

## CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU ĐẶC TRƯNG CHUYỂN PHA NHÒE CỦA HỆ GỐM $(1-x)\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,4}\text{K}_{0,1})\text{TiO}_3 - x(\text{Ba}_{0,844}\text{Ca}_{0,156})(\text{Zr}_{0,096}\text{Ti}_{0,904})\text{O}_3$

Nguyễn Thị Tuyết Trinh<sup>1</sup>, Lê Đại Vương<sup>2\*</sup>, Võ Thanh Tùng<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Trường THPT Pleiku, Gia Lai

<sup>2</sup>Trường Cao đẳng Công nghiệp Huế

<sup>3</sup>Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

\*Email: ledaivuongqb@gmail.com

Ngày nhận bài: 13/4/2020; ngày hoàn thành phản biện: 14/4/2020; ngày duyệt đăng: 14/7/2020

### TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, các khuôn  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  được tổng hợp bằng phương pháp muối nóng chảy. Từ các khuôn  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , chúng tôi đã nghiên cứu chế tạo gốm không chì  $(1-x)\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,4}\text{K}_{0,1})\text{TiO}_3 - x(\text{Ba}_{0,844}\text{Ca}_{0,156})(\text{Zr}_{0,096}\text{Ti}_{0,904})\text{O}_3$  (BNKT-BCZT, với  $x = 0,0; 0,025; 0,05; 0,075$  và  $0,1$ ) sử dụng kỹ thuật định hướng. Ảnh hưởng của nồng độ BCZT đến cấu trúc và đặc trưng chuyển pha nhòe của hệ gốm đã được khảo sát. Kết quả thực nghiệm cho thấy rằng tất cả các mẫu đều có pha perovskit tinh khiết với cấu trúc pha thay đổi từ cấu trúc tam trục ( $R3c$ ) sang cấu trúc tứ giác ( $P4bm$ ) trong vùng nồng độ BCZT từ 0 đến 0,1 mol bằng kỹ thuật tinh chỉnh Rietveld của các mẫu XRD. Tại nồng độ  $x = 0,05$  mol, hệ gốm có tính chất điện môi tốt nhất: Mật độ gốm ( $\rho$ ) là  $5,99 \text{ g/cm}^3$  (đạt 99,1% giá trị lý thuyết) với hệ số nén chặt đạt 0,98, hằng số điện môi  $\epsilon_{\text{max}} = 6680$ , hằng số điện môi tại nhiệt độ phòng  $\epsilon = 1323$  và  $\tan \delta = 0,045$ .

**Từ khóa:**  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , BNKT-BCZT, Gốm không chì.

### 1. MỞ ĐẦU

Hơn 60 năm qua, vật liệu sắt điện được nghiên cứu rộng rãi cả về phương diện nghiên cứu cơ bản và ứng dụng do những hiệu ứng vật lý quan trọng của chúng như tính sắt điện, áp điện, hỏa điện, hiệu ứng quang phi tuyến. Các vật liệu này có khả năng ứng dụng để chế tạo tụ điện, bộ nhớ dung lượng lớn, các biến tử siêu âm công suất. Trong số các vật liệu này, PZT được quan tâm hơn cả do nó sở hữu các tính chất áp điện tuyệt vời [1-3]. Tuy nhiên, việc sử dụng các vật liệu chứa chì đang gây ra những vấn đề môi trường nghiêm trọng do độc tính của chì. Vì vậy, việc phát triển các hệ vật liệu không chì với các tính chất áp điện tốt để thay thế cho PZT đang được đặt

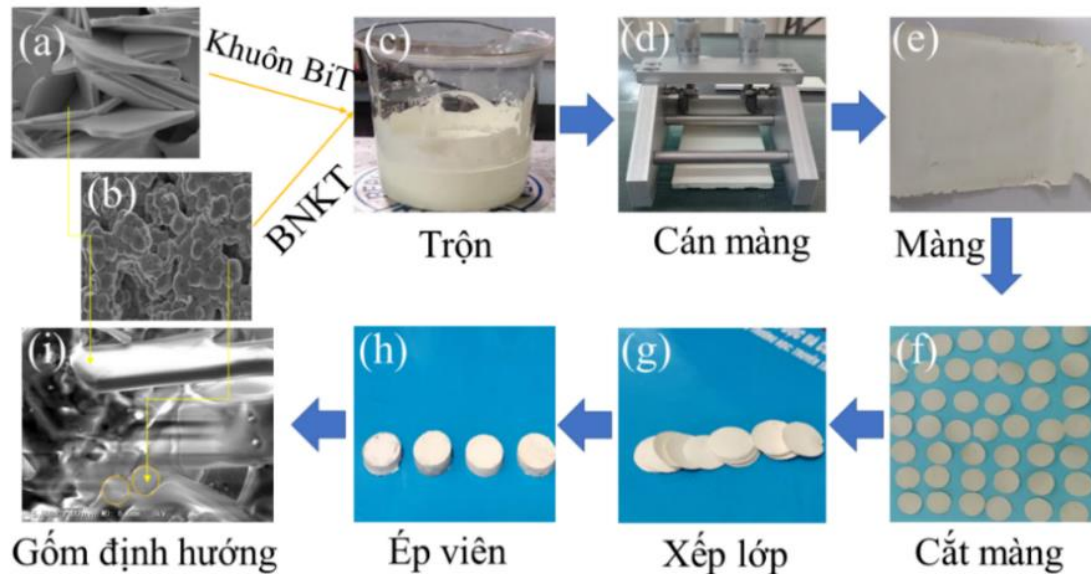
*Chế tạo và nghiên cứu đặc trưng chuyển pha nhòe của hệ gốm  $(1-x)\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,4}\text{K}_{0,1})\text{TiO}_3 - \dots$*

