



# CÁC ĐẶT TRUNG CỦA KHUÔN $\text{NaNbO}_3$ VÀ SỰ CẢI THIẾN TÍNH CHẤT ĐIỆN CỦA GỐM ĐỊNH HƯỚNG KNLNS-BNKT

Lê Đại Vương<sup>1\*</sup>, Nguyễn Thị Hải Lê<sup>1</sup>, Phan Đình Gió<sup>2</sup>, Võ Thị Thanh Kiều<sup>3</sup>,  
Hồ Thị Kim Phụng<sup>3</sup>, Nguyễn Đức Việt<sup>3</sup>, Trịnh Ngọc Đạt<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Khoa Kỹ thuật và Công nghệ - Đại học Huế, Việt Nam

<sup>2</sup> Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, Việt Nam

<sup>3</sup> Trường Cao đẳng Công nghiệp Huế, Việt Nam

<sup>4</sup> Trường Đại học Sư phạm, Đại học Đà Nẵng, Việt Nam

**Tóm tắt.** Trong nghiên cứu này, các khuôn  $\text{NaNbO}_3$  (NN) được hình thành thông qua chuyển đổi tinh thể của cấu trúc phân lớp bismuth  $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ , ( $\text{BiNN5}$ ) bằng phương pháp muối nóng chảy. Cấu trúc, vi cấu trúc của khuôn NN đã được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X và phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM). Kết quả cho thấy các khuôn NN có cấu trúc đơn pha và có hình dạng tấm chữ nhật với chiều rộng 2-7  $\mu\text{m}$ , chiều dài 5-12  $\mu\text{m}$  và bề dày 0,5-1  $\mu\text{m}$  phù hợp với phương pháp định hướng của gốm áp điện không chì trên cơ sở KNN. Từ các khuôn NN, hệ gốm không chì định hướng ( $\text{K}_{0,48}\text{Na}_{0,48}\text{Li}_{0,04}$ )( $\text{Nb}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}$ ) $\text{O}_3$  -  $\text{Bi}_{0,5}$ ( $\text{Na}_{0,4}\text{K}_{0,1}$ ) $\text{TiO}_3$  (KNLNS-BNKT) đã được chế tạo bằng phương pháp cán. Kết quả gốm định hướng KNLNS-BNKT thu được có cấu trúc đơn pha perovskite trực thoi với độ định hướng là 67%. Tính chất điện của hệ gốm định hướng được cải thiện đáng kể so với hệ gốm không định hướng được chế tạo theo phương pháp truyền thống. Cụ thể tính chất điện của gốm định hướng KNLNS-BNKT thu được có hằng số điện môi cao ( $\epsilon = 1323$ , tăng 17%); độ phân cực dư lớn ( $P_r = 14,1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , tăng 11,9%); hệ số áp điện cao ( $d_{33} = 205 \text{ pC}/\text{N}$ , tăng 32%) và hệ số liên kết điện cơ cao ( $k_p = 0,4$ , tăng 11%).

**Từ khóa:** BiNN5,  $\text{NaNbO}_3$ , KNLNS-BNKT, Gốm không chì định hướng.

## Characteristics of $\text{NaNbO}_3$ templates and improvement of electrical properties of textured KNLNS-BNKT ceramics

Le Dai Vuong<sup>1\*</sup>, Nguyen Thi Hai Le<sup>1</sup>, Phan Dinh Gio<sup>2</sup>, Vo Thi Thanh Kieu<sup>3</sup>,  
Ho Thi Kim Phung<sup>3</sup>, Nguyen Duc Viet<sup>3</sup>, Trinh Ngoc Dat<sup>4</sup>

<sup>1</sup>School of Engineering and Technology - Hue University, Vietnam

<sup>2</sup> University of Sciences, Hue University, Vietnam

<sup>3</sup>Hue Industrial College, Vietnam

<sup>4</sup>University of Science and Education, University of Danang, Vietnam

\* Liên hệ: [ldvuong@hueuni.edu.vn](mailto:ldvuong@hueuni.edu.vn)

**Abstract.** In this study, plate-like perovskite  $\text{NaNbO}_3$  (NN) templates were formed from  $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$  ( $\text{BiNN5}$ ) precursors via a molten salt method. The structure and microstructure of  $\text{BiNN5}$  precursors and NN templates were studied. As a result, the platelike  $\text{BiNN5}$  precursor particles have a bismuth layer perovskite structure, which is the basis for forming the synthesized plate-like NN particles that have a high aspect ratio with a width of 2-7  $\mu\text{m}$ , a length of 5-12  $\mu\text{m}$  and a thickness of 0.5-1  $\mu\text{m}$ . From NN templates, we fabricated textured lead-free  $0.98(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.48}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.95}\text{Sb}_{0.05})\text{O}_3 - 0.02\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.4}\text{K}_{0.1})\text{TiO}_3$  (KNLNS- BNKT) ceramic by the grain orientation technique. Experimental results show that the KNLNS-BNKT ceramics have a single-phase orthorhombic structure in which textured KNLNS-BNKT ceramics with 67% grain orientation. The electrical properties of the oriented ceramic are significantly improved compared to the non-oriented ceramic fabricated by the traditional method. Specifically, the electrical properties of the resulting KNLNS-BNKT oriented ceramics have a high dielectric constant ( $\epsilon = 1323$ , an increase of 17%); large remnant polarization ( $P_r = 13.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , an increase of 11.9%); high piezoelectric coefficient ( $d_{33} = 205 \text{ pC}/\text{N}$ , an increase of 32%) and high electromechanical coupling coefficient ( $k_p = 0.4$ , an increase of 11%).

