

# Mối liên hệ giữa thời gian phục hồi điện môi và tính chất áp điện của hệ vật liệu $Ba_{1-x}Ca_xZr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$

Nguyễn Văn Khiển<sup>1</sup>, Vũ Thị Kim Liên<sup>2,3</sup>, Chu Thị Anh Xuân<sup>1</sup>, Lô Thị Huệ<sup>1</sup>, Phạm Hoài Linh<sup>4</sup>, Nguyễn Thị Ngọc Anh<sup>4</sup>, Nguyễn Văn Quang<sup>5</sup>, Nguyễn Văn Đăng<sup>1</sup>, Lê Tiến Hà<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên, phường Tân Thịnh, TP Thái Nguyên, tỉnh Thái Nguyên, Việt Nam

<sup>2</sup>Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

<sup>3</sup>Viện Nghiên cứu Lý thuyết và Ứng dụng, Trường Đại học Duy Tân, 1 Phùng Chí Kiên, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

<sup>4</sup>Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Duy Tân, 254 Nguyễn Văn Linh, phường Thạc Gián, quận Thanh Khê, TP Đà Nẵng, Việt Nam

<sup>5</sup>Khoa Hoá học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2, 32 Nguyễn Văn Linh, phường Xuân Hòa, TP Phúc Yên, tỉnh Vĩnh Phúc, Việt Nam

Ngày nhận bài 4/4/2023; ngày chuyển phản biện 7/4/2023; ngày nhận phản biện 29/4/2023; ngày chấp nhận đăng 3/5/2023

## Tóm tắt:

Hệ vật liệu  $Ba_{1-x}Ca_xZr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$  (BCZT) (với  $x=0,075-0,175$ ) được chế tạo bằng phương pháp phản ứng rắn ở nhiệt độ nung thiêu kết 1450°C trong 4 giờ. Kết quả phân tích cấu trúc bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy, trong hệ vật liệu cùng tồn tại các cấu trúc pha khác nhau của BCTZ điển hình. Khi tỷ lệ pha tạp Ca tăng trên 17,5% thì xuất hiện thêm pha cấu trúc  $CaTiO_3$  trong mẫu vật liệu. Kết quả phân tích trở kháng vào tần số trong phạm vi 100-2,5 MHz ở nhiệt độ phòng và thời gian phục hồi điện môi đối với tất cả các mẫu ở dạng hình đĩa và hình trụ cho thấy trở kháng, thời gian phục hồi điện môi có xu hướng giảm khi tỷ lệ Ca tăng lên. Kết quả này cho thấy, sự thay thế của ion  $Ca^{2+}$  vào vị trí  $Ba^{2+}$  ảnh hưởng đáng kể đến thời gian phục hồi điện môi và tính chất áp điện của các mẫu BCZT. Các đặc tính áp điện đã được cải thiện và tối ưu hóa ở nồng độ pha tạp 15% Ca, trong đó thời gian phục hồi điện môi có giá trị nhỏ nhất. Mối quan hệ giữa thời gian phục hồi điện môi và tính chất áp điện được phát hiện có liên quan đến sự cùng tồn tại của các pha cấu trúc trong vùng biên pha hình thái được chứng minh bằng kết quả XRD.

**Từ khóa:** giản đồ nhiễu xạ tia X, thời gian phục hồi điện môi, tính chất áp điện.

**Chỉ số phân loại:** 1.3, 1.4, 2.5

## Correlation between dielectric relaxation time and piezoelectric property in $Ba_{1-x}Ca_xZr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$

Van Khiem Nguyen<sup>1</sup>, Thi Kim Lien Vu<sup>2,3</sup>, Thi Anh Xuan Chu<sup>1</sup>, Thi Hue Lo<sup>1</sup>, Hoai Linh Pham<sup>4</sup>, Thi Ngoc Anh Nguyen<sup>4</sup>, Van Quang Nguyen<sup>5</sup>, Van Dang Nguyen<sup>1</sup>, Tien Ha Le<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Institute of Science and Technology, University of Science, Thai Nguyen University, Tan Thinh Ward, Thai Nguyen City, Thai Nguyen Province, Vietnam

<sup>2</sup>Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

<sup>3</sup>Institute of Theoretical and Applied Research, Duy Tan University, 1 Phùng Chí Kiên Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

<sup>4</sup>Faculty of Natural Sciences, Duy Tan University, 254 Nguyễn Văn Linh Street, Thạc Gian Ward, Thanh Khe District, Da Nang City, Vietnam

