_t và hệ số áp điện d_{33} đều gia tăng mạnh, đạt giá trị lớn nhất ứng với mẫu có nồng độ bù kiềm $x = 0,02$ với giá trị $k_p = 0,47$, $k_t = 0,51$, $d_{33} = 236$ pC/N, sau đó giảm khi nồng độ x tiếp tục tăng. Các giá trị này là cao hơn nhiều so với mẫu không có bù kiềm ($k_p = 0,38$, $k_t = 0,44$, $d_{33} = 197$ pC/N), cho thấy việc bù lượng kiềm mất mát trong gốm trên cơ sở KNN trong quá trình thiêu kết đã góp phần cải thiện tính chất áp điện của gốm. Tuy nhiên các thông số áp điện trong nghiên cứu này vẫn còn khá thấp so với một số công trình của các tác giả khác [15, 16] nghiên cứu về hệ gốm $0,96(\text{K}_{0,4}\text{Na}_{0,6})(\text{Nb}_{0,96}\text{Sb}_{0,04})\text{O}_3-0,04\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{Zr}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_3$ ($d_{33} = 350-400$ pC/N) chế tạo bằng công nghệ hai bước. Khả năng liên quan đến điều kiện chế tạo và nghiên cứu của phòng thí nghiệm.

4. KẾT LUẬN

Các kết quả nghiên cứu đạt được như sau:

- Đã chế tạo thành công gốm áp điện $0,96(\text{K}_{0,48}\text{Na}_{0,48}\text{Li}_{0,04})_{1+x}\text{Nb}_{0,93}\text{Sb}_{0,02}\text{Ta}_{0,05}\text{O}_3-0,04\text{Bi}_{0,5}(\text{K}_{0,12}\text{Na}_{0,88})_{0,5}\text{ZrO}_3$ ứng với các nồng độ bù kiềm khác nhau bằng phương pháp thiêu kết hai bước.

- Mật độ gốm tăng khi tăng nồng độ bù kiềm và đạt giá trị cao nhất ($4,45$ g/cm³) tại $x = 0,02$. Giá trị này lớn hơn khá nhiều so với mẫu không có bù kiềm ($4,26$ g/cm³).

- Kết quả phân tích cấu trúc cho thấy nồng độ bù kiềm có ảnh hưởng đến pha cấu trúc của gốm. Với $0 \leq x \leq 0,03$, các mẫu gốm đều có cấu trúc pha thuần perovskit với pha hỗn hợp tứ giác-mặt thoi R-T, tuy nhiên khi $x \geq 0,04$ trong gốm có thêm một

pha nhỏ thứ hai với đối xứng tứ giác. Ngoài ra thể tích ô mạng tinh thể của gốm gia tăng khi nồng độ bù kiềm tăng.

- Kết quả phân tích ảnh SEM cũng cho thấy nồng độ bù kiềm có ảnh hưởng đến vi cấu trúc của gốm. Khi nồng độ bù kiềm tăng, gốm có vi cấu trúc đồng đều, các hạt xếp chặt, ít lỗ xốp, đặc biệt tại $x = 0,02$ mol.