**Keywords:**  $\text{BiNN5}$ ,  $\text{NaNbO}_3$ , KNLNS-BNKT, Textured lead-free ceramics

## 1 Mở đầu

Trong mười năm qua, vật liệu gốm áp điện không chì nói chung và vật liệu không chì trên cơ sở  $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$  (KNN) nói riêng đã và đang thu hút sự chú ý của nhiều nhà khoa học do chúng có các tính chất áp điện tốt và nhiệt độ Curie cao ( $T_c \sim 420 \text{ }^\circ\text{C}$ ) là một ứng cử viên tiềm năng cho các ứng dụng thực tế [1-3]. Theo Lv và cộng sự [4] phân tích dữ liệu trên hệ thống các tạp chí thuộc danh mục ISI cho thấy rằng có 56,1% nghiên cứu các hệ gốm không chì trên nền KNN, trong khi có 43,85% còn lại thuộc về gốm không chì khác. Các nhà khoa học đã không ngừng nỗ lực nghiên cứu cả cơ bản và ứng dụng nhằm tìm kiếm một số hệ vật liệu áp điện không chứa chì có tính chất điện tốt để thay cho vật liệu chứa chì trên nền PZT. Một chiến lược mới gần đây đã được phát triển để xây dựng biên pha mặt thoi ( $R$ ) – tứ giác ( $T$ ) mới bằng cách pha tạp một hoặc vài thành phần có cấu trúc perovskit  $\text{ABO}_3$  (chẳng hạn như  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.4}\text{K}_{0.1})\text{TiO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})\text{ZrO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{HfO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3$ ,  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$  và  $\text{BaTiO}_3$ ) vào gốm nền KNN. Zhang và các cộng sự [5] đã báo cáo rằng hệ gốm  $0,955(\text{K}_{0,48}\text{Na}_{0,52})(\text{Nb}_{0,96}\text{Sb}_{0,04})\text{O}_3 - 0,045(\text{Bi}_{0,50}\text{Na}_{0,50})\text{HfO}_3$  thể hiện các tính chất áp điện tốt như  $d_{33} = 540 \text{ pC}/\text{N}$ , ứng với mẫu cùng tồn tại các pha mặt thoi ( $R$ -phase) – trực thoi ( $O$ -phase) – tứ giác ( $T$ -phase) ( $R$ - $O$ - $T$ ) tại nhiệt độ phòng.

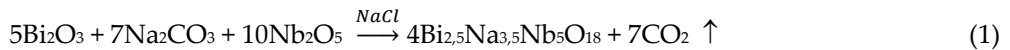
Như đã biết phương pháp phát triển hạt trên khuôn định hướng lần đầu tiên được Tani và cộng sự sử dụng để chế tạo các gốm định hướng trên cơ sở BNT vào năm 1998 có thể cải thiện giá trị của  $k_p$  lên 40% và  $d_{31}$  lên 60% [6]. Phương pháp này được xem là chìa khóa để nâng cao các hệ số áp điện của các hệ vật liệu không chì. Saito và cộng sự [13] đã báo cáo rằng phương pháp tổng hợp cho các khuôn  $\text{NaNbO}_3$  dạng tấm thông qua chuyển đổi tinh thể của cấu trúc phân lớp bismuth  $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ , ( $\text{BiNN5}$ ), phù hợp với phương pháp định hướng của gốm áp

điện không chỉ trên cơ sở KNN. Theo đó, một bước đột phá mới cho gốm không chỉ được công bố trên chí Nature rằng, hệ gốm  $(K_{0,44}Na_{0,52}Li_{0,04})(Nb_{0,86}Ta_{0,10}Sb_{0,04})O_3$  đã được chế tạo thành công bằng phương pháp phát triển hạt trên khuôn định hướng với tính chất áp điện cao ( $d_{33} = 416$  pC/N,  $k_p = 0,61$ ) [7]. Hệ gốm không chỉ định hướng  $(K_{0,5}Na_{0,5})(Nb_{0,97}Sb_{0,03})O_3$  có các thông số áp điện ( $d_{33} = 208$  pC/N,  $k_p = 0,64$ ) lớn hơn nhiều so với gốm đó chế tạo bằng phương pháp truyền thống ( $d_{33} = 148$  pC/N,  $k_p = 0,43$ ) [8]. Ngoài ra, theo kết quả nghiên cứu mới đây của chúng tôi [9], cho thấy với nồng độ  $Bi_{0,5}(Na_{0,4}K_{0,1})TiO_3$  là 0,02 mol, các tính chất điện môi và áp điện của hệ gốm  $0,98(K_{0,48}Na_{0,48}Li_{0,04})(Nb_{0,95}Sb_{0,05})O_3 - 0,02Bi_{0,5}(Na_{0,4}K_{0,1})TiO_3$  đã được cải thiện đáng kể ( $\epsilon = 1287$ ,  $d_{33}$  là 217 pC/N). Do vậy, trong nghiên cứu này, chúng tôi cải thiện tính chất điện của hệ gốm trên cơ sở  $0,98(K_{0,48}Na_{0,48}Li_{0,04})(Nb_{0,95}Sb_{0,05})O_3 - 0,02Bi_{0,5}(Na_{0,4}K_{0,1})TiO_3$  bằng phương pháp định hướng hạt.

