

Ảnh hưởng của BaSiO_3 lên hệ số biến dạng của gốm áp điện không chì nền $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$

Đinh Thị Hình^{1*}, Trần Vũ Diễm Ngọc², Nguyễn Thị Thảo²

¹Khoa Khoa học và Kỹ thuật Vật liệu, Trường Đại học Phenikaa, phường Yên Nghĩa, quận Hà Đông, Hà Nội, Việt Nam

²Khoa Khoa học và Kỹ thuật Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội, 1 Đại Cồ Việt, phường Tạ Quang Bửu, quận Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 10/6/2022; ngày chuyển phản biện 13/6/2022; ngày nhận phản biện 8/7/2022; ngày chấp nhận đăng 12/7/2022

Tóm tắt:

Để nâng cao hệ số biến dạng của vật liệu gốm áp điện không chì, hệ gốm $(0,82-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0,18\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaSiO}_3$ với $x=0-5\%$ đã được nghiên cứu. Các mẫu gốm được chế tạo thông qua phương pháp phản ứng pha rắn. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X và kết quả đo khối lượng riêng cho thấy, các mẫu gốm đều có cấu trúc của vật liệu áp điện dưới dạng cấu trúc giả lập phương với độ xít chặt cao trên 95%. Tính chất điện môi của các mẫu gốm thể hiện sự phụ thuộc mạnh vào tần số, nhiệt độ và hàm lượng BaSiO_3 . Đường cong biến dạng gây bởi điện trường xoay chiều của các mẫu gốm cho thấy quá trình chuyển pha từ pha sắt điện sang pha relaxor khi hàm lượng BaSiO_3 lớn hơn 3%. Đặc biệt, hệ số biến dạng gây bởi điện trường một chiều được tìm thấy trong mẫu gốm áp điện có thành phần nằm ở vùng biên pha hình thái (MPB). Mẫu gốm có thành phần $x=0,03$ cho thấy giá trị biến dạng cực đại lên tới 0,167%, tương ứng với giá trị biến dạng theo điện trường là 278 pm/V. Các kết quả của nghiên cứu này khẳng định tiềm năng của chất pha tạp BaSiO_3 đối với khả năng tăng cường hệ số biến dạng của gốm áp điện không chì nền $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$.

Từ khóa: BaSiO_3 , biến dạng cơ điện, $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$, gốm áp điện, không chì.

Chỉ số phân loại: 1.3, 2.5

Effects of BaSiO_3 on the strain properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based lead-free piezoelectric ceramics

Thi Dinh Dinh^{1*}, Vu Diem Ngoc Tran², Thi Thao Nguyen²

¹Faculty of Material Science and Engineering, Phenikaa University, Yen Nghia Ward, Ha Dong District, Hanoi, Vietnam

²School of Materials Science and Technology, Hanoi University of Science and Technology, 1 Dai Co Viet Street, Ta Quang Bui Ward, Hai Ba Trung District, Hanoi, Vietnam

Received 10 June 2022; revised 8 July 2022; accepted 12 July 2022

Abstract:

To improve the strain properties of lead-free piezoelectric ceramics, the $(0.82-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.18\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaSiO}_3$ piezoelectric ceramics with $x=0-5\%$ were investigated. The piezoelectric ceramic samples were fabricated using a conventional solid-state reaction method. The results of X-ray diffraction analysis and density measurements show a single perovskite structure as a pseudo-cubic phase with a relative density of over 95%. The dielectric properties of the studied samples strongly depend on the frequency, temperature, and BaSiO_3 content. The bipolar electric field-induced strain curves of the analysed samples show a phase transition from a ferroelectric phase to a relaxor phase when the BaSiO_3 content is over 3%. In particular, the maximum uni electric field-induced strain was found at the morphotropic phase boundary (MPB) composition. The $x=0.03$ sample shows a maximum strain of 0.167%, corresponding to the strain value under the electric field of 278 pm/V. The results suggest the potential of BaSiO_3 doping to enhance the strain properties of the lead-free $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based piezoelectric ceramics.

Keywords: BaSiO_3 , $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$, electromechanical strain, lead-free, piezoelectric ceramics.

