

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT MỘT SỐ TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA HỆ GỐM KNN VỚI CHẾ ĐỘ NUNG SƠ BỘ HAI BƯỚC

Hoàng Ngọc An*, Trần Nguyễn An Tuyên, Đặng Thị Hoài Trang,
Lê Thị Liên Phương, Lê Trần Uyên Tú

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

*Email: anngochoang97@gmail.com

Ngày nhận bài: 20/12/2022; ngày hoàn thành phản biện: 14/02/2023; ngày duyệt đăng: 4/4/2023

TÓM TẮT

Hệ gốm không chì ($\text{Na}_{0,59}\text{K}_{0,41}$) NbO_3 với các chế độ nung sơ bộ hai bước khác nhau được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn truyền thống. Ảnh hưởng của thời gian ủ trong quá trình sơ bộ đến cấu trúc, vi cấu trúc và tính chất điện của hệ gốm đã được nghiên cứu. Kết quả thực nghiệm cho thấy hệ gốm không chì ($\text{Na}_{0,59}\text{K}_{0,41}$) NbO_3 chế tạo được có cấu trúc trực thoi. Hệ gốm ($\text{Na}_{0,59}\text{K}_{0,41}$) NbO_3 nung sơ bộ hai bước tại $T_1 = 400^\circ\text{C}$ ủ 1,0 giờ và $T_2 = 800^\circ\text{C}$ ủ 2,0 giờ cho tính chất vật lý tốt nhất: mật độ gốm 3,937 g/cm³; hệ số liên kết điện cơ $k_p = 0,37$; hệ số áp điện $d_{33} = 107$.

Từ khóa: áp điện, gốm không chì, KNN, nung sơ bộ hai bước.

1. MỞ ĐẦU

Bên cạnh hệ gốm trên cơ sở $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT) đã được nghiên cứu và triển khai ứng dụng trong nhiều thiết bị như đầu dò sensor, biến tử siêu âm... do tính chất sắt điện, áp điện tốt [1]; vật liệu gốm sắt điện không chì được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu từ những năm 1990 [2,3]. Hệ gốm có công thức hóa học dạng $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ (KNN) được biết đến là một hợp chất của vật liệu sắt điện Niobate Kali (KNbO_3) và vật liệu phản sắt điện Niobate Natri (NaNbO_3), có biên pha hình thái học ứng với thành phần có tỷ số Na/K ~ 50/50. Do đó tại thành phần này các tính chất sắt điện, áp điện và điện cơ của vật liệu là tốt nhất. ($\text{Na}_{1/2}\text{K}_{1/2}$) NbO_3 cho thấy tính chất áp điện như sau: $d_{33} = 80$ p.C/N, $k_p = 36\text{-}40\%$, $Q_m = 130$ và $\varepsilon_T = 290$ khi được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn [4].

Các công bố gần đây cho thấy hệ gốm áp điện trên cơ sở $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ (KNN) đã đem lại một số đặc tính áp điện tương đối tốt ở lân cận biên pha hình thái học, có nhiều triển vọng trong ứng dụng [5]. Đồng thời với một số biến tính hóa học, hệ gốm sẽ có kết quả tốt hơn về các tính chất điện môi, áp điện và sắt điện [6]. Tuy nhiên, do đặc tính hút ẩm mạnh cũng như tính chất dễ bay hơi của Na_2O và K_2O ở vùng nhiệt độ

cao nên việc chế tạo vật liệu theo phương pháp truyền thống còn gặp khó khăn, các đặc trưng điện của gốm chế tạo được vẫn chưa thể tương đương với các hệ gốm trên nền Pb. Bên cạnh đó, với đặc trưng tồn tại chuyển pha đa hình khác hoàn toàn với nhóm vật liệu chứa Pb, các nghiên cứu về quy trình công nghệ chế tạo gốm trên nền KNN được các nhà khoa học quan tâm đáng kể. Trong quá trình chế tạo gốm, phương pháp, nhiệt độ nung là một trong những yếu tố ảnh hưởng mạnh đến chất lượng gốm [7]. Ảnh hưởng của chế độ nung sơ bộ hai bước đến một số tính chất vật lý của hệ gốm KNN sẽ được thảo luận trong bài báo này.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