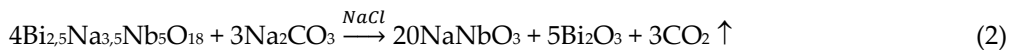
## 2 Phương pháp nghiên cứu

### 2.1 Chế tạo khuôn $NaNbO_3$

Sơ đồ chế tạo hợp chất  $Bi_{2,5}Na_{3,5}Nb_5O_{18}$  bằng phương pháp muối nóng chảy được biểu diễn trong Hình 1(a). Các nguyên liệu ban đầu gồm  $Na_2CO_3$  (99,5%),  $Nb_2O_5$  (99,5%),  $Bi_2O_3$  (99,5%) được cân theo công thức  $Bi_{2,5}Na_{3,5}Nb_5O_{18}$  và được nghiền trong 10 giờ bằng máy nghiền hành tinh trong môi trường ethanol. Các hạt tiền chất dạng tấm  $Bi_{2,5}Na_{3,5}Nb_5O_{18}$  được hình thành thông qua phản ứng ở phương trình (1) tại nhiệt độ 1000 °C:



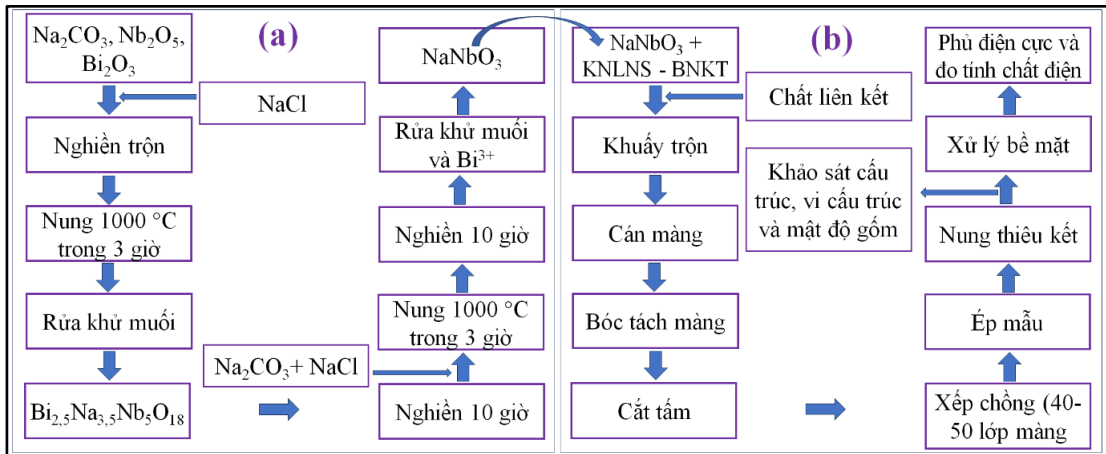
Sau đó, hợp chất  $Bi_{2,5}Na_{3,5}Nb_5O_{18}$  đã được nghiền 10 giờ trong môi trường ethanol bằng máy nghiền hành tinh. Tiếp theo các hạt tiền chất  $Bi_{2,5}Na_{3,5}Nb_5O_{18}$  được chuyển hóa thành các khuôn  $NaNbO_3$  bằng phản ứng với  $Na_2CO_3$  trong muối  $NaCl$  ở nhiệt độ 1000°C theo phương trình phản ứng (2):



### 2.2 Chế tạo gốm định hướng KNLNS-BNKT sử dụng khuôn $NaNbO_3$

Quy trình chế tạo gốm định hướng KNLNS-BNKT sử dụng khuôn  $NaNbO_3$  được biểu diễn trong Hình 1(b). Đầu tiên, bột gốm  $0,98(K_{0,48}Na_{0,48}Li_{0,04})(Nb_{0,95}Sb_{0,05})O_3 - 0,02Bi_{0,5}(Na_{0,4}K_{0,1})TiO_3$  được chế tạo từ các nguyên liệu ban đầu ở dạng oxyt và muối cacbonat có độ tinh khiết đạt trên 99,0 % bao gồm:  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $Li_2CO_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $TiO_2$  (độ tinh khiết > 99,0%). Hỗn hợp này được nghiền trộn với nhau trong 16 giờ bằng máy nghiền hành tinh trong môi trường ethanol. Sau đó, hỗn hợp được sấy khô và nung sơ bộ ở 850 °C trong 2 giờ để tạo thành hợp chất KNLNS-BNKT.

Bột nền gồm KNLNS-BNKT và khuôn  $\text{NaNbO}_3$  sau khi đã được nghiền 16 giờ bằng máy nghiền hành tinh, chúng được trộn với nhau theo tỷ lệ khối lượng là KNLNS-BNKT/ $\text{NaNbO}_3$ /chất kết dính = 87%/3%/10% và khuấy từ trong thời gian 30 phút để tạo ra dung dịch huyền phù đồng nhất. Sau đó, dung dịch huyền phù này được cán trên tấm gạch men với độ dày khoảng vài trăm microm để tạo thành những tấm màng mỏng. Các màng này được để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ. Sau đó, các màng được bóc tách và cắt hình tròn có đường kính 12 mm và được xếp chồng với nhau khoảng 40-50 lớp và ép với lực 3 tấn để thành mẫu gốm có độ dày khoảng 2 mm với đường kính 12 mm và thiêu kết tại nhiệt độ 1150 °C trong 2 giờ.



