

ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ THIÊU KẾT ĐẾN MỘT SỐ TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA HỆ GỐM $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$

Dung Thị Hoài Trang, Hoàng Ngọc An, Lê Thị Liên Phương, Lê Trần Uyên Tú*, Võ Thanh Tùng

Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ, Huế, Việt Nam

* Tác giả liên hệ Lê Trần Uyên Tú <tuletranuyen@hueuni.edu.vn>

(Ngày nhận bài: 19-02-2020; Ngày chấp nhận đăng: 16-03-2020)

Tóm tắt. Hệ gốm $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN) được chế tạo thành công bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết đến tính chất điện môi và áp điện của hệ gốm KNN đã được nghiên cứu. Kết quả thực nghiệm cho thấy mật độ gốm biến thiên khi tăng nhiệt độ thiêu kết và đạt giá trị cao nhất là $4,2 \text{ g/cm}^3$ khi thiêu kết tại $1090 \text{ }^\circ\text{C}$, tương ứng với sự hình thành các hạt gốm có dạng tứ giác phân bố khá đồng đều. Tại nhiệt độ thiêu kết $1090 \text{ }^\circ\text{C}$, gốm có hệ số liên kết điện cơ theo phương bán kính (k_p) và hệ số áp điện (d_{33}) đạt giá trị cao nhất, lần lượt là 0,22 và 61 pC/N , ứng với kích thước các hạt gốm khá đồng đều.

Từ khóa: gốm không chì, KNN, nhiệt độ thiêu kết

Effects of sintering temperature on physical properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ceramics

Dung Thi Hoai Trang, Hoang Ngoc An, Le Thi Lien Phuong, Le Tran Uyen Tu*, Vo Thanh Tung

Physics Department, University of Sciences, Hue University, 77 Nguyen Hue St., Hue, Vietnam

* Correspondence to Le Tran Uyen Tu <tuletranuyen@hueuni.edu.vn>

(Received: 19 February 2020; Accepted: 16 March 2020)

Abstract. This paper reports the synthesis of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN) ceramics by using an improved conventional method. The influence of sintering temperatures of the fabricated ceramics on the piezoelectric and dielectric properties was studied. It was found that density increases greatly within a narrow temperature range, and reaches the highest value of 4.2 g/cm^3 at $1090 \text{ }^\circ\text{C}$, corresponding to a dense microstructure with the tetragonal grain shape. However, when sintering temperature slightly exceeds the optimal one, the density tends to decrease, accompanied by the appearance of abnormal grain growth, which is considered to be due to the intensified volatilization of alkali metal oxides. At a sintering temperature of $1090 \text{ }^\circ\text{C}$, the highest values of electromechanical coupling factor (k_p) and the piezoelectric coefficient (d_{33}) of the ceramics being 0.22 and 61 pC/N , respectively, may be related to homogenous grains size of orthorhombic phase.

Keywords: lead-free ceramics, KNN, sintering temperature

1 Giới thiệu

Ở những thập kỷ trước, các hệ gốm áp điện trên cơ sở chì điển hình như PZT được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực [1-3]. Tuy nhiên, do những tác động không tốt của chì, thành phần chiếm tỷ lệ lớn trong hợp thức gốm, đến môi trường và sức khỏe con người [4, 5], các nhà khoa học đã và đang quan tâm phát triển một số hệ gốm áp điện không chì có đặc tính áp điện tương đương với hệ gốm áp điện kinh điển PZT nhằm hướng đến các giải pháp thay thế thân thiện với môi trường [5].