- Nồng độ bù kiềm ảnh hưởng mạnh đến tính chất áp điện của hệ gốm. Khi tăng nồng độ bù kiềm, hệ số liên kết điện cơ k_p , k_t và hệ số áp điện d_{33} đều gia tăng đạt giá trị cao nhất $k_p = 0,47$, $k_t = 0,51$, $d_{33} = 236$ pC/N tại $x = 0,02$. Các giá trị này là cao hơn nhiều so với mẫu không bù kiềm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Geeta Ray, Nidhi Sinha, Binay Kumar, *Environment friendly novel piezoelectric 0.94[Na_{0.8}K_{0.2}NbO₃]-0.06LiNbO₃ ternary ceramic for high temperature dielectric and ferroelectric applications*, Materials Chemistry and Physics **142**, 619-625, (2013)
- [2]. Jiagang Wu, HongTao, YuanYuan, Xiang Lv, Xiangjian Wang and Xiaojie Lou, *Role of antimony in the phase structure and electrical properties of potassium–sodium niobate lead-free ceramics*, RSC Advances, **5**, 14575, (2015)
- [3]. Phan Dinh Gio and Nguyen T. Kieu Lien, *Effect of LiNbO₃ on the structure, microstructure and dielectric, ferroelectric properties of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ lead free ceramics*, Indian Journal of Scientific research and technology, Vol. **3** (5), 48-53, (2015)
- [4]. Saito Y, Takao H, Tani T, Nonoyama T, Takatori K, Homma T, Nagaya T, Nakamura M., *Lead-free piezoceramics*, Nature **432**(7013), 84–87 (2004)
- [5]. Mohammad Reza Bafandeh, Raziye Gharahkhan, Jae-Shin Lee, *Sintering behavior, dielectric and piezoelectric properties of sodium potassium niobate-based ceramics prepared by single step and two-step sintering*, Ceramics International **41** (2015) 163–170
- [6]. Li K., Li F.L., Wang Y., et al. *Hot-pressed K_{0.48}Na_{0.52}Nb_{1-x}Bi_xO₃ ($x = 0.05-0.15$) lead-free ceramics for electro-optic applications*, Mater. Chem. Phys., **131**: 320–324, (2011).
- [7]. Jiro Abe, Masafumi Kobune, Kazuya Kitada and Tetsuo Yazawa, *Effects of Spark-Plasma Sintering on the Piezoelectric Properties of High-Density (1 - x)(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-xLiTaO₃ Ceramics*, Journal of the Korean Physical Society, Vol. **51**, No. 2, pp.810-814, (2007)
- [8]. Xie Z, Gui Z, Li L, et al. *Microwave sintering of lead-based relaxor ferroelectric ceramics*. Mater. Lett., **36**: 191–194, (1998).
- [9]. Kensuke KATO, Ken-ichi KAKIMOTO, Keiichi HATANO, Keisuke KOBAYASHI and Yutaka DOSHIDA, *Lead-free Li-modified (Na,K)NbO₃ piezoelectric ceramics fabricated by two-step sintering method*, Journal of the Ceramic Society of Japan **122** [6], 460-463, (2014)
- [10]. Li, P., Zhai, J., Shen, B., Zhang, S., Li, X., Zhu, F., & Zhang, X.. *Ultrahigh Piezoelectric Properties in Textured (K,Na)NbO₃ -Based Lead-Free Ceramics*. Advanced Materials, **30**(8), 1705171 (2018).

- [11]. Tan Z., Xing J., Wu J., Chen Q., Zhang W., Zhu J., & Xiao D. (2018). *Sintering behavior, phase structure and electric properties of KNNTS-BKNZ ceramics with excessive alkali metals*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, **29**(7), 5337–5348. doi:10.1007/s10854-017-8499-5;
- [12]. Ubenthiran Sutharsini, Murugathas Thanishaichelvan and Ramesh Singh, *Sintering of Functional Materials, Chapter 1: Two-Step Sintering of Ceramics*, Licensee InTech. (2018) (<http://dx.doi.org/10.5772/68083>)
- [13]. Đặng Thị Thu Thanh, *Chế tạo và khảo sát các đặc trưng điện môi, áp điện của hệ gốm không chì (K, Na, Li)(Nb, Sb)O₃-(Bi, Na, K)ZrO₃*, Luận văn cao học, Đại học Quy Nhơn, 2019.
- [14]. Leandro Alfredo Ramajo, Jonathan Taub, Miriam Susana Castro, *Effect of ZnO Addition on the Structure, Microstructure and Dielectric and Piezoelectric Properties of K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ Ceramics*, Materials Research. 2014; 17(3): 728-733. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392014005000048>
- [15]. Ting Zheng and Jiagang Wu, *Enhanced piezoelectricity over a wide sintering temperature (400–1050 °C) range in potassium sodium niobate-based ceramics by two step sintering*, J. Mater. Chem. A, **3**, 6772, 2015
- [16]. Jiagang Wu and Yumei Wang, *Two-step sintering of new potassium sodium niobate ceramics: a high d₃₃ and wide sintering temperature range*, Dalton Trans., **43**, 12836 (2014)