**Hình 1.** Sơ đồ chế tạo: (a) Khuôn  $\text{NaNbO}_3$ ; (b) Gốm định hướng KNLNS-BNKT

**2.3 Các tính chất của gốm KNLNS-BNKT và khuôn  $\text{NaNbO}_3$**

Sự hình thành pha của vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (D8 ADVANCE), vi cấu trúc của gốm KNLNS-BNKT và khuôn  $\text{NaNbO}_3$  cũng được kiểm tra bởi kính hiển vi điện tử quét (SEM; HITACHI S-4800). Hệ số định hướng ( $f$ ) đã được tính toán bằng phương trình (3) [10] và sử dụng phổ nhiễu xạ tia X trong phạm vi  $2\theta = 20\div 60^\circ$ .

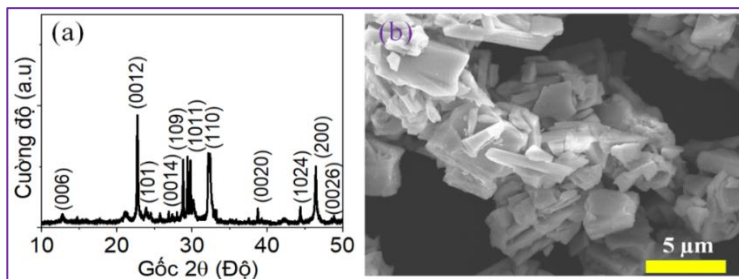
$$f = \frac{P - P_0}{1 - P_0} \tag{3}$$

trong đó  $P = \frac{\sum I(00l)}{\sum I(hkl)}$ ,  $P_0 = \frac{\sum I(00l)'}{\sum I(hkl)'}$  trong khi  $\sum I(00l)$  và  $\sum I(hkl)$  là tổng của cường độ đỉnh nhiễu xạ (00l) và (hkl), và  $P_0$  là giá trị của  $P$  đối với mẫu gốm không định hướng được chế tạo theo phương pháp gốm truyền thống. Mật độ của gốm được đo bằng phương pháp Archimedes. Các tính chất áp điện của hệ gốm khảo sát thông qua hệ đo RLC Hioki 3532. Tính chất sắt điện được khảo sát bằng phương pháp đo đường trễ (P-E).

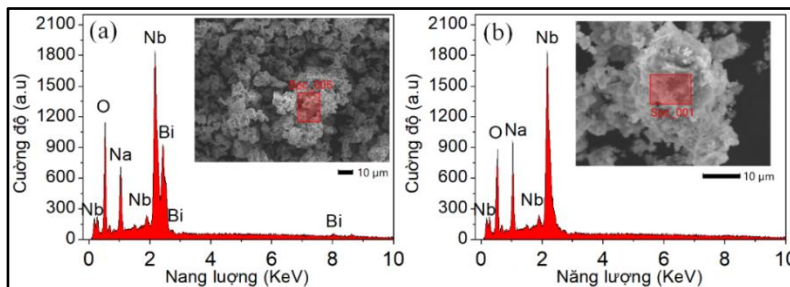
### 3 Kết quả và thảo luận

#### 3.1 Đặc trưng của khuôn $\text{NaNbO}_3$

Hình 2 biểu diễn cấu trúc và hình thái của hạt tiền chất  $\text{Bi}_{2,5}\text{Na}_{3,5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$  ( $\text{BiNN5}$ ) được nung tại nhiệt độ  $1000^\circ\text{C}$  trong 3 giờ. Hình 2(a) biểu diễn giản đồ nhiễu xạ tia X ở nhiệt độ phòng của các hạt tiền chất  $\text{BiNN5}$  trong phạm vi  $2\theta$  từ  $10$  đến  $50^\circ$ . Có thể thấy rằng hạt tiền chất  $\text{BiNN5}$  có cấu trúc đơn pha và các đỉnh nhiễu xạ biểu hiện cấu trúc lớp bismuth phù hợp với vi cấu trúc của nó trong Hình 2(b). Đặc biệt cường độ của các đỉnh (00h) đặc trưng cho tính định hướng của hạt  $\text{BiNN5}$  cao trong khi cường độ các đỉnh (hkl) thấp hơn. Từ kết quả chụp ảnh SEM cho thấy các hạt  $\text{BiNN5}$  có hình thái dạng lớp với chiều rộng  $2\text{-}5\ \mu\text{m}$ , chiều dài  $3\text{-}10\ \mu\text{m}$  và chiều dày  $0,5\text{-}1\ \mu\text{m}$ . Vì  $\text{BiNN5}$  có cấu trúc dị hướng nên có thể cho rằng  $\text{BiNN5}$  có tốc độ phát triển hạt dọc theo trục b nhanh hơn nhiều so với dọc theo trục c. Vì vậy, thật dễ dàng để tạo ra kích thước lớn và hình thái dạng tấm là cơ sở để tổng hợp các khuôn  $\text{NaNbO}_3$ , tương tự như báo của Li và các cộng sự [11]. Để chứng minh sự hiện diện của các nguyên tố Bi, Na và Nb trong tiền chất  $\text{BiNN5}$ , phổ EDS của mẫu đã được xác định như biểu diễn trong Hình 3(a). Có thể nhận thấy rằng, đỉnh Nb rất mạnh tại vị trí có năng lượng  $2,17\ \text{keV}$ , trong khi cường độ Na và Bi thấp hơn được định xứ tại vị trí có năng lượng lần lượt là  $1,03\ \text{keV}$  và  $2,42\ \text{keV}$  phù hợp với các báo cáo về phổ EDS vật liệu tiền chất  $\text{Bi}_{2,5}\text{Na}_{3,5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$  [11]. Hơn nữa, việc chụp ngẫu nhiên 1 vị trí (Hình chèn 3(a)) chứng tỏ rằng các thành phần hóa học được phân bố đều khắp hạt và không tập trung ở biên hạt.

