

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU MỘT SỐ TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA HỆ GỐM ÁP ĐIỆN KHÔNG CHÌ TRÊN NỀN BiFeO_3

LÊ TRẦN UYÊN TÚ¹, NGUYỄN TRƯỜNG THỌ²

¹ Khoa Vật Lý, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

² Phòng Khoa học Công nghệ - Hợp tác Quốc tế, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

Email: tuletran81@gmail.com

Tóm tắt: Hệ gốm không chì đa thành phần trên cơ sở BiFeO_3 là $(1-x)\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2})_{0,5}\text{TiO}_3 - x(\text{Bi}_{0,88}\text{Nb}_{0,12})\text{FeO}_3$ (BNKT – BNF) được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn truyền thống. Sự phụ thuộc của tính chất vật lý của hệ BNKT – BNF chế tạo được vào nhiệt độ nung thiêu kết và nồng độ pha tạp được khảo sát. Kết quả nghiên cứu cho phép kết luận nồng độ BNF tối ưu là 0,03 mol và nhiệt độ thiêu kết phù hợp nhất là 1030 °C. Tại đó, mật độ khối lượng của hệ cao nhất (6.0g/cm³); đồng thời các tính chất điện của hệ cũng đạt giá trị tốt nhất, cụ thể; hằng số điện môi $\epsilon_r = 1432$, phân cực dư $P_r = 10,5 \text{ C/cm}^2$, và hệ số liên kết điện cơ $k_p = 0,153$.

Từ khóa: gốm sắt điện không chì, BiFeO_3 , perovskite

1. MỞ ĐẦU

Vật liệu sắt điện điển hình có cấu trúc perovskite ABO_3 , tiêu biểu là $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ (PZT) đã được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi trong nhiều thiết bị: đầu dò sensor, biến tử siêu âm... bởi các tính chất điện môi, sắt điện và áp điện tốt [1]. Tuy nhiên, sự bay hơi của oxit chì trong quá trình chế tạo gây ô nhiễm môi trường cũng như tác động xấu đến sức khỏe con người đang là vấn đề lo ngại cho các nhà khoa học. Do đó, nghiên cứu các vật liệu sắt điện không chì, thay thế cho hệ gốm trên nền chì đang được các nhóm nghiên cứu đặc biệt quan tâm [2-7].

Bismuth ferit, BiFeO_3 (BFO) được biết đến là một trong những vật liệu sắt điện – sắt từ không chì điển hình. Với ưu điểm là nhiệt độ chuyển pha Curie cao (850 °C) độ phân cực dư cỡ 38 C/cm² và nhiệt độ thiêu kết khá thấp (850 °C), BFO là một trong những ứng viên cho các hệ sắt điện không chì [4], [5]. Tuy nhiên, tính chất điện môi của hệ gốm này kém ở nhiệt độ phòng. Và cũng như các vật liệu chứa Bi, tính chất áp điện của BFO thông thường không cao [6], [7]. Thêm vào đó, Bi_2O_3 rất dễ bay hơi ở khoảng nhiệt độ nung sơ bộ và thiêu kết. Giải pháp được đưa ra để khắc phục các nhược điểm của BFO là thay các ion Bi^{3+} bằng các ion đất hiếm như Dy^{3+} và Ga^{3+} (ở vị trí A) nhằm giảm lượng Bi_2O_3 trong quá trình chế tạo BFO pha tạp, nâng cao tính chất sắt điện và áp điện của hệ vật liệu nền [8], [9]. Bên cạnh đó, do BFO có cấu trúc perovskite ABO_3 nên khả năng liên kết với một hoặc nhiều thành phần perovskite khác tạo thành gốm sắt điện nhiều thành phần; kết hợp được những đặc trưng tiêu biểu của mỗi thành phần ABO_3 cũng đáng được quan tâm.