<sup>5</sup>Hanoi Pedagogical University 2, 32 Nguyễn Văn Linh Street, Xuan Hoa Ward, Phuc Yen City, Vinh Phuc Province, Vietnam

Received 4 April 2023; revised 29 April 2023; accepted 3 May 2023

## Abstract:

The  $Ba_{1-x}Ca_xZr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$  (BCZT) material system (with  $x=0,075-0,175$ ) was fabricated by the solid-state reaction method at a sintering temperature of 1450°C for 4 hours. The results of structural analysis by X-ray diffraction (XRD) showed that different phase structures of typical BCTZ materials coexist in the material system. When the Ca doping ratio increased above 17.5%, an additional  $CaTiO_3$  structural phase appeared in the material sample. The results of impedance analysis at frequencies in the range of 100-2.5 MHz at room temperature and dielectric relaxation time for all samples in both disc and cylindrical shapes showed that the impedance and dielectric relaxation time tended to decrease as the Ca ratio increased. These results showed that substituting  $Ca^{2+}$  ions in place of  $Ba^{2+}$  ions significantly affected the dielectric relaxation time and piezoelectric properties of BCZT samples. The piezoelectric properties were improved and optimised at 15% Ca doping concentration, where the dielectric relaxation time had the smallest value. The relationship between the dielectric relaxation time and piezoelectric properties was found to be related to the coexistence of structural phases in the morphological phase boundary region as demonstrated by XRD results.

**Keywords:** dielectric relaxation time, piezoelectric property, X-ray diffraction.

**Classification numbers:** 1.3, 1.4, 2.5

\*Tác giả liên hệ: Email: halt@mus.edu.vn

### 1. Đặt vấn đề

Tính chất áp điện lớn của hệ vật liệu  $Pb(Zr_{1-2x}Ti_x)O_3$  (PZT) tìm thấy ở quanh nồng độ  $x=0,45-0,48$  được cho là có sự xuất hiện của biên pha hình thái (MPB), trong đó hai pha sắt điện có cấu trúc tứ diện và mặt thoi cùng tồn tại [1, 2]. Giản đồ pha của PZT được đưa ra bởi B. Jaffe và cs (1971) [1] đã được chấp nhận rộng rãi trong nhiều năm cho thấy, MPB ở tỷ lệ nguyên tử  $Zr/Ti \sim 53/47$  trong khoảng nhiệt độ phòng ( $10-370^\circ C$ ). Sau đó, B. Noheda và cs (1999) [2], sử dụng nhiễu xạ điện tử độ phân giải cao đã phát hiện ra sự tồn tại của pha đơn tà trong hợp chất PZT tại MPB ứng với thành phần  $x=0,48$ . Sau đó, sự tồn tại của pha đơn tà đã được chứng minh trong một số hợp chất có nồng độ pha tạp gần MPB [3, 4]. Người ta đã chỉ ra rằng, việc tăng cường các tính chất áp điện khi trong vật liệu tồn tại MPB, trong đó có sự chuyển pha cấu trúc giữa pha tứ diện và pha mặt thoi thông qua pha đơn tà. Do trong cấu trúc đơn tà không có trục đối xứng, các vector phân cực sắt điện có thể quay dễ dàng giữa các trục phân cực của các pha tứ diện và mặt thoi [1]. Mô hình này đã cung cấp một lời giải thích sâu sắc cho các đặc tính áp điện nổi bật trong PZT [2, 3], BZT-xBCT [5-8], BST-xBCT [9], BNT-BT-BKT [10] và KNN [11].

