

ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ THIÊU KẾT LÊN TÍNH CHẤT CẤU TRÚC VÀ QUANG HỌC CỦA VẬT LIỆU $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ DẠNG BỘT NANO ĐƯỢC CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL

INFLUENCE OF THE CALCINATION TEMPERATURE ON THE STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ NANOPOWDERS SYNTHESIZED BY SOL-GEL TECHNIQUE

ĐỖ LỆ QUYÊN*, NGUYỄN THẾ HÙNG

Khoa Cơ sở - Cơ bản, Trường Đại học Hàng hải Việt Nam

*Email liên hệ: lequyensphn@vamaru.edu.vn

Tóm tắt

Vật liệu $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN) dạng bột nano được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel. Sự ảnh hưởng của nhiệt độ chế tạo đến các tính chất cấu trúc và quang học cũng đã được khảo sát. Kết quả nhiễu xạ tia X cho thấy các mẫu KNN có cấu trúc perovskite với pha tinh thể trực thoi, các phân tích phổ Raman đã thể hiện sự thay đổi của các mode tán xạ Raman trong các mẫu KNN được nung ở các nhiệt độ khác nhau. Độ rộng vùng cấm quang học của các mẫu được tính toán trong phổ hấp thụ UV-vis giảm khi tăng nhiệt độ nung. Kết quả nghiên cứu đã cho thấy rằng, các mẫu KNN được chế tạo bằng phương pháp sol-gel đã hạ thấp được nhiệt độ nung so với các phương pháp khác.

Từ khóa: $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ (PZT), Nhiễu xạ tia X (X ray Diffraction, XRD), Phổ hấp thụ tử ngoại-khả kiến (UV-vis spectroscopy), Áp điện (piezoelectric), Sắt điện (ferroelectric), Dao động quang ngang (TO), Dao động quang dọc (LO).

Abstract

$K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN) nano powder materials were fabricated by sol-gel method. The effect of the sintering temperatures on the structure and optical properties was also studied. The results of X ray diffraction indicated that KNN samples have the perovskite structure with an orthorhombic phase. Raman spectroscopy exhibited that there was a change in the scattering vibration modes at the different calcination temperatures. By increasing these temperatures, the optical band gap of the samples calculated in UV-vis absorption spectroscopy declined. Our work showed that KNN samples synthesized by sol-gel method has lowered the sintering temperature compared with some reported fabrication techniques.

Keywords: $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ (PZT), X ray

diffraction (XRD), Ultra-Violet visible spectroscopy (UV-vis spectroscopy), Piezoelectric, Ferroelectric, Transverse optical mode (TO), Longitudinal optical mode (LO).

1. Mở đầu

Vật liệu áp điện và sắt điện đã thu hút được sự quan tâm nghiên cứu trong suốt nửa thế kỉ qua và được coi là các vật liệu tiên tiến với những tính chất hữu ích được ứng dụng trong chế tạo các thiết bị áp điện khác nhau như cảm biến áp điện (sensor), bộ truyền động áp điện (actuator) hay bộ chuyển đổi áp điện (transducer). Trong các thiết bị áp điện trên thì vật liệu $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ (gọi tắt là PZT) đang được sử dụng rộng rãi hơn cả do có tính áp điện nổi bật. Tuy nhiên, vật liệu này lại chứa hàm lượng chì lớn gây độc hại cho môi trường, do đó cần phải phát triển các vật liệu áp điện không chì để thay thế [1]. Một số vật liệu áp điện không chì đang được thúc đẩy nghiên cứu như $BaTiO_3$ (BT), $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ (BNT), $K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ (BKT) và $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN). Trong đó $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (gọi tắt là KNN) được coi như vật liệu áp điện không chì tiềm năng nhất để thay thế vật liệu nền chì PZT [2]. Nhờ vào tính chất áp điện nổi trội mà KNN hiện nay cũng đã được sử dụng làm phần tử áp điện và sắt điện trong những thiết bị truyền động và thiết bị chuyển đổi cơ điện [3]. Mặc dù vậy, vật liệu KNN hiện rất khó tổng hợp được với mật độ cao bằng các phương pháp thông thường như phương pháp phản ứng trạng thái rắn, đồng kết tủa và thủy nhiệt vì đòi hỏi nhiệt độ chế tạo cao, khi đó các ion Na và K bị bay hơi khiến các mẫu thu được có hợp phần không đúng và thường xuất hiện pha thứ hai gây bởi các nút khuyết ion được tạo ra [4, 5]. Do đó việc lựa chọn phương pháp chế tạo KNN ở nhiệt độ thấp là thực sự cần thiết.

