



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0030043

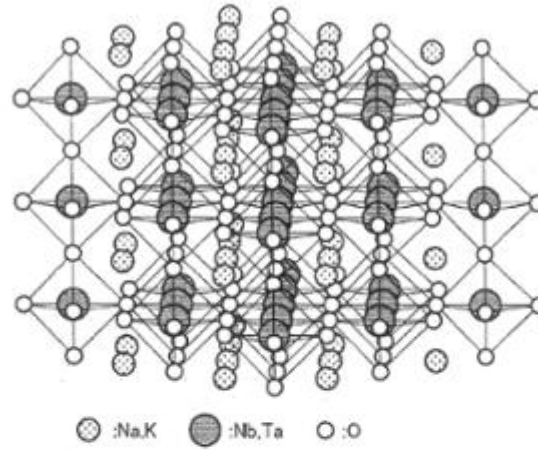
(51)⁷ C04B 35/00; H01L 41/39; H01L 41/43; (13) B
H01L 41/187

-
- (21) 1-2016-03828 (22) 05/03/2015
(86) PCT/JP2015/001191 05/03/2015 (87) WO 2015/155931 15/10/2015
(30) 2014-081771 11/04/2014 JP; 2014-248976 09/12/2014 JP
(45) 25/11/2021 404 (43) 25/01/2017 346A
(73) NGK SPARK PLUG CO., LTD. (JP)
14-18, Takatsuji-cho, Mizuho-ku, Nagoya-shi, Aichi 4678525, Japan
(72) KOZUKA, Hisashi (JP); YAMADA, Hideto (JP); MATSUOKA, Takayuki (JP);
KITAMURA, Kazuaki (JP); YAMAZAKI, Masato (JP); KURAHASHI, Toshiaki
(JP); KASASHIMA, Takashi (JP); OKIMURA, Yasuyuki (JP); OHBAYASHI,
Kazushige (JP).
(74) Công ty Cổ phần Sở hữu công nghiệp INVESTIP (INVESTIP)
-

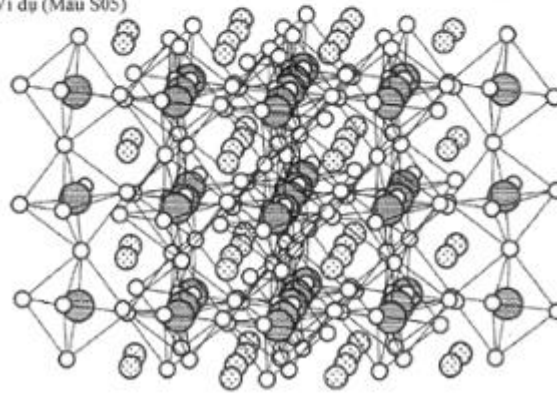
(54) CHẾ PHẨM GỐM ÁP ĐIỆN KHÔNG CHÌ, CHI TIẾT ÁP ĐIỆN SỬ DỤNG CHẾ
PHẨM NÀY, VÀ PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT CHẾ PHẨM GỐM ÁP ĐIỆN
KHÔNG CHÌ

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm gốm áp điện không chì có các đặc tính áp điện cao. Trong chế phẩm gốm áp điện không chì, tỷ lệ mol (Na/K) giữa Na (natri) và K (