

TÍNH CHẤT CƠ ĐIỆN CỦA VẬT LIỆU $\text{Pb}_{0,94}\text{Sr}_{0,05}\text{La}_{0,01}(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})_{0,9975}\text{O}_3$ PHA TẠP $\text{Bi}(\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$

Nguyễn Văn Thịnh^{1,2*}, Đỗ Viết On¹, Lê Đại Vương³, Võ Thanh Tùng²

¹ Trường Đại học Sư phạm Kỹ Thuật, Đại học Đà Nẵng, 48 Cao Thắng, Đà Nẵng, Việt nam

² Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ, Huế, Việt nam

³ Khoa Kỹ thuật và Công nghệ, Đại học Huế, 01 Điện Biên Phủ, Huế, Việt nam

* Tác giả liên hệ Nguyễn Văn Thịnh <thinhhdhn@gmail.com>

(Ngày nhận bài: 29-01-2024; Hoàn thành phản biện: 30-07-2024; Ngày chấp nhận đăng: 09-12-2024)

Tóm tắt. Hệ gốm áp điện $\text{Pb}_{0,94}\text{Sr}_{0,05}\text{La}_{0,01}(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})_{0,9975}\text{O}_3$ pha tạp $\text{Bi}(\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ được chế tạo thành công bằng công nghệ phản ứng pha rắn. Cấu trúc và vi cấu trúc của vật liệu được xác định bằng kỹ thuật phân tích XRD và hiển vi điện tử quét. Việc bổ sung $\text{Bi}(\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ vào $\text{Pb}_{0,94}\text{Sr}_{0,05}\text{La}_{0,01}(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})_{0,9975}\text{O}_3$ góp phần chuyển pha tứ giác sang pha mặt thoi; kích thước hạt trung bình giảm; hệ số phẩm chất cơ học Q_m của vật liệu tăng. Gốm với thành phần 0,97 $\text{Pb}_{0,94}\text{Sr}_{0,05}\text{La}_{0,01}(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})_{0,9975}\text{O}_3 - 0,03 \text{Bi}(\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ có các đặc tính của gốm áp điện cứng với hệ số liên kết điện cơ $k_p = 0,59$; $k_t = 0,48$; hằng số áp điện $d_{33} = 446 \text{ pC/N}$; hệ số phẩm chất cơ học $Q_m = 774$ và nhiệt độ chuyển pha $T_m = 265 \text{ }^\circ\text{C}$. Vật liệu này có các thông số tương đương với các vật liệu thương mại như PZT4 và PZT8. Loại gốm cứng này có tiềm năng sử dụng trong các thiết bị siêu âm công suất.

Từ khóa: gốm áp điện cứng, hệ số phẩm chất Q_m , $\text{Pb}_{0,94}\text{Sr}_{0,05}\text{La}_{0,01}(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})_{0,9975}\text{O}_3$

Electromechanical properties of $\text{Bi}(\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ doped $\text{Pb}_{0,94}\text{Sr}_{0,05}\text{La}_{0,01}(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})_{0,9975}\text{O}_3$ materials

Nguyen Van Thinh^{1,2*}, Do Viet On¹, Le Dai Vuong³, Vo Thanh Tung²

¹ University of Technology and Education, University of Danang, 48 Cao Thang St., Da Nang, Vietnam

² University of Sciences, Hue University, 77 Nguyen Hue St., Hue, Vietnam

³ Department of Engineering and Technology, Hue University, 01 Dien Bien Phu St., Hue, Viet Nam

* Correspondence to Nguyen Van Thinh <thinhhdhn@gmail.com>

(Received: 29 January 2024; Revised: 30 July 2024; Accepted: 09 December 2024)

Abstract. The solid-phase reaction technique was used to fabricate a $\text{Pb}_{0,94}\text{Sr}_{0,05}\text{La}_{0,01}(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})_{0,9975}\text{O}_3$ doped $\text{Bi}(\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ piezoelectric ceramic system. The material's structure and microstructure were examined by using scanning electron microscopy (SEM) and XRD analysis. The addition of $\text{Bi}(\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ to $\text{Pb}_{0,94}\text{Sr}_{0,05}\text{La}_{0,01}(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})_{0,9975}\text{O}_3$ contributes to the transition of the tetragonal phase to the rhombohedral phase; the average particle size decreases, while the mechanical quality coefficient Q_m of the material increases. A product with a composition of 0.97 $\text{Pb}_{0,94}\text{Sr}_{0,05}\text{La}_{0,01}(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})_{0,9975}\text{O}_3 - 0.03 \text{Bi}(\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ has the characteristics of hard piezoelectric ceramic with the electromechanical coupling factor $k_p = 0,59$; $k_t = 0,48$; piezoelectric constant $d_{33} = 446 \text{ pC/N}$; mechanical quality factor $Q_m = 774$; phase transition temperature $T_m = 265^\circ\text{C}$. This material exhibits properties comparable with

commercial materials such as PZT4 and PZT8. This hard ceramic has the potential for use in power ultrasonic devices.

Keywords: hard piezoelectric ceramic, mechanical quality factor Q_m , $\text{Pb}_{0.94}\text{Sr}_{0.05}\text{La}_{0.01}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})_{0.9975}\text{O}_3$

1 Mở đầu

Vật liệu áp điện trên nền chì (PZT) được sử dụng rộng rãi để chế tạo cảm biến áp điện, đầu dò, bộ truyền động, thiết bị điện tử và máy biến thế áp điện vì chúng có các đặc tính điện môi, sắt điện và áp điện tuyệt vời [1–5]. Hãng Morgan – Mỹ – đã sản xuất các loại gốm áp điện thương mại và có nhiều công trình khoa học đã công bố về các loại gốm áp điện khác nhau tùy theo mục đích ứng dụng. Tuy nhiên, tồn tại một thực trạng về việc độc quyền công nghệ, các hãng sản xuất gốm áp điện thương mại và các công trình khoa học chỉ công bố tên thương mại, các thông số đặc trưng và ứng dụng; công thức vật liệu và quy trình công nghệ luôn được giữ bí mật. Như vậy, với mục tiêu chủ động chế tạo được các hệ gốm áp điện PZT pha tạp phù hợp với yêu cầu ứng dụng, các vấn đề đặt ra là: cần phải nghiên cứu xác định được công thức vật liệu nền PZT, thành phần và nồng độ tạp pha vào để biến tính vật liệu tạo ra hệ gốm áp điện PZT pha tạp cứng hay mềm với các giá trị của thông số đặc trưng cao, đặc biệt ổn định trong điều kiện chịu tác động của mức kích thích cao và thời gian dài. Vật liệu áp điện cứng được dùng để chế tạo biến tử phát sóng siêu âm; vật liệu áp điện mềm được dùng để chế tạo biến tử thu sóng siêu âm và cảm biến siêu âm.