Classification numbers: 1.3, 2.5

*Tác giả liên hệ: Email: hinh.dinhthi@phenikaa-uni.edu.vn

1. Giới thiệu

Ngày nay, vật liệu áp điện nói chung và vật liệu gốm áp điện nói riêng đã và đang được ứng dụng rộng rãi trong nhiều chi tiết của các thiết bị điện tử [1-3]. Khả năng ứng dụng của vật liệu gốm áp điện được quyết định bởi các tính chất đặc trưng của chúng như hệ số áp điện, hệ số chuyển đổi cơ điện, hệ số phẩm chất cơ học, tính chất điện môi, tính chất biến dạng cơ điện, khả năng phân cực điện trường, mật độ tích trữ năng lượng, v.v. Một số ứng dụng phổ biến của vật liệu gốm áp điện trong công nghiệp, như: máy phát điện chuyển đổi năng lượng cơ học thành năng lượng điện; đầu dò siêu âm biến năng lượng điện thành năng lượng cơ; cảm biến chuyển đổi lực cơ học thành tín hiệu điện; cơ cấu truyền động chuyển đổi tín hiệu điện thành dịch chuyển cơ học...

Hiện nay, vật liệu gốm áp điện được dùng phổ biến nhất trong công nghiệp là gốm lead zirconate titanate [$\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$, viết tắt là PZT] [2-5]. PZT được chế tạo lần đầu tiên bởi B. Jaffe và cs (1954) [4]. Sau đó, gốm PZT được phát triển và thương mại hóa rộng rãi bởi chúng có những tính chất áp điện ưu việt với độ ổn định cao [1, 2]. Tuy nhiên, gốm áp điện nền PZT lại chứa tới hơn 60% khối lượng là Pb, một nguyên tố có độc tính cao, tác động vô cùng xấu tới sức khỏe con người, đặc biệt là trí thông minh của trẻ nhỏ. Do đó, việc nghiên cứu phát triển và thương mại hóa vật liệu gốm áp điện không chỉ đã trở thành mối quan tâm hàng đầu của các nhà khoa học vật liệu [5-7]. Có thể kể đến một số hệ vật liệu gốm áp điện không chì tiêu biểu, như: hệ sodium potassium niobate [$(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ hay KNN], hệ barium titanate (BaTiO_3 hay BT), hệ sodium bismuth titanate [$(\text{Bi}, \text{Na})\text{TiO}_3$ hay BNT], hệ bismuth ferrite (BiFeO_3 hay BFO)... [8-10]. Trong số đó, hệ vật liệu gốm áp điện không chì nền BNT được xem là một lựa chọn hàng đầu để thay thế vật liệu gốm áp điện nền chì PZT bởi vì chúng không những có tính chất áp điện tối ưu trong lân cận biên pha hình thái (MPB) mà các ion Bi^{3+} và Pb^{2+} đều có chung một kiểu cấu hình điện tử dưới dạng $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$ [11]. Từ đó, các nghiên cứu nhằm tăng cường hệ số biến dạng của hệ gốm áp điện nền BNT bằng cách pha tạp các nguyên tố hay hợp chất mới đã và đang nhận được rất nhiều sự quan tâm [9, 10, 12].

Bên cạnh đó, việc thêm vào một lượng nhỏ BaSiO_3 (3 mol%) đã làm biến đổi cấu trúc tinh thể của gốm ($\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ và do đó làm gia tăng tính chất điện của gốm này [13]. Tuy nhiên, theo hiểu biết của chúng tôi, cho tới nay chưa có bất kỳ công trình khoa học nào công bố kết quả nghiên cứu về sự ảnh hưởng của chất pha tạp BaSiO_3 lên hệ số biến dạng của các gốm nền BNT. Vì thế nghiên cứu này sẽ tiến hành nghiên cứu chế tạo và khảo sát các tính chất của hệ gốm $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ pha tạp bởi BaSiO_3 . Các mẫu gốm sẽ được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Các tính chất đặc trưng gồm: nhiễu xạ tia X, tính chất điện môi và tính chất biến dạng gây ra bởi điện trường của các mẫu gốm sẽ được tiến hành phân tích, đánh giá và thảo luận.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

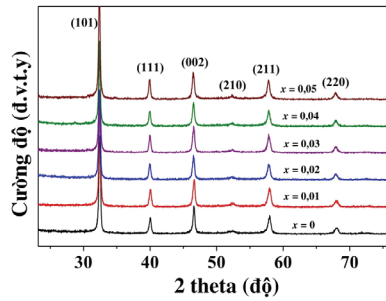
Các mẫu gốm áp điện được chế tạo có thành phần hóa học là $(0,82-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $0,18\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ - $x\text{BaSiO}_3$ với $x=0$; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; và 0,05. Các mẫu này được ký hiệu là BS100x. Nguyên liệu đầu vào là các bột Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , TiO_2 , K_2CO_3 , BaCO_3 , và SiO_2 thương mại với độ sạch cao 99,95% (High Purity Chemicals, Sigma-Aldrich).