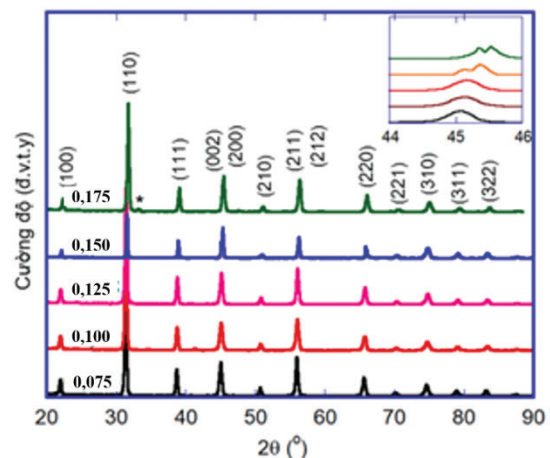
Trong vùng MPB, do sự cùng tồn tại của các pha cấu trúc khác nhau, cấu trúc tinh thể xoắn và biến dạng có thể xảy ra, dẫn đến rối loạn cục bộ. Rối loạn cục bộ và cạnh tranh pha trong MPB có thể làm thay đổi hình dạng của miền sắt điện, từ đó có thể làm thay đổi tính linh hoạt của vách domain sắt điện, ảnh hưởng đến đáp ứng điện môi và thời gian phục hồi điện môi của vật liệu. Trong nghiên cứu trước đây [12, 13], chúng tôi đã tìm hiểu mối quan hệ giữa thời gian phục hồi điện môi và tính chất áp điện trong hợp chất của  $BaTiO_3$  pha tạp Ca (BCT). Trong BCT, thời gian phục hồi điện môi giảm khi nồng độ Ca lên tới 14,8%, sau đó tăng lên khi nồng độ BCT cao hơn, trong khi hằng số áp điện  $d_{33}$  thể hiện xu hướng ngược lại và đạt cực đại ở nồng độ Ca 14,8%. Sự phụ thuộc của thời gian phục hồi điện môi vào nồng độ Ca được suy đoán là kết quả của sự biến dạng mạng cục bộ gây ra bởi sự biến đổi cấu trúc phụ thuộc vào nồng độ Ca [13]. Do đó, mối quan hệ giữa thời gian phục hồi điện môi và các thông số áp điện có thể được quy cho sự cạnh tranh pha trong BCT. Mối tương quan này trong hệ thống áp điện đơn lẻ có thể được áp dụng trong các hệ thống áp điện phức tạp khác. Theo hiểu biết của chúng tôi, loại mối quan hệ này vẫn chưa được nghiên cứu và báo cáo

đầy đủ. Do đó, để hiểu rõ hơn về mối quan hệ giữa thời gian phục hồi điện môi và tính chất áp điện, chúng tôi đã nghiên cứu các tính chất này trong hệ vật liệu BCZT với x thay đổi quanh giá trị lớn nhất của tham số áp điện  $d_{33}$  sau nghiên cứu trước đây của chúng tôi [13]. Như mong đợi, kết quả cho thấy mối quan hệ tương tự như thu được trong hệ BCT. Kết quả của chúng tôi gợi ý một phương pháp thuận tiện mới để ước tính các đặc tính áp điện của vật liệu áp điện.

### 2. Thực nghiệm

Hệ vật liệu BCZT được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Hoá chất ban đầu được sử dụng của Hãng Merck, gồm  $BaCO_3$ ,  $CaCO_3$  và  $TiO_2$ , có độ sạch 99,9%. Các hoá chất được cân theo đúng hợp phần và nghiền trộn trong dung môi cồn, sau đó nung sơ bộ ở  $1200^\circ C$  và nung thiêu kết ở  $1450^\circ C$  trong 4 giờ. Sau đó, mẫu được xử lý để đem đi đo và khảo sát cấu trúc cũng như các tính chất của vật liệu. Cấu trúc tinh thể của vật liệu được nghiên cứu dựa trên máy đo XRD (D500-SIEMENS) với bức xạ  $Cu K\alpha$  ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ). Tính chất điện môi và phổ cộng hưởng trở kháng được đo trong dải tần từ 0 đến 11 MHz bằng máy phân tích trở kháng HP 4192A và LCR 3532 Hioki. Các tham số áp điện được tính toán trên phổ trở kháng cộng hưởng sử dụng tiêu chuẩn áp điện IEEE 176-1987.

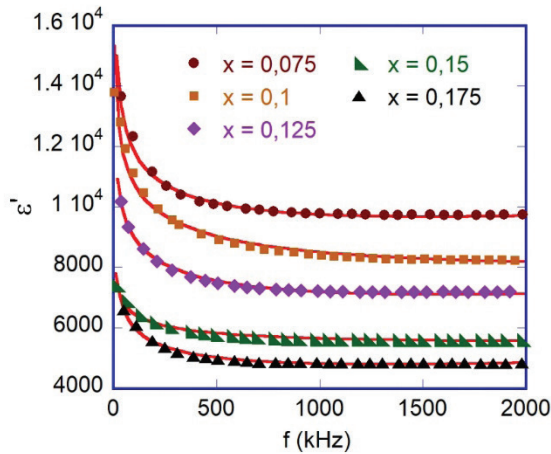
### 3. Kết quả và bàn luận



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của hệ mẫu  $Ba_{1-x}Ca_xZr_{0,1}Ti_{0,9}O_3$ .