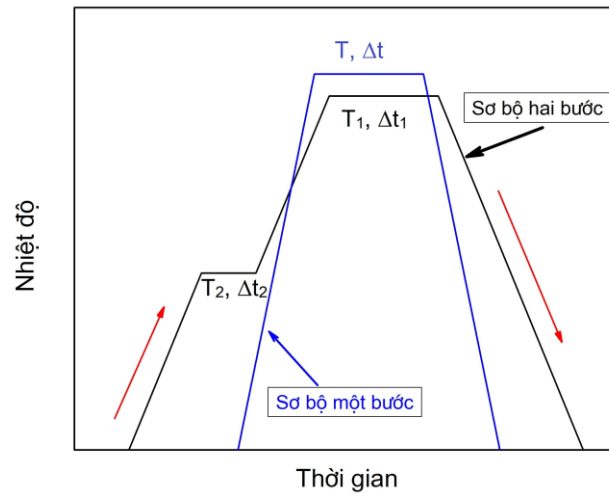
Hệ gốm ($\text{Na}_{0,59}\text{K}_{0,41}\text{NbO}_3$ (KNN) được chế tạo từ các vật liệu ban đầu là oxit Nb_2O_5 và các muối NaCO_3 , K_2CO_3 (với độ tinh khiết $\geq 99\%$).

Để chế tạo các hệ gốm ($\text{Na}_{0,59}\text{K}_{0,41}\text{NbO}_3$ viết tắt là KNN (với chế độ sơ bộ hai bước khác nhau), các phối liệu ban đầu được sấy ở 150°C trong 2 giờ. Sau đó, chúng được cân theo đúng tỷ lệ mong muốn và nghiền sơ bộ trong 2 giờ bằng máy nghiền bi trực đứng. Tiếp theo, bột gốm được nung sơ bộ ở các chế độ sơ bộ hai bước với các khoảng thời gian ủ mẫu khác nhau.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành nung theo chế độ sơ bộ hai bước trong đó nhiệt độ nung T_1 và T_2 cố định lần lượt là 400°C và 800°C ; thời gian ủ Δt_1 thay đổi lần lượt là (0,5; 1,0 và 1,5) giờ và Δt_2 lần lượt là (1,0; 2,0 và 3,0) giờ (hình 1). Việc lựa chọn nhiệt độ nung sơ bộ T_1 và T_2 như trên dựa trên cơ sở tham khảo các công bố về phổ phân tích nhiệt TG/DTA của hệ KNN trước đây tại trường Đại học Khoa học, ĐHH và nhiệt độ điểm nóng chảy của K_2CO_3 và Na_2CO_3 .

Vật liệu sau khi nung sơ bộ được tiếp tục nghiền trong 2 giờ bằng máy nghiền. Sử dụng máy ép đơn trục, ép bột thành dạng đĩa có đường kính 12 mm ở áp lực $1,5 \text{ T/cm}^2$. Sau đó mẫu được nung thiêu kết ở nhiệt độ 1120°C trong 2 giờ. Các mẫu được xử lý bề mặt, tạo điện cực bằng bạc và phân cực trong dầu cao áp với điện trường áp đặt cỡ 2 kV/mm , nhiệt độ 110°C , thời gian phân cực 30 phút.

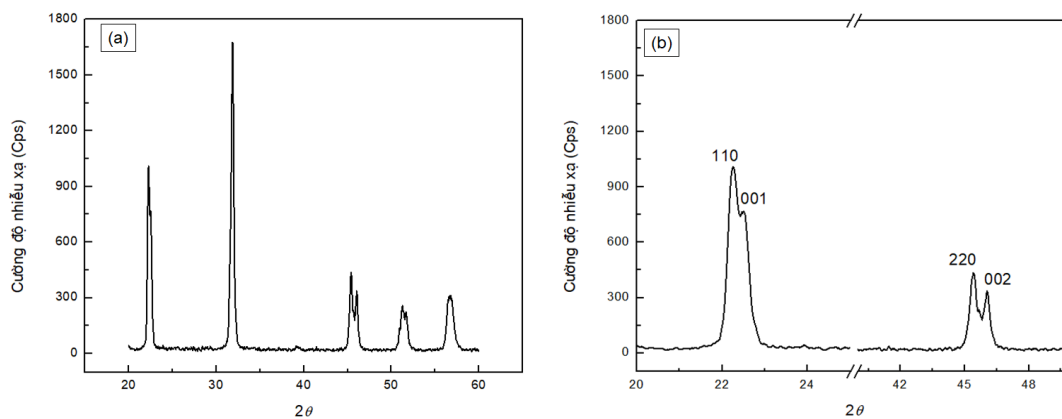
Nhóm chúng tôi đã tiến hành đo mật độ của gốm bằng phương pháp Archimedes. Pha cấu trúc được xác định từ máy nhiễu xạ tia X (D8 ADVANCE), vi cấu trúc của hệ gốm cũng được kiểm tra bởi kính hiển vi điện tử quét (SEM; HITACHI S-4800). Các tính chất áp điện của hệ gốm khảo sát thông qua hệ đo tự động hóa HP 4193A và RLC Hioki 3532.