Trong số các hệ vật liệu không chì, gốm trên nền $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ (KNN) được quan tâm đáng kể nhờ chúng có tính chất sắt điện khá nổi trội với nhiệt độ Curie cao (khoảng 420 °C), mở ra khả năng thay thế vật liệu gốm trên nền chì [6-12]. Hầu hết các nghiên cứu gần đây đều tập trung phát triển các hệ gốm không chì trên cơ sở KNN với mục tiêu nâng cao các đặc trưng sắt điện và áp điện của gốm bằng cách pha tạp hay phát triển công nghệ chế tạo vật liệu texture [14-17]. Bên cạnh đó, các nghiên cứu về vai trò của các tạp chất hỗ trợ thiêu kết như CuO và BaO [18-20] tác động đến nhiệt độ thiêu kết của gốm KNN cũng được công bố. Điều đó cho thấy việc xác định nhiệt độ thiêu kết tối ưu cho các hệ gốm trên nền KNN cũng là một trong những mối quan tâm của các nhà khoa học vật liệu. Với nhiệt độ thiêu kết tối ưu, gốm KNN được chế tạo hy vọng sẽ có cấu trúc vi mô hoàn hảo hơn và các tính chất điện tốt hơn.

Trong bài báo này chúng tôi tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết đến cấu trúc, vi cấu trúc và tính chất áp điện của gốm với công thức hóa học $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$. Qua đó, nhiệt độ thiêu kết tối ưu của hệ gốm KNN chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn được xác định. Kết quả của bài viết này hy vọng sẽ đóng góp sự hiểu biết cơ bản về một số tính chất vật lý của gốm KNN khi nhiệt độ thiêu kết thay đổi.

2 Thực nghiệm

Chúng tôi tiến hành chế tạo hệ gốm với công thức hóa học $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ bằng phương pháp truyền thống. Các phối liệu ban đầu (độ tinh khiết $\geq 99\%$, Daejung, Hàn Quốc) bao gồm K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Nb_2O_5 lần lượt được sử dụng. Trước khi tiến hành cân, muối K_2CO_3 và Na_2CO_3 được sấy tại 200 °C trong 2 giờ nhằm giảm thiểu khả năng hút ẩm của vật liệu nền. Hỗn hợp bột sau khi cân theo đúng tỷ lệ được nghiền trộn trong 8 giờ. Các hạt bột sau khi nghiền trộn sẽ có phân bố và kích thước hạt khá đồng đều tạo điều kiện để phản ứng pha rắn xảy ra dễ dàng hơn trong quá trình nung sơ bộ [13]. Tiếp theo, bột được ép và nung sơ bộ hai lần ở 850 °C trong 2 giờ nhằm tạo được dung dịch rắn như mong muốn [14]. Sau đó, bột được tiếp tục nghiền trong 16 giờ trước khi ép. Bột được ép thành dạng đĩa với đường kính 12 mm dưới áp lực 1,5 T/cm² bằng máy ép thủy lực. Để hạn chế sự bay hơi của các nguyên tố kiềm có mặt trong thành phần gốm được chế tạo, các mẫu gốm sau khi ép được đặt trong chén nung chuyên dụng chứa oxit nhôm và được phủ bằng một lớp bột có cùng thành phần hóa học. Cuối cùng, các mẫu gốm được thiêu kết ở các nhiệt độ khác nhau lần lượt là 1070, 1080, 1090, 1100 và 1110 °C trong 2 giờ.

Pha cấu trúc của gốm được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy D8 ADVANCE-Bruker. Vi cấu trúc của vật liệu được đánh giá thông qua ảnh hiển vi điện tử quét trên hệ đo Novanano SEM 450-Fei. Mật độ mẫu gốm được xác định bằng phương pháp Archimedes. Gốm sau khi được xử lý bề mặt và phủ điện cực bạc sẽ được phân cực trong dầu cao áp ở 80 °C với điện trường áp đặt cỡ 30 kV/cm trong 30 phút. Các phép đo đặc trưng điện của vật liệu được tiến hành sau 24 giờ kể từ khi hoàn thành quá trình phân cực. Tính chất áp điện của gốm được xác định trên hệ đo tự động hóa HP 1493A và RLC HIOKI 3532. Hằng số điện môi ở nhiệt độ phòng được tính bằng