Hình 1 là giản đồ nhiễu xạ XRD của hệ mẫu BCZT đã chế tạo được. Kết quả XRD cho thấy, khi nồng độ  $x \leq 0,15$  tất cả các đỉnh đều đặc trưng cho cấu trúc perovskite đa tinh thể điển hình của hệ mẫu BCZT, không có bất kỳ pha tạp chất thứ cấp nào. Điều này chứng tỏ, khi nồng độ  $x \leq 0,15$  Ca đã

thay thế cho Ba trong mạng nền của vật liệu. Khi nồng độ Ca tăng lên đến 0,175 thì xuất hiện thêm pha CaTiO<sub>3</sub> được đánh dấu (\*) trên giản đồ. Giản đồ XRD còn cho thấy, khi tăng dần nồng độ Ca thay thế cho Ba có sự tách đỉnh nhiễu xạ (thể hiện trên hình phóng to ứng với góc 2θ từ 44 đến 46°). Sự tách các đỉnh nhiễu xạ có thể gợi ý rằng, có nhiều loại cấu trúc tinh thể cùng tồn tại trong mẫu này. Chúng có thể là các pha hình thoi, tứ diện và tam tà trong vùng MPB như đã báo cáo trong các công trình khác [4, 5]. Điều này cho thấy, Ca đã thay thế thành công cho Ba và sự chuyển pha cấu trúc này là do bán kính ion của Ca<sup>2+</sup> nhỏ hơn so với của Ba<sup>2+</sup> (bán kính của Ca<sup>2+</sup> và Ba<sup>2+</sup> lần lượt là 0,1 và 0,135 nm [14]). Bên cạnh đó, hiệu ứng kích thước hạt có thể gây ra sự cùng tồn tại của nhiều pha cấu trúc khác nhau trong vật liệu, chẳng hạn như hợp chất BaTiO<sub>3</sub>, với kích thước hạt trung bình trong khoảng 0,1-1,0 μm [9, 10, 12, 15-19]. Sự chuyển tiếp pha cấu trúc từ trực thoi sang tứ giác ở nhiệt độ khoảng 24°C cũng đã được quan sát thấy trong các mẫu gốm BaTiO<sub>3</sub> với kích thước hạt vài μm [15, 19].



Hình 2. Sự phụ thuộc hằng số điện môi vào tần số của hệ mẫu Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Zr<sub>0,1</sub>Ti<sub>0,9</sub>O<sub>3</sub> (các điểm chấm) và đường làm khớp theo công thức Debye (đường nét liền).

Tính chất điện môi của hệ BCZT phụ thuộc vào tần số được thể hiện trên hình 2. Để tính thời gian phục hồi điện môi, chúng tôi sử dụng công thức Debye:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) / [1 + (j\omega\tau)^{1-\beta}]$$

trong đó:  $\epsilon^*$  là hằng số điện môi phức;  $\epsilon_s$  và  $\epsilon_\infty$  lần lượt là hằng số điện môi tĩnh và hằng số điện môi ở tần số cao;  $j$  là tham số phức;  $\omega$  là tần số;  $\tau$  là thời gian phục hồi điện môi và  $0 \leq \beta < 1$  là tham số thực nghiệm liên quan đến hàm phân bố của thời gian phục hồi đã được chấp nhận lần đầu tiên

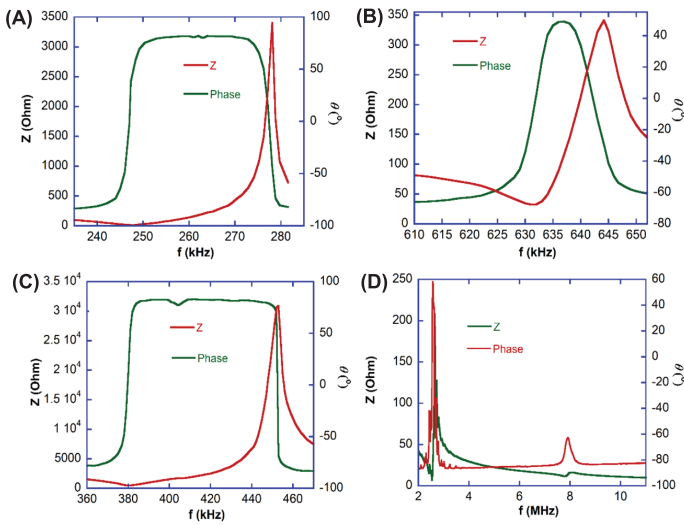
bởi K.S. Cole và cs (1941) [20]. Các đường làm khớp với dữ liệu thực nghiệm cũng được thể hiện trong hình 2, các thông số làm khớp được liệt kê trong bảng 1.