Bên cạnh đó, vật liệu sắt điện không chỉ hai thành phần khác cũng đang thu hút sự quan tâm của các nhóm nghiên cứu là Bismuth Sodium Titanate (BNKT) với các đặc trưng điện môi, áp điện khá tốt. Tuy nhiên BNKT có nhiệt độ thiêu kết cao (1200 °C) và tính chất sắt điện chưa tốt [10-12]. Do đó, nhằm mục đích tìm kiếm hệ gốm không chỉ đa thành phần kết hợp pha tạp Nb^{5+} trên cơ sở vật liệu thuần BFO có nhiệt độ thiêu kết thấp, tính chất điện môi, sắt điện, áp điện khá tốt, chúng tôi lựa chọn nghiên cứu chế tạo và khảo sát các tính chất vật lý của hệ gốm liên kết đa thành phần $(1-x)Bi_{0.5}(Na_{0.8}K_{0.2})_{0.5}TiO_3 - x(Bi_{0.88}Nb_{0.12})FeO_3$ (BNKT – BNF) trong phạm vi nghiên cứu ở bài báo này.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Các phối liệu ban đầu được sử dụng bao gồm Bi_2O_3 , $NaCO_3$, K_2CO_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 và Fe_2O_3 (với độ tinh khiết $\geq 99\%$). Quá trình chế tạo hệ gốm đa thành phần trên cơ sở $BiFeO_3$ với công thức hóa học $(1-x)Bi_{0.5}(Na_{0.8}K_{0.2})_{0.5}TiO_3 - x(Bi_{0.88}Nb_{0.12})FeO_3$ trong đó $x = 0; 0,03; 0,05; 0,07$ được phân tách thành hai giai đoạn.

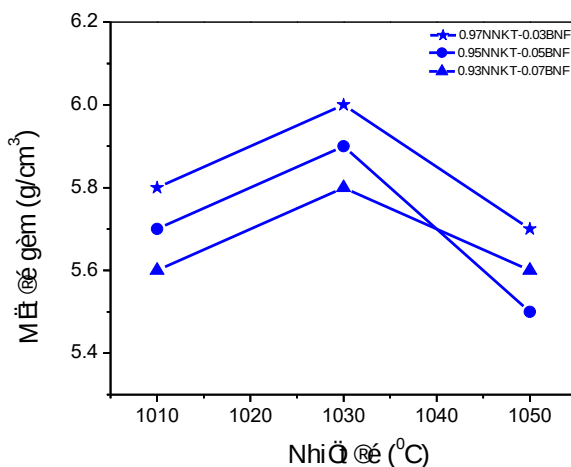
Giai đoạn 1: tổng hợp gốm BNKT và BNF. Các phối liệu ban đầu được cân theo đúng tỷ lệ hợp thức, nghiền bằng máy nghiền hành tinh PM 400/2 trong 8 giờ, và nung sơ bộ ở 850 °C. Sản phẩm thu được lần lượt là các dung dịch rắn BNKT và BNF.

Giai đoạn 2: tổng hợp hệ đa thành phần $(1-x)BNKT - xBNF$. Các thành phần gốm được cân theo đúng tỷ lệ hợp thức với $x = 0; 0,03; 0,05; 0,07$; thực hiện quá trình nghiền nung sơ bộ. Sau đó, hệ được nghiền trong môi trường ethanol trong 16 giờ. Tiếp theo, hỗn hợp bột được ép thành các mẫu hình tròn có đường kính 12 mm và độ dày 1,5 mm dưới ứng suất 100 Mpa. Hệ gốm $(1-x)BNKT - xBNF$ được nung thiêu kết lần lượt ở các nhiệt độ 1010, 1030 và 1050 °C trong 2 giờ.

