

## SỰ TẠO PHA VÀ TÍNH CHẤT CHUYỂN PHA NHÒE CỦA HỆ VẬT LIỆU KHÔNG CHỨA CHÌ $(1 - x)BCT - xBZT$

TS. Đặng Anh Tuấn<sup>1</sup>

PGS. TS. Võ Thanh Tùng<sup>2</sup>

TS. Trương Văn Chương<sup>3</sup>

ThS. Nguyễn Thị Quỳnh Liên<sup>4</sup>

### TÓM TẮT

*Bài báo trình bày một số kết quả nghiên cứu về cấu trúc và tính chất chuyển pha nhòe của hệ vật liệu BZT – BCT. Theo đó, khi tăng tỷ phần BZT trong hệ, cấu trúc tinh thể, hằng số mạng của vật liệu thay đổi. Hồi đáp điện môi – nhiệt độ phản ánh đặc trưng chuyển pha nhòe của vật liệu.*

**Từ khóa:** BZT – BCT, chuyển pha nhòe, không chì

#### 1. Giới thiệu

Năm 2009, Liu và Ren đã xây dựng được hệ vật liệu áp điện không chì  $BaZr_{0,2}Ti_{0,8}O_3 - xBa_{0,7}Ca_{0,3}TiO_3$  có hệ số áp điện  $d_{33}$  đạt 620 pC/N khi  $x = 0,5$ , cao hơn cả giá trị thu được trên PZT – 5H [1]. Kết quả này ngay lập tức thu hút sự quan tâm của các nhà công nghệ vì khả năng ứng dụng của chúng (hệ số áp điện và hằng số điện môi lớn) và các nhà nghiên cứu cơ bản vì lần đầu tiên thu được hiệu ứng áp điện lớn đối với vật liệu áp điện không chì. Đặc điểm quan trọng nhất của hệ BZT – xBCT, khác với các hệ không chì còn lại, là sự tồn tại của điểm ba, giao điểm giữa ba pha: mặt thoi, tứ giác và lập phương. Sự tồn tại của điểm ba này đặc trưng cho các hệ vật liệu có tính áp điện tốt trên cơ sở chì.

Sau phát hiện của Liu và cộng sự, các vật liệu tương tự cũng được chế tạo bằng các phương pháp khác nhau và cho các thông số khá tốt trong vùng lân cận biên pha hình thái học [2], [3], [4],

[5], [6]. Các kết quả này cho phép chúng ta hy vọng về khả năng chế tạo các vật liệu không chứa chì có tính áp điện mạnh so với các vật liệu chứa chì. Trong các nghiên cứu được đề cập, các tham số công nghệ chế tạo vật liệu là khác nhau tùy thuộc thành phần hợp thức và điều kiện công nghệ, từ đó ảnh hưởng nhiều đến cấu trúc và các tính chất vật lý của sản phẩm. Các nghiên cứu cơ bản nhằm tìm hiểu cơ chế hình thành tính phân cực điện môi lớn góp phần nâng cao hệ số điện, cơ cũng như nghiên cứu tối ưu hóa công nghệ chế tạo các hệ vật liệu này đang trở thành vấn đề thời sự được quan tâm.

Bài báo này chủ yếu trình bày về sự tạo pha và một số tính chất chuyển pha nhòe của hệ vật liệu BZT – BCT.

#### 2. Thực nghiệm

Dung dịch rắn  $(1 - x)BCT - xBZT$  được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Các hóa chất ban đầu gồm  $BaCO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  với độ tinh khiết cao (> 99%) được phối liệu theo