Bảng 1. Các thông số làm khớp theo tần số điện môi phụ thuộc vào tần số.

Mẫu	$\epsilon_\infty$	$\epsilon_s - \epsilon_\infty$	$\tau$ (s)	$\beta$
x=0,075	1015,655	624,9524	0,0085304	0,22551
x=0,1	859,7143	581,2143	0,0077210	0,22566
x=0,125	745,369	383,8452	0,0072954	0,22546
x=0,15	6515,295	2468,759	0,0071819	0,22591
x=0,175	639,619	408,8929	0,0085913	0,22554

Kết quả thu được cho thấy, thời gian phục hồi điện môi giảm khi tăng nồng độ Ca và đạt giá trị tối thiểu 0,0071819 ở nồng độ Ca là 0,15. Điều này có thể được giải thích là do bán kính của Ca<sup>2+</sup> nhỏ hơn so với bán kính của Ba<sup>2+</sup> nên Ca<sup>2+</sup> linh động hơn và dễ dịch chuyển khỏi điểm mạng tinh thể của nó theo nhiều hướng khác nhau, dẫn đến giảm thời gian phục hồi điện môi. Hơn nữa, việc BCT có thể dẫn đến các rối loạn ở quy mô nguyên tử và thay đổi hình dạng miền sắt điện ở các ranh giới pha, điều này được chứng minh là rất quan trọng đối với phản ứng điện môi và áp điện lớn [21]. Tại nồng độ Ca 0,15, cực đại nhiễu xạ (002) được chia thành nhiều đỉnh riêng biệt, ngụ ý ba điểm chuyển pha trong MPB. Sự cạnh tranh pha tại MPB có thể gây ra sự triệt tiêu tính dị hướng phân cực và làm cho các thành miền linh hoạt hơn [21]. Các yếu tố này có thể góp phần làm giảm thời gian phục hồi với hàm lượng Ca lên tới 0,15. Thời gian phục hồi điện môi sau đó tăng lên với nồng độ BCT cao hơn. Hiện tượng này có thể bắt nguồn từ sự biến dạng mạng gây ra bởi sự thay thế Ba bằng Ca trong vật liệu, cũng như sự gia tăng số lượng khuyết tật điểm. Khi nồng độ Ca tăng đến ngưỡng tới hạn thì có thể xảy ra sự biến đổi cấu trúc (ví dụ: pha CaTiO<sub>3</sub> xuất hiện ở nồng độ x=0,175). Sự biến dạng và biến đổi mạng tinh thể của cấu trúc có thể làm tăng số lượng các tâm ghim như khuyết điểm, vùng điện tích không gian tại ranh giới hạt, ảnh hưởng đến momen lưỡng cực và điều khiển tương tác lưỡng cực-lưỡng cực, do đó dẫn đến tăng thời gian phục hồi [22-25].

Để tính được các thông số áp điện, sự phụ thuộc tần số của tổng trở vào pha của nó đã được nghiên cứu trên cả mẫu hình đĩa và hình trụ, như được trình bày trong hình 3. Các thông số áp điện được tính toán bằng cách sử dụng tiêu chuẩn IEEE 176-1987.



Hình 3. Phổ dao động theo phương bán kính tần số cơ bản (A) và hài bậc hai (B), chiều dài thanh (C) và chiều dày đĩa (D) của mẫu  $x=0,15$  đại diện.