Để đánh giá cấu trúc, vi cấu trúc của các hệ gốm chế tạo; các phép đo lần lượt được sử dụng là: phép đo mật độ gốm bằng phương pháp Archimedes; phép đánh giá cấu trúc hình thái học thông qua các ảnh hiển vi điện tử quét (FESEM; JSM-6340F), và cấu trúc pha của vật liệu thể hiện thông qua giản đồ nhiễu xạ tia X (Rigaku RINT2000). Sau đó, đường trễ sắt điện được đo thông qua mạch Sawyer-Tower và các thông số áp điện của vật liệu đánh giá thông qua hệ phân tích trở kháng (Agilent 4196B và RLC Hioki 3532).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

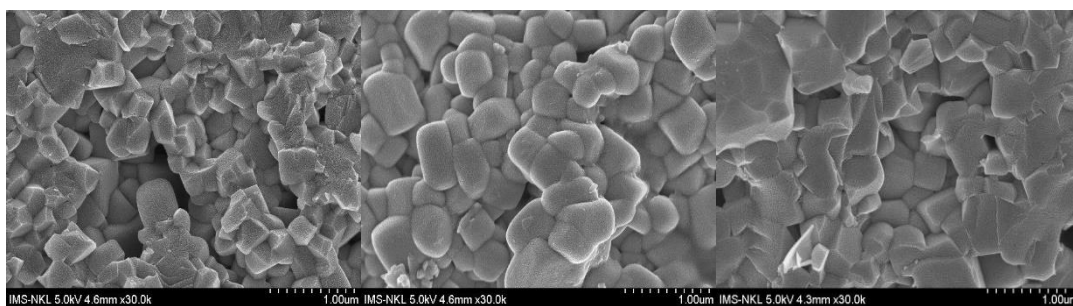
Sự phụ thuộc của mật độ gốm BNKT – BNF vào nhiệt độ thiêu kết và nồng độ BNF được hiển thị trong hình 1. Có thể thấy rằng mật độ gốm của $(1-x)BNKT - xBNF$ thay đổi phụ thuộc cả vào nhiệt độ thiêu kết và nồng độ của BNF.



Hình 1. Sự phụ thuộc mật độ gốm BNKT – BNF vào nhiệt độ thiêu kết

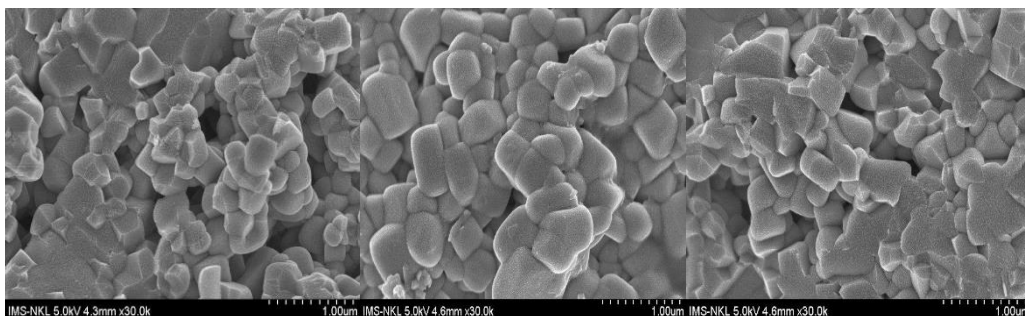
Ban đầu, mật độ gốm của các hệ $(1-x)\text{BNKT} - x\text{BNF}$ tăng khi nhiệt độ thiêu kết tăng; và đều đạt cực đại tại nhiệt độ thiêu kết 1030 °C. Mật độ gốm bắt đầu giảm dần khi nhiệt độ thiêu kết lớn hơn 1030 °C. Điều này có thể được dự đoán là do sự bay hơi của Bi_2O_3 trong quá trình thiêu kết ở nhiệt độ cao hơn [7]. Bên cạnh đó, sự thay đổi của mật độ gốm theo nồng độ BNF cũng quy luật với nhiệt độ thiêu kết. Theo đó, cho phép chúng tôi dự đoán nhiệt độ thiêu kết 1030 °C là điều kiện tốt nhất để chế tạo hệ gốm $(1-x)\text{BNKT} - x\text{BNF}$. Trong đó, hệ gốm 0,97BNKT – 0,03BNF được nung tại 1030 °C có mật độ khối lượng lớn nhất $\rho = 6,0 \text{ g/cm}^3$.