Cho đến nay, có rất nhiều nghiên cứu đã được thực hiện nhằm cải thiện tính chất cơ điện của vật liệu trên cơ sở gốm áp điện PZT [6–9]. Tuy nhiên, để có các giá trị Q_m , k_p và d_{33} cao là không dễ dàng đạt được đồng thời. Giải pháp phổ biến nhất được sử dụng để đáp ứng yêu cầu nêu trên là pha các tạp axepito vào trong gốm mềm [1, 10, 11]. Một phương pháp khác là pha các tạp đa hóa trị vào vị trí B, có thể là $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) hoặc $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMS), để tạo thành các tác

nhân ghim sự chuyển động của các vách đô men bằng các vị trí khuyết oxy [12–14]. Nguyên tố Mn là một tạp đa hóa trị do cùng tồn tại các ion $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ trong quá trình thiêu kết ở nhiệt độ cao [15]. Tuy nhiên, các hệ gốm áp điện nêu trên thường có nhiệt độ thiêu kết trên 1250 °C và rất khó để đạt được tính chất áp điện và điện cơ mong muốn [14, 16, 17]. Các hợp chất với cấu trúc perovskite dựa trên Bi có nhiệt độ thiêu kết tương đối thấp, nhiệt độ curie cao và tính chất sắt điện và áp điện tuyệt vời, ví dụ BiFeO_3 (BFO), $\text{Bi}(\text{Ni}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ (BNT), $\text{Bi}(\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ (BMT) và $\text{Bi}(\text{Mn}_{2/3}\text{Sb}_{1/3})\text{O}_3$ (BMS) đã được nghiên cứu rộng rãi để ứng dụng vào gốm áp điện T_c cao [14, 16–18]. Trong đó, hệ gốm cứng có thành phần 0,95PZT–0,05BMT đã được chế tạo thành công trong nghiên cứu của Zhang và cộng sự bằng phản ứng pha rắn ở nhiệt độ thiêu kết tương đối thấp (≈ 1120 °C); vật liệu này có tính chất điện tốt với các thông số $d_{33} = 275$ pC/N, $k_p = 0,53$, $Q_m = 1164$ và $\tan\delta = 0,66\%$ [16]. Trong trường hợp này, BMT được cho là có chức năng tương tự như PMS hoặc PMN trong dung dịch rắn trên nền PZT và góp phần giảm một phần hàm lượng chì để giảm ô nhiễm môi trường [17]. Tuy nhiên, chưa có nhiều nghiên cứu chi tiết về nồng độ BMT ảnh hưởng như thế nào đến các đặc tính áp điện và điện môi của vật liệu nền PZT.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành biến tính hệ vật liệu áp điện mềm $(\text{Pb}_{0.94}\text{Sr}_{0.05}\text{La}_{0.01})(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})_{0.9975}\text{O}_3$ (PSLZT) với tạp chất $[\text{Bi}(\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3]$ (BMT) thông qua phương pháp phản ứng pha rắn. Đặc biệt, ảnh hưởng của hàm lượng BMT đến cấu trúc, vi cấu trúc, các tính chất áp điện, sắt điện và điện môi của hệ vật liệu được nghiên cứu chi tiết.

2 Thực nghiệm

2.1 Chế tạo hệ gốm PSLZT – BMT

Hệ gốm áp điện với công thức hóa học $(1-x)[(Pb_{0.94}Sr_{0.05}La_{0.01})(Zr_{0.54}Ti_{0.46})_{0.9975}O_3]-x[Bi(Mn_{1/2}Ti_{1/2})O_3]$, trong đó $x = 0 \div 0,05$ mol, ký hiệu là PSLZT-BMT, được chế tạo theo phương pháp truyền thống phản ứng pha rắn. Nguyên liệu ban đầu gồm các oxit PbO, ZrO₂, TiO₂, SrCO₃, La₂O₃, Bi₂O₃ và MnO₂ với độ tinh khiết 99,8% của hãng Daejung – Hàn Quốc. Hỗn hợp vật liệu rắn được nghiền trộn bằng máy nghiền bi theo nguyên lý ép lăn mài mòn, sử dụng bi zirconia trong môi trường nước cất trong 3 giờ. Tiếp theo, hỗn hợp được ép thành một viên dạng đĩa, đường kính 30 mm dưới áp suất 1.500 kg/cm² và nung sơ bộ tại 850 °C trong 2 giờ; tốc độ gia nhiệt là 5 °C/phút. Sau khi nung sơ bộ, vật liệu được nghiền lần hai trong 2 giờ trong môi trường nước cất. Bột sau khi nghiền lần hai được ép thành các viên dạng đĩa đường kính 12 mm, chiều dày 1,4 mm dưới áp suất 150 kg/cm². Các viên được nung thiêu kết đến đến 1.150°C; tốc độ gia nhiệt là 5 °C/phút, giữ trong 2 giờ và sau đó giảm về nhiệt độ phòng.