ra bức thiết. Gần đây, các vật liệu không chì đã trở thành đối tượng nghiên cứu chính và đã có nhiều vật liệu được chế tạo bao gồm các sắt điện có cấu trúc perovskite, cấu trúc. Về cơ bản, tính chất áp điện của các vật liệu không chì vẫn kém hơn hẳn so với vật liệu chứa chì. Hệ vật liệu  $(\text{Ba}_{0,844}\text{Ca}_{0,156})(\text{Zr}_{0,096}\text{Ti}_{0,904})\text{O}_3$  (BZT-BCT) có hệ số áp điện  $d_{33}$  đạt giá trị 620 pC/N khi  $x = 50\%$ , cao hơn cả giá trị thu được trên PZT-5H. Các tác giả còn nhận định, hệ số áp điện  $d_{33}$  của thành phần BZT-50BCT ở dạng đơn tinh thể hoặc định hướng theo một số phương tinh thể xác định (texture) có thể đạt giá trị 1500 pC/N. Trong các vật liệu gốm truyền thống, các hạt định hướng ngẫu nhiên, và các tính chất đo được chính là giá trị trung bình của tất cả các hạt. Các tính chất của gốm (đa tinh thể) luôn nhỏ hơn so với đơn tinh thể. Gần đây, công nghệ được sử dụng để định hướng sự phát triển tinh thể của vật liệu (tức là sự sắp xếp cùng hướng trục tinh thể trong các hạt theo một định hướng xác định) được gọi là kỹ thuật định hướng (texturing engineering). Vì vậy, các tính chất áp điện của chúng lớn hơn so với gốm truyền thống [4, 5]. Cho đến nay, kỹ thuật định hướng được xem là chìa khóa để nâng cao các hệ số áp điện của các hệ vật liệu không chì [6]. Có nhiều phương pháp được đưa ra nhằm sắp xếp trật tự các hạt trong gốm để từ đó kiểm soát sự phát triển định hướng của chúng. Có thể kể đến là phương pháp rèn nóng (Hot forge), định hướng bằng từ trường (Magnetic orientation) và kéo tấm (Tape casting) [7]. Ngoài những phương pháp kể trên, phương pháp phát triển hạt trên cơ sở khuôn định hướng (TGG) được sử dụng nhiều nhất vì nó hiệu quả và không đòi hỏi đầu tư trang thiết bị lớn. Vì vậy, *“Chế tạo và nghiên cứu đặc trưng chuyển pha nhòe của hệ gốm  $(1-x)\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,4}\text{K}_{0,1})\text{TiO}_3 - x(\text{Ba}_{0,844}\text{Ca}_{0,156})(\text{Zr}_{0,096}\text{Ti}_{0,904})\text{O}_3$ ”* sử dụng phương pháp triển hạt trên cơ sở khuôn định hướng  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Với mục tiêu có thể nghiên cứu, cải thiện và nâng cao hơn nữa các tính chất của hệ sắt điện không chì BNKT-BCZT.

## 2. THỰC NGHIỆM

Trong nghiên cứu này, các khuôn  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  được tổng hợp từ các oxit  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (99%),  $\text{TiO}_2$  (99%) bằng phương pháp muối nóng chảy [8] với sự hỗ trợ của hỗn hợp muối  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ . Bột  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (Hình 1(a)) và bột  $(1-x)\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,4}\text{K}_{0,1})\text{TiO}_3 - x(\text{Ba}_{0,844}\text{Ca}_{0,156})(\text{Zr}_{0,096}\text{Ti}_{0,904})\text{O}_3$  (BNKT-BCZT, với  $x = 0,0; 0,025; 0,05; 0,075$  và  $0,1$ ) đã được xác định trước được trộn với nhau và được nghiền bi trong 20 giờ trong môi trường ethanol. Sau đó, bột được sấy khô và nung sơ bộ ở  $850^\circ\text{C}$  trong 2 giờ để tạo thành hợp chất BNKT-BCZT (Hình 1(b)). Chất kết dính (10% khối lượng) được trộn với hỗn hợp trên và khuấy từ trong thời gian 1 giờ (Hình 1(c)) sao cho tạo ra một dung dịch huyền phù đồng nhất. Sau đó, cán dung dịch trên các tấm gạch men hoặc tấm kính với độ dày khoảng vài trăm micro mét tạo thành những tấm mỏng (Hình 1(d)). Các màng này được để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ (Hình 1(e)). Sau đó, các màng được cắt hình tròn có đường kính 12 mm (Hình 1(f)) và được xếp chồng với nhau khoảng 40-45 lớp màng (Hình 1(g)), sau đó ép tạo thành viên gốm có độ dày khoảng 2

mm với đường kính 12 mm (Hình 1(h)). Gốm được thiêu kết tại nhiệt độ 1100 °C trong 3 giờ.



Hình 1. Sơ đồ chế tạo gốm BNKT-BCZT định hướng

Mật độ gốm của các mẫu được xác định bằng phương pháp Archimedes. Sự hình thành pha của vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (D8 ADVANCE). Các tính chất điện của hệ gốm được đo bằng hệ đo tự động hóa RLC HIOKI 3532, HP 4193A.