Để khảo sát hình thái học bề mặt của hệ gốm đa thành phần trên cơ sở BiFeO_3 , các ảnh hiển vi điện tử quét SEM của các hệ theo nồng độ BNF thiêu kết ở 1030°C lần lượt được khảo sát và biểu diễn ở hình 2.



Hình 2. Ảnh SEM của mẫu (a) BNKT, (b) 0,97BNKT – 0,03BNF và (c) 0,95BNKT – 0,05BNF ở nhiệt độ nung thiêu kết 1030 °C

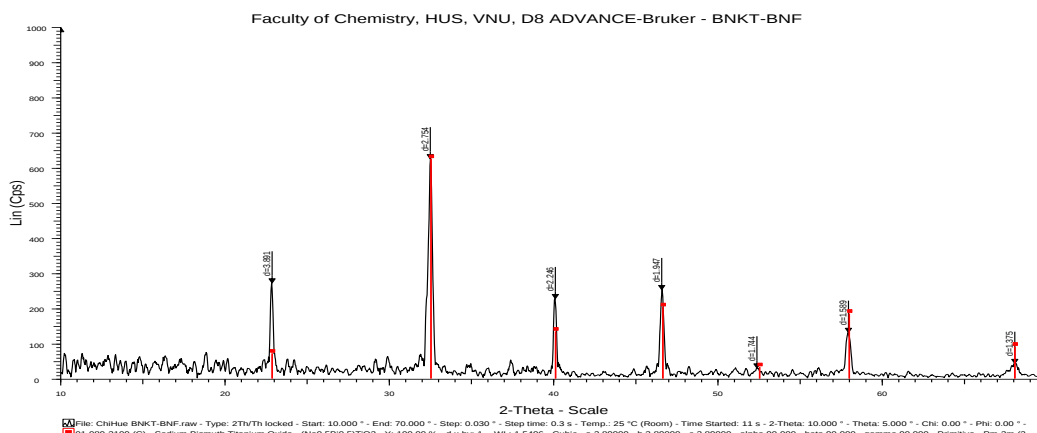
Kết quả ảnh SEM cho thấy kích thước hạt của các mẫu BNKT; 0,97BNKT – 0,03BNF, 0,95BNKT – 0,05BNF thiêu kết tại 1030 °C lần lượt là 0,25; 0,31 và 0,27 μm . Độ đồng đều, kích thước hạt và mức độ xếp chặt của hệ 0,97BNKT – 0,03BNF (hình 3.b) đạt lớn nhất.



Hình 3. Ảnh SEM của hệ gốm $0,97\text{BNKT} - 0,03\text{BNF}$ tại các nhiệt độ nung thiêu kết khác nhau (a) 1010°C ; (b) 1030°C và (c) 1050°C

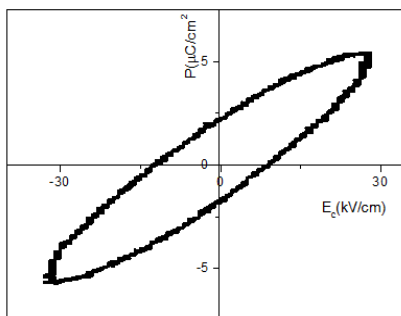
Hình 3 biểu diễn ảnh SEM của hệ $0,97\text{BNKT} - 0,03\text{BNF}$ thiêu kết tại các nhiệt độ 1010, 1030 và 1050°C . Tại nhiệt độ thiêu kết 1010°C , hạt có kích thước nhỏ, không đều và có nhiều lỗ hổng nhỏ, nên mật độ khối lượng của gốm không cao. Khi thiêu kết tại 1030°C các hạt gốm tương đối đồng đều, khả năng xếp chặt cao và kích thước của hạt lớn hơn, ứng với mật độ gốm lớn nhất. Tuy nhiên, khi tăng nhiệt độ thiêu kết lên 1050°C số lượng lỗ hổng tăng lên làm mật độ của gốm giảm. Như vậy, có thể kết luận rằng nhiệt độ thiêu kết tối ưu của hệ là 1030°C .