<sup>1</sup> Trường Cao đẳng Công nghiệp Huế

<sup>2,3</sup> Trường Đại học Khoa học – Đại học Huế

<sup>4</sup> Trường Đại học Phạm Văn Đồng

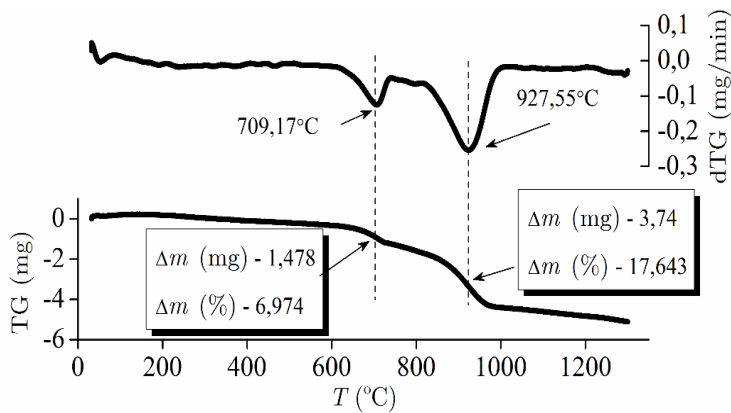
hợp thức  $(1 - x)(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{TiO}_2 - x\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3$  ( $x = 0,44 \div 0,52$  là tỷ phần của  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3$  hay BZT trong dung dịch). Hỗn hợp này được nghiền (lần 1) 20 giờ trong dung môi ethanol bằng máy nghiền hành tinh (PM400/2-MA-Type) tốc độ 100 vòng/phút sử dụng bi Zirconia, sau đó được sấy khô và nung sơ bộ. Bột, sau quá trình nghiền lại (lần 2) 20 giờ, được

ép thành viên dạng đĩa và thiêu kết ở  $1450^\circ\text{C}$  trong 4 giờ.

### 3. Kết quả và thảo luận

#### 3.1. Nhiệt độ tạo pha

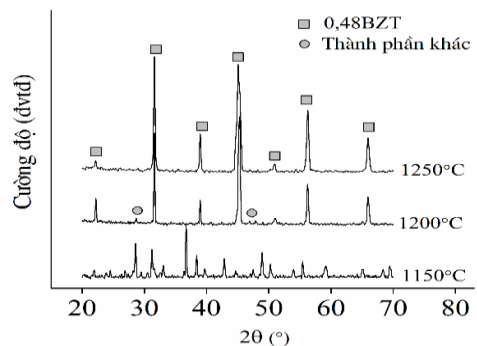
Để chọn đúng chế độ nhiệt tạo dung dịch rắn của vật liệu, chúng tôi thực hiện phân tích nhiệt TGA – DSC đối với thành phần  $x = 0,48$ . Đường cong TGA – DSC được ghi với tốc độ  $10^\circ\text{C}/\text{phút}$  trong không khí (hình 1).



**Hình 1:** *Giản đồ phân tích nhiệt của thành phần  $x = 0,48$*

Có hai điểm mất mát khối lượng tồn tại trên đường cong TG ứng với hai điểm thu nhiệt trên đường cong dTG. Điểm thứ nhất xảy ra ở  $709^\circ\text{C}$ , điểm thứ hai định vị tại  $927^\circ\text{C}$  tương ứng với độ hụt khối lượng  $\Delta m$ , là 6,794% và 17,643%. Về nguyên tắc, phản ứng hình thành dung dịch rắn xảy ra hoàn toàn ở điểm thu nhiệt thứ hai (ứng với độ hụt khối lượng lớn nhất trong dải nhiệt độ nghiên cứu), nghĩa là nhiệt độ nung sơ bộ phải được chọn ở lân cận  $927^\circ\text{C}$ . Tuy nhiên, khối lượng hợp thức dùng cho phép phân tích nhiệt (21.2 mg) rất bé so với khối lượng vật liệu cần chế tạo mẫu, do vậy nhiệt độ nung phải được chọn lớn hơn điểm thu

nhiệt thứ hai cỡ ( $250 \div 300$ ) $^\circ\text{C}$ , tức là khoảng  $1250^\circ\text{C}$ . Để khẳng định điều này, chúng tôi đã khảo sát phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của bột 0,48BZT được nung sơ bộ ở  $1150^\circ\text{C}$ ,  $1200^\circ\text{C}$  và  $1250^\circ\text{C}$  (hình 2).