Nguyên liệu đầu vào được sấy ở 120°C trong 2 giờ, sau đó được cân theo tỷ lệ mong muốn và đem đi nghiền trộn trong 24 giờ bằng máy nghiền bi với tốc độ nghiền 300 vòng/phút. Hỗn hợp bột sau nghiền trộn được nung ở 850°C trong 2 giờ trong không khí sau đó được đem đi nghiền trộn lần 2. Các mẫu sau đó được ép thành các mẫu trụ với kích thước 10×1 mm sử dụng lực ép 100 Mpa trong 10 giây. Các mẫu này sau đó được thiêu kết ở 1150°C trong 2 giờ trong không khí với tốc độ nung/hạ nhiệt là $5^\circ\text{C}/\text{phút}$. Mẫu sau thiêu kết được xử lý bề mặt và tạo điện cực bằng Ag.

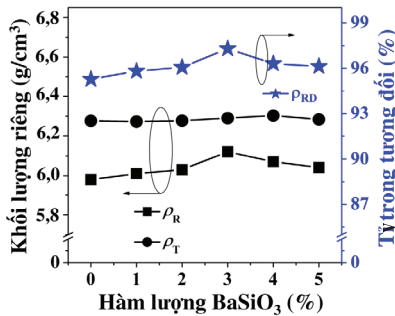
Khối lượng riêng của các mẫu gốm được xác định theo phương pháp Archimedes. Cấu trúc tinh thể của các mẫu gốm được phân tích bằng thiết bị nhiễu xạ tia X (XRD, RAD III, Rigaku, Nhật Bản). Tính chất điện môi của các mẫu gốm được đo trên máy phân tích trở kháng (Impedance HP4192A, Mỹ). Đường cong biến dạng gây bởi điện trường xoay chiều (S - E) và điện trường một chiều (uni S - E) của các mẫu gốm được kiểm tra bằng bộ chuyển đổi vi sai tuyến tính (LVDT, Mitutovo, No271634, Nhật Bản).

3. Kết quả và bàn luận

Hình 1 thể hiện giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu BS100x với các hàm lượng BaSiO_3 (x) khác nhau. Kết quả cho thấy các mẫu gốm có cấu trúc của vật liệu áp điện ở dạng giả lập phương và không phát hiện thấy bất kỳ một pha thứ 2 hay tạp chất nào khác. Các đỉnh nhiễu xạ tia X của các mẫu sắc nét, chứng tỏ các mẫu có độ kết tinh tốt. Cường độ đỉnh nhiễu xạ ứng với góc $2\theta \approx 32,4^\circ$ đạt giá trị lớn nhất, kết quả cho thấy khả năng kết tinh của tinh thể theo hướng (101) là tốt nhất. Khi nồng độ chất pha tạp BaSiO_3 tăng lên, các đỉnh nhiễu xạ có xu hướng dịch về hướng góc 2θ nhỏ hơn. Tuy nhiên sự dịch chuyển này là vô cùng nhỏ, chứng tỏ mạng tinh thể bị biến dạng rất nhỏ dưới ảnh hưởng của chất pha tạp. Có 2 nguyên nhân cơ bản liên quan tới sự ổn định của cấu trúc tinh thể của hệ gốm theo hàm lượng của BaSiO_3 . Thứ nhất, có thể do sự bay hơi của các ion Bi^{3+} , Na^+ và K^+ trong quá trình các mẫu được thiêu kết ở nhiệt độ cao (1150°C , 2 giờ) và tạo ra các nút trống trong mạng tinh thể. Do đó các ion pha tạp sẽ dễ dàng chiếm chỗ các vị trí các nút trống và ít gây ra bất kỳ ảnh hưởng nào trong mạng tinh thể. Thứ hai, có thể do sự tương đồng về kích thước bán kính của ion Ba^{2+} (1,61 Å) và ion K^+ (1,64 Å) [14], vì vậy các ion Ba^{2+} sẽ dễ dàng thay thế vị trí của các ion K^+ trong mạng tinh thể mà không gây ra bất kỳ sự biến dạng nào.



Hình 1. Ảnh hưởng của hàm lượng BaSiO_3 (x) lên giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu BS100x.