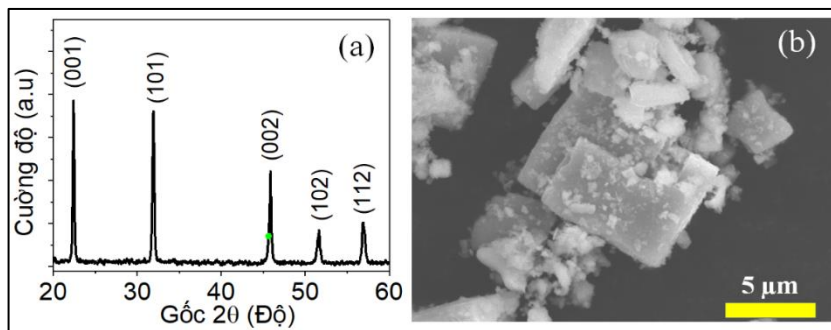


**Hình 2.** (a) Giản đồ XRD và (b) ảnh SEM của tiền chất  $\text{Bi}_{2,5}\text{Na}_{3,5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$



**Hình 3.** Phổ EDS: (a) Tiền chất  $\text{Bi}_{2,5}\text{Na}_{3,5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ ; (b) khuôn  $\text{NaNbO}_3$

Hình 4 biểu diễn cấu trúc và vi cấu trúc của khuôn  $\text{NaNbO}_3$  được nung tại nhiệt độ  $1000^\circ\text{C}$  trong 2 giờ. Nhiều xạ tia X của các hạt  $\text{NaNbO}_3$  được biểu diễn trên Hình 4(a) cho thấy rằng một cấu trúc đơn pha perovskite của vật liệu  $\text{NaNbO}_3$  đã được hình thành và cường độ các đỉnh lớn thể hiện sự kết tinh tốt, điều này có thể kết luận rằng các hạt  $\text{BiNN5}$  có cấu trúc lớp đã được biến đổi hoàn toàn thành các hạt perovskite  $\text{NaNbO}_3$ . Đỉnh nhiễu xạ mạnh nhất tại  $(001)_{\text{pc}}$  cho thấy các mẫu có xu hướng được định hướng nhiều hơn dọc theo các mặt phẳng tinh thể  $(001)_{\text{pc}}$ . Như có thể thấy trong Hình 4(b) rằng hình thái giống như tấm đã được hình thành với chiều rộng 2-7  $\mu\text{m}$ , chiều dài 5-12  $\mu\text{m}$  và độ dày 0,5-1  $\mu\text{m}$ . Với hình dạng của  $\text{NaNbO}_3$  là có lợi cho việc định hướng gốm trên cơ sở KNN bằng phương pháp phát triển hạt trên khuôn  $\text{NaNbO}_3$ . Nó dễ dàng điều chỉnh song song với hướng cán trong quá trình cán màng dẫn đến cấu trúc của gốm có thể đạt được độ định hướng cao bằng phương pháp cán sử dụng khuôn  $\text{NaNbO}_3$  [12]. Watanabe và các cộng sự [13] đã báo cáo rằng trong quy trình muối nóng chảy hai bước, quá trình tạo mầm của  $\text{NaNbO}_3$  được bắt đầu từ bề mặt của các hạt tiền chất  $\text{Bi}_{2,5}\text{Na}_{3,5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$  và tạo thành các tinh thể nhỏ. Các tinh thể  $\text{NaNbO}_3$  được tạo ra và được tách ra khỏi tinh thể  $\text{Bi}_{2,5}\text{Na}_{3,5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$  góc thông qua lớp ranh giới dựa trên  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Nói cách khác, theo quan điểm của Li và các cộng sự, cơ chế hình thành  $\text{NaNbO}_3$  là  $\text{Bi}_{2,5}\text{Na}_{3,5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$  có sự phát triển xen kẽ của các khối giả perovskite có liên kết cộng hóa trị  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  giữa các lớp giả perovskite hai chiều  $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{3,5})\text{Nb}_5\text{O}_{16}$ .  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  trước tiên có thể loại bỏ lớp  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ , sau đó  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  hình thành và liên kết cộng hóa trị yếu của các lớp  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  bị loại bỏ.  $\text{Bi}^{3+}$  của  $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{3,5})\text{Nb}_5\text{O}_{16}$  có thể được thay thế bằng  $\text{Na}^+$  có trong muối  $\text{NaCl}$  và sản phẩm cuối cùng được quyết định bởi các loại muối nóng chảy.