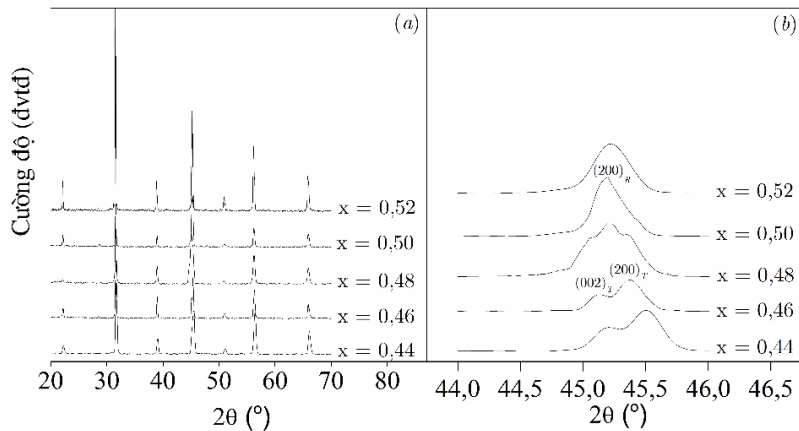


**Hình 2:** *Giản đồ XRD của bột 0,48BZT tại các nhiệt độ sơ bộ*

Ở nhiệt độ 1150°C, vật liệu tồn tại nhiều thành phần hóa học không mong muốn, như  $Ba_{0,88}Ca_{0,12}TiO_4$ ,  $BaCaTiO_4$ ,  $CaTiO_3$ . Khi nâng nhiệt độ sơ bộ lên 1200°C, tỷ lệ thành phần 0,48BZT cao hơn đáng kể, song vẫn còn một lượng nhỏ  $12R-BaTiO_3$  [2]. Các chất không mong muốn nói trên được gọi chung là

thành phần khác. Tiếp tục nâng nhiệt độ lên 1250°C, vật liệu thu được có hợp thức hoàn chỉnh với cấu trúc perovskite. Như vậy, nhiệt độ nung sơ bộ 1250°C được chọn là hợp lý. Nhiệt độ này cũng được một số tác giả khác sử dụng trong các nghiên cứu của mình [7], [8].

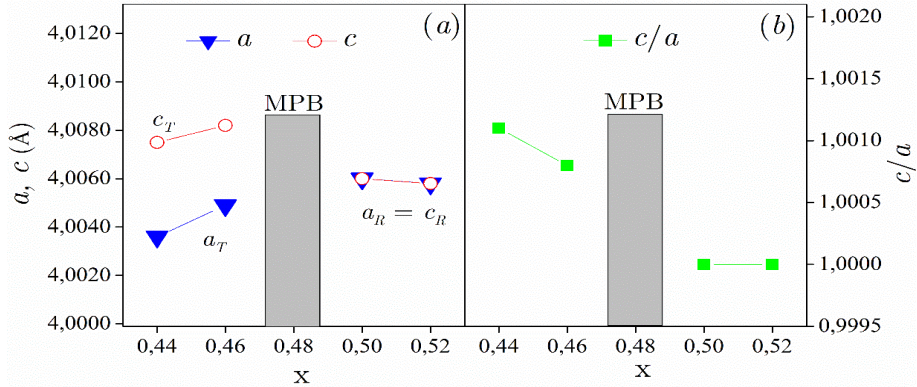
### 3.2. Cấu trúc và tính chất điện môi



**Hình 3:** Giản đồ XRD của các thành phần vật liệu thiêu kết tại 1450°C

Hình 3a cho thấy, tất cả các mẫu đều có cấu trúc perovskite, không phát hiện dấu vết của pha lạ trong phạm vi nghiên cứu. Điều này chứng tỏ, dung dịch rắn xBZT đã hình thành ổn định. Hình 3b biểu diễn giản đồ XRD của vật liệu trong khoảng  $44^\circ \div 46^\circ$ . Có thể thấy rằng, khi  $x < 0,48$ , vật liệu có đối xứng tứ giác (thuộc nhóm không gian  $P4mm$ ) đặc trưng bởi sự tách vạch (002)/(200) tại lân cận  $45^\circ$ . Các đỉnh nhiễu xạ (002) và (200) dần nhập làm một khi  $x > 0,48$ , vật liệu sở hữu đối xứng mặt thoi (nhóm không gian  $P3m$ ), nghĩa là