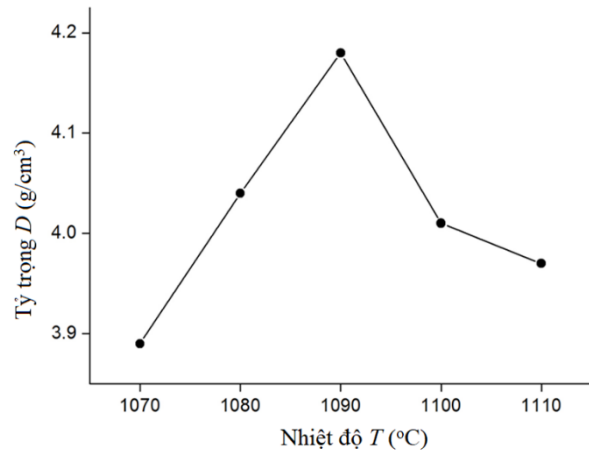
cách đo điện dung C của các mẫu sử dụng RLC HIOKI 3532 ở tần số 1kHz.

3 Kết quả và thảo luận

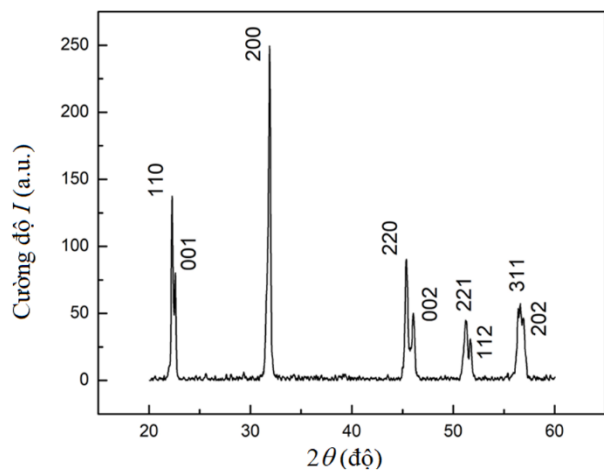
Hình 1 trình bày mật độ của hệ gốm $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ thiêu kết tại các nhiệt độ lần lượt là 1070, 1080, 1090, 1100 và 1110 °C.

Kết quả khảo sát cho thấy trong khoảng 1070–1110 °C, ban đầu mật độ của gốm KNN có xu hướng tăng khi nhiệt độ thiêu kết tăng và đạt giá trị lớn nhất tương ứng là 4,2 g/cm³ khi thiêu kết ở 1090 °C. Tuy nhiên, khi tiếp tục gia tăng nhiệt độ thiêu kết, mật độ gốm giảm dần tương ứng với sự xuất hiện các lỗ xốp cũng như tình trạng cong vênh của bề mặt mẫu gốm. Điều này có thể được dự đoán là do sự bay hơi khá nhanh của các ion natri và kali ở nhiệt độ thiêu kết cao. Kết quả này phù hợp với giả thuyết của Margaret; đó là khi nhiệt độ thiêu kết tăng cao thì các ion Na⁺ và K⁺ ở vị trí A trong cấu trúc perovskite dễ dàng bị mất do bay hơi. Do đó, số lượng các lỗ trống ở vị trí A trong mạng tinh thể tăng theo tương ứng [16].

Hình 2 là giản đồ nhiễu xạ tia X của hệ gốm $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ thiêu kết ở 1090 °C ứng với góc 2θ trong khoảng từ 20 đến 80°. Có thể nhận định rằng gốm có cấu trúc perovskite ABO_3 , không tồn tại pha thứ hai. Để đánh giá dạng đối xứng trong cấu trúc tinh thể của gốm, cường độ các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với góc 2θ ở 23° và 46° được phân tích chi tiết. Cụ thể, khi quan sát các đỉnh nhiễu xạ kép, có thể nhận thấy rằng cường độ của các đỉnh nhiễu xạ ở bên trái tương ứng với mặt (110) và (220) cao hơn so với các đỉnh bên phải tương ứng với các mặt (001) và (020). So với công bố của Skidmore và các cộng sự, kết quả này chỉ ra rằng gốm KNN chế tạo được có cấu trúc đối xứng dạng trục thoi [15].