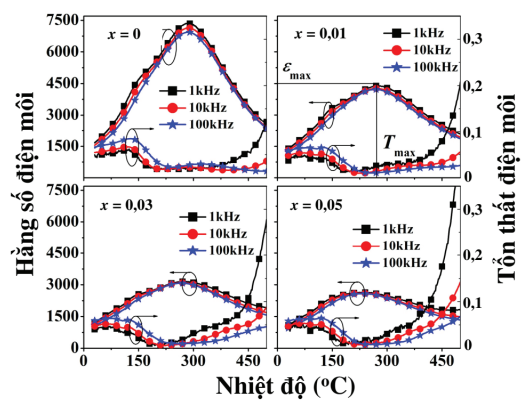
Hình 2. Ảnh hưởng của hàm lượng BaSiO_3 lên khối lượng riêng và tỷ trọng tương đối của các mẫu BS100x.

Ảnh hưởng của hàm lượng BaSiO_3 lên khối lượng riêng và tỷ trọng tương đối của các mẫu gồm BS100x được thể hiện trên hình 2 và bảng 1. Khối lượng riêng thực (ρ_R) của các mẫu gồm được xác định theo phương pháp Archimedes. Khối lượng riêng theo lý thuyết (ρ_T) của các mẫu gồm được tính toán dựa trên công thức hóa học và hình ảnh nhiễu xạ tia X của chúng. Tỷ trọng tương đối (ρ_{RD}) của các mẫu gồm là tỷ lệ phần trăm của khối lượng riêng thực so với khối lượng riêng theo lý thuyết của mẫu. Kết quả cho thấy, các mẫu gồm sau chế tạo có độ xít chặt tương đối cao với tỷ trọng tương đối đạt trên 95%.

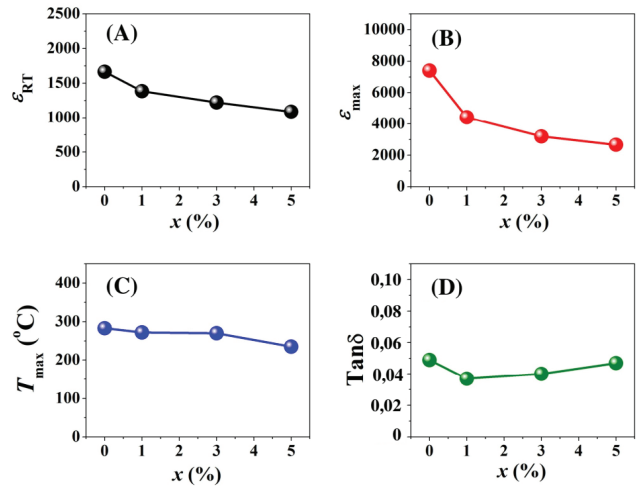
Bảng 1. Khối lượng riêng và tính chất biến dạng của các mẫu gồm áp điện BS100x.

x	ρ_R (g/cm ³)	ρ_T (g/cm ³)	$S_{\max}$ (%)	S_{avg} (%)	S_{total} (%)	$S_{\max}/E_{\max}$ (pm/V)	Uni $S_{\max}$ (%)	Uni $S_{\max}/E_{\max}$ (pm/V)
0	5,98	6,276	0,122	0,1	0,222	203	0,128	213
0,01	6,01	6,272	0,118	0,045	0,163	197	0,125	208
0,02	6,03	6,276	0,118	0,042	0,16	197	0,135	225
0,03	6,12	6,289	0,149	0,04	0,189	248	0,167	278
0,04	6,07	6,302	0,105	0,013	0,118	175	0,113	188
0,05	6,04	6,283	0,07	0,007	0,077	117	0,087	145

Hình 3 thể hiện sự phụ thuộc của hằng số điện môi và tổn thất điện môi của các mẫu gồm theo hàm của tần số, nhiệt độ, chất pha tạp. Các mẫu gồm với hàm lượng BaSiO_3 là 0, 1, 3 và 5% được khảo sát đối với các tần số 1, 10 và 100 kHz trong khoảng nhiệt độ từ 30 đến 500°C. Hằng số điện môi và tổn thất điện môi của các mẫu tại nhiệt độ phòng được ký hiệu là ϵ_{RT} và $\tan\delta$. Hằng số điện môi cực đại của các mẫu được ký hiệu



Hình 3. Ảnh hưởng của nhiệt độ, tần số và nồng độ chất pha tạp lên tính chất điện môi của các mẫu BS100x.