Hình 4 là giản đồ nhiễu xạ tia X của hệ $0,97\text{BNKT} - 0,03\text{BNF}$ thiêu kết ở nhiệt độ 1030°C trong 2 giờ. Gốm $0,97\text{BNKT} - 0,03\text{BNF}$ có pha perovskite thuần khiết với cấu trúc rhombohedral đặc trưng bởi đỉnh $(200)_R$ ở $2\theta \approx 46,7^{\circ}$ và không xuất hiện pha thứ hai. Điều này cho phép khẳng định pha cấu trúc perovskite của gốm đa thành phần đã được hình thành thông qua phản ứng pha rắn trong quá trình thiêu kết. Kết quả từ giản đồ hoàn toàn phù hợp với các số liệu thu được đối với mật độ gốm và ảnh hiển vi điện tử quét SEM; nhiệt độ thiêu kết tại 1030°C và nồng độ BNF 0,03 là điều kiện tối ưu cho hệ gốm BNKT-BNF.



Hình 4. Phổ nhiễu xạ của gốm $0,97\text{BNKT} - 0,03\text{BNF}$ nhiệt độ thiêu kết tại 1030°C trong 2h.

Phép đo đường trễ sắt điện $P - E$ được thực hiện để khảo sát các tính chất sắt điện của gốm BNKT – BNF với các nồng độ BNF khác nhau được nung tại nhiệt độ 1030 °C. Hình 5 biểu diễn đường trễ $P - E$ của hệ 0,97BNKT – 0,03BNF thiêu kết tại 1030 °C. Đồ thị cho thấy gốm có dạng đường trễ sắt điện điển hình. Điều này có thể được giải thích căn cứ vào mối tương quan tỉ lệ thuận giữa thành phần BFO và dòng rò trong hệ gốm [6, 7].

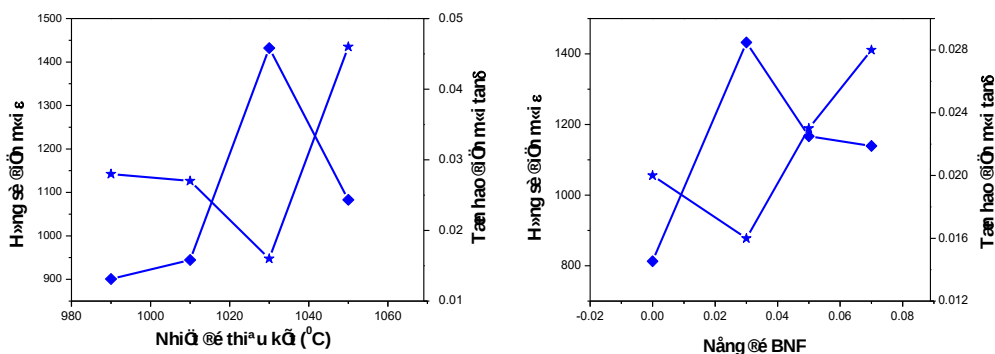


Hình 5. Đường trễ sắt điện của hệ gốm 0,97BNKT – 0,03BNF thiêu kết ở 1030 °C

Bảng 1. Giá trị của điện của điện trường kháng E_c và phân cực dư P_r của hệ gốm BNKT-BNF theo các nồng độ BNF khác nhau thiêu kết ở 1030 °C.