Trong công trình này, các bột nano KNN đã được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel tại nhiệt độ nung thấp so với các phương pháp thông thường. Cấu trúc và tính đối xứng tinh thể của các mẫu tại nhiệt độ tổng

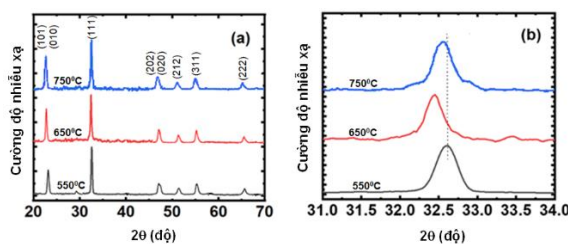
hợp khác nhau được nghiên cứu bởi phổ nhiễu xạ tia X và phổ dao động Raman. Đồng thời, giá trị năng lượng vùng cấm quang học được ước lượng từ phổ hấp thụ tử ngoại khả kiến (UV-vis).

2. Thực nghiệm

Các bột KNN được tổng hợp bằng kỹ thuật sol-gel. Các vật liệu thô ban đầu là muối KNO_3 (potassium nitrate), NaNO_3 (sodium nitrate) với độ tinh khiết 99% và $\text{C}_4\text{H}_4\text{NNbO}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (ammoniumniobate oxalate hydrate) với độ tinh khiết 99%. Để chế tạo bột KNN, trước hết dung dịch axit citric được hòa tan trong nước cất và rồi axit nitric được thêm vào dung dịch axit citric ở nhiệt độ phòng. Hàm lượng các axit được xác định theo một tỉ lệ thích hợp. Đồng thời lượng KNO_3 , NaNO_3 và $\text{C}_4\text{H}_4\text{NNbO}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ được hòa tan trong nước cất theo tỉ lệ phù hợp và được trộn cùng nhau. Dung dịch các ion được thêm vào dung dịch axit citric và nitric được khuấy tại nhiệt độ 45°C . Bằng cách thêm a-mô-ni-ác để độ PH của dung dịch được điều chỉnh tới 7 và sau đó dung dịch tiếp tục được khuấy trong 3h. Cuối cùng, sol được hình thành được đem đi nung tại nhiệt độ 120°C trong 2h, các mẫu gel thu được thiêu kết ở nhiệt độ 550°C , 650°C và 750°C trong 4h để nhận được bột nano KNN. Cấu trúc pha của tinh thể và các mode dao động nguyên tử trong mẫu bột được phân tích thông qua hệ nhiễu xạ tia X (XRD, Bruker D8 Advance) và hệ phổ dao động Raman (với nguồn kích laser 457nm và detector DU420A-Oe). Đặc tính quang của mẫu được nghiên cứu bằng phổ hấp thụ tử ngoại - khả kiến (UV-Vis, Jasco V-670).