Hình 1. Quy trình nung sơ bộ truyền thống và sơ bộ hai bước.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

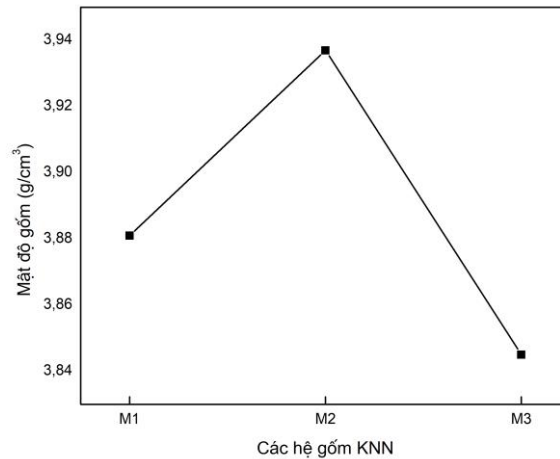
Kết quả khảo sát các phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của các hệ gốm KNN nung sơ bộ hai bước với các thông số $T_1 = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_2 = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$; thời gian ủ $\Delta t_1 = 1,0$ giờ và $\Delta t_2 = 2,0$ giờ được biểu diễn ở hình 2. Từ giản đồ cho thấy mẫu gốm KNN chế tạo được với chế độ sơ bộ hai bước có cấu trúc pha perovskite, không có vết của pha lạ. Ở góc 2θ lân cận 22° và 46° có sự xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ kép. Cường độ của các đỉnh nhiễu xạ kép ở ảnh nhiễu xạ tia X được xem xét chi tiết để đánh giá cấu trúc đối xứng các mẫu gốm chế tạo được là trực thoi hay tứ giác.



Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ tia X của hệ gốm KNN nung sơ bộ hai bước với các thông số $T_1 = 400^{\circ}\text{C}$; $T_2 = 800^{\circ}\text{C}$; thời gian ủ $\Delta t_1 = 1,0$ giờ và $\Delta t_2 = 2,0$ giờ tại góc 2θ (a) từ 20 đến 60° và (b) lân cận 22° , 46° .

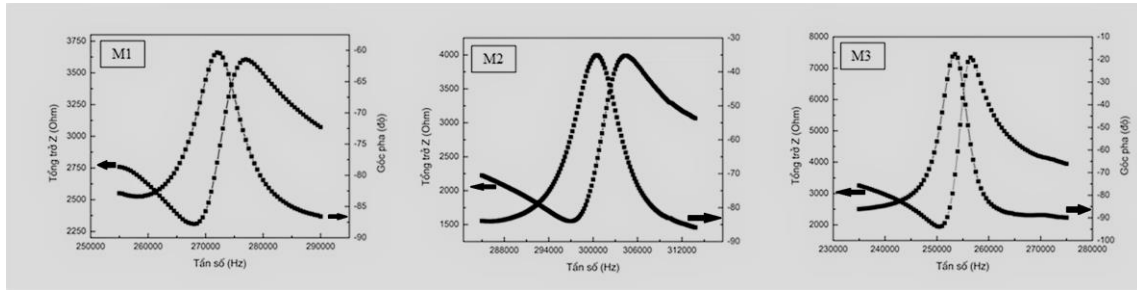
Kết quả ở hình 2(b) cho thấy cường độ của đỉnh (110) cao hơn đỉnh (001) và đỉnh (220) cao hơn đỉnh (002) tương ứng. Theo kết quả nghiên cứu của Skidmore và các cộng sự, các mẫu gốm mà chúng tôi chế tạo được có cấu trúc pha trực thoi [8].