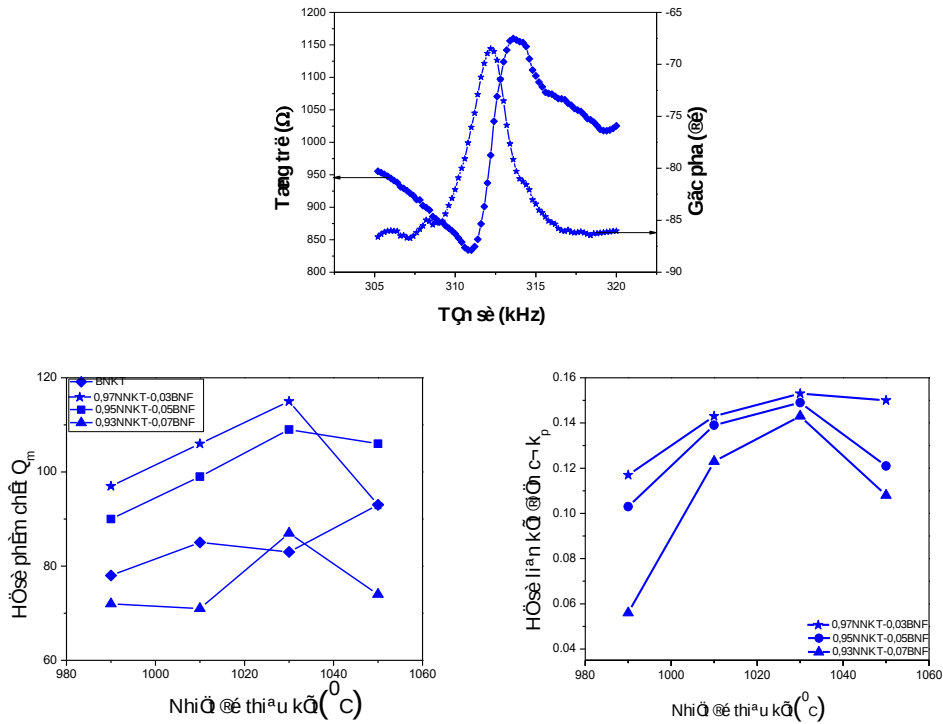
Mẫu	E_c (kV/cm)	P_r (C/cm ²)
BNKT.1030	1,58	2,73
0,97BNKT – 0,03BNF.1030	5,8	9,27
0,95BNKT – 0,05BNF.1030	2,42	11,8

Bằng phương pháp này, độ phân cực dư P_r và điện trường kháng E_c của các hệ ở các nồng độ BFO khác nhau nung thiêu kết tại 1030 °C được xác định và biểu diễn ở bảng 1. Hệ gốm 0,97BNKT – 0,03BNF thiêu kết 1030 °C có phân cực dư 9,27 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ với điện trường kháng là 5,8 kV/cm. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các đặc trưng điện môi và áp điện được trình bày dưới đây.



Hình 6. Sự phụ thuộc hằng số điện môi và độ tổn hao điện môi vào nhiệt độ thiêu kết (a) và nồng độ BNF (b).

Hình 6 hiển thị sự phụ thuộc của hằng số điện môi ϵ_r ở nhiệt độ phòng và tổn hao điện môi $\tan\delta$ tại tần số 1 kHz của gốm BNKT – BNF vào nhiệt độ thiêu kết (a) và nồng độ BNF (b). Hằng số điện môi ϵ_r tăng khi nhiệt độ thiêu kết tăng và đạt giá trị cực đại là 1432 tại 1030 °C với 0,97BNKT – 0,03BNF, và sau đó giảm dần. Điều này có thể được lí giải là do sự pha tạp ($\text{Nb}^{5+}/\text{Fe}^{3+}$) đóng vai trò tương đương như tạp donor với điều kiện cân bằng về hóa trị làm giảm các vacancy oxi nên các tính chất điện môi của vật liệu được cải thiện [13]. Bên cạnh đó, thành phần BNKT với đặc trưng điện môi khá tốt cũng góp phần cải thiện tính chất điện môi của hệ trên cơ sở BFO.