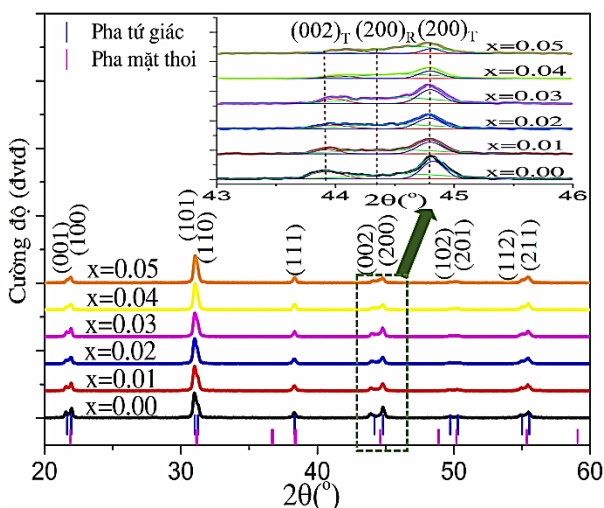
2.2 Khảo sát đặc trưng vật liệu

Cấu trúc của gốm được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị D8-DVANCE – Bruker. Vi cấu trúc và hình thái được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) JOEL JSM-IT200. Phân bố và kích thước hạt được xác định từ ảnh SEM, sử dụng phần mềm Lince để tính kích thước trung bình theo phương pháp cắt tuyến tính. Các thông số điện môi và áp điện được đo trên thiết bị LCR Hioki 3532 và Impedance HP 4193A. Hệ số áp điện d_{33} được đo bằng máy đo tĩnh điện ZJ-4B. Đường trở sắt điện được đo bằng phương pháp Sawyer-Tower với điện trường xoay chiều áp đặt lên mẫu tăng dần từ 0 V đến khi đường trở đạt trạng thái bão hòa.

Khối lượng riêng được xác định bằng phương pháp Ác-si-mét trong ethanol.

3 Kết quả và thảo luận

Cấu trúc tinh thể của các mẫu PSLZT-BMT được trình bày trên Hình 1 theo hàm của nồng độ BMT trong khoảng $2\theta = 20 \div 60^\circ$. Tất cả các mẫu có cấu trúc perovskite điển hình mà không có bất kỳ pha tạp chất nào, cho thấy Bi³⁺ và (Mn_{1/2}Ti_{1/2})³⁺ khuếch tán hoàn toàn vào mạng tinh thể và tạo thành dung dịch rắn với PSLZT [16].



Hình 1. Phổ nhiễu xạ tia X của hệ gốm PSLZT-BMT

Phân tích phổ XRD của các mẫu trong khoảng $2\theta = 43 \div 46^\circ$ cho thấy ở tất cả các mẫu tồn tại hỗn hợp của hai pha mặt thoi (R3m) và tứ giác (P4mm) với $(002)_T$, $(200)_R$ và $(200)_T$ tương ứng [1]. Kết quả cho thấy khi nồng độ BMT tăng thì cường độ của đỉnh $(200)_R$ tăng lên; điều này chứng tỏ có sự chuyển pha từ tứ giác sang mặt thoi khi hàm lượng BMT tăng dần trong khoảng 0–0,05 mol. Sự thay đổi cấu trúc tinh thể có thể liên quan đến sự thay thế các ion Bi³⁺ cho các ion Pb²⁺ ở vị trí A trong cấu trúc perovskite. Do bán kính ion Bi³⁺ ($R_{Bi^{3+}} = 1,38 \text{ \AA}$) nhỏ hơn bán kính của ion Pb²⁺ ($R_{Pb^{2+}} = 1,49 \text{ \AA}$) nên sự thay thế của các ion Bi³⁺ vào các ion Pb²⁺ sẽ gây ra sự co lại của mạng tinh thể và sự biến dạng của mạng tinh thể [19].

Bảng 1. Hằng số mạng a , b , c , tỉ lệ tứ giác c/a và thể tích ô cơ sở của vật liệu PSLZT-BMT

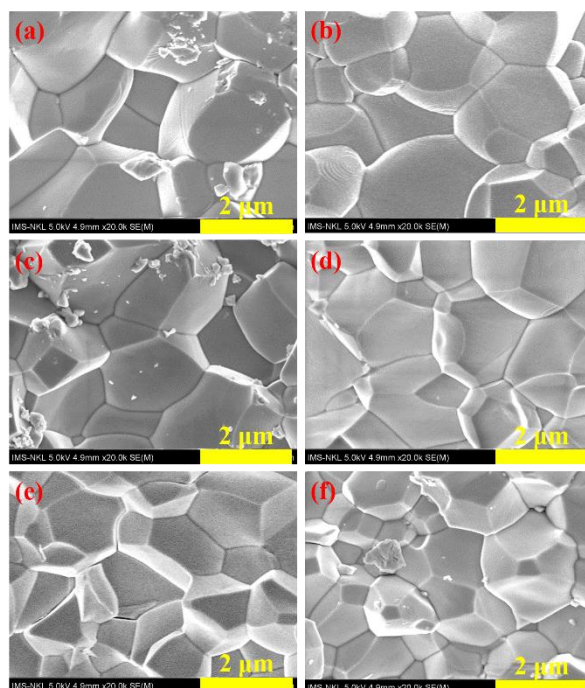
x (mol)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)
0,00	4,0475	4,0475	4,1167	1,0171	67,441
0,01	4,0482	4,0482	4,1120	1,0158	67,387
0,02	4,0485	4,0485	4,1076	1,0146	67,325
0,03	4,0489	4,0489	4,1059	1,0141	67,310
0,04	4,0495	4,0495	4,1027	1,0131	67,278
0,05	4,0514	4,0514	4,0995	1,0119	67,289

Hằng số mạng thu được bằng phân tích Rietveld với phần mềm FullProf của vật liệu PSLZT-BMT được mô tả trong Bảng 1 (với sai số $\pm 0,0001$ Å). Kết quả cho thấy hằng số mạng (a) tăng nhẹ trong khoảng 4,0475–4,0514 Å khi nồng độ BMT tăng từ 0,00 đến 0,05 mol; trong khi hằng số mạng (c) giảm. Đồng thời, tỷ lệ pha tứ diện c/a của vật liệu giảm khi hàm lượng BMT tăng; điều này chứng tỏ hàm lượng pha tứ giác của vật liệu giảm. Giá trị thể tích ô mạng của vật liệu nằm trong khoảng 67,278–67,441 Å³ (Bảng 1).