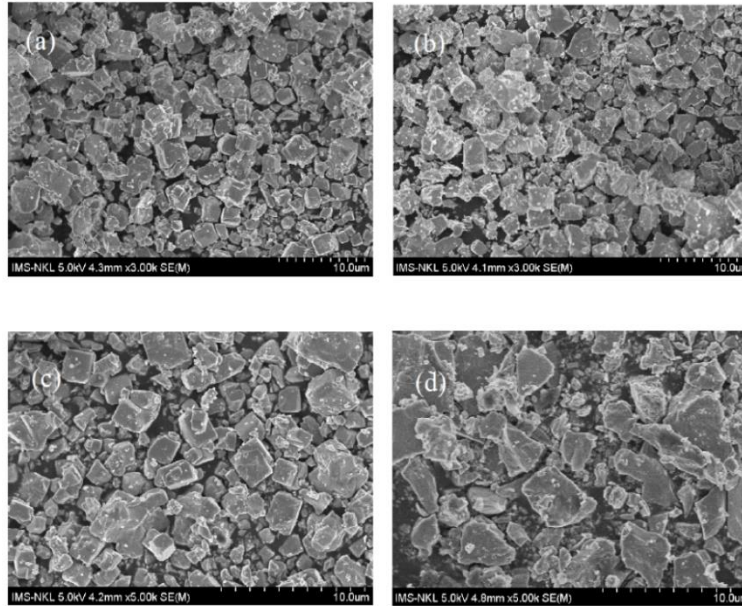


Hình 1. Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết đến mật độ gốm của hệ $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$



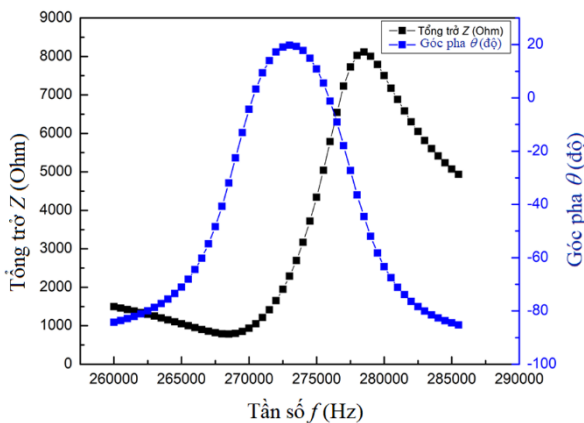
Hình 2. Phổ nhiễu xạ tia X của hệ gốm $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ thiêu kết tại 1090 °C

Hình 3 cho thấy ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của gốm $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ thiêu kết tại (a) 1070 °C, (b) 1080 °C, (c) 1090 °C và (d) 1100 °C. Như đã thấy ở Hình 3a và 3b, vi cấu trúc của gốm KNN thiêu kết tại 1070 °C và 1080 °C không thật sự đồng nhất; hình dạng các hạt gốm khác nhau cũng như có sự tồn tại của các lỗ hổng. Khi nhiệt độ thiêu kết tăng đến 1090 °C, hình dạng các hạt gốm trở nên đồng đều hơn; bề mặt các hạt hình thành có dạng vuông hoặc chữ nhật tương ứng với mật độ gốm đạt giá trị lớn nhất. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng nhiệt độ thiêu kết, một số lượng hạt có xu hướng phát triển lớn hơn nhiều. Kết quả là kích thước hạt của gốm lại trở nên không đồng đều.