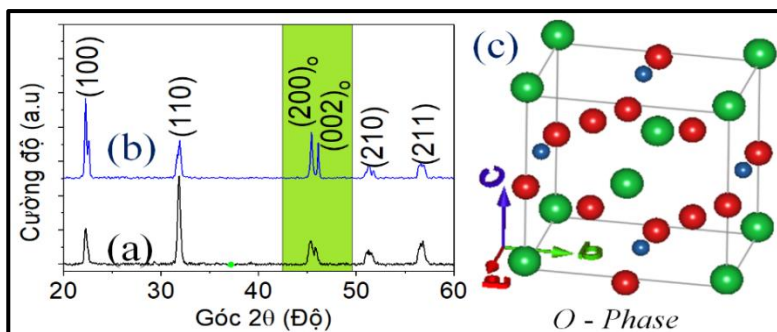
**Hình 4.** (a) Giản đồ XRD và (b) ảnh SEM của khuôn  $\text{NaNbO}_3$

Ngoài ra, có thể thấy trên Hình 3(b) rằng trên phổ EDS vật liệu  $\text{NaNbO}_3$  có sự hiện diện các đỉnh được quan sát rõ ràng đối với các nguyên tố Nb (2,17 keV), Na (1,03 keV) và O (1,5 keV) và đỉnh Bi không xuất hiện chứng tỏ các hạt  $\text{BiNN5}$  đã được biến đổi hoàn toàn thành perovskite  $\text{NaNbO}_3$ . Li và các cộng sự [11] cho rằng quá trình chuyển đổi từ cấu trúc phân lớp sang cấu trúc perovskite liên quan đến sự khuếch tán của  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  và  $\text{Bi}^{3+}$  trong các lớp perovskite  $[\text{Bi}_{2,5}\text{Na}_{3,5}\text{Nb}_5\text{O}_{16}]^{2-}$  (của  $\text{BiNN5}$ ) và sự thay đổi của lớp fluorit  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  (của  $\text{BiNN5}$ ) đến cấu trúc perovskite.

### 3.2 Đặc trưng của gốm định hướng KNLNS-BNKT

Trong nghiên cứu này, các mẫu gốm định hướng được chế tạo bằng phương pháp cán (Hình 1(b)) với nồng độ khuôn định hướng  $\text{NaNbO}_3$  là 3% khối lượng. Haugen và các cộng sự đã báo cáo rằng [14] các khuôn  $\text{NaNbO}_3$  từ 1 đến 10% trọng lượng được sử dụng phổ biến. Bởi vì nồng độ vừa phải để các khuôn này tách ra xa hơn trong ma trận hạt gốm nền và sẽ phát triển lớn hơn để bao phủ toàn bộ thể tích mẫu. Lượng khuôn  $\text{NaNbO}_3$  lớn có thể có khả năng cải thiện mức độ kết cấu nhưng cũng sẽ làm tăng nguy cơ hình thành nhiều lỗ rỗng và các khuyết tật khác trong mẫu gốm. Do vậy, trong nghiên cứu này, chúng tôi đã chọn nồng độ khuôn định hướng  $\text{NaNbO}_3$  là 3% khối lượng.

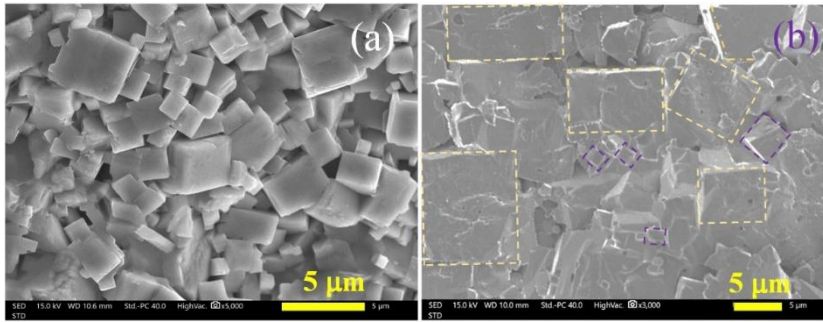
Hình 5 biểu diễn phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của gốm KNLNS-BNKT không có kết cấu và có kết cấu. Có thể thấy rằng tất cả các mẫu đều có cấu trúc đơn pha trực thoi (*O-phase*), không có pha thứ hai. Mẫu gốm KNLNS-BNKT không có kết cấu không có sự định hướng với đỉnh (110) có cường độ cao trong khi cường độ các đỉnh (00 $l$ ) có cường độ thấp (Hình 5(a)). Trong khi đó cường độ tương đối mạnh đối với các đỉnh (00 $l$ ) được hiển thị trong Hình 5(b) cho thấy rằng một phần lớn các hạt được xếp song song với hướng cán màng trong mẫu gốm định hướng. Từ hình 5(b) này, cho thấy rõ ràng là kết cấu <001> dọc theo trục *c* được phát triển với độ định hướng là 67% ( $f = 0,67$ ). Điều này chứng tỏ rằng với 3% khuôn  $\text{NaNbO}_3$  có hiệu quả trong việc tạo ra định hướng hạt trong gốm kết cấu [11]. Bên cạnh đó, các mẫu XRD ở  $2\theta = 44\text{--}47^\circ$  thể hiện cấu trúc pha trực thoi (Hình 5(c)) được đặc trưng bởi hai đỉnh phân tách ở (202)<sub>o</sub> và (020)<sub>o</sub>. Kết quả này phù hợp với công trình được công bố bởi Jiang và các cộng sự [15] trong hệ gốm  $0,9(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_3\text{--}0,1\text{Bi}(\text{Ni}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$  pha tạp Sb và nghiên cứu của nhóm tác giả Phan Đình Gió và các cộng sự [16] cho hệ  $(\text{K}_{0,48}\text{Na}_{0,48}\text{Li}_{0,04})(\text{Nb}_{0,95}\text{Sb}_{0,05})\text{O}_3$  pha tạp  $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,82}\text{K}_{0,18})_{0,5}\text{ZrO}_3$ .