Hình 4. Ảnh hưởng của hàm lượng BaSiO_3 lên (A) ϵ_{RT} (B) $\epsilon_{\max}$ (C) $T_{\max}$ và (D) $\tan\delta$ của các mẫu BS100x ở tần số 1 kHz.

là $\epsilon_{\max}$ và nhiệt độ tại thời điểm hằng số điện môi đạt cực đại được ký hiệu là $T_{\max}$. Đối với vật liệu gồm áp điện nói chung và hệ gồm BS100x nói riêng, $T_{\max}$ đại diện cho quá trình chuyển pha từ pha sắt điện (ferroelectric phase) sang pha thuận điện (paraelectric phase) và sự sụt giảm tính chất điện môi của mẫu ở nhiệt độ lớn hơn $T_{\max}$ tuân theo định luật Curie-Weiss [15].

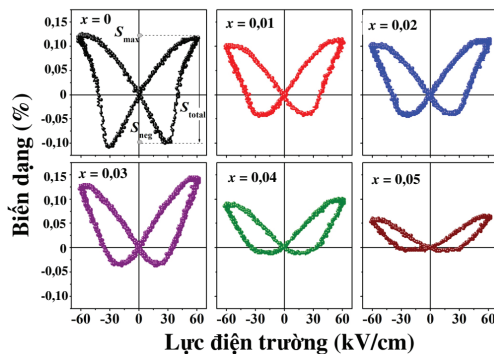
Thông thường, ảnh hưởng của tần số lên tính chất điện môi của vật liệu áp điện có liên quan tới khả năng phân cực của mẫu. Sự sụt giảm của hằng số điện môi theo hàm của tần số trong hệ gồm BS100x thường do độ trễ của quá trình định hướng lại véc tơ phân cực trong mẫu dưới tác dụng của điện trường xoay chiều ở tần số cao [1, 2, 15]. Ngoài ra, kết quả ở hình 3 cho cũng thấy giá trị tổn thất điện môi của các mẫu cũng tăng lên khi tần số tăng. Điều này có thể giải thích là do độ trễ của quá trình xoay hướng lưỡng cực ở điều kiện nhiệt độ thấp làm cho tổn thất điện môi tăng lên ở tần số cao [1, 2, 15].

Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng chất pha tạp lên tính chất điện môi của hệ gồm BS100x ở tần số 1 kHz được trình

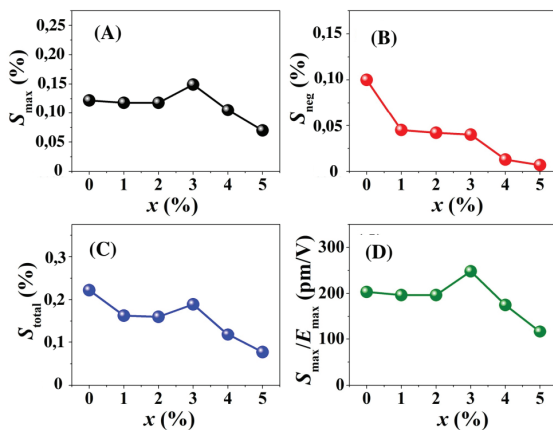
bày trên hình 4. Kết quả cho thấy, chất pha tạp BaSiO₃ làm giảm tính chất điện môi của các mẫu gốm BS100x. Tuy nhiên, kết quả cũng cho thấy giá trị tổn thất điện môi của hệ gốm BS100x là ổn định trong khoảng nhiệt độ lên tới ~250°C đối với tất cả các tần số và các hàm lượng pha tạp BaSiO₃.

Hình 5 thể hiện đường cong biến dạng của các mẫu gốm BS100x dưới tác dụng của điện trường xoay chiều, $E_{\max}=6$ kV/mm. Giá trị biến dạng tổng hợp S_{total} thể hiện giá trị tổng của các biến dạng dương $S_{\max}$ và biến dạng âm S_{neg} của các mẫu. Giá trị $S_{\max}$ thể hiện sự giãn nở về kích thước của tinh thể dưới ảnh hưởng của lực điện trường. Ngược lại, giá trị S_{neg} thể hiện sự co ngót của tinh thể khi điện trường đặt vào đối hướng. Đường cong biến dạng gây ra bởi điện trường của vật liệu gốm áp điện được đặc trưng bởi sự phân cực trong mẫu dưới tác dụng của lực điện trường. Độ lớn của các giá trị $S_{\max}$ và S_{neg} được quyết định chủ yếu bởi sự xoay hướng của các véc tơ phân cực và quá trình hợp nhất của các vùng “đô men” (domain) chứa các véc tơ phân cực cùng hướng [1, 2].