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian ủ trong quá trình nung sơ bộ đến mật độ gốm của hệ gốm KNN được biểu diễn ở hình 3. Kết quả cho thấy khi tăng thời gian ủ sơ bộ, ban đầu mật độ gốm của hệ KNN gia tăng và đạt giá trị cực đại ($3,937 \text{ g/cm}^3$) tại chế độ nung sơ bộ với các thông số $T_1 = 400^\circ\text{C}$; $T_2 = 800^\circ\text{C}$; thời gian ủ $\Delta t_1 = 1,0$ giờ và $\Delta t_2 = 2,0$ giờ. Sau đó, mật độ gốm giảm dần khi tiếp tục tăng thời gian ủ trong khi nung sơ bộ. Sự giảm mật độ gốm khi tiếp tục tăng thời gian ủ trong quá trình nung sơ bộ có thể là do ở vùng nhiệt độ 800°C , lân cận điểm nóng chảy của hai phối liệu ban đầu là các muối kim loại kiềm làm gia tăng mức độ bay hơi của chúng dẫn đến sự sai khác về tỷ lệ thành phần hợp thức gốm.



Hình 3. Sự phụ thuộc của mật độ gốm KNN vào các chế độ sơ bộ hai bước khác nhau: (M1) KNN nung sơ bộ hai bước tại $T_1 = 400^\circ\text{C}$ ủ 0,5 giờ và $T_2 = 800^\circ\text{C}$ ủ 1,0 giờ; (M2) KNN nung sơ bộ hai bước tại $T_1 = 400^\circ\text{C}$ ủ 1,0 giờ và $T_2 = 800^\circ\text{C}$ ủ 2,0 giờ; (M3) KNN nung sơ bộ hai bước tại $T_1 = 400^\circ\text{C}$ ủ 1,5 giờ và $T_2 = 800^\circ\text{C}$ ủ 3,0 giờ.

Để khảo sát tính chất áp điện của hệ gốm KNN, các phổ dao động cộng hưởng của các mẫu được đo ở nhiệt độ phòng. Hình 4 biểu diễn lần lượt các phổ dao động cộng hưởng theo phương bán kính của các mẫu gốm KNN khi nung sơ bộ hai bước với các khoảng thời gian ủ khác nhau. Từ phổ dao động, tần số cộng hưởng và phản cộng hưởng cũng như giá trị cực đại và cực tiểu của tổng trở của các mẫu gốm đã được xác định.



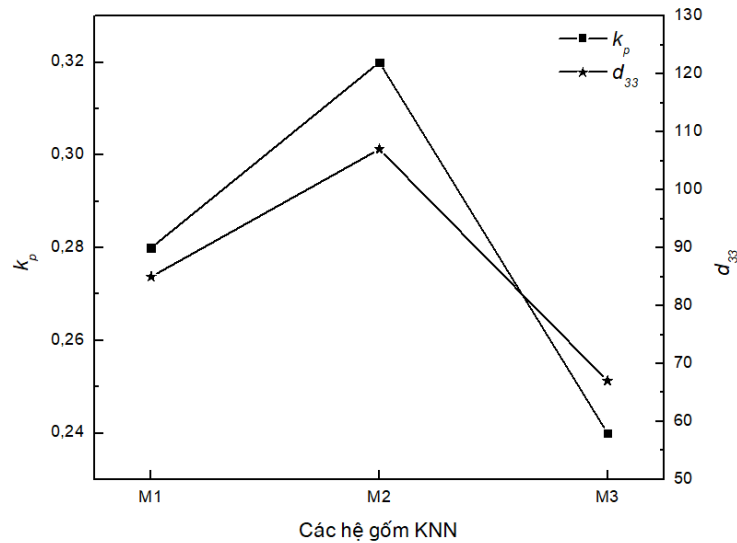
Hình 4. Phổ dao động cộng hưởng theo phương bán kính của hệ gốm KNN ứng với các chế độ nung sơ bộ hai bước khác nhau: (M1) KNN nung sơ bộ hai bước tại $T_1 = 400^\circ\text{C}$ và 0,5 giờ và $T_2 = 800^\circ\text{C}$ và 1,0 giờ; (M2) KNN nung sơ bộ hai bước tại $T_1 = 400^\circ\text{C}$ và 1,0 giờ và $T_2 = 800^\circ\text{C}$ và 2,0 giờ; (M3) KNN nung sơ bộ hai bước tại $T_1 = 400^\circ\text{C}$ và 1,5 giờ và $T_2 = 800^\circ\text{C}$ và 3,0 giờ.

Từ số liệu thu được của các phổ cộng hưởng, hệ số liên kết điện cơ dao động theo phương bán kính k_p và hệ số áp điện d_{33} được xác định thông qua chuẩn IREE 61 và biểu diễn ở bảng 1.