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

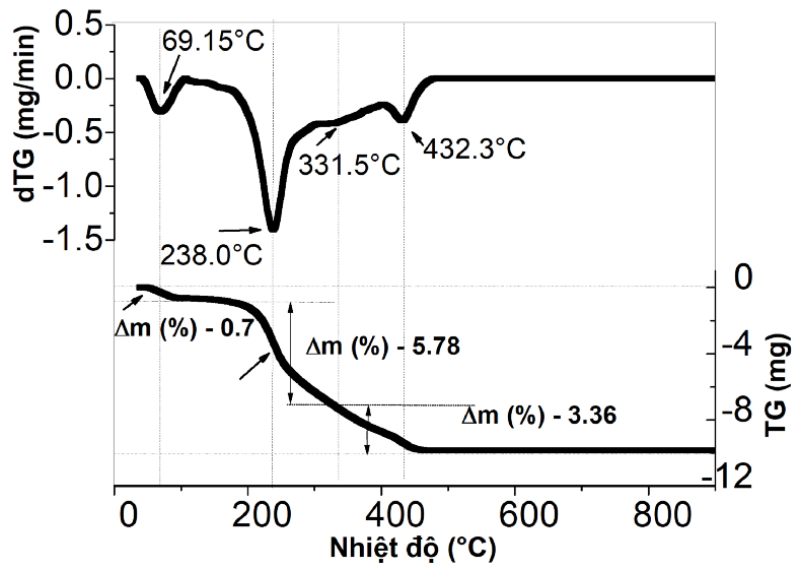
Như đã trình bày ở hình 1 về sơ đồ chế tạo hệ gốm không chì định hướng BNKT-BCZT. Trong phương pháp này, chúng tôi đã sử dụng khuôn  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BiT) và bột BNKT-BCZT ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  và  $\text{CaCO}_3$  với độ tinh khiết  $\geq 99,5\%$ ) làm nguyên liệu ban đầu. Các hạt BNKT-BCZT sẽ lấp đầy khoảng trống giữa khuôn mẫu  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  và ngăn chặn sự sắp xếp sát lại của các hạt BiT, tức là tránh sự tiếp xúc trực tiếp giữa các hạt BiT với nhau [9]. Trong quy này cần lưu ý là việc bổ sung các chất liên kết để cán màng là cần thiết, tuy nhiên việc tồn tại chúng trong gốm ảnh hưởng đến cấu trúc, vi cấu trúc và các tính chất của gốm. Do đó, trong quá trình nung thiêu kết cần loại bỏ nó ra khỏi gốm. Theo giản đồ phân tích nhiệt DTA và TGA của màng BNKT hình 2, đường cong DTA có các đỉnh hấp thụ nhiệt tại 69,15°C, tương ứng với sự bay hơi nước (loại bỏ các phân tử nước) trong mẫu [10], trọng lượng của mẫu giảm khoảng 0,7% khối lượng. Vùng chuyển tiếp thứ hai ở khoảng 238 °C có thể liên quan đến việc giải phóng các nhóm acetyl [11], tổng khối lượng giảm tương ứng với giai đoạn này khoảng 5,78%. Đỉnh tỏa nhiệt thứ ba tại 331,51°C, do sự suy giảm cấu trúc các lớp màng [12]. Ở giai đoạn cuối, các lớp màng phân hủy thành oxit carbon và

Chế tạo và nghiên cứu đặc trưng chuyển pha nhòe của hệ gốm  $(1-x)\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,4}\text{K}_{0,1})\text{TiO}_3 - \dots$

hydrocacbon dễ bay hơi ở nhiệt độ trên  $360^\circ\text{C}$  với đỉnh tỏa nhiệt ở  $432,3^\circ\text{C}$ . Trong thực tế, việc sử dụng nhiệt độ khử chất hữu cơ tại  $432,3^\circ\text{C}$  và ủ trong 2 giờ sẽ không cho mẫu có các tính chất như mong muốn. Vấn đề này có thể do khi phân tích DTA và TGA, nhiệt độ được tăng đều với tốc độ  $10^\circ\text{C}/\text{phút}$  và không có thời gian lưu nhiệt, vì vậy với một khối lượng mẫu nhỏ, trong thời gian này phản ứng tạo pha đã xảy ra. Tuy nhiên, đối với khối lượng mẫu lớn, với nhiệt độ nung sơ bộ  $432,3^\circ\text{C}$  trong thời gian 2 giờ là không đủ để loại bỏ các chất kết dính hữu cơ trong các mẫu. Vì vậy, để có mẫu gốm với chất lượng tốt thường chọn nhiệt độ khử các chất kết dính hữu cơ trong các mẫu là  $550^\circ\text{C}$  và lưu trong 2 giờ. Bảng 1 biểu diễn các thông số mạng, hệ số nén chặt và mật độ của gốm ở các nồng độ khác nhau. Trong đó, hệ số nén chặt ( $DF$ ) được tính theo công thức 1 [13].

$$DF = \frac{\rho_m - \rho_g}{\rho_t - \rho_g} \quad (1)$$

Trong đó, ( $\rho_t$ ) là mật độ lý thuyết, ( $\rho_m$ ) là mật độ đo thực tế, và ( $\rho_g$ ) là mật độ của gốm sau khi nung  $550^\circ\text{C}$  trong 2 giờ và chưa thiêu kết.