Hàm lượng pha tứ giác và mặt thoi của vật liệu PSLZT-BMT ở các giá trị BMT khác nhau được tính theo biểu thức (1) [20]:

$$\%R = \frac{I_{(200)R}}{I_{(200)T} + I_{(200)R} + I_{(002)T}}, \%T = 100 - \%R \quad (1)$$

Kết quả cho thấy thành phần không có BMT có pha tứ giác chiếm ưu thế (khoảng 80,04%) và pha mặt thoi chiếm khoảng 17,96%. Kết quả tương tự cũng được công bố trong nghiên cứu của Volkan Kalem và cộng sự khi đồng pha tạp Sr và La và $\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$ [20]. Hàm lượng BMT được pha tạp vào PSLZT tăng gây ra sự gia tăng tỉ lệ pha mặt thoi. Khi hàm lượng BMT đạt $x = 0,05$ mol, cấu trúc perovskite chuyển dần từ đối xứng tứ giác sang đối xứng mặt thoi với tỷ lệ $\%T$ và $\%R$ lần lượt là khoảng 54,34% và 45,66%. Từ những kết quả này, có thể kết luận rằng sự pha tạp $(\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})^{3+}$ ở vị trí B đã làm chuyển đổi pha biên pha sang vùng giàu Ti. Sự kết hợp của Mn^{2+} vào vị trí B của cấu trúc perovskite cũng góp phần ổn định sự hình thành pha mặt thoi [10].

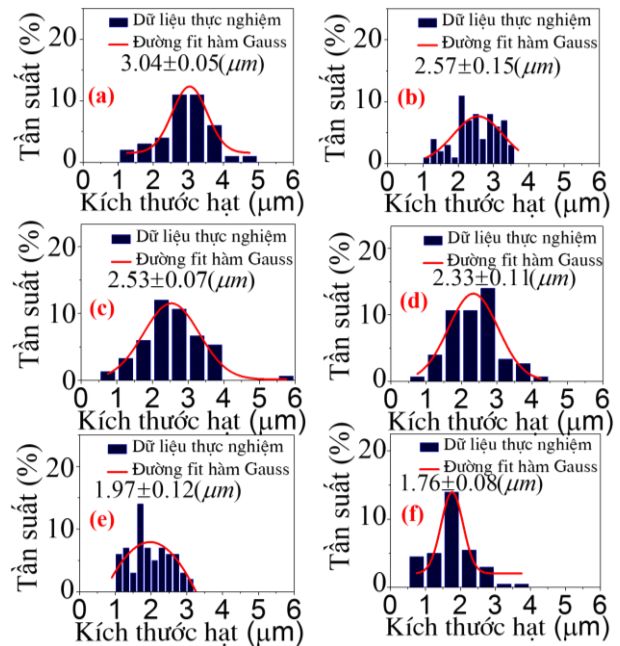


Hình 2. Ảnh SEM của gốm PSLZT-BMT ở các nồng độ BMT khác nhau

Vì cấu trúc và hình thái học bề mặt của các thành phần vật liệu PSLZT-BMT được trình bày trên Hình 2. Việc pha tạp đồng thời Bi^{3+} và Mn^{2+} đã ảnh hưởng đến vi cấu trúc và hình thái hạt của vật liệu PSLZT. Tất cả các thành phần của gốm PSLZT có độ kết tinh cao, biên hạt sạch và có hình dạng xác định. Hình 3 cho thấy phân bố kích thước hạt của vật liệu PSLZT-BMT với $x = 0 \div 0,05$ mol. Gốm PSLZT không pha tạp có phân bố trong khoảng 1–5 μm và có giá trị kích thước trung bình khoảng $3,04 \pm 0,05 \mu\text{m}$ (Hình 3(a)). Khi hàm lượng tạp chất tăng lên, kích thước hạt trung bình giảm từ khoảng $3,04 \pm 0,05 \mu\text{m}$ xuống $1,76 \pm 0,08 \mu\text{m}$

trương ứng $x = 0,0$ mol đến 0,05 mol (Hình 3a–3f). Sự ức chế sự phát triển của hạt được cho là do quá trình khuếch tán khó khăn hơn đi kèm với sự co lại của mạng tinh thể do Mn gây ra [12].

Kết quả mật độ, mật độ tương đối và kích thước hạt trung bình của vật liệu PSLZT-BMT với nồng độ BMT khác nhau được trình bày chi tiết ở Bảng 2. Ở các mẫu không pha tạp BMT có mật độ độ gốm đạt 7,75 g/cm³, với mật độ tương đối đạt giá trị cao nhất khoảng 98,48%. Khi nồng độ BMT tăng lên từ 0,01 đến 0,05 mol, mật độ tương đối giảm trong khoảng 97,80–96,26%. Đồng thời, hằng số điện môi đạt giá trị lớn nhất 1731 tại thành phần PSLZT; sau đó hằng số điện môi giảm trong khoảng 1490–716 với nồng độ BMT tăng từ 0,01 đến 0,05 mol.