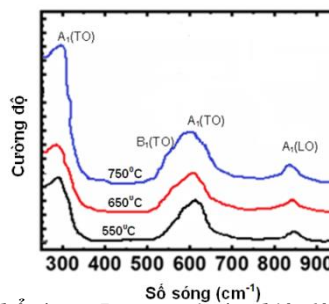
3. Kết quả và thảo luận

Phổ nhiễu xạ tia X các mẫu KNN nung tại nhiệt độ 550°C , 650°C và 750°C trong 4h được cho thấy trên Hình 1(a). Từ phổ nhiễu xạ tia X với các đỉnh đặc trưng thể hiện tất cả các mẫu đều có cấu trúc perovskite với pha trực thoi, tương ứng với hệ thống dữ liệu JCPDS (No. 32-0822). Sự xuất hiện của một đỉnh nhiễu xạ tại vị trí góc nhiễu xạ khoảng 28° có thể liên quan tới các tạp chất hoặc một pha lạ được ghi nhận trên phổ tia X của mẫu KNN ở nhiệt độ 550°C . Khi tăng nhiệt độ nung thì đỉnh này bị biến mất trong phổ nhiễu xạ tia X của mẫu tại 750°C . Hình 1(b) là hình ảnh phóng đại của các đỉnh nhiễu xạ ứng với góc 2θ trong dải 31° đến 34° , các đỉnh này trở nên sắc nét khi tăng nhiệt độ cho thấy sự nâng cao độ kết tinh cũng như kích thước tinh thể tăng. Hơn nữa, quan sát còn thấy rằng các đỉnh này bị dịch chuyển về phía góc 2θ nhỏ khi tăng nhiệt độ nung, điều này được giải thích là do sự xuất hiện của các biến dạng đồng nhất trong tinh thể mẫu.



Hình 1. (a) Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu KNN tại nhiệt độ 550°C , 650°C và 750°C

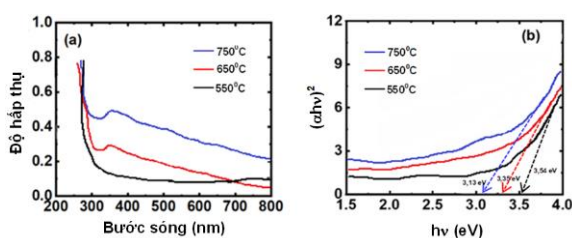
Phổ tán xạ Raman được xác định tại nhiệt độ phòng theo số sóng trong dải 250cm^{-1} đến 950cm^{-1} đối với các mẫu bột KNN được chế tạo. Hình 2 thể hiện phổ Raman của các mẫu KNN được thiêu kết tại nhiệt độ 550°C , 650°C và 750°C . Đỉnh phổ nằm trong khoảng 250cm^{-1} đến 350cm^{-1} là kết quả của sự xen phủ của ba mode dao động $[B_1(\text{TO}), A_1(\text{TO})$ và $A_1(\text{LO})+A_1(\text{TO})]$ liên quan tới chuyển động tương đối của ion Na và ion K so với bát diện NbO_6 [28, 30]. Một đỉnh mở rộng khác được quan sát trong miền 500 đến 700cm^{-1} bao gồm hai đỉnh được xen phủ lên nhau $[B_1(\text{TO})$ và $A_1(\text{TO})]$ đến từ chuyển động bị uốn cong của liên kết O-Nb-O [6, 7]. Ngoài ra, một đỉnh khác tại số sóng 850cm^{-1} là do dao động kéo dãn của liên kết Nb-O [6, 7]. Khi nhiệt độ thiêu kết tăng lên, xuất hiện sự dịch các mode tán xạ Raman về phía số sóng lớn, điều này được cho là do các dao động thành phần đóng góp khi được nâng nhiệt.



Hình 2. Phổ tán xạ Raman tại các nhiệt độ thiêu kết của mẫu KNN

Phổ hấp thụ UV-vis nhận được đối với các mẫu KNN tại các nhiệt độ thiêu kết 550°C , 650°C và 750°C được thấy trên Hình 3(a). Kết quả chỉ ra rằng độ hấp thụ tăng lên tại bước sóng khoảng 345nm , điều này có thể là do sự dịch chuyển điện tử từ vùng hóa trị của ôxy lớp 2p (O-2p) lên vùng dẫn niobi lớp 4d (Nb-4d) [8]. Năng lượng vùng cấm quang học được ước lượng bởi phương pháp Kubelka-Munk, sử dụng công thức liên hệ Tau có dạng [9]: $(\alpha h\nu)^n = C(h\nu - E_g)$, trong đó n được chọn là 2 và 1/2 cho các mẫu có vùng cấm thẳng và xiên tương ứng. Bằng cách vẽ đồ thị của $(\alpha h\nu)^n$ theo năng lượng photon $h\nu$, năng lượng vùng cấm E_g được

ước lượng từ giao điểm của tiếp tuyến của bờ hấp thụ với trục năng lượng $h\nu$ như được thực hiện trong hình 3(b). Các giá trị năng lượng vùng cấm quang học đối với các mẫu KNN tại các nhiệt độ 550°C, 650°C và 750°C lần lượt bằng 3,49 eV, 3,43 eV và 3,31 eV. Kết quả cho thấy E_g là giảm khi tăng nhiệt độ thiêu kết. Sự giảm giá trị năng lượng vùng cấm của vật liệu KNN có thể là do sự tăng lên về kích thước tinh thể.