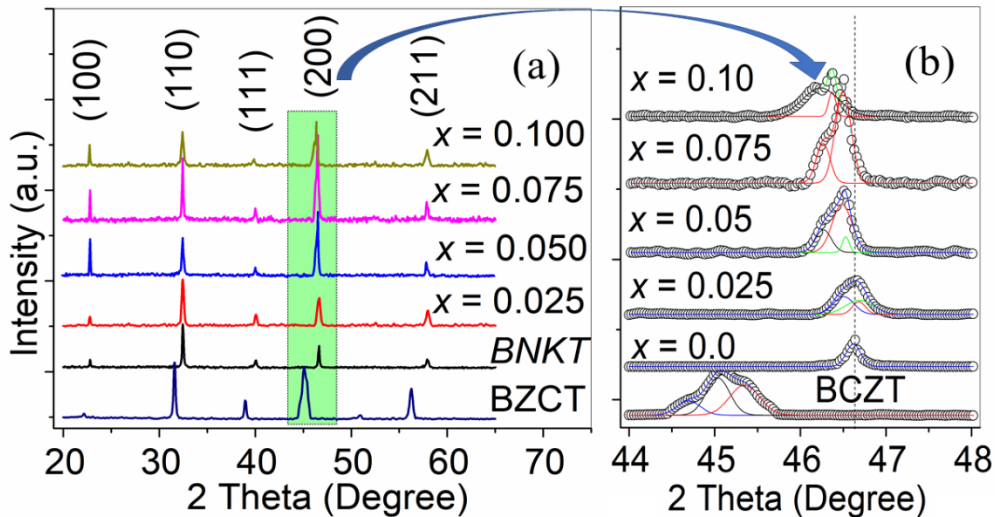


Hình 2. Giản đồ phân tích nhiệt DTA và TGA của màng BNKT

Hệ số nén chặt tăng khi nồng độ BCZT tăng và đạt giá trị cao nhất 0,97 tại nồng độ 0.05 mol, sau đó giảm dần. Hệ số này là nguyên nhân làm cho mật độ của gốm tăng có giá trị lớn nhất là  $5,97 \text{ g/cm}^3$  (mật độ tương đối 99,1% giá trị lý thuyết) như thể hiện trong bảng 1. Điều này là kết quả của các cơ chế gia tăng mật độ, và là kết quả của sự co lại do nhiệt [14].

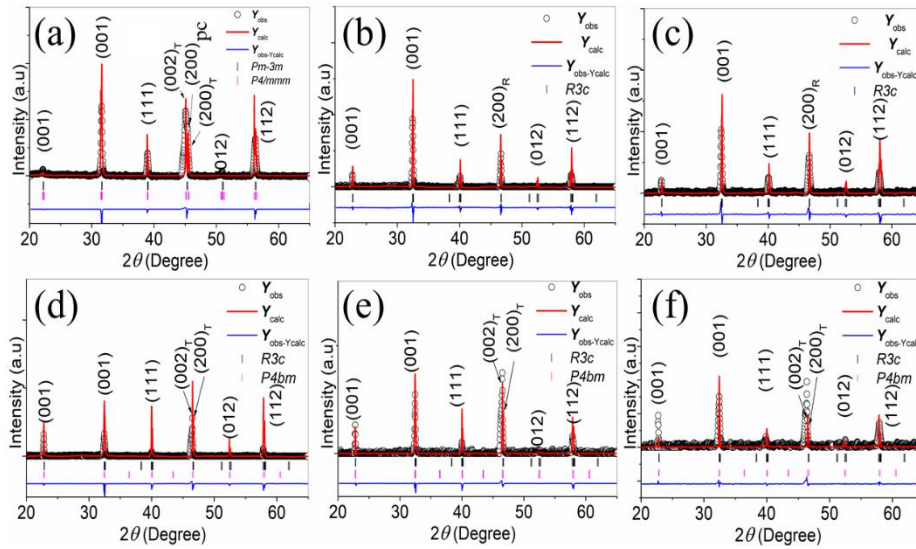
Bảng 1. Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết đến hành vi thiêu kết gốm

| Thành phần $x$ | Hệ số nén chặt | Mật độ gốm ( $\text{g/cm}^3$ ) | Mật độ tương đối (%) |
|----------------|----------------|--------------------------------|----------------------|
| 0,00           | 0,97           | 5,94                           | 98,5                 |
| 0,025          | 0,91           | 5,88                           | 95,9                 |
| 0,050          | 0,98           | 5,97                           | 99,1                 |
| 0,075          | 0,97           | 5,94                           | 98,8                 |
| 0,100          | 0,96           | 5,89                           | 98,3                 |

Hình 3. Các mẫu XRD của gốm  $(1-x)\text{BNKT}-x\text{BCZT}$  với  $2\theta$  từ: (a)  $20^\circ - 65^\circ$ , và (b)  $44^\circ - 48^\circ$ 

Bảng 2. Các tham số cấu trúc tinh thể của gốm BNKT pha tạp BCZT được tính toán bằng cách tinh chỉnh Rietveld của các mẫu XRD

| Mẫu gốm            | $a = b$ | $c$     | Nhóm<br>đối<br>xứng | $R_{\text{Brag}}$ | $a = b$ | $c$ (Å) | Nhóm<br>đối<br>xứng | $R_{\text{Brag}}$ |
|--------------------|---------|---------|---------------------|-------------------|---------|---------|---------------------|-------------------|
|                    | (Å)     | (Å)     |                     |                   | (Å)     | (Å)     |                     |                   |
| BCZT               | 4,0025  | 4,0025  | $Pm3m$              | 9,4               | 4,0175  | 3,9834  | $P4/mmm$            | 9,7               |
| BNKT               | 5,5009  | 13,5296 | $R3c$               | 8,2               | -       | -       | -                   | -                 |
| BNKT-<br>0.025BCZT | 5,4960  | 13,5063 | $R3c$               | 8,0               | -       | -       | -                   | -                 |
| BNKT-<br>0.050BCZT | 5,4960  | 13,5063 | $R3c$               | 7,9               | 5,5154  | 3,8999  | $P4bm$              | 7,9               |
| BNKT-<br>0.075BCZT | 5,4914  | 13,5320 | $R3c$               | 9,8               | 5,5154  | 3,8999  | $P4bm$              | 9,5               |
| BNKT-<br>0.100BCZT | 5,4914  | 13,5320 | $R3c$               | 10,3              | 5,5154  | 3,8999  | $P4bm$              | 9,8               |