EFFECT OF ALKALINE EXCESS CONTENT ON THE STRUCTURE AND PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF KNLNS-BNKZ CERAMICS

Phan Dinh Gio¹, Ngo Vu Hoai², Tran Le Bich Thuan³, Nguyen Thi Thanh Hue³

¹ University of Sciences, Hue University

² Nguyen Viet Xuan High School, Tuy Hoa, Phu Yen

³ Mac Dinh Chi High School, Tuy Hoa, Phu Yen

*Email: pdinhgio@husc.edu.vn; pdg_55@yahoo.com

ABSTRACT

The $0.96(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.48}\text{Li}_{0.04})_{1-x}(\text{Nb}_{0.95}\text{Sb}_{0.05})\text{O}_3-0.04\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{ZrO}_3$ piezoelectric ceramics with different alkaline excess content ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$) were prepared by using conventional ceramic method combined with two-step sintering technique. The effect of excessive alkali metals content on the structure, microstructure and piezoelectric properties of ceramic systems was studied to determine the optimal alkali compensation concentration for ceramic systems. Experimental results showed that for $0 \leq x \leq 0.03$, all ceramic samples

have a pure phase perovskite structure with a mixed tetragonal- rhombohedral phase (R-T), however when $x \geq 0.04$, a tetragonal symmetry second small phase has appeared in ceramics. At $x = 0.02$, the ceramics has a homogeneous microstructure, few pores and the physical properties are the highest: The density of 4.45 g/cm^3 ; the electromechanical coupling factors $k_p = 0.47$, $k_t = 0.51$, the piezoelectric factor $d_{33} = 236 \text{ pC/N}$.

Keywords: Piezoelectricity, Alkaline excess, Structure, KNLNS-BNKZ ceramics



Phan Đình Giở sinh ngày 2/4/1955 tại Thừa Thiên Huế. Ông tốt nghiệp cử nhân ngành Vật lý năm 1977 và thạc sĩ chuyên ngành Vật lý Chất rắn tại trường Đại học Tổng hợp Huế năm 1995. Ông nhận học vị tiến sĩ năm 2007 tại trường Đại học Khoa học, Đại học Huế và được phong học hàm phó giáo sư năm 2012. Hiện nay, ông công tác tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Vật liệu gốm điện tử.



Ngô Vũ Hoài sinh ngày 04 /08 /1981 tại Phú Yên. Năm 2005 ông tốt nghiệp Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật TPHCM. Năm 2020, ông tốt nghiệp thạc sĩ chuyên ngành Vật lý chất rắn tại trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. Hiện nay ông giảng dạy tại trường THCS và THPT Nguyễn Viết Xuân, Phú Yên

Lĩnh vực nghiên cứu: Vật liệu gốm áp điện



Trần Lê Bích Thuận sinh ngày 20/05/1983 tại Phú Yên. Năm 2007, bà tốt nghiệp ĐHSP Kỹ Thuật Tp Hồ Chí Minh. Hiện nay, bà giảng dạy tại trường THCS Nguyễn Thị Định, TP Tuy Hoà, Phú Yên.

Lĩnh vực nghiên cứu: Vật liệu gốm điện tử.



Nguyễn Thị Thanh Huệ sinh ngày 19/02/1987 tại Phú Yên. Năm 2010, bà tốt nghiệp cử nhân ngành Vật lý tại Trường Đại học Đà Lạt. Năm 2019, bà học cao học chuyên ngành Ngành vật lý chất rắn tại trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. Hiện nay, bà giảng dạy tại trường THPT Phạm Văn Đồng, Phú Yên.

Lĩnh vực nghiên cứu: Vật liệu gốm điện tử.