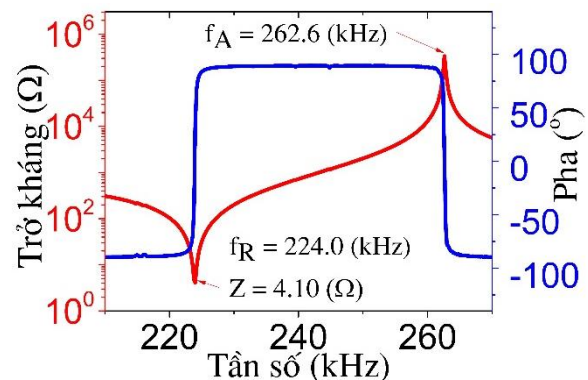


Hình 3. Phân bố kích thước hạt của gốm PSLZT-BMT ở các nồng độ BMT khác nhau

Bảng 2. Mật độ (MD), mật độ tương đối (MDTD), kích thước hạt trung bình (G), Hằng số điện môi (ϵ_r) và tổn hao điện môi (tan δ) của gốm PSLZT-BMT

x (mol)	MD (g/cm ³)	MDTD (%)	G (μ m)	ϵ_r	tan δ (%)
0,00	7,75	98,48	3,04±0,05	1731	1,51
0,01	7,70	97,80	2,57±0,15	1490	1,23
0,02	7,65	97,11	2,53±0,07	1146	0,98
0,03	7,63	96,88	2,33±0,11	1158	0,77
0,04	7,60	96,48	1,97±0,12	769	1,14
0,05	7,58	96,26	1,76±0,08	716	1,37

Để xác định tính chất áp điện của gốm PSLZT-BMT, chúng tôi ghi phổ dao động cộng hưởng của các thành phần theo hàm lượng BMT khác nhau ở nhiệt độ phòng. Hình 4 cho thấy phổ cộng hưởng theo phương bán kính của thành phần 0,97PSLZT-0,03BMT. Từ phổ cộng hưởng, các giá trị tần số cộng hưởng f_R , tần số phản cộng hưởng f_A và giá trị trở kháng nhỏ nhất Z_m được xác định như trong Bảng 3. Các thông số áp điện của hệ gốm như hệ số liên kết điện cơ k_{ij} , hệ số áp điện d_{ij} và hệ số phẩm chất cơ học Q_m được xác định theo tiêu chuẩn áp điện quốc tế IRE61-87.



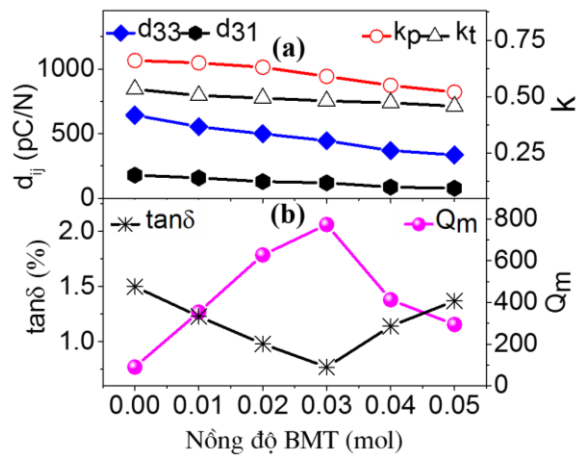
Hình 4. Phổ cộng hưởng theo phương bán kính của thành phần 0,97PSLZT-0,03BMT

Bảng 3. Các tham số vật lý của gốm PSLZT-BMT

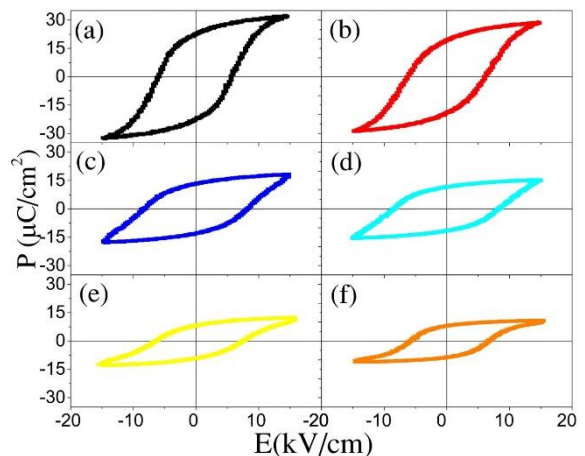
x (mol)	f_R kHz	f_A kHz	Z_{min} Ω	k_p -	k_t -	d_{31} pC/N	d_{33} pC/N	Q_m -
0,00	200,0	246,8	19,81	0,66	0,53	179	643	90
0,01	207,6	252,8	6,04	0,65	0,50	158	554	354
0,02	216,2	259,8	4,55	0,63	0,49	130	499	628
0,03	224,0	262,6	4,10	0,59	0,48	120	446	774
0,04	238,8	273,4	12,71	0,55	0,47	87	369	413
0,05	243,2	273,4	21,43	0,52	0,45	78	336	294

Sự thay đổi về tính chất cơ điện của gốm PSLZT pha tạp với các giá trị BMT khác nhau được trình bày trên Hình 5a. Hệ số liên kết điện cơ k_{ij} và hằng số áp điện d_{ij} thay đổi theo cùng quy luật và có xu hướng giảm khi nồng độ tạp chất BMT tăng. Hệ số ghép điện cơ k_p và k_t và hệ số áp điện d_{33} và d_{31} có giá trị lớn nhất tại thành phần không pha tạp BMT với các giá trị lần lượt là 0,66, 0,53, 643 pC/N và 179 pC/N. Việc bổ sung BMT vào PSLZT gây ra sự chuyển đổi từ vùng tỉ lệ pha tứ giác chiếm ưu thế sang vùng có pha mặt chiếm ưu thế. Điều này gây ra sự suy giảm áp điện của vật liệu với nồng độ BMT thành phần tương ứng từ 0,01 đến 0,05 mol.

Hệ số phẩm chất cơ học Q_m và tổn hao cơ học của vật liệu PSLZT-BMT được trình bày trên Hình 5b. Hệ số Q_m của vật liệu tăng theo x trong khoảng 0–0,03 mol và đạt giá trị 774; sau đó Q_m giảm khi tiếp tục tăng hàm lượng BMT. Theo Volkan Kalem và cộng sự, hiệu ứng này có thể liên quan đến việc giảm kích thước hạt của gốm và chuyển động của vách đô men cũng chịu ảnh hưởng của kích thước hạt [12]. Vì các ranh giới hạt hoạt động như các điểm ghim bổ sung, nên chuyển động của vách đô men bị ức chế khi kích thước hạt giảm. Việc giảm hệ số chất lượng cơ học với hàm lượng BMT lớn hơn 0,03 mol có thể liên quan đến sự giảm nhanh tỷ trọng của vật liệu [21].