Hình 4. Các mẫu XRD tinh chế của Rietveld của  $(1-x)$  gốm BNKT- $x$ BCZT:

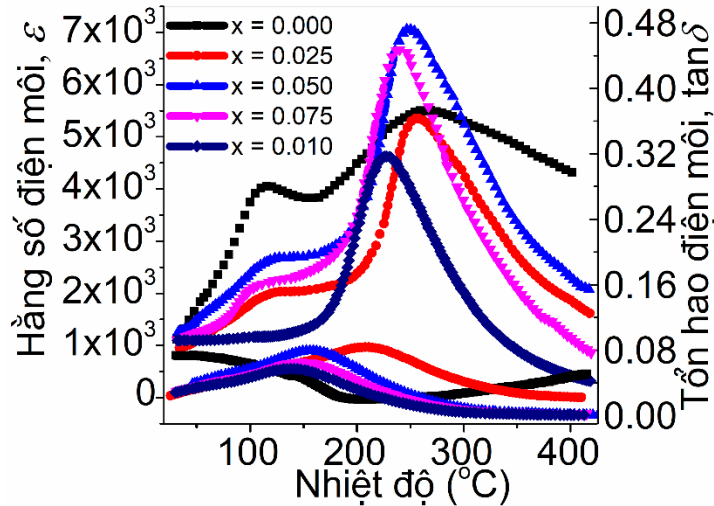
(a) BCZT; (b-f)  $(1-x)$  BNKT- $x$ BCZT

Sự hiện diện của cả đối xứng tinh thể hình thoi ( $R3c$ ) và tứ giác ( $P4bm$ ) (Hình 4) và các tham số cấu trúc tinh thể của gốm BNKT pha tạp BCZT được tính toán bằng cách tinh chỉnh Rietveld của các mẫu XRD (Hình 3(a) như trong Bảng 2.

Hình 3 và 4 biểu diễn đỉnh nhiễu xạ  $2\theta$  từ 20 đến  $65^\circ$  của gốm  $(1-x)\text{BNKT}-x\text{BCZT}$  với các nồng độ BCZT khác nhau. Như đã thấy với gốm BZCT thể hiện gồm hỗn hợp cấu trúc giả lập phương ( $Pm3m$ ) và cấu trúc tứ giác ( $P4/mmm$ ), được chứng minh bằng sự cùng tồn tại của đỉnh  $(200)_{pc}$  và đỉnh kép  $(200)_T/(002)_T$ , phù hợp với kết quả trước đó [15, 16]. Khi nồng độ BCZT là 0,0 mol (chỉ có nền BNKT), gốm xuất hiện đỉnh đơn  $(200)_R$  trên giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy đã có sự hình thành pha mặt thoi ( $R3c$ ). Cường độ đỉnh  $(200)_R$  giảm dần khi tăng nồng độ BCZT. Với sự gia tăng của hàm lượng BCZT, cấu trúc pha biến đổi từ cấu trúc hình thoi ( $R3c$ ) sang cấu trúc tứ giác ( $P4bm$ ), bằng chứng là một đỉnh  $(200)_R$  tách ra thành đỉnh  $(002)_T$  và  $(200)_T$ . Hành vi tương tự đã được quan sát bởi Kushvaha và cộng sự [17] trong gốm  $(1-x)\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5})_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{Ba}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$  và Pal và cộng sự [18] trong gốm  $(1-x)(\text{Bi}_{0,96}\text{La}_{0,04})_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3-x(\text{Ba}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{TiO}_3)$ . Như vậy khoảng nồng độ từ 0,025 đến 0,075 mol BCZT, các pha tứ giác ( $P4bm$ ) và mặt thoi ( $R3c$ ) cùng tồn tại trong mẫu, chứng tỏ rằng các thành phần này nằm tại biên pha hình thái học (MPB). Tuy nhiên, với nồng độ BCZT lớn hơn 0,075 mol, đỉnh đơn  $(200)_R$  giảm rất mạnh còn các đỉnh tứ giác  $(002)_T$  và  $(200)_T$  tăng tới hàm lượng trên 90%.