Hình 7. Phổ cộng hưởng theo phương bán kính (a), hệ số liên kết điện cơ k_p và hệ số phẩm chất Q_m (b) và hệ số liên kết điện cơ k_p (c) của gốm BNKT-BNF

Để so sánh mức độ thay đổi tính chất áp điện của các hệ gốm BNKT – BNF theo nồng độ BNF và nhiệt độ thiêu kết, chúng tôi tiến hành khảo sát phổ dao động cộng hưởng theo phương bán kính của các mẫu tại nhiệt độ phòng. Sự phụ thuộc của tổng trở (Z) và góc pha (θ) theo tần số ở nhiệt độ phòng được biểu diễn ở hình 7(a). Sử dụng chuẩn IREE 61, các thông số đặc trưng cho tính chất áp điện là hệ số phẩm chất Q_m và hằng số liên kết điện cơ k_p dao động theo phương bán kính thay đổi phụ thuộc vào nồng độ BNF và nhiệt độ thiêu kết lần lượt được trình bày ở đồ thị 7(b) và 7(c). Theo đó; hệ số liên kết điện cơ k_p và hệ số phẩm chất Q_m của các hệ $(1-x)\text{BNKT} - x\text{BNF}$ đều có cùng quy luật biến thiên theo nhiệt độ thiêu kết, và đạt giá trị cao nhất ở nhiệt độ nung 1030 °C. Hệ gốm 0,97BNKT – 0,03BNF ở nhiệt độ thiêu kết 1030 °C có đặc trưng áp điện tốt nhất với $k_p = 0,153$ và $Q_m = 105$.

4. KẾT LUẬN

Chúng tôi đã chế tạo thành công hệ gốm đa thành phần trên cơ sở BFO với công thức hóa học $(1-x)\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2})_{0,5}\text{TiO}_3 - x(\text{Bi}_{0,88}\text{Nb}_{0,12})\text{FeO}_3$ trong đó $x = (0 \div 0,07)$ ở các nhiệt độ thiêu kết khác nhau. Gốm 0,97BNKT – 0,03BNF thiêu kết ở 1030 °C trong 2 giờ có pha perovskite với cấu trúc rhombohedral đặc trưng bởi đỉnh $(200)_R$ ở $2\theta \approx 46,7^\circ$. Cấu trúc hình thái học ở ảnh SEM cho thấy gốm 0,97BNKT – 0,03BNF thiêu kết ở 1030 °C trong 2 giờ có kích thước hạt lớn nhất, đồng đều và độ xếp chặt cao nhất. Đồng thời, hệ gốm này có tính điện môi, áp điện và tính chất sắt điện tốt. Kết quả nghiên cứu cho phép chúng tôi khẳng định vai trò của tạp cũng như sự kết hợp của các hệ gốm sắt điện có cấu trúc perovskite hình thành nên hệ đa thành phần có khả năng cải tiến tính chất điện môi và áp điện cho vật liệu BFO. Bên cạnh đó hệ BFO cũng đóng vai trò quan trọng để giảm nhiệt độ thiêu kết cho các hệ sắt điện có nhiệt thiêu kết cao như BNKT.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) với mã số tài trợ 103.02–2015.66 (Chủ nhiệm: TS. Nguyễn Trường Thọ).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Xu, Y. (1991). *Ferroelectric Materials and Their Applications* (North-Holland, Amsterdam-London-NewYork-Tokyo).
- [2] Zhang, Z. – Wu, P. - Chen, L. – Wang, J. (2010). Systematic Variations in Structural and Electronic Properties of BiFeO_3 by A-site Substitution, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 012905-3.
- [3] Tabuchi, K. - Nagata, H. – Takenaka, T. (2013). Fabrication and Electrical Properties of Potassium Excess and Poor $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ Ceramics, *J. Ceram. Soc. Jpn*, **121**, 623-626.
- [4] Rojac, T. - Bencan, A. - Drazic, G. - Kosec, M. – Damjanovic, D. (2012). Piezoelectric Nonlinearity and Frequency Dispersion of the Direct Piezoelectric Response of BiFeO_3 Ceramics”, *J. Appl. Phys.* **112**, 064114.
- [5] Kumar, M. – Yadav, K.L. (2007). Rapid Liquid Phase Sintered Mn Doped BiFeO_3 Ceramics with Enhanced Polarization and Weak Magnetization, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 242901-3 (2007).
- [6] Nguyen, T.T. - Kanashima, T. – Okuyama, M. (2010). Leakage Current Reduction and Ferroelectric Property of $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ Thin Films Prepared by Chemical Solution Deposition Using Iterative Rapid Thermal Annealing at Approximately 520 °C, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 095803-6 (2010).
- [7] Nguyen, T.T. - Kanashima, T. - Sohagawa, M. - Ricinschi, D. - Noda, M. – Okuyama, M. (2010). Ferroelectric Properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Co}_x\text{O}_3$ Thin Films Prepared by Chemical Solution Deposition Using Iterative Rapid Thermal Annealing in N_2 and O_2 , *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 09MB05.
- [8] Zhang, S. - Wang, L. - Chen, Y. - Wang, D. - Yao, Y. – Ma, Y. (2012). Observation of Room Temperature Saturated Ferroelectric Polarization in Dy Substituted BiFeO_3 Ceramics, *J. Appl. Phys.* **111**, 074105.