Hình 5. (a) Hằng số liên kết điện cơ k_{ij} , hằng số áp điện d_{ij} và (b) hệ số phẩm chất điện cơ Q_m , tổn hao cơ học $\tan\delta$ phụ thuộc nồng độ BMT của gốm PSLZT-BMT

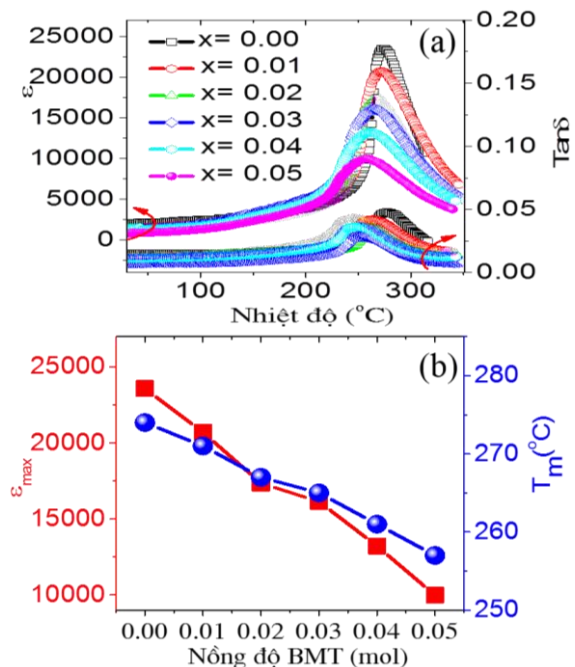


Hình 6. Đường trễ sắt điện của gốm PSLZT-BMT với các nồng độ BMT khác nhau: a) $x = 0,00$ mol; b) $x = 0,01$ mol; c) $x = 0,02$ mol; d) $x = 0,03$ mol; e) $x = 0,04$ mol; f) $x = 0,05$ mol

Bảng 4. Các tham số vật lý của gốm PSLZT-BMT

x (mol)	P_r	E_c	ϵ_{max}	T_m	γ
	$\mu\text{C}/\text{cm}^2$	kV/cm	-	$^\circ\text{C}$	-
0,00	22,54	5,87	23579	274	1,74
0,01	19,44	6,26	20706	271	1,78
0,02	13,40	8,30	17352	267	1,82
0,03	11,63	8,44	16145	265	1,84
0,04	8,20	7,56	13218	261	1,79
0,05	7,87	6,81	9991	257	1,77

Hình 6 cho thấy các đường trễ sắt điện của các mẫu PSLZT-BMT với các giá trị BMT pha tạp khác nhau. Có thể thấy rằng tất cả các vòng trễ của mẫu tồn tại ở trạng thái bão hòa. Đây là đặc điểm của vật liệu sắt điện điển hình. Đối với thành phần PSLZT không pha tạp BMT, vòng trễ là đặc trưng của vật liệu áp điện mềm với giá trị phân cực dư lớn và điện trường kháng nhỏ. Phân cực dư có xu hướng giảm trong khoảng 22,54-7,87 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ với nồng độ BMT thay đổi từ 0 đến 0,05 mol. Tuy nhiên, giá trị điện trường kháng E_c đầu tiên tăng lên đến 8,44 kV/cm ở nồng độ $x = 0,03$ mol và sau đó giá trị E_c giảm khi hàm lượng pha tạp tăng như trình bày trong Bảng 4. Sự thay đổi hình dạng của các đường trễ sắt điện của các mẫu PSLZT-BMT với hàm lượng pha tạp tăng dần tuân theo đặc tính của gốm áp điện cứng. Điều này liên quan đến các lưỡng cực khuyết tật xuất hiện do các ion acceptor và chỗ trống oxy hình thành do sự thay thế của các ion Bi^{3+} cho vị trí A của Pb^{2+} [11] và $(\text{Mn}, \text{Ti})^{3+}$ thành vị trí B của $(\text{Zr}, \text{Ti})^{4+}$ [16], do đó chúng ngăn cản sự định hướng của các đô men sắt điện dẫn đến giảm sự phân cực dư của vật liệu.



Hình 7. Hằng số điện môi và tổn hao điện môi phụ thuộc nhiệt độ của gốm PSLZT-BMT

Sự phụ thuộc nhiệt độ của hằng số điện môi (ϵ) và tổn thất điện môi ($\tan\delta$) của các mẫu gốm PSLZT-BMT ở 1 kHz được trình bày trên Hình 7a. Ở tần số 1 kHz, hằng số điện môi ϵ_{max} của gốm PSLZT đạt giá trị lớn nhất là 23579 và sau đó giá trị này giảm trong khoảng 20706-9991 khi hàm lượng pha tạp tăng $x = 0,01 \div 0,05$ mol (Hình 7b). Xu hướng giảm của hằng số điện môi ϵ được cho là có liên quan đến việc giảm kích thước hạt trung bình, tính đồng nhất và mật độ của

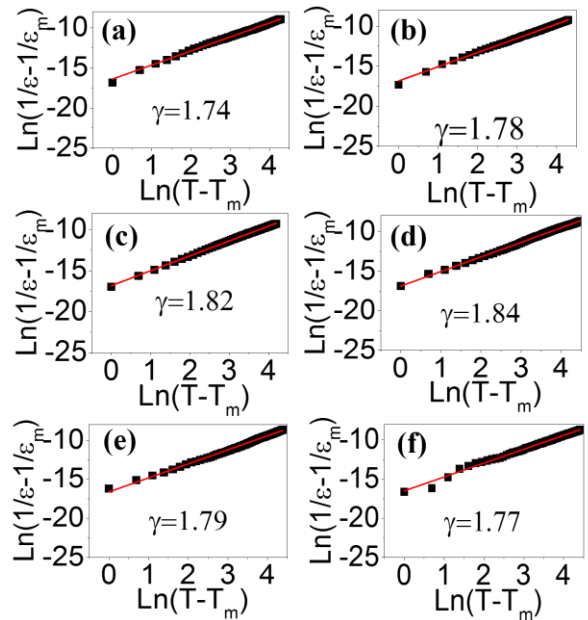
gốm. Mật độ cao, kích thước hạt lớn và độ kết tinh của các mẫu gốm được cải thiện dẫn đến ϵ cao. Ullah và cộng sự [22] cho rằng mật độ cao và kích thước hạt lớn của các mẫu gốm dẫn đến hằng số điện môi cao. Ngoài ra, độ rộng của các đỉnh $\epsilon(T)$ có xu hướng tăng lên. Đây là một trong những đặc trưng của vật liệu sắt điện relaxor [1]. Giá trị nhiệt độ chuyển pha T_m có xu hướng giảm dần từ 274 xuống 257 °C với nồng độ pha tạp tăng dần trong khoảng 0–0,05 mol; điều này là do tác dụng giảm kích thước hạt của vật liệu.