Bảng 1. Hệ số k_p và d_{33} của các hệ gốm KNN ứng với các chế độ nung sơ bộ hai bước khác nhau: (M1) KNN nung sơ bộ hai bước tại $T_1 = 400^\circ\text{C}$ và 0,5 giờ và $T_2 = 800^\circ\text{C}$ và 1,0 giờ; (M2) KNN nung sơ bộ hai bước tại $T_1 = 400^\circ\text{C}$ và 1,0 giờ và $T_2 = 800^\circ\text{C}$ và 2,0 giờ; (M3) KNN nung sơ bộ hai bước tại $T_1 = 400^\circ\text{C}$ và 1,5 giờ và $T_2 = 800^\circ\text{C}$ và 3,0 giờ.

Mẫu	M1	M2	M3
k_p	0,28	0,32	0,24
d_{33}	85	107	67

Từ số liệu ở bảng 1, sự phụ thuộc của hệ số liên kết điện cơ của gốm theo thời gian ủ trong quá trình nung sơ bộ được thể hiện ở hình 5. Kết quả cho thấy khi tăng thời gian nung sơ bộ thì hệ số liên kết điện cơ k_p và d_{33} đều gia tăng và đạt giá trị lớn nhất tại mẫu M2 với $k_p = 0,32$; $d_{33} = 107$. Sau đó các hệ số này lại giảm khi tiếp tục tăng thời gian nung. Sự biến thiên của giá trị hệ số liên kết điện cơ theo phương bán kính k_p và hệ số áp điện d_{33} của hệ gốm KNN khi thay đổi thời gian ủ trong quá trình nung sơ bộ có thể là do sự thay đổi mật độ gốm khi thay đổi thời gian ủ sơ bộ.



Hình 5. Sự phụ thuộc của hệ số liên kết điện cơ k_p và d_{33} của hệ gốm KNN thiêu kết ở nhiệt độ 1120°C vào các chế độ nung sơ bộ hai bước: (M1) KNN nung sơ bộ hai bước tại $T_1 = 400^\circ\text{C}$ ù 0,5 giờ và $T_2 = 800^\circ\text{C}$ ù 1,0 giờ; (M2) KNN nung sơ bộ hai bước tại $T_1 = 400^\circ\text{C}$ ù 1,0 giờ và $T_2 = 800^\circ\text{C}$ ù 2,0 giờ; (M3) KNN nung sơ bộ hai bước tại $T_1 = 400^\circ\text{C}$ ù 1,5 giờ và $T_2 = 800^\circ\text{C}$ ù 3,0 giờ.

So sánh với kết quả của nhóm tác giả Kiều Oanh [9] chế tạo vật liệu KNN với chế độ nung sơ bộ hai lần, hệ số liên kết điện cơ k_p của hệ gốm KNN (M2) khi nung sơ bộ hai bước ứng với các thông số $T_1 = 400^\circ\text{C}$; $T_2 = 800^\circ\text{C}$; thời gian ù $\Delta t_1 = 1,0$ giờ và $\Delta t_2 = 2,0$ giờ có cao hơn.

4. KẾT LUẬN

Các nghiên cứu bước đầu về ảnh hưởng của chế độ nung sơ bộ hai bước đến tính chất vật lý của hệ gốm trên nền KNN đã được thực hiện. Kết quả nghiên cứu cho thấy chế độ nung sơ bộ hai bước có cải thiện tính chất áp điện của hệ gốm KNN. Theo đó, chúng ta có thể giảm thời gian chế tạo hệ gốm KNN theo phương pháp truyền thống bằng cách thay thế chế độ nung sơ bộ hai lần bằng chế độ nung sơ bộ hai bước.