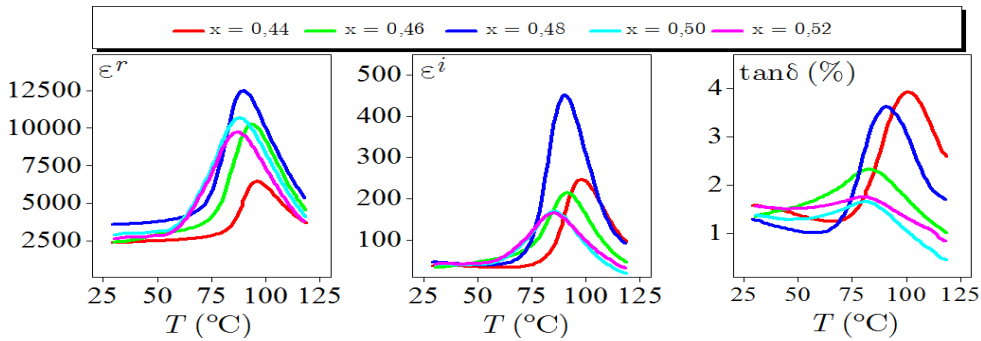
đã có sự chuyển pha về cấu trúc. Có thể nói, tỷ phần BZT thay đổi đã gây ra sự thay đổi cấu trúc tinh thể và kích thước ô cơ sở trong vật liệu. Hình 4 biểu diễn sự phụ thuộc nồng độ BZT của các tham số mạng và tính tứ giác của vật liệu. Với nồng độ  $x > 0,48$ , vật liệu tồn tại ở pha tứ giác, tham số  $a \equiv a_T$  và  $c \equiv c_T$  đều tăng nhưng mức độ tăng của  $a$  nhanh hơn so với  $c$  nên tính tứ giác giảm. Khi nồng độ  $x > 0,48$ , vật liệu có đối xứng mặt thoi, các tham số tương ứng ( $a_R, c_R$ ) giảm.



**Hình 4:** Hằng số mạng ( $a, c$ ) và tính tứ giác ( $c/a$ ) của hệ vật liệu  $xBZT$

Hình 5 mô tả sự phụ thuộc nhiệt độ của phần thực  $\epsilon^r$ , phần ảo  $\epsilon^i$ , hằng số điện môi và tổn hao điện môi,

$\tan \delta$ , của vật liệu trong điều kiện tĩnh (nhiệt độ phòng tần số 1 kHz).



**Hình 5:** Sự phụ thuộc nhiệt độ  $\epsilon^r$ ,  $\epsilon^i$  và  $\tan \delta$  của hệ vật liệu  $xBZT$  ở điều kiện tĩnh

Có thể thấy, sự chuyển pha sắt điện - thuận điện có dạng dải rộng với hằng số điện môi cực đại  $\epsilon_m^r$ , và nhiệt

độ ứng với đỉnh cực đại  $T_m$ , được cho trong bảng 1. Đây là một đặc trưng của vật liệu sắt điện relaxor.

**Bảng 1:** Giá trị  $\epsilon_m^r$  và  $T_m$  của hệ  $xBZT$

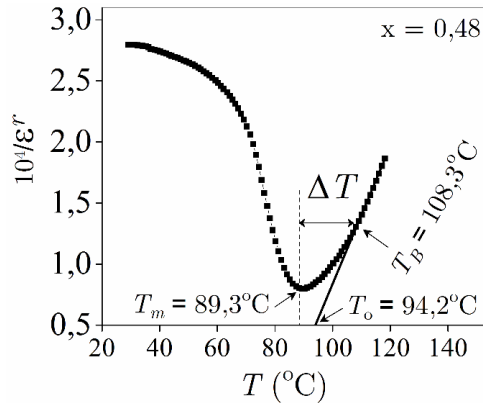
$x$	0,44	0,46	<b>0,48</b>	0,50	0,52
$\epsilon_m^r$	6476	10277	<b>12505</b>	10676	9734
$T_m$ (°C)	96,5	93,6	<b>89,3</b>	87,6	85,2

Đối với các sắt điện thường, quy luật  $\epsilon^r(T)$  trên điểm Curie tuân theo định luật Curie - Weiss dạng:

$$\frac{1}{\epsilon^r} = \frac{T - T_o}{C_C}, \quad (T > T_o), \quad (1)$$

trong đó,  $C_C$  là hằng số Curie, phản ánh bản chất chuyển pha sắt điện của vật liệu,  $T_o$  là nhiệt độ Curie - Weiss. Hình 6 minh họa quy luật  $\epsilon^r(T)$  của thành phần 0,48BZT được làm khớp với định luật Curie - Weiss. Các giá trị thu được khi làm khớp số liệu

$\epsilon^r(T)$  với định luật Curie – Weiss của hệ xBZT được cho trong bảng 2.