Định luật Curie Weiss cải tiến được sử dụng để làm khớp các giá trị $T > T_m$ theo biểu thức (2) [35]:

$$\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_{max}} = \frac{(T-T_m)^\gamma}{C} \quad (1 \leq \gamma \leq 2) \quad (2)$$

trong đó ϵ_{max} là giá trị cực đại của hằng số điện môi ở nhiệt độ chuyển pha T_m ; γ là mức độ khuếch tán; C là hằng số Curie. Góc bên phải của các Hình 8a–8f cho thấy các giá trị độ khuếch tán (γ) được đánh giá bằng cách vẽ biểu đồ $\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_{max})$ theo $\ln(T - T_m)$ tại 1 kHz. Giá trị γ của các mẫu vật liệu PSLZT-BMT lần lượt là 1,74, 1,78, 1,82, 1,84, 1,79 và 1,77 với hàm lượng pha tạp lần lượt là $x = 0,0, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04$ và $0,05$ mol (Bảng 4). Có thể thấy giá trị γ tăng khi hàm lượng BMT tăng lên 0,03 mol. Do đó, quá trình chuyển pha trở nên khuếch tán hơn với sự gia tăng hàm

lượng BMT và điều này có thể được quy cho các nhiễu loạn lớn hơn trong các mẫu. Điều này có thể được quy cho sự chuyển tiếp pha thuận điện – sắt điện relaxor do giá trị của γ tăng lên. Tuy nhiên, giá trị γ giảm khi hàm lượng BMT tiếp tục tăng. Điều này có thể do giới hạn hòa tan của các ion Bi^{3+} và Mn^{2+} trong gốm PSLZT-BMT là khoảng 0,03 mol. Ở các giá trị BMT lớn hơn, một phần nhỏ các ion nằm ở ranh giới hạt sẽ ức chế sự phát triển của hạt, dẫn đến sự không đồng nhất về cấu trúc và làm giảm giá trị γ .



Hình 8. Đồ thị biểu diễn giá trị γ vật liệu PSLZT-BMT

Bảng 5. Bảng so sánh các tham số đặc trưng của vật liệu 0,97PSLZT-0,03BMT [NC] và các hệ gốm khác

Thành phần	k_p	d_{33}	ϵ_r	Q_m	$\tan\delta$	TLTK
	-	pC/N	-	-	%	
0,97PSLZT-0,03BMT	0,59	446	1158	774	0,77	[NC]
0,95PZT-0,05BMT	0,53	275	1226	1164	0,66	[16]
PSLZT-0,05PMN	0,59	550	1430	660	1,06	[12]
PSLZT-0,015Fe	0,15	253	1179	500	0,36	[23]
PZT4	0,58	285	1300	500	0,40	[24]
PZT8	0,51	225	1000	1000	0,40	[24]

Để khẳng định kết quả của nghiên cứu này, chúng tôi liệt kê và so sánh các thông số đặc trưng của mẫu 0,97PSLZT-0,03BMT như hệ số liên kết điện cơ (k_p), hệ số áp điện (d_{33}), hằng số điện môi (ϵ_r), hệ số phẩm chất điện cơ (Q_m) và tổn hao điện môi ($\tan\delta$) với các loại gốm cứng trên nền chì [12, 16, 23, 24] trong Bảng 5. Kết quả cho thấy các tính chất cơ điện của gốm 0,97PSLZT-0,03BMT tương đương với tính chất của các gốm cứng thương mại PZT4 và PZT8, do đó nó phù hợp cho các ứng dụng công suất trong thực tiễn.

4 Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp thành công hệ vật liệu gốm áp điện $(1-x)[(\text{Pb}_{0,94}\text{Sr}_{0,05}\text{La}_{0,01})(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})_{0,9975}\text{O}_3]_x[\text{Bi}(\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3]$ với $x = 0 \div 0,05$ mol sử dụng phương pháp phản ứng pha rắn thông thường. Hàm lượng BMT bổ sung vào gốm PSLZT góp phần làm thay đổi cấu trúc pha của vật liệu từ vùng cùng tồn tại hai pha tứ giác – mặt thoi với pha tứ giác chiếm ưu thế sang vùng có pha mặt thoi chiếm ưu thế. Đồng thời, kích thước hạt của vật liệu giảm trong khoảng 3,04–1,76 μm và tính chất điện môi có đặc trưng của vật liệu chuyển pha nhờ khi hàm lượng BMT tăng trong khoảng 0,00–0,05 mol. Thành phần gốm tối ưu 0,97PSLZT-0,03BMT có tính chất của gốm áp điện cứng với $k_p = 0,59$; $k_t = 0,48$; $d_{33} = 446$ pC/N; $Q_m = 774$; $T_m = 265$ °C. Các đặc tính gốm trong nghiên cứu này tương đương với các đặc tính của các vật liệu thương mại như PZT4 và PZT8. Hệ gốm cứng này có tiềm năng trong các ứng dụng siêu âm công suất thực tế.