Hình 3. (a) Phổ hấp thụ UV-vis của các mẫu KNN; (b) Giảm đồ phụ thuộc của $(\alpha h\nu)^2$ vào năng lượng photon ($h\nu$)

4. Kết luận

Các mẫu bột nano KNN đã được chế tạo thành công bằng kỹ thuật sol-gel ở các nhiệt độ 550°C, 650°C và 750°C. Giảm đồ nhiễu xạ tia X bộc lộ tinh thể KNN có cấu trúc perovskite với pha trực thoi. Tại nhiệt độ 750°C, các mẫu đều đơn pha và không ghi nhận thấy tạp chất chứng tỏ mẫu được chế tạo thành công. Tính đối xứng tinh thể của mẫu KNN sau khi tổng hợp được nghiên cứu bằng phổ Raman đã chỉ ra rằng khi nâng nhiệt độ thiêu kết thì các mode dao động dịch chuyển về số sóng thấp hơn. Năng lượng vùng cấm quang học đã được tính toán từ phổ hấp thụ UV-vis, giá trị E_g của các mẫu thiêu kết tại 550°C, 650°C và 750°C nhận được lần lượt bằng 3,54eV, 3,35eV và 3,13eV.

Lời cảm ơn

Bài báo này là sản phẩm của đề tài nghiên cứu khoa học cấp Trường năm học 2019-2020, tên đề tài: “Nghiên cứu chế tạo và các đặc trưng của vật liệu $K_xNa_{1-x}NbO_3$ bằng phương pháp sol-gel”, được hỗ trợ kinh phí bởi Trường Đại học Hàng hải Việt Nam.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Ringgaard, E. and Wurlitzer, T., Lead-free piezoceramics based on alkali niobates. In Electroceramics IX (C7-507), 2004.
- [2] Wu J, Xiao D, Zhu J, Potassium-sodium niobate lead-free piezoelectric materials: past, present, and future of phase boundaries, Chem Rev 115: pp.2559-2595, 2015.
- [3] Gh. H. Khorrami, A. Kompany and A. K. Zak, Adv. Powder Technol. Vol, 26, 113, 2015.
- [4] Rafiq MA, Costa ME, Tkach A, Vilarinho PM,

Impedance analysis and conduction mechanisms of lead free potassium sodium niobate (KNN) single crystals and polycrystals: a comparison study, Cryst Growth Des 15:1289-94, 2015.

- [5] Lin C-C, Su C-W, Weng C-M, Chien Y-C, Chu S-Y, Huang C-Y et al. Effects of two-stage post-annealing process on microstructure and electrical properties of sol-gel derived nonstoichiometric KNN thin films, Appl Surf Sci 428: pp.199-206, 2018.
- [6] B. K. Yun, Y. S. Koo, J. H. Jung, M. Song and S. Yoon, Effect of hydroxyl group on global and local structures of hydrothermally grown $KNbO_3$ nanorods, Mater. Chem. Phys. Vol. 129, 1071, 2014.
- [7] R. L'opez-Ju'arez, R. Casta~neda-Guzm'án and M. E. Villafuerte-Castrej'ón, Fast synthesis of $NaNbO_3$ and $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ by microwave hydrothermal method, Ceram. Int. 40, 14757, 2014.
- [8] Gh. H. Khorrami, A. Kompany and A. K. Zak, Structural and optical properties of KNN nanocubes synthesized by a green route using gelatin, Funct. Mater. Lett. 08, 1550030. 2015.
- [9] Gh. H. Khorrami, A. Kompany and A. K. Zak, The effects of different polymerization agents on structural and optical properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ nanopowders synthesized by a facile green route, Mod. Phys. Lett. B 28, 1450224, 2014.

Ngày nhận bài:	29/04/2020
Ngày nhận bản sửa:	31/05/2020
Ngày duyệt đăng:	04/06/2020