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]. Hollenstein E, Damjanovic D, Setter N (2007), "Temperature stability of the piezoelectric properties of Li-modified KNN ceramics", J Eur Ceram Soc 27(13–15):4093–4097.
- [5]. Mallika Bhattacharyya (2011), "Some studies of lead free KNN – LN ceramics", Master's thesis of science in physics, department of physics national institute of technology rourkela – 769008.
- [6]. Trần Hồ Minh Luyện (2009), "Chế tạo và nghiên cứu các tính chất vật lý của hệ gốm áp điện $(1-x)(\text{K}_{0.52}\text{Na}_{0.48})\text{NbO}_3$ ", J Mater Sci 44(19):5049–5062.
- [7]. Wu L, Zhang JL, Wang CL et al (2008), "Influence of compositional ratio K/Na on physical properties in $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ ceramics", J Appl Phys, 103:084116
- [8]. Skidmore, T., et al., (2008), "Phase Development During Mixed- Oxide Processing of a $[\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3]_{1-x} - [\text{LiTaO}_3]_x$ Powder", Key Engineering Materials, 368-372 (High-Performance Ceramics V): p.1886-9.
- [9]. Nguyễn Thị Kiều Oanh (2018), "Ảnh hưởng của chế độ nung sơ bộ đến một số tính chất vật lý của hệ gốm KNN", Hội nghị Vật lý Thừa thiên Huế -2018.

FABRICATING AND INVESTIGATING SOME PHYSICAL PROPERTIES OF KNN CERAMICS WITH TWO-STEP CALCINATION

Hoang Ngoc An*, Tran Nguyen An Tuyen, Dung Thi Hoai Trang,
Le Thi Lien Phuong, Le Tran Uyen Tu

University of Sciences, Hue University

*Email: anngochoang97@gmail.com

ABSTRACT

Lead-free ceramics $(\text{Na}_{0.59}\text{K}_{0.41})\text{NbO}_3$ was synthesized by traditional solid state reaction method with different two-step calcination. The influence of annealing time in calcination process on the structure, microstructure and electrical properties of the ceramics was investigated. Experimental results show that the fabricated lead-free ceramics $(\text{Na}_{0.59}\text{K}_{0.41})\text{NbO}_3$ has orthorhombic phase. $(\text{Na}_{0.59}\text{K}_{0.41})\text{NbO}_3$ ceramics synthesized by two-step calcination with first step annealing temperature $T_1 = 400^\circ\text{C}$ and 1.0 hour annealing time; second step annealing temperature $T_2 = 800^\circ\text{C}$ and 2.0 hours annealing time exhibit excellent physical properties such as a high density 3.937 g/cm^3 ; high levels of electromechanical coupling factors and piezoelectric constant values ($k_p=0.37$; $d_{33}=107$).

Keywords: piezoelectric, lead free ceramics KNN, two step calcination.



Hoàng Ngọc An sinh ngày 11/11/1997 tại Thừa Thiên Huế. Năm 2019, ông tốt nghiệp cử nhân ngành Vật lý tại Trường Đại học Khoa học Huế. Từ năm 2019 đến nay, ông là học viên thạc sĩ chuyên ngành Vật lý Chất rắn tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Vật liệu áp điện, vật liệu nhiệt điện,...



Trần Nguyễn An Tuyền sinh ngày 09/03/1998 tại Thừa Thiên Huế. Năm 2020, bà tốt nghiệp cử nhân ngành Vật lý tại Trường Đại học Khoa học Huế. Từ năm 2020 đến nay, bà là học viên thạc sĩ chuyên ngành Vật lý Chất rắn tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Vật liệu áp điện



Lê Thị Liên Phương sinh ngày 18/11/1971 tại Thừa Thiên Huế. Bà tốt nghiệp cử nhân ngành Vật lý tại Trường Đại học sư phạm Huế năm 1993. Hiện là nghiên cứu viên của Khoa Điện - Điện tử - Công nghệ vật liệu của Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Vật liệu áp điện



Duyệt Thị Hoài Trang sinh ngày 24/12/1987 tại Thừa Thiên Huế. Năm 2009, bà tốt nghiệp cử nhân ngành Vật lý tại Trường Đại học Khoa học Huế. Năm 2012, bà tốt nghiệp thạc sĩ chuyên ngành Vật lý Chất rắn tại Trường Đại học Khoa học Huế. Từ năm 2013 đến nay, bà là giảng viên tại Khoa Điện - Điện tử - Công nghệ vật liệu, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Vật liệu áp điện, vật liệu nano,....



Lê Trần Uyên Tú sinh ngày 04/11/1981 tại Thừa Thiên Huế. Năm 2003, bà tốt nghiệp cử nhân ngành Vật lý Chất rắn tại Trường Đại học Khoa học Huế. Năm 2007, bà tốt nghiệp thạc sĩ chuyên ngành Vật lý Chất rắn. Năm 2013, bà tốt nghiệp tiến sĩ chuyên ngành Khoa học vật liệu tại Nhật Bản.

Lĩnh vực nghiên cứu: Vật liệu áp điện, vật liệu nano,....