Tài liệu tham khảo

1. Quang DA, Vuong LD. Enhanced piezoelectric properties of Fe_2O_3 and Li_2CO_3 co-doped $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0,48}\text{Ti}_{0,52})_{0,8}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0,125}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0,075}]\text{O}_3$ ceramics for ultrasound transducer applications. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. 2022;7(2):100436.
2. Liu W, Cao Y, Wang J, Wang Y, Xi X, Yang J. Piezoelectric properties of 3-1 type porous PMN-PZT ceramics doped with strontium. *Materials Science and Engineering: B*. 2021;263:114847.
3. Brzezińska D, Skulski R, Niemiec P, Dercz G. The properties of $(1-x)(0,5\text{PZT}-0,5\text{PFW})-x\text{PFN}$ ceramics doped by Li. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;851:156828.
4. Babu GA, Gowthami S, Varadarajan E, Rawal B, Praveenkumar B. Enhanced piezoelectric properties in Sm-doped $24\text{Pb}(\text{In}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3-42\text{Pb}(\text{Mg}_{0,335}\text{Nb}_{0,665})\text{O}_3-34\text{PbTiO}_3$ piezoceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2021;32(3):3264-72.
5. Guo Q, Meng X, Li F, Xia F, Wang P, Gao X, et al. Temperature-insensitive PMN-PZ-PT ferroelectric ceramics for actuator applications. *Acta Materialia*. 2021;211:116871.
6. Park H-Y, Nam C-H, Seo I-T, Choi J-H, Nahm S, Lee H-G, et al. Effect of MnO_2 on the Piezoelectric Properties of the $0,75\text{Pb}(\text{Zr}_{0,47}\text{Ti}_{0,53})\text{O}_3-0,25\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2010;93(9):2537-40.
7. Wu Q-c, Hao M-m, Zeng Z-q, Wang X-c, Lv W-z, Fan G-f. Nonlinear dielectric effect of Fe_2O_3 -doped PMS-PZT piezoelectric ceramics for high-power applications. *Ceramics International*. 2017;43(14):10866-72.
8. He L-X, Gao M, Li C-E, Zhu W-M, Yan H-X. Effects of Cr_2O_3 addition on the piezoelectric properties and microstructure of $\text{PbZr}_x\text{Ti}_y(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x-y}\text{O}_3$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2001;21(6):703-9.
9. Yoo S-Y, Ha J-Y, Yoon S-J, Choi J-W. High-power properties of piezoelectric hard materials sintered at low temperature for multilayer ceramic actuators. *Journal of the European Ceramic Society*. 2013;33(10):1769-78.
10. Rema KP, Kumar V. Structure-Property Relationship in Mn-Doped $(\text{Pb}_{0,94}\text{Sr}_{0,06})(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$. *Journal of the American Ceramic Society*. 2008;91(1):164-8.
11. Li S, Fu J, Zuo R. Middle-low temperature sintering and piezoelectric properties of CuO and Bi_2O_3 doped PMS-PZT based ceramics for ultrasonic motors. *Ceramics International*. 2021;47(14):20117-25.
12. Kalem V, Timucin M. Structural, piezoelectric and dielectric properties of PSLZT-PMnN ceramics.

- Journal of the European Ceramic Society. 2013;33(1):105-11.
13. Brajesh K, Himanshu AK, Sharma H, Kumari K, Ranjan R, Bandhopadhyay SK, et al. Structural, dielectric relaxation and piezoelectric characterization of Sr²⁺ substituted modified PMS-PZT ceramic. *Physica B: Condensed Matter*. 2012;407(4):635-41.
 14. Yu Y, Yang J, Wu J, Bian L, Li X, Chen W, et al. Enhancing high power performances of Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Pb(Zr,Ti)O₃ ceramics by Bi(Ni_{1/2}Ti_{1/2})O₃ modification. *Ceramics International*. 2020;46(11, Part B):19103-10.
 15. Du G, Liang R, Wang L, Li K, Zhang W, Wang G, et al. Internal bias field relaxation in poled Mn-doped Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O₃-Pb(Zr, Ti)O₃ ceramics. 2013;39(7):7703-8.
 16. Zhang B, Qi H, Zuo R. A new low-temperature firable 0.95Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃-0.05Bi(Mn_{1/2}Ti_{1/2})O₃ ceramic for high-power applications. *Ceramics International*. 2017;44.
 17. Huang T, Fu J, Zuo R. A Pb(Zr,Ti)O₃-Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Bi(Mn_{2/3}Sb_{1/3})O₃ quaternary solid solution ceramic with low sintering temperature, high piezoelectric coefficient and large mechanical quality factor. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2019;30(10):9540-6.
 18. Fan G, Zeng Z, Jin S, Wu Q, Lv W, Wang X. High field dielectric property and piezoelectric response in PMS-PZT piezoelectric ceramics modified with BiFeO₃. *Ferroelectrics*. 2017;520(1):126-34.
 19. Chen J, Xu Z, Yao X. Effect of bismuth doping on dielectric, piezoelectric and ferroelectric properties of PZT ceramics. *Materials Research Innovations*. 2010;14:234-7.
 20. Kalem V, çam I, Timuçin M. Dielectric and piezoelectric properties of PZT ceramics doped with strontium and lanthanum. *Ceramics International*. 2011;37:1265-75.
 21. Kim S-W, Lee H-C. Development of PZN-PMN-PZT Piezoelectric Ceramics with High d₃₃ and Q_m Values. *Materials*. 2022;15(20).
 22. Ullah A, Ahn CW, Hussain A, Kim IW. The effects of sintering temperatures on dielectric, ferroelectric and electric field-induced strain of lead-free Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO₃ piezoelectric ceramics synthesized by the sol-gel technique. *Current Applied Physics*. 2010;10(6):1367-71.
 23. Peng J, Zeng J, Li G, Zheng L, Ruan X, Huang X, et al. Softening-hardening transition of electrical properties for Fe³⁺-doped (Pb_{0.94}Sr_{0.05}La_{0.01})(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ piezoelectric ceramics. *Ceramics International*. 2017;43(16):13233-9.
 24. Maurya D, Yan Y, Priya SJ. *Piezoelectric Materials for Energy Harvesting*; 2015. p. 143-78.