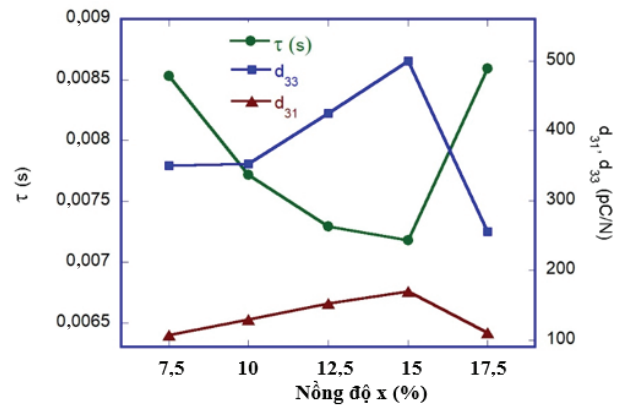
Kết quả tính toán các thông số áp điện được liệt kê trong bảng 2.

Bảng 2. Thông số áp điện của hệ vật liệu  $Ba_{1-x}Ca_xZr_{0,1}Ti_{0,9}O_3$ .

Mẫu	$x=0,075$	$x=0,1$	$x=0,125$	$x=0,15$	$x=0,175$
$k_p$	0,36	0,41	0,47	0,49	0,31
$k_{33}$	0,42	0,46	0,51	0,61	0,33
$Q_m$	198,3	170,4	151,2	124,4	159,8
$k_{31}$	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2
$d_{31}$ (pC/N)	107,7	127,9	153	169,9	110,7
$d_{33}$ (pC/N)	350,04	352,43	474,41	500,17	255,62
$g_{31}$ ( $10^{-3}$ Vm/N)	4,4	5,1	5,9	6,0	3,9
$g_{33}$ ( $10^{-3}$ Vm/N)	6,39	6,9	8,87	9,79	4,9

Kết quả thu được cho thấy, hằng số điện cơ và hằng số áp điện tăng theo nồng độ Ca, đạt cực đại ở nồng độ Ca là 15%, sau đó giảm khi nồng độ BCT tăng. Các giá trị thu được tối đa của  $d_{33}$  và  $k_{33}$  lần lượt là 500,17 pC/N và 0,61. Hằng số áp điện cao nhất thu được ứng với  $x=0,15$  có thể là do sự cạnh tranh giữa các pha sắt điện. Như đã đề cập ở trên, MPB tại điểm ba chuyển pha có khả năng tồn tại ở nồng độ Ca là 0,15. Sự chuyển đổi giữa các pha sắt điện tại MPB dẫn đến sự mất ổn định của trạng thái phân cực. Do đó, vector phân cực có thể quay dễ dàng theo các hướng của ứng suất cơ học bên ngoài hoặc điện trường, dẫn đến hằng số áp điện cao và hằng số điện môi cao. W. Liu và cs (2009) [5] đã chỉ ra rằng, quá trình chuyển pha tại điểm ba là quá trình chuyển đổi liên tục và năng lượng tự do của thành phần MPB là đẳng hướng, không phụ thuộc vào hướng phân cực. Nói cách khác, tính dị hướng phân cực tại MPB bị biến mất

và vector phân cực có thể quay mà không có rào cản năng lượng. Ngay cả trong trường hợp không lý tưởng, không phải là điểm ba chuyển pha, tính bất đẳng hướng phân cực trong MPB giữa tứ giác và tứ diện là rất yếu, dẫn đến một rào cản năng lượng thấp đối với sự quay phân cực cho phép phản ứng áp điện và điện môi cao.



Hình 4. Sự phụ thuộc thời gian phục hồi điện môi và các thông số áp điện vào nồng độ của hệ mẫu  $Ba_{1-x}Ca_xZr_{0,1}Ti_{0,9}O_3$ .

Hình 4 mô tả mối quan hệ giữa thời gian phục hồi điện môi và các hằng số áp điện  $d_{33}$  và  $d_{31}$  được tính ở trên. Cả thời gian phục hồi điện môi và hằng số áp điện đều thể hiện sự phụ thuộc không đơn điệu với nồng độ Ca. Trong khi thời gian phục hồi điện môi giảm xuống, giá trị tối thiểu ở nồng độ Ca là 15% trước khi tăng trở lại, các hằng số áp điện  $d_{33}$  và  $d_{31}$  tăng lên giá trị tối đa tại điểm tối thiểu của thời gian phục hồi điện môi trước khi giảm. Như đã bàn luận ở trên, cả diễn biến của thời gian phục hồi điện môi và hằng số áp điện với nồng độ Ca dường như liên quan đến sự cạnh tranh pha tại MPB. Bất đẳng hướng phân cực thấp và làm biến đổi vách domain sắt điện đi đôi với nhau trong MPB [5], dẫn đến giảm thời gian phục hồi điện môi và tăng cường hằng số áp điện. Đặc biệt ở nồng độ Ca là 15%, điểm tới hạn có thể tồn tại loại chuyển ba pha tại MPB, sự biến mất của tính dị hướng phân cực và không có rào cản năng lượng đối với sự quay phân cực có thể tạo ra hằng số áp điện cực đại. Đồng thời, sự quay phân cực cục bộ cũng có thể làm cho vách miền domain mềm hơn [5, 21], dẫn đến thời gian phục hồi điện môi tối thiểu. Do đó, tại điểm có giá trị thời gian phục hồi điện môi nhỏ nhất có khả năng thu được giá trị cực đại của hằng số áp điện. Trong thực tế, thời gian phục hồi có thể được ước tính dễ dàng hơn hằng số áp điện, mối tương quan giữa thời gian phục hồi điện môi và các tham số áp điện có thể gợi ý một phương pháp mới để dự đoán tính chất và chất lượng của vật liệu áp điện.