**Hình 5.** Giản đồ XRD của gốm KNLNS-BNKT với các phương pháp chế tạo khác nhau: (a) Phương pháp truyền thống; (b) Phương pháp định hướng và (c) Cấu trúc perovskite ABO<sub>3</sub>

Hình ảnh vi cấu trúc của gốm KNLNS-BNKT không có kết cấu và có kết cấu được thể hiện ở Hình 6(a) và (b) tương ứng. Có thể thấy rõ ràng gốm có kết cấu cho các hạt giống như lớp gạch có trật tự tốt hơn, kéo dài và thẳng hàng song song với hướng cán màng với kích

thước chiều rộng 3-7  $\mu\text{m}$ , chiều dài 5-12  $\mu\text{m}$  (Hình 6(b)), trong khi các hạt trong gốm không có kết cấu biểu hiện sự phát triển hạt bé không đồng đều có nhiều lỗ rỗng với kích thước hạt gốm trung bình khoảng 1,5  $\mu\text{m}$  (Hình 6(a)).

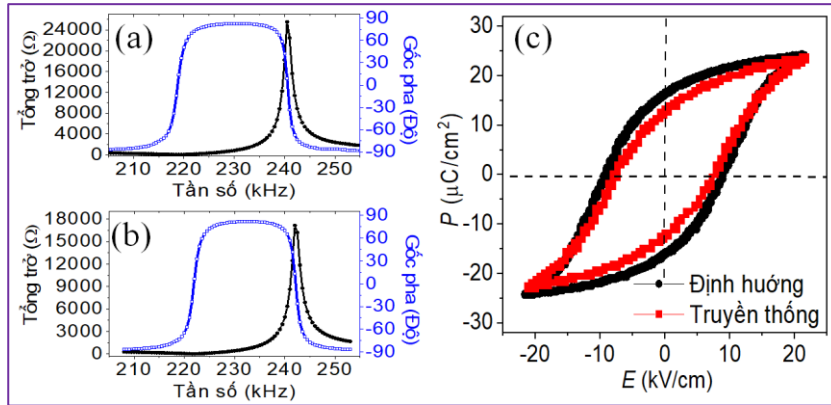


**Hình 6.** Ảnh SEM của gốm KNLNS-BNKT với các phương pháp chế tạo khác nhau: a) Phương pháp truyền thống; (b) Phương pháp định hướng

Để xác định các tính chất áp điện, phổ dao động cộng hưởng của các mẫu đã được xác định như biểu diễn trong Hình 7(a,b). Từ phổ dao động cộng hưởng, các thông số áp điện đã được xác định và được biểu diễn trong Bảng 1. Rõ ràng, gốm kết cấu 0,98KNLNS-0,02BNKT thể hiện sự vượt trội với hằng số áp điện  $d_{33} = 205 \text{ pC/N}$  tăng 32% và hệ số liên kết điện cơ  $k_p = 0,4$  tăng 11% so với mẫu chế tạo theo phương pháp truyền thống tương ứng. Bên cạnh đó, tính chất sắt điện cũng được cải thiện đáng kể. Như có thể thấy trong Hình 7(c), các đường trễ sắt điện của các mẫu đều có dạng đặc trưng của vật liệu sắt điện. Từ dạng đường trễ của các mẫu, độ phân cực dư  $P_r$  và điện trường kháng  $E_c$  đã được xác định và biểu diễn trong Bảng 1. Độ phân cực dư  $P_r$  của gốm định hướng là  $14,1 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$ , trong khi giá trị  $P_r$  của gốm được chế tạo bằng phương pháp truyền thống là  $12,6 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$ . Như vậy, các tính chất điện môi, áp điện và sắt điện của gốm định hướng là vượt trội hơn so với gốm không có kết cấu. Điều này được giải thích dựa trên quan điểm vi cấu trúc và kích thước hạt được biểu diễn trong Hình 6. Như được quan sát trong Hình 6(a), các hạt có kích thước nhỏ khoảng 1,5  $\mu\text{m}$  đi kèm với nhiều lỗ rỗng và biên hạt bị gián đoạn trong gốm chế tạo theo phương pháp truyền thống.

Trong khi, gốm định hướng chế tạo bằng phương pháp cán sử dụng 3% khối lượng  $\text{NaNbO}_3$  có kích thước hạt lớn với chiều rộng hạt từ 3 đến 7  $\mu\text{m}$ , chiều dài hạt từ 5 đến 12  $\mu\text{m}$ , biên hạt bé và ít bị gián đoạn nhờ đó cải thiện tính chất áp điện của kết cấu tương tự báo cáo của Lin và các cộng sự [17]. Hơn nữa độ định hướng kết cấu cao dẫn đến một số đo men có trục cực song song với điện trường trong gốm định hướng KNLNS-BNKT dễ dàng định hướng theo điện trường phân cực. Do đó, tính chất áp điện được tăng cường trong mẫu gốm định hướng. Nói cách khác, tính linh động của các đo men trong gốm định hướng lớn hơn trong gốm ngẫu nhiên.