Hình 5 cho thấy, mẫu gốm không pha tạp BS0 thể hiện một đường cong biến dạng đặc trưng của vật liệu sắt điện dưới dạng hình cánh bướm [1, 2] với giá trị hệ số biến dạng âm $S_{\text{neg}}=0,1\%$. Dưới sự ảnh hưởng của chất pha tạp BaSiO₃, giá trị S_{neg} của



Hình 5. Đường cong biến dạng của các mẫu BS100x gây ra bởi điện trường xoay chiều.



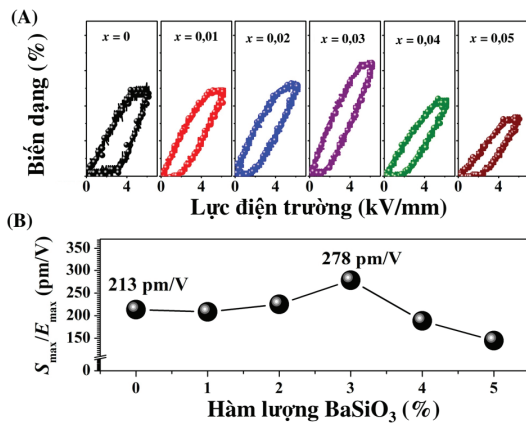
Hình 6. Ảnh hưởng của hàm lượng BaSiO₃ lên (A) $S_{\max}$, (B) S_{neg} , (C) S_{total} và (D) $S_{\max}/E_{\max}$ của các mẫu BS100x gây bởi điện trường xoay chiều.

các mẫu giảm dần và đường cong biến dạng của các mẫu dần chuyển sang dạng hình lá mầm. Đường cong biến dạng lá mầm được xem là đường cong biến dạng điển hình của vật liệu relaxor [15-17]. Giá trị S_{neg} giảm chứng tỏ việc thêm vào chất pha tạp BaSiO₃ làm giảm sự tồn tại của các domain 180° trong hệ gốm BS100x [1, 2]. Kết quả cho thấy, một quá trình chuyển pha từ pha sắt điện sang pha relaxor đã xảy ra trong hệ gốm BS100x dưới ảnh hưởng của chất pha tạp BaSiO₃.

Hình 6 thể hiện sự ảnh hưởng của hàm lượng BaSiO₃ lên các hệ số biến dạng gây bởi điện trường xoay chiều của các mẫu BS100x. Giá trị cụ thể của các mẫu được thể hiện trên bảng 1. Mẫu BS0 sắt điện với đường cong biến dạng hình cánh bướm, có giá trị S_{total} lớn lên tới 0,222%, trong đó giá trị biến dạng dương $S_{\max}=0,122\%$ và giá trị biến dạng âm $S_{\text{neg}}=0,1\%$. Khi cho thêm 1% chất pha tạp BaSiO₃, giá trị S_{total} của mẫu BS1 giảm nhẹ xuống 0,163%, trong đó các giá trị $S_{\max}$ và S_{neg} cũng giảm xuống 0,118 và 0,045%. Khi tăng hàm lượng BaSiO₃ lên 2%, giá trị S_{total} , $S_{\max}$ và S_{neg} của mẫu BS2 lần lượt là 0,16, 0,118 và 0,042%. Khi nồng độ chất pha tạp đạt 3%, giá trị S_{total} của mẫu tăng lên 0,189% với giá trị $S_{\max}$ đạt giá trị cực đại ở 0,149% và giá trị $S_{\text{neg}}=0,04\%$. Tiếp tục tăng nồng độ chất pha tạp lên >3% sẽ làm giảm mạnh các giá trị biến dạng của các mẫu. Kết quả là các giá trị S_{total} , $S_{\max}$ và S_{neg} của mẫu giảm xuống 0,077, 0,07 và 0,007% khi nồng độ BaSiO₃ đạt cực đại tại 5%. Bên cạnh đó, hệ số áp điện nghịch ($S_{\max}/E_{\max}$) của các mẫu gốm BS100x dưới tác dụng của dòng điện xoay chiều cũng biến đổi theo hàm lượng BaSiO₃, như thấy trên hình 6D. Mẫu không có chất pha tạp BS0 có giá trị $S_{\max}/E_{\max}=203$ pm/V. Khi thêm một lượng nhỏ chất pha tạp ($x \leq 0,02$), giá trị $S_{\max}/E_{\max}$ giảm nhẹ xuống 197 pm/V. Khi hàm lượng chất pha tạp lên tới 3%, mẫu gốm BS3 có giá trị $S_{\max}/E_{\max}$ đạt giá trị cực đại ở 248 pm/V. Tiếp tục tăng hàm lượng chất pha tạp lớn hơn 3 mol%, các giá trị $S_{\max}/E_{\max}$ bị sụt giảm mạnh xuống lần lượt là 175 và 117 pm/V đối với các mẫu gốm BS4 và BS5. Các kết quả cho thấy một quá trình chuyển pha từ pha sắt điện sang pha relaxor đã xảy ra khi nồng độ của chất pha tạp BaSiO₃ vượt qua 3 mol%. Nguyên nhân có thể do sự tương đồng về kích thước bán kính của các ion Ba²⁺ (số phối trí XII, 1,61 Å) [14] và ion K⁺ (số phối trí XII, 1,64 Å) [14]. Trong quá trình pha tạp, ion Ba²⁺ sẽ có xu thế ưu tiên thay thế vị trí của ion K⁺ và tạo ra hiệu ứng đo nơ (donor) trong mạng tinh thể mà không gây ra bất kỳ sự biến dạng nào. Do đó, quá trình chuyển pha từ pha sắt điện sang pha relaxor xảy ra khi hàm lượng BaSiO₃ lớn hơn 3 mol%. Một số công trình công bố trên hệ gốm áp điện không chì nền BNT cũng cho thấy hiệu ứng chuyển pha tương tự trong khi không có sự thay đổi đáng kể nào về cấu trúc tinh thể [18-20].