#### 4. Kết luận

Nghiên cứu chế tạo thành công hệ vật liệu BCZT bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Sự thay thế Ca cho Ba ảnh hưởng đến cấu trúc pha, tính chất điện môi và áp điện của vật liệu. Các thông số áp điện  $d_{33}$  và  $k_{33}$  được tăng cường đáng kể và đạt giá trị tối đa lần lượt là 500,17 pC/N và 0,61 ứng với nồng độ  $x=0,15$ . Trong khi đó, thời gian phục hồi điện môi giảm theo nồng độ Ca và sau đó đạt giá trị cực tiểu ở cùng nồng độ Ca có hằng số áp điện cực đại. Hiện tượng này có thể được giải thích bằng sự cạnh tranh pha và sự quay phân cực trong MPB. Nghiên cứu này đi tiên phong trong xác định mối quan hệ giữa thời gian phục hồi điện môi và hằng số áp điện lớn trong hệ vật liệu. Mối tương quan này có thể được áp dụng để dự đoán tính chất áp điện của vật liệu. Các nghiên cứu sâu hơn về các hệ áp điện nói chung sẽ được thực hiện trong tương lai để làm rõ mối quan hệ này.

#### LỜI CẢM ƠN

Bài báo được hỗ trợ kinh phí bởi đề tài do Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) quản lý, mã số 103.02-2020.34. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] B. Jaffe, W. Cook, H. Jaffe (1971), *Piezoelectric Ceramics*, Academic, NY, DOI: 10.1016/B978-0-12-379550-2.X5001-7.

[2] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, et al. (1999), “A monoclinic ferroelectric phase in the  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  solid solution”, *Appl. Phys. Lett.*, **74(14)**, pp.2059-2061, DOI: 10.1063/1.123756.

[3] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, et al. (2001), “Polarization rotation via a monoclinic phase in the piezoelectric  $92\%\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - $8\%\text{PbTiO}_3$ ”, *Phys. Rev. Lett.*, **86(17)**, pp.3891-3894, DOI: 10.1103/PhysRevLett.86.3891.

[4] D. Xue, Y. Zhou, H. Bao, et al. (2011a), “Elastic, piezoelectric, and dielectric properties of  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ - $50(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  Pb-free ceramic at the morphotropic phase boundary”, *J. Appl. Phys.*, **109(5)**, DOI: 10.1063/1.3549173.

[5] W. Liu, X. Ren (2009), “Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics”, *Phys. Rev. Lett.*, **103**, DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.257602.

[6] J. Gao, D. Xue, Y. Wang, et al. (2011), “Microstructure basis for strong piezoelectricity in Pb-free  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ - $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  ceramics”, *Appl. Phys. Lett.*, **99(9)**, DOI: 10.1063/1.3629784.

[7] D. Xue, J. Gao, Y. Zhou, et al. (2015), “Phase transitions and phase diagram of  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ - $x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  Pb-free system by anelastic measurement”, *J. Appl. Phys.*, **117(12)**, DOI: 10.1063/1.4916713.

[8] M. Yao, Y. Pu, Z. Gao, et al. (2016), “Low-temperature sintering, structure transition and dielectric properties of  $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$  with  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  addition”, *Ceram. Int.*, **42**, pp.10922-10928, DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2016.03.226.

[9] D. Xue, Y. Zhou, H. Bao, et al. (2011b), “Large piezoelectric effect in Pb-free  $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ - $x(\text{Ba},\text{Ca})\text{TiO}_3$  ceramics”, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, DOI: 10.1063/1.3640214.