**Hình 7.** (a) Phổ dao động cộng hưởng gốm KNLNS-BNKT chế tạo theo phương pháp định hướng; (b) Phổ dao động cộng hưởng gốm KNLNS-BNKT chế tạo theo phương pháp truyền thống; (c) Đường trễ sắt điện của các gốm KNLNS-BNKT chế tạo theo phương pháp định hướng (Đen) và phương pháp truyền thống (Đỏ)

**Bảng 1.** So sánh các thông số vật lý của hệ gốm KNLNS-BNKT với các phương pháp chế tạo khác nhau

Phương pháp	Mật độ gốm (g/cm <sup>3</sup> )	$\epsilon$	$k_p$	$d_{33}$ (pC/N)	$P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$E_c$ (kV/cm)	Hệ số định hướng
Truyền thống	4,61	1282	0,36	155	12,6	7,8	0
Định hướng hạt	4,58	1323	0,40	205	14,1	8,9	67%

## 4 Kết luận

Trong nghiên cứu này chúng tôi đã trình bày các đặc trưng của khuôn  $\text{NaNbO}_3$  và sự cải thiện tính chất điện của gốm định hướng KNLNS-BNKT. Kết quả thực nghiệm cho thấy các hạt tiền chất  $\text{BiNN5}$  có cấu trúc đơn pha với cấu trúc lớp bismuth là cơ sở để hình thành các khuôn  $\text{NaNbO}_3$  dạng tấm có kích thước lớn phù hợp với phương pháp định hướng trên cơ sở KNN. Từ các khuôn  $\text{NaNbO}_3$  này, chúng tôi đã chế tạo thành công gốm không chì KNLNS-BNKT với độ định hướng 67% có tính chất điện môi, áp điện và sắt điện tốt cụ thể là: hằng số điện môi  $\epsilon = 1323$ ; độ phân cực dư  $P_r = 14,1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ; hệ số áp điện  $d_{33} = 205 \text{ pC}/\text{N}$  và hệ số liên kết điện cơ  $k_p = 0,4$ . Như vậy, các thông số sắt điện và áp điện đã được cải thiện từ 27-32% so với phương pháp gốm truyền thống.

## Thông tin tài trợ

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo trong đề tài cấp bộ mã số B2023-DHH-30.

### Tài Liệu Tham Khảo

1. L.T.U. Tu, N.T. Tho, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34 (2023) 917.
2. P.D. Gio, L.D. Vuong, L.T.U. Tu, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32 (2021) 13738-13747.
3. L.D. Vuong, N.Q. Lich, N.X. Cuong, V.Q. Nha, N.D. Nhat, L.D. Hieu, L.P. Son, H.T.T. Linh, N.H. Chuc, T.N.A. Tuyen, T.N. Dat, P.-C. Wei, *Materials Research Express*, 10 (2023) 105701.
4. X. Lv, J. Zhu, D. Xiao, X.-x. Zhang, J. Wu, *Chemical Society Reviews*, 49 (2020) 671-707.
5. J. Zhang, X. Sun, W. Su, W. Yao, C. Zhou, *Scripta Materialia*, 176 (2020) 108-111.
6. T. Tani, *Journal of the Korean Physical Society*, 32 (1998) 1217.
7. Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, M. Nakamura, *Nature*, 432 (2004) 84-87.
8. Y. Chang, S.F. Poterala, Z. Yang, S. Trolier-McKinstry, G.L. Messing, *Applied Physics Letters*, 95 (2009) 232905.
9. L.D. Vuong, N.Q. Lich, V.Q. Nha, N.D. Nhat, N.H. Chuc, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34 (2023) 1963.
10. L. Đại Vương, Đ. Anh Quang, Đ. Anh Tuấn, N. Ngọc Trác, N. Khánh Quang, V. Thị Thanh Kiều, Đ. Duy Hồng Ngọc, *Hue University Journal of Science: Natural Science*, 128 (2019) 55-62.
11. L. Li, W. Bai, Y. Zhang, B. Shen, J. Zhai, *Journal of Alloys and Compounds*, 622 (2015) 137-142.
12. N. Wei, T. Karaki, T. Fujii, *Japanese Journal of Applied Physics*, 61 (2022) SN1018.
13. T. Watanabe, M. Watanabe, T. Suzuki, S. Yamabi, H. Yabuta, K. Miura, N. Ito, N. Kumada, *Japanese Journal of Applied Physics*, 53 (2014) 09PB08.
14. A.B. Haugen, E. Ringgaard, F. Levassort, *Journal of Physics: Materials*, 4 (2021) 044002.
15. J.C.S.Z.C.W.X.G.M.L.T.F.C.L.C.E.o.S.D.o.E.C.P.i.F.-G.K.N.N. Jiang, *Crystals2022*.
16. P.D. Gio, L.D. Vuong, V. ThanhTung, *Journal of Electroceramics*, 46 (2021) 107-114.
17. J. Lin, Y. Cao, K. Zhu, F. Yan, C. Shi, H. Bai, G. Ge, J. Yang, W. Yang, Y. shi, G. Li, H. Zeng, J. Zhai, *Journal of Materials Chemistry A*, 10 (2022) 7978-7988.