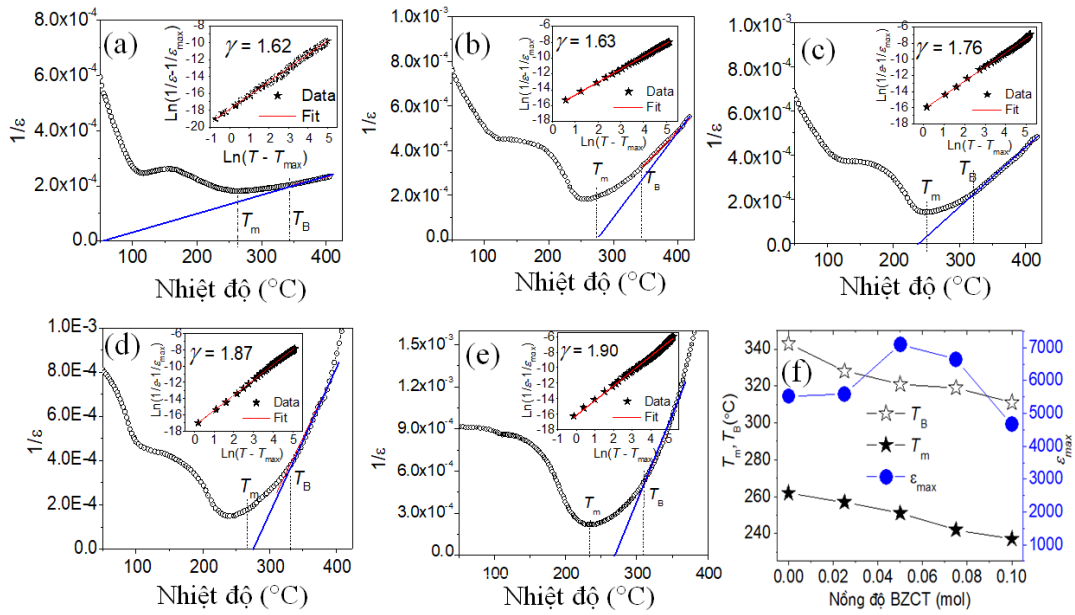
Trên hình 5 là sự phụ thuộc của hằng số điện môi  $\epsilon$  và tổn hao điện môi  $\tan\delta$  vào nhiệt độ của các mẫu đo tại tần số 1kHz. Như đã thấy, phổ hằng số điện môi  $\epsilon$  không có đỉnh cực đại sắc nét và khi nhiệt độ  $T > T_m$ , quan hệ  $\epsilon(T)$  cũng không tuân theo định luật Curie-Weiss như thường thấy ở các vật liệu sắt điện bình thường. Khi

nồng độ BCZT tăng đỉnh cực đại của hằng số điện môi tăng và mở rộng theo kiểu đặc trưng chuyển pha nhòe của các vật liệu sắt điện relaxo và có giá trị giảm dần. Tương ứng với nồng độ BCZT tăng,  $\varepsilon_{\max}$  tăng dần và đạt giá trị cực đại 6680 ứng với nồng độ BCZT là 0,05 mol, sau đó giảm khi nồng độ BCZT tăng.



Hình 5. Sự phụ thuộc của hằng số điện môi và tổn hao điện môi vào nhiệt độ của các mẫu đo tại tần số 1KHz

Từ Hình 6, chúng ta còn có thể thấy, các đường phổ chuyển pha điện môi – nhiệt độ không tuân theo định luật Curie - Weiss ở vùng nhiệt độ trên  $T_m$ , nhưng lại tuân theo định luật này ở trên nhiệt độ Burn,  $T_B$ , lớn hơn nhiều so với  $T_m$ . Nhiệt độ Burn được định nghĩa là nhiệt độ mà các vùng phân cực vi mô trong vật liệu hoàn toàn biến mất, vật liệu tồn tại ở trạng thái thuận điện. Đồ thị biểu diễn mối liên hệ giữa  $\ln(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_{\max})$  và  $\ln(T - T_m)$  (\*) được mô tả trong hình 6.



Hình 6. Các đặc trưng chuyển pha nhòe của gồm BNKT-BCZT

Đường làm khớp cho thấy sự phù hợp khá tốt giữa số liệu thực nghiệm và hệ thức (\*). Giá trị  $\gamma$  của tất cả các hệ mẫu đều nằm trong khoảng từ 1 đến 2 đã chứng minh một cách rõ ràng về sự chuyển pha nhòe. Điều này có thể giải thích rằng các ion  $\text{Ba}^{2+}$  (1,61 Å),  $\text{Ca}^{2+}$  (1,34 Å), và  $\text{Zr}^{4+}$  (0,72 Å) pha tạp vào mạng nền BNKT chúng được thay thế cho các ion  $\text{Bi}^{3+}$  (1,17 Å),  $\text{Na}^+$  (1,39 Å),  $\text{K}^+$  (1,64 Å) và  $\text{Ti}^{4+}$  (0,61 Å) [19-22], kết quả tạo ra sự bất trật tự trong việc phân bố các ion ở vị trí B trong cấu trúc perovskite  $\text{ABO}_3$  đã hình thành sự chuyển pha khuếch tán, mà tại đó điểm Curie định xứ của các vùng phân cực vi mô được phân bố thống kê xung quanh một nhiệt độ  $T_m$  xác định. Cả nhiệt độ  $T_B$  và  $T_m$  đều giảm theo nồng độ của BCZT tăng. Chúng được giải thích rằng hệ gồm BNKT không pha tạp có nhiệt độ  $T_m$  là  $262^{\circ}\text{C}$  [20] trong khi hệ gồm BCZT có nhiệt độ  $T_m$  là  $78^{\circ}\text{C}$  [23] do đó khi pha BCZT vào gồm BNKT thì nhiệt độ  $T_m$  đều giảm vì vậy nhiệt độ  $T_B$  giảm theo.