**Hình 6:** Quy luật  $\epsilon^r(T)$  của mẫu 0,48BZT được làm khớp với định luật Curie – Weiss

**Bảng 2:** Giá trị của các tham số điện môi thu được khi làm khớp số liệu  $\epsilon^r(T)$  của hệ xBZT với phương trình (1)

x	$C_{cw} \times 10^5$ (°C)	$T_o$ (°C)	$T_B$ (°C)	$\Delta T$ (°C)
0,44	1,75	99,4	113,6	17,1
0,46	1,92	97,1	112,0	18,4
0,48	2,23	94,2	108,3	19,0
0,50	1,88	91,7	105,1	17,5
0,52	1,49	88,5	101,0	15,8

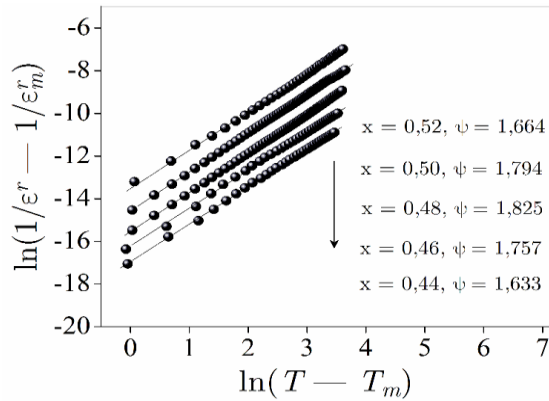
Hình 6 cho thấy, mối quan hệ  $\epsilon^r(T)$  không tuân theo định luật Curie - Weiss trong vùng nhiệt độ ( $T_m \div T_B$ ), với  $T_B$  hay nhiệt độ Burn, là nhiệt độ mà từ đó quy luật  $\epsilon^r(T)$  phù hợp với định luật Curie – Weiss. Trong vùng nhiệt độ trên  $T_B$ , các vùng phân cực vi mô trong vật liệu hoàn toàn biến mất, vật liệu tồn tại ở trạng thái thuận điện. Nói cách khác, vật liệu thể hiện đặc tính chuyển pha nhòe. Sự chênh lệch giữa  $T_B$  và  $T_m$  có sự khác nhau giữa các thành phần vật liệu, do vậy, đại lượng  $\Delta T = T_B - T_m$

cũng phản ánh đặc trưng relaxor của vật liệu (bảng 2).

Để chứng minh trạng thái chuyển pha nhòe của hệ vật liệu, chúng tôi sử dụng định luật Curie – Weiss mở rộng ở vùng trên  $T_m$  [9]:

$$\frac{1}{\epsilon^r} - \frac{1}{\epsilon_m^r} = \frac{(T - T_m)^\psi}{C_{cw}}, 1 \leq \psi \leq 2, \tag{2}$$

trong đó,  $\psi$ ,  $C_{cw}$  là các tham số,  $\psi$  được gọi là độ nhòe, thu được khi làm khớp định luật này với số liệu thực nghiệm (hình 7).