Nhằm đánh giá khả năng ứng dụng của hệ gốm BS100x vào các thiết bị áp điện truyền động (piezo actuators), tính chất biến dạng gây bởi điện trường một chiều của các mẫu gốm được thể hiện trên hình 7. Giá trị của hệ số biến dạng (uni $S_{\max}$) và hệ số

áp điện nghịch ($uni S_{max}/E_{max}$) gây bởi điện trường một chiều được thể hiện chi tiết trong bảng 1. Đường cong biến dạng gây bởi điện trường một chiều cũng cho thấy hệ số biến dạng đạt cực đại tại biên giới pha hình thái. Tuy nhiên, biến dạng gây nên bởi điện trường một chiều có độ lớn cao hơn so với biến dạng gây nên bởi điện trường xoay chiều. Điều này được giải thích do khả năng xoay hướng cực đại của các domain khác 180° trong mẫu dưới tác dụng của dòng điện một chiều [1, 2]. Cụ thể, mẫu gốm không pha tạp BS0 có hệ số $uni S_{max}$ và $uni S_{max}/E_{max}$ là 0,128% và 213 pm/V. Dưới ảnh hưởng của hàm lượng BaSiO₃, hệ số áp điện nghịch tăng lên và đạt cực đại khi hàm lượng pha tạp là 3% với các giá trị $uni S_{max}$ và $uni S_{max}/E_{max}$ là 0,167 và 278 pm/V. Tiếp tục tăng hàm lượng BaSiO₃ lên trên 3% sẽ làm các hệ số này giảm đi.



Hình 7. (A) Đường cong biến dạng và (B) hệ số áp điện nghịch của các mẫu BS100x gây bởi điện trường một chiều.