[10] J.F. Trelcat, C. Courtois, M. Rguiti, et al. (2012), “Morphotropic phase boundary in the BNT-BT-BKT system”, *Ceram. Int.*, **38(4)**, pp.2823-2827, DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.11.053.

[11] Y. Guo, K.I. Kakimoto, H. Ohsato (2004), “Phase transitional behavior and piezoelectric properties of  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ - $\text{LiNbO}_3$  ceramics”, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, pp.4121-4123, DOI: 10.1063/1.1813636.

[12] L.V. Hong, N.V. Khien, T.V. Chuong (2015), “Dielectric relaxation of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ”, *Mater. Trans.*, **56**, pp.1374-1377, DOI: 10.2320/matertrans.MA201543.

[13] V.K. Nguyen, T.H.P. Le, T.K.C. Tran, et al. (2017), “Influence of Ca substitution on piezoelectric properties of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ”, *J. Electron. Mater.*, **46**, pp.3603-3609.

[14] R.D. Shannon (1976), “Revised ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides”, *Acta Cryst.*, **32(5)**, pp.751-767, DOI: 10.1107/S0567739476001551.

[15] D. McCauley, R.E. Newnham, C.A. Randall (1998), “Intrinsic size effects in a barium titanate glass-ceramic”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81(4)**, pp.979-987, DOI: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02435.x.

[16] P. Zheng, J.L. Zhang, Y.Q. Tan, et al. (2012), “Grain-size effects on dielectric and piezoelectric properties of poled  $\text{BaTiO}_3$  ceramics”, *Acta Mater.*, **60(13-14)**, pp.5022-5030, DOI: 10.1016/j.actamat.2012.06.015.

[17] T. Karaki, S. Maruyama, R. Chikazawa, et al. (2012), “Modified  $\text{BaTiO}_3$  piezoelectric ceramics with  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Li}_2\text{O}$  additive”, *Ferroelectrics*, **439(1)**, pp.83-87, DOI: 10.1080/00150193.2012.741933.

[18] R. Tazaki, D. Fu, M. Itoh, et al. (2009), “Lattice distortion under an electric field in  $\text{BaTiO}_3$  piezoelectric single crystal”, *J. Phys. Condens. Matter.*, **21(21)**, DOI: 10.1088/0953-8984/21/21/215903.

[19] R. Sonia, K. Patel, P. Kumar, et al. (2012), “Low temperature synthesis and dielectric, ferroelectric and piezoelectric study of microwave sintered  $\text{BaTiO}_3$  ceramics”, *Ceram. Int.*, **38(2)**, pp.1585-1589, DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.09.045.

[20] K.S. Cole, R.H. Cole (1941), “Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics”, *J. Chem. Phys.*, **9**, pp.341-351, DOI: 10.1063/1.1750906.

[21] Y. Tomita, T. Kato (2013), “Relaxor behavior and morphotropic phase boundary in a simple model”, *J. Phys. Soc. Japan.*, **82**, pp.1-5, DOI: 10.7566/JPSJ.82.063002.

[22] X.X. Huang, T.F. Zhang, X.G. Tang, et al. (2016), “Dielectric relaxation and pinning phenomenon of  $(\text{Sr},\text{Pb})\text{TiO}_3$  ceramics for dielectric tunable device application”, *Sci. Rep.*, **6**, DOI: 10.1038/srep31960.

[23] D. Adamchuk R. Grigalaitis, S. Svirskas, et al. (2019), “Distribution of relaxation tie in relaxor ferroelectric  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Ce}_{0.2})\text{O}_3$ ”, *Ferroelectrics*, **553**, pp.103-110, DOI: 10.1080/00150193.2019.1683502.

[24] S.Y. Chen, H. Mana-ay, K.C. Feng, et al. (2024), “High-performance electric energy storage in  $\text{BiFeO}_3$ - $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3$  relaxor ferroelectric ceramics”, *Ceram. Int.*, **50(24)**, pp.54047-54056, DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.10.262.

[25] M. Tihtih, J.E.F.M. Ibrahim, M.A. Basyooniet, et al. (2023), “Development of Yttrium-doped  $\text{BaTiO}_3$  for next-generation multilayer ceramic capacitors”, *ACS Omega*, **8(9)**, pp.8448-8460, DOI: 10.1021/acsomega.2c07497.