**Hình 7:** Sự phụ thuộc  $\epsilon^r(T)$  được làm khớp với định luật Curie – Weiss mở rộng

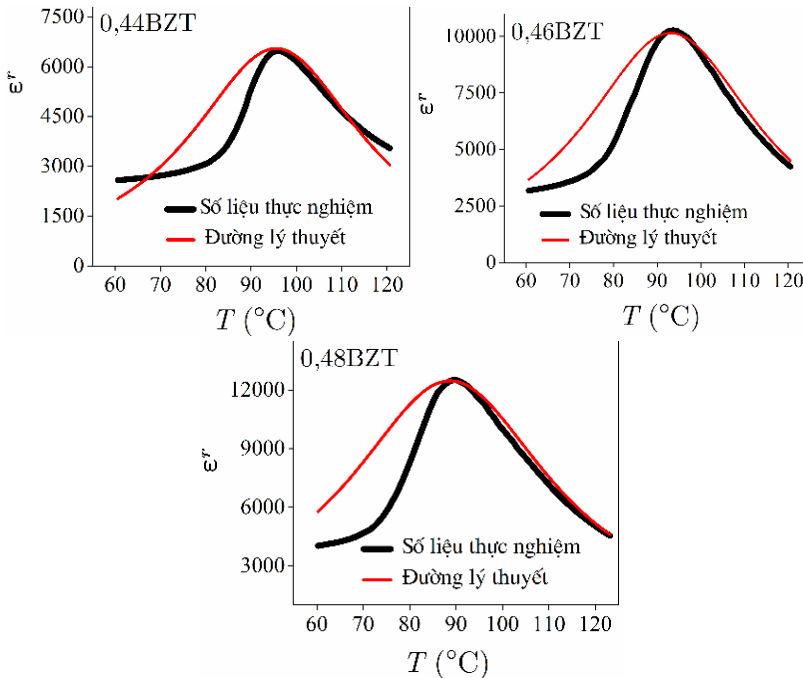
Kết quả thu được trên hình 7 cho thấy, khi tăng tỷ phần BZT trong vật liệu, độ nhòe biến thiên từ 1,633 ( $x = 0,44$ ) đến 1,825 ( $x = 0,48$ ), nghĩa là có sự chuyển pha nhòe trong vật liệu, và gồm thể hiện mức độ bất trật tự cao.

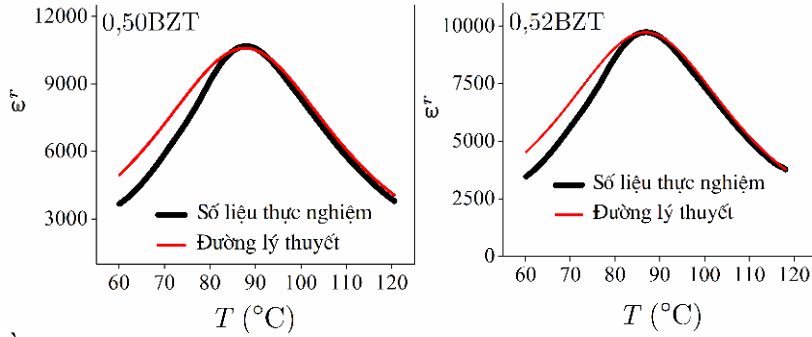
Ở vùng nhiệt độ cao, hồi đáp điện môi theo nhiệt độ,  $\epsilon^r(T)$ , có thể được mô tả hệ thức thực nghiệm dạng Lorentz (còn gọi là dạng toàn phương) [10]:

$$\frac{\epsilon_a}{\epsilon} = 1 + \frac{(T - T_a)^2}{2\delta_a^2}, \quad (3)$$

với,  $T_a (\neq T_m)$  và  $\epsilon_a$  là các giá trị tại đỉnh,  $\delta_a$  mô tả mức độ nhòe của đỉnh Lorentz.

Hình 8 là kết quả làm khớp số liệu thực nghiệm với biểu thức (3), các tham số đặc trưng được liệt kê trong bảng 3.





**Hình 8:** Hồi đáp điện môi theo nhiệt độ được làm khớp với dạng toàn phương (3) đối với hệ vật liệu xBZT

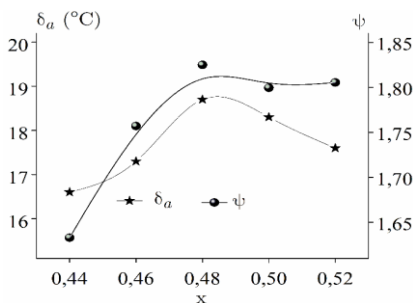
**Bảng 3:** Các giá trị làm khớp số liệu thực nghiệm với biểu thức 3 của hệ xBZT

x	$T_a$ (°C)	$\epsilon_a$	$\delta_a$
0,44	95,5	6549	16,6
0,46	93,1	10150	17,3
0,48	88,7	12473	18,7
0,50	87,7	10588	18,3
0,52	86,8	9729	17,6

Có thể thấy, số liệu thực nghiệm có sự phù hợp tốt với biểu thức dạng toàn phương ở phía nhiệt độ cao. Sự sai khác được thể hiện rõ ràng ở phía nhiệt độ thấp. Tham số  $\delta_a$  phản ánh độ nhòe của đỉnh Lorentz, trong khi tham số  $\psi$  mô tả độ nhòe của đỉnh chuyển pha trong vật liệu. Sự phụ thuộc của chúng vào nồng độ BZT biến đổi theo cùng một quy luật và đạt đỉnh tại  $x = 0,48$  (hình 9).