- [9] Jaber, N. - Wolfman, J. - Daumont, C. - Négulescu, B. - Ruyter, A. - Feuillard, G. - Bavencoffe, M. - Fortineau, J. - Sauvage, T. - Courtois, B. - Bouyanfif, H. - Longuet, J.L. - Autret-Lambert, C. - Gervais, F. (2015). Enhancement of piezoelectric response in Ga doped BiFeO₃ epitaxial thin films, *J. Appl. Phys.* **117**, 244107.
- [10] Fuse, K. – Kimura, T. (2006). Effect of Particle Sizes of Starting Materials on Microstructure Development in Textured Bi_{0.5}(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.5}TiO₃, *J. Ame. Ceram. Soc.* **89**, 6, 1957-1964.
- [11] Gao, F. - Zhang, C.S. - Liu, X.C. - Cheng, L.H. – Tian, C.S. (2007). Microstructure and Piezoelectric Properties of Textured (Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ Lead-free Ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 12, 3453-3458.
- [12] Nguyen, T.T. - Nguyen, T.N.N. (2017). Fabrication by Annealing at Approximately 1030°C and Electrical Characterization of Lead-Free (1-x)Bi_{0.5}K_{0.5}TiO₃ – xBa(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_{0.05}Ti_{0.95}O₃ Piezoelectric Ceramics, *J. Electron. Mater.* **46**, 6, 3585-3591.
- [13] Shulman, H. - Dajmanovic, D. – Setter, N. (2000). Niobium Doping and Dielectric Anomalies in Bismuth Titanate, *J. Ame. Ceram. Soc.* **83**, 528.

Title: FABRICATION AND ELECTRICAL CHARACTERIZATION OF LEAD-FREE BASED ON BiFeO₃

Abstract: The lead-free perovskite structured ceramics based on BiFeO₃ with chemical formula (1-x)Bi_{0.5}(Na_{0.8}K_{0.2})_{0.5}TiO₃ – x(Bi_{0.88}Nb_{0.12})FeO₃ (BNKT – BNF) have been fabricated by the conventional solid-state reaction method. The dependence of the physical properties of BNKT – BNF system on the sintering temperature and BNF concentration was investigated. The results of this study allow us to conclude that the optimal BNF concentration is 0.03 mol and the most suitable sintering temperature is 1030 °C. At this, the density got the highest value (6.0 g/cm³); Parallely, the electrical properties of ceramics are best with the dielectric constant ($\epsilon_r = 1432$), the difference in polarizations at zero field is about $P_r = 10.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, and the electromechanical coupling factor $k_p = 0.153$.

Keywords: Lead-free ferroelectric ceramics, BiFeO₃, perovskite