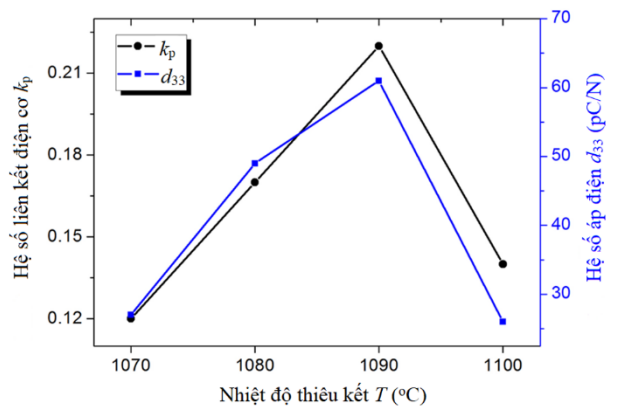
Hình 3. Ảnh hiển vi điện tử quét của gốm $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ thiêu kết tại (a) 1070 °C; (b) 1080 °C; (c) 1090 °C; (d) 1100 °C

Để xác định tính chất áp điện của gốm $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ thiêu kết ở 1090 °C, chúng tôi tiến hành khảo sát phổ dao động cộng hưởng biểu diễn sự phụ thuộc của tổng trở Z , góc pha θ vào tần số đo của các mẫu gốm KNN ở nhiệt độ phòng (Hình 4). Từ kết quả đo phổ cộng hưởng dao động theo phương bán kính thu được, chúng tôi đã xác định tổng trở Z_{min} , cặp tần số cộng hưởng f_m và f_n ứng với trường hợp tổng trở Z của hệ đạt giá trị cực tiểu (Z_{min}) và cực đại (Z_{max}). Hệ số áp điện d_{33} và hệ số liên kết điện cơ k_p của hệ gốm được xác định thông qua phổ cộng hưởng dao động và chuẩn IREE.



Hình 4. Phổ cộng hưởng dao động theo phương bán kính của gốm $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ thiêu kết ở 1090 °C

Hình 5 biểu diễn sự phụ thuộc của hệ số liên kết điện cơ (k_p) và hệ số áp điện (d_{33}) của gốm KNN theo nhiệt độ thiêu kết. Các thông số áp điện nêu trên của vật liệu KNN có xu hướng tăng khi tăng nhiệt độ thiêu kết. Giá trị lớn nhất của k_p là 0,22, và của d_{33} là 61 pC/N, thu được khi thiêu kết hệ gốm ở 1090 °C. Khi tiếp tục tăng nhiệt độ thiêu kết, giá trị của hệ số liên kết điện cơ và hệ số áp điện giảm nhanh sau khi đi qua giá trị cực đại. Đặc trưng áp điện khá tốt của hệ gốm $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ thiêu kết ở 1090 °C tương ứng với sự sắp xếp khá đồng đều của các hạt gốm có kích thước tương tự nhau.



Hình 5. Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết đến hệ số liên kết điện cơ k_p và hệ số áp điện d_{33} của gốm $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$

4 Kết luận

Hệ gốm không chì ($K_{0.5}Na_{0.5}$)NbO₃ được chế tạo thành công bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Kết quả thực nghiệm cho thấy mật độ gốm thay đổi rõ nét trong khoảng nhiệt độ thiêu kết tương đối hẹp, và giảm đáng kể khi nhiệt độ thiêu kết tăng vượt giá trị tối ưu là 1090 °C. Quá trình phát triển cỡ hạt bất thường có thể xảy ra và gia tăng cùng với sự tăng nhiệt độ thiêu kết cao hơn giá trị tối ưu. Nguyên nhân khả dĩ có thể do sự gia tăng tốc độ bay hơi của các thành phần kiềm trong hợp thức gốm ở vùng nhiệt độ cao. Giá trị tốt nhất của hệ số áp điện ($d_{33} = 61$ pC/N) và hệ số liên kết điện cơ ($k_p = 0,22$) thu được khi gốm KNN được thiêu kết ở 1090 °C, ứng với mật độ gốm lớn nhất.

Thông tin tài trợ

Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ kinh phí từ Đề tài cấp Đại học Huế 2018-2019 MS. ĐHH 2018-01-130 cho nghiên cứu này.