**4. Kết luận**

Trên cơ sở phép phân tích nhiệt và nhiễu xạ tia X, chúng tôi xác định được nhiệt độ tạo pha (1250°C) và chế tạo thành công dung dịch rắn (1 - x)BCT - xBZT bằng phương pháp pha rắn. Hồi đáp điện môi - nhiệt độ chứng tỏ hệ vật liệu sở hữu đặc tính chuyển pha nhòe. Tính chất điện môi tốt nhất thuộc về thành phần 0,48BZT làm cho nó trở thành một đối tượng vật liệu hấp dẫn có nhiều triển vọng ứng dụng hướng tới thay thế cho các vật liệu trên nền chì.



**Hình 9:** Sự phụ thuộc của tham số  $\delta_a$  và  $\psi$  vào nồng độ BZT

**TÀI LIỆU THAM KHẢO**

1. W. Liu and X. Ren (2009), “Large Piezoelectric Effect in Pb-Free Ceramics”, *Physical Review Letters* (103), 257602
2. W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, G. Zang (2011), “High piezoelectric  $d_{33}$  coefficient of lead-free  $\text{Ba}_{0.93}\text{Ca}_{0.07}\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_3$  ceramics sintered at optimal temperature”, *Materials Science and Engineering B* (176), pp. 65-67
3. W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, G. Zang (2010), “Polymorphic phase transition and piezoelectric properties of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$  leadfree ceramics”, *Physica B* (405), pp. 4513–4516
4. M. C. Ehmke *et al.*, (2012), “Reduction of the piezoelectric performance in leadfree  $(1-x)\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3-x\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$  piezoceramics under uniaxial compressive stress”, *Journal of Applied Physics* (112), 114108
5. Dang Anh Tuan, Nguyen Trong Tinh, Vo Thanh Tung and Truong Van Chuong (2015), “Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Lead-Free BCT – xBZT Solid Solutions”, *Materials Transactions*, Vol. 56, No. 9, pp. 1370 to 1373
6. Dang Anh Tuan, Vo Thanh Tung, Truong Van Chuong, Le Van Hong (2016), “Influence of sintering temperature on structure, microstructure and piezoelectric properties of doped BZT–BCT ceramics”, *International Journal of Modern Physics B*, Vol. 30, 1650258
7. Y. Cui *et.al.*, (2012), “Lead-free  $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3-\text{CeO}_2$  ceramics with high piezoelectric coefficient obtained by lowtemperature sintering”, *Ceramics International* (38), pp. 4761–4764
8. Y. Cui, X. Liu, M. Jiang, Y. Hu, Q. Su, H. Wang (2012), “Lead-free  $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3-x\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x\text{wt}\% \text{CuO}$  ceramics with high piezoelectric coefficient by low-temperature sintering”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* (23), pp. 1342–1345
9. K. Uchino, S. Nomura (1982), “Critical exponents of the dielectric constants in diffused phase transition crystals”, *Ferroelectrics Letters*, Vol. 44, pp. 55-61
10. FAN HuiQing, KE ShanMing (2009), “Relaxor behavior and electrical properties of high dielectric constant materials”, *Science in China Series E: Technological Sciences*, 52(8), pp. 2180-2185

**PHASE FORMATION AND DIFFUSION CHARACTERISTICS OF LEAD-FREE (1 – x)BCT – xBZT MATERIAL SYSTEM****ABSTRACT**

*This paper presents some results of research on structure and diffusion behaviour of BZT – BCT system. Accordingly, the structure and lattice parameters of the materials were changed as increasing BZT concentration. Besides, the dielectric - temperature responses reflected diffusion characteristics of the materials.*

**Keywords:** BZT – BCT, diffusion transition, lead-free