#### 4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã nghiên cứu chế tạo gồm không chì  $(1-x)\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,4}\text{K}_{0,1})\text{TiO}_3 - x(\text{Ba}_{0,844}\text{Ca}_{0,156})(\text{Zr}_{0,096}\text{Ti}_{0,904})\text{O}_3$  (BNKT-BCZT, với  $x = 0,0 - 0,1$ ) sử dụng kỹ thuật định hướng. Ảnh hưởng của nồng độ BCZT đến cấu trúc và đặc trưng chuyển pha nhòe của hệ gồm đã được khảo sát. Kết quả thực nghiệm cho thấy rằng tất cả các mẫu đều có pha perovskite tinh khiết với cấu trúc pha thay đổi từ cấu trúc lập phương sang cấu trúc tứ giác trong vùng nồng độ BCZT từ 0 đến 0,1 mol. Tại nồng độ  $x = 0,05$  mol, hệ gồm có tính chất điện môi tốt nhất: Mật độ gồm ( $\rho$ ) là  $5,99 \text{ g/cm}^3$  (đạt 99,1% giá



trị lý thuyết) với hệ số nén chặt đạt 0.98, hằng số điện môi  $\epsilon_{\max} = 6680$ , hằng số điện môi tại nhiệt độ phòng  $\epsilon_r = 1323$  và tan  $\delta = 0.045$ .

## 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 103.02-2017.308.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Vuong LD, Gio PD, Quang NDV, Dai Hieu T, Nam TP, *Development of 0.8Pb(Zr<sub>0.48</sub>Ti<sub>0.52</sub>)O<sub>3</sub>-0.2Pb [(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>0.625</sub>(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>0.375</sub>]O<sub>3</sub> Ceramics for High-Intensity Ultrasound Applications*, Journal of Electronic Materials, 47(10), (2018), 5944-5951.
- [2] D. VL, Gio PD, *Structure and Electrical Properties of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Doped PZT-PZN-PMnN Ceramics*, Journal of Modern Physics, 5(14), (2014), 1258.
- [3] Gió PĐ, Vương LĐ, *Ảnh hưởng của nồng độ PMnN đến cấu trúc và tính chất áp điện của hệ gốm PZT-PZN-PMnN*, Hue University Journal of Science, 65(2), (2013),
- [4] Watanabe H, Kimura T, Yamaguchi T, *Sintering of platelike bismuth titanate powder compacts with preferred orientation*, Journal of the American Ceramic Society, 74(1), (1991), 139-147.
- [5] Vương LĐ, Quang ĐA, Tuấn ĐA, Trác NN, Quang NK, Kiều VTT, Ngọc ĐDH, *Nghiên cứu chế tạo hệ gốm không chì định hướng 0.8 Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-0.2 Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>*, Hue University Journal of Science: Natural Science, 128(1C), (2019),
- [6] Alkoy S, Dursun S, *Processing and properties of textured potassium strontium niobate (KSr<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub>) ceramic fibers—texture development*, Journal of the American Ceramic Society, 95(3), (2012), 937-945.
- [7] Amorín H, Uršič H, Ramos P, Holc J, Moreno R, Chateigner D, . . . Algueró M, *Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> textured ceramics with high piezoelectric response by a novel templated grain growth approach*, Journal of the American Ceramic Society, 97(2), (2014), 420-426.
- [8] Čontala A, Kržmanc MM, Suvorov DJaCS, *Plate-Like Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> Particles and their Topochemical Conversion to SrTiO<sub>3</sub> Under Hydrothermal Conditions*, 65(3), (2018), 630-637.
- [9] Kimura T, Takahashi T, Tani T, Saito Y, *Preparation of crystallographically textured Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> ceramics by reactive-templated grain growth method*, Ceramics International, 30(7), (2004), 1161-1167.
- [10] Gonçalves RP, Da Silva FF, Picciani PH, Dias ML, *Morphology and thermal properties of core-shell PVA/PLA ultrafine fibers produced by coaxial electrospinning*, Materials Sciences Applications, 6(02), (2015), 189.
- [11] Peresin MS, Habibi Y, Zoppe JO, Pawlak JJ, Rojas O, *Nanofiber composites of polyvinyl alcohol and cellulose nanocrystals: manufacture and characterization*, Biomacromolecules, 11(3), (2010), 674-681.

Chế tạo và nghiên cứu đặc trưng chuyển pha nhòe của hệ gốm  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.4}\text{K}_{0.1})\text{TiO}_3$  - ...