Tài liệu tham khảo

1. Uchino K. Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors. Boston: Kluwer Academic Publishers; 1997.
2. Jaffe B, Cook WR, Jaffe H. Piezoelectric Ceramics. 1st ed. New York: Academic Press; 1971. 328 p.
3. Xu Y. Ferroelectric Materials and Their Applications. 1st ed. North Holland: Elsevier; 1991.
4. Saito Y, Takao H, Tani T, Nonoyama T, Takatori K, Homma T, et al. Lead-free piezoceramics. *Nature*. 2004;432(7013):84-87.
5. European Parliament, Council of the European Union. EU-Directive 2002/96/EC, Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE). EU: Official Journal of the European Union; 2002. 15 p. CELEX No.: 32002L0096.
6. Narayana MS, Ramana MKV, Umakantham K, Bhanumathi A. Modified (NaK)NbO₃ceramics for transducer applications. *Ferroelectrics*. 1990;102(1):243-247.
7. Li J, Wang K, Zhu F, Cheng L, Yao F. (K,Na)NbO₃-Based Lead-Free Piezoceramics: Fundamental Aspects, Processing Technologies, and Remaining Challenges. *Green DJ. Journal of the American Ceramic Society*. 2013;96(12):3677-3696.
8. Ma WX, Fu XH, Tao WH, Yang L, Cheng GY, Zhao LP. KNN-Sb Lead-Free Piezoelectric Ceramics Synthesized by Hydrothermal Method. *Materials Science Forum*. 2016;859:3-7.
9. Tennery VJ, Hang KW. Thermal and X-Ray Diffraction Studies of the NaNbO₃-KNbO₃ System. *Journal of Applied Physics*. 1968;39(10):4749-4753.
10. Dai Y, Zhang X, Chen K. Morphotropic phase boundary and electrical properties of K1-xNaxNbO₃ lead-free ceramics. *Applied Physics Letters*. 2009;94(4):042905.
11. Dai Y, Zhang X, Zhou G. Phase transitional behavior in K0.5Na0.5NbO₃-LiTaO₃ ceramics. *Applied Physics Letters*. 2007;90(26):262903.
12. Yao F, Wang K, Li J. Comprehensive investigation of elastic and electrical properties of Li/Ta-modified (K,Na)NbO₃ lead-free piezoceramics. *Journal of Applied Physics*. 2013;113(17):174105.
13. Rubio-Marcos F, Romero J, Navarro-Rojero M, Fernandez J. Effect of ZnO on the structure, microstructure and electrical properties of KNN-modified piezoceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2009;29(14):3045-3052.
14. Tashiro S, Nagamatsu H, Nagata K. Sinterability and Piezoelectric Properties of KNbO₃Ceramics after Substituting Pb and Na for K. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2002 Nov 30;41(Part 1, No. 11B):7113-7118.
15. Dai Y, Zhang X, Zhou G. Phase transitional behavior in K0.5Na0.5NbO₃-LiTaO₃ ceramics. *Applied Physics Letters*. 2007;90(26):262903.
16. Skidmore T, Milne S. Phase development during mixed-oxide processing of a [Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃]_{1-x}-[LiTaO₃]_x powder. *Journal of Materials Research*. 2007 08;22(8):2265-2272.
17. Matsubara M, Yamaguchi T, Kikuta K, Hirano S. Effect of Li Substitution on the Piezoelectric Properties of Potassium Sodium Niobate Ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2005;44(8):6136-6142.
18. Guo Y, Kakimoto K, Ohsato H. (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-LiTaO₃ lead-free piezoelectric ceramics. *Materials Letters*. 2005; 59(2-3):241-244.
19. Matsubara M, Yamaguchi T, Kikuta K, Hirano S. Sintering and Piezoelectric Properties of Potassium Sodium Niobate Ceramics with Newly Developed

Sintering Aid. Japanese Journal of Applied Physics. 2005;44(1A):258-263.

20. Kakimoto K, Masuda I, Ohsato H. Ferroelectric and Piezoelectric Properties of KNbO₃ Ceramics

Containing Small Amounts of LaFeO₃. Japanese Journal of Applied Physics. 2003;42(Part 1, No. 9B):6102-6105.