4. Kết luận

Vật liệu gốm áp điện BS100x với hàm lượng pha tạp $x=0-0,05$ đã được chế tạo thành công bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Kết quả nhiễu xạ tia X của các mẫu khẳng định các mẫu có cấu trúc của vật liệu áp điện với độ xít chặt cao hơn 95%. Các kết quả phân tích tính chất điện môi cho thấy chất pha tạp BaSiO₃ làm giảm tính chất điện môi của các mẫu gốm song vẫn đảm bảo độ ổn định ở nhiệt độ lên tới $\sim 250^\circ\text{C}$. Đặc biệt, việc thêm vào chất pha tạp BaSiO₃ làm xảy ra quá trình chuyển pha từ pha sắt điện sang pha relaxor khi hàm lượng chất pha tạp lên tới 3%. Tại biên pha hình thái, mẫu gốm có hệ số biến dạng đạt cực đại ở 0,167%, tương đương với hệ số áp điện nghịch $S_{max}/E_{max}=278$ pm/V. Nghiên cứu cho thấy tiềm năng của chất pha tạp BaSiO₃ đối với khả năng tăng cường hệ số biến dạng của hệ gốm áp điện không chì nền BNT.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2020.28. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] K. Uchino (2000), *Ferroelectric Devices*, Marcel Dekker, pp.161-232.
- [2] M.E. Lines, A.M. Glass (2001), *Principles and Applications of Ferroelectric and Related Materials*, Oxford University Press Inc., pp.559-607.
- [3] J. Rodel, K.G. Webber, R. Dittmer, et al. (2015), "Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application", *Journal of The European Ceramic Society*, **35**(6), pp.1659-1681, DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.013.
- [4] B. Jaffe, R.S. Roth, S. Marzullo (1954), "Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solid-solution ceramics", *Journal of Applied Physics*, **25**(6), DOI: 10.1063/1.1721741.
- [5] E. Cross (2004), "Lead-free at last", *Nature*, **432**, pp.24-25, DOI: 10.1038/nature03142.
- [6] Y. Li, K. Moon, C.P. Wong (2005), "Electronics without lead", *Science*, **308**(5727), pp.1419-1420, DOI: 10.1126/science.1110168.
- [7] A.J. Bell, O. Deubzer (2018), "Lead-free piezoelectric - The environmental and regulatory issues", *MRS Bulletin*, **43**(8), pp.581-587, DOI: 10.1557/mrs.2018.154.
- [8] J. Rodel, J.F. Li (2018), "Lead-free piezoceramics: Status and perspectives", *MRS Bulletin*, **43**, pp.576-580, DOI: 10.1557/mrs.2018.181.
- [9] T. Zheng, J.G. Wu, D.Q. Xiao, et al. (2018), "Recent development in lead-free perovskite piezoelectric bulk materials", *Progress Materials Science*, **98**, pp.552-624, DOI: 10.1016/j.pmatsci.2018.06.002.
- [10] J. Wu (2020), "Perovskite lead-free piezoelectric ceramics", *Journal of Applied Physics*, **127**(19), DOI: 10.1063/5.0006261.
- [11] I. Langmuir (1919), "The arrangement of electrons in atoms and molecules", *Journal of The American Chemical Society*, **41**(6), pp.868-934, DOI: 10.1021/ja02227a002.
- [12] J. Hao, W. Li, J. Zhai, et al. (2019), "Progress in high-strain perovskite piezoelectric ceramics", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **135**, pp.1-57, DOI: 10.1016/j.mser.2018.08.001.
- [13] X.Y. Hyang, M.S. Huang, C.H. Gao, et al. (2013), "Influence of BaSiO₃ doped on the properties of BST capacitor ceramics", *Key Engineering Materials*, **575-576**, pp.91-94, DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.575-576.91.
- [14] R.D. Shannon (1976), "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, **32**(5), pp.751-767, DOI: 10.1107/S0567739476001551.
- [15] A.A. Bokov, Z.G. Ye (2006), "Recent progress in relaxor ferroelectrics and related materials with perovskite structure", *Journal of Materials Science*, **41**, pp.31-52, DOI: 10.1007/s10853-005-5915-7.
- [16] I.W. Chen (2000), "Structural origin of relaxor ferroelectrics-revisited", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **61**(2), pp.197-208, DOI: 10.1016/S0022-3697(99)00282-6.
- [17] C.W. Ahn, C.H. Hong, B.Y. Choi, et al. (2016), "A brief review on relaxor ferroelectrics and selected issues in lead-free relaxors", *Journal of The Korean Physical Society*, **68**, pp.1481-1494, DOI: 10.3938/jkps.68.1481.
- [18] M. Habib, M.H. Lee, F. Akram, et al. (2021), "Temperature-insensitive piezoelectric properties of lead-free BiFeO₃-BaTiO₃ ceramics with high Curie temperature", *Journal of Alloys and Compounds*, **851**, DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.156788.
- [19] M. Li, Q. Li, B. Yan, et al. (2021), "Large strain with enhanced energy-storage and temperature stable dielectric properties in Bi_{0.38}Na_{0.38}Sr_{0.24}Ti_(1-x)(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramics", *Ceramics International*, **47**, pp.1325-1332, DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.08.254.
- [20] R. Kang, Z. Wang, X. Lou, et al. (2021), "Energy storage performance of Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-based relaxor ferroelectric ceramics with superior temperature stability under low electric fields", *Chemical Engineering Journal*, **410**, DOI: 10.1016/j.cej.2020.128376.