- [12] Rianjanu A, Kusumaatmaja A, Suyono EA, Triyana K, *Solvent vapor treatment improves mechanical strength of electrospun polyvinyl alcohol nanofibers*, *Heliyon*, 4(4), (2018), e00592.
- [13] Alkathy MS, Hezam A, Manoja K, Wang J, Cheng C, Byrappa K, Raju KJ, *Effect of sintering temperature on structural, electrical, and ferroelectric properties of lanthanum and sodium co-substituted barium titanate ceramics*, *Journal of Alloys and Compounds*, 762, (2018), 49-61.
- [14] Naceur H, Megriche A, El Maaoui M, *Effect of sintering temperature on microstructure and electrical properties of  $\text{Sr}_{1-x}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  solid solutions*, *Journal of Advanced Ceramics*, 3(1), (2014), 17-30.
- [15] Tuan DA, Tung VT, Vuong LD, Yen NH, Tu LTU, *Investigation of Phase Formation and Poling Conditions of Lead-Free  $0.48\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-0.52(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  Ceramic*, *Journal of Electronic Materials*, 47(10), (2018), 6297-6301.
- [16] Tuana DA, Le Dai Vuongb VTT, Tuanc NN, Duongc NT, *Dielectric and ferroelectric characteristics of doped BZT-BCT ceramics sintered at low temperature*, *Journal of Ceramic Processing Research*, 19(1), (2018), 32-36.
- [17] Kushvaha DK, Rout SK, Tiwari B, *Structural, piezoelectric and high density energy storage properties of lead-free BNKT-BCZT solid solution*, *Journal of Alloys and Compounds*, 782, (2019), 270-276.
- [18] Pal V, Thakur OP, Dwivedi RK, *Investigation of MPB region in lead free BLNT-BCT system through XRD and Raman spectroscopy*, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 48(5), (2015), 055301.
- [19] Ghosh SK, Chauhan V, Hussain A, Rout SK, *Phase transition and energy storage properties of  $\text{BaTiO}_3$ -modified  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3$  ceramics*, *Ferroelectrics*, 517(1), (2017), 97-103.
- [20] Vuong LD, Tho NT, *The sintering behavior and physical properties of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -doped  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3$  lead-free ceramics*, *International Journal of Materials Research*, 108(3), (2017), 222-227.
- [21] Rastogi SK, Divya P, Praveenkumar B, Kumar A, *Effect of  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  and  $\text{Ta}^{5+}$  Ions on Structural and Electrical Properties of BNKT Ceramics*, *Materials Today: Proceedings*, 2(4-5), (2015), 2784-2788.
- [22] Eoh YJ, Kim ES, *Effects of  $\text{Ca}^{2+}$  substitution on dielectric properties of  $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$  ceramics*, *Japanese Journal of Applied Physics*, 53(8S3), (2014), 08NB04.
- [23] Tuan DA, Tung VT, Vuong LD, Yen NH, Tu LTU, *Investigation of Phase Formation and Poling Conditions of Lead-Free  $0.48\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-0.52(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  Ceramic*, *Journal of Elec Materi*, 47(10), (2018), 6297-6301.

## FABRICATION AND RELAXOR FERROELECTRIC CHARACTERISTICS OF $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.4}\text{K}_{0.1})\text{TiO}_3 - x(\text{Ba}_{0.844}\text{Ca}_{0.156})(\text{Zr}_{0.096}\text{Ti}_{0.904})\text{O}_3$ CERAMICS

Nguyen Thi Tuyet Trinh<sup>1</sup>, Le Dai Vuong<sup>2,\*</sup>, Vo Thanh Tung<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Pleiku High School, Pleiku City, Gia Lai

<sup>2</sup>Hue Industrial College

<sup>3</sup>University of Sciences, Hue University

\*Email: ledaivuongqb@gmail.com

### ABSTRACT

In this study, bismuth titanate ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ) templates were synthesized by the molten salt method. From this  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  template, we have successfully studied the synthesis of lead-free piezoelectric  $(1-x)\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.4}\text{K}_{0.1})\text{TiO}_3 - x(\text{Ba}_{0.844}\text{Ca}_{0.156})(\text{Zr}_{0.096}\text{Ti}_{0.904})\text{O}_3$  (BNKT-BCZT,  $x = 0.0, 0.025, 0.05, 0.075, \text{ and } 0.1$ ) ceramics using technical orientation. The effect of BCZT contents on the structure and the relaxor ferroelectric characteristics of the ceramics were investigated. Experimental results show that with the increase in the BCZT content in the range of 0 to 0.1, the phase structure of the ceramics transforms from the rhombohedral  $R3c$  to tetragonal  $P4bm$  structure by the Rietveld refinement of XRD data. At a concentration of  $x = 0.05$  mol, the ceramic has the best dielectric properties; for example, the density ( $\rho$ ) is  $5.99 \text{ g cm}^{-3}$  (equivalent to 99,1% of the theoretical value) with densification factor of 0.98; dielectric constant is  $\epsilon_{\text{max}} = 6680$ , dielectric constant is  $\epsilon = 1323$  and  $\tan \delta = 0.045$  at room temperature.

**Keywords::**  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , BNKT-BCZT, Lead-free ceramic.



**Nguyễn Thị Tuyết Trinh** sinh ngày 10/06/1983 tại Gia Lai. Bà tốt nghiệp Đại học năm 2005; năm 2017, bà học cao học ngành Vật lý tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. Hiện nay bà là giáo viên tại Trường THPT Pleiku, TP Pleiku, Gia Lai.

*Lĩnh vực nghiên cứu:* Vật lý chất rắn.



**Lê Đại Vương** sinh ngày 12/02/1983 tại Quảng Bình. Năm 2008, ông tốt nghiệp cử nhân ngành Vật lý Chất rắn và năm 2010, ông tốt nghiệp thạc sĩ chuyên ngành Vật lý Chất rắn tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. Năm 2015, ông tốt nghiệp tiến sĩ chuyên ngành Vật lý chất rắn tại trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. Hiện nay ông là giảng viên tại Trường Cao đẳng Công nghiệp Huế

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



**Võ Thanh Tùng** sinh ngày 17/07/1979 tại Quảng Bình. Năm 2001, ông tốt nghiệp cử nhân ngành Vật lý Chất rắn tại Trường Đại học Tổng hợp Huế. Năm 2004, ông tốt nghiệp thạc sĩ chuyên ngành Vật lý Chất rắn. Năm 2009, ông tốt nghiệp tiến sĩ chuyên ngành Vật lý Chất rắn tại Belarus. Năm 2015, ông được phong hàm PGS và hiện nay là Hiệu trưởng Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

*Lĩnh vực nghiên cứu:* Vật liệu áp điện, kỹ thuật siêu âm, mô phỏng lý thuyết, kỹ thuật vi xử lý và ứng dụng, xử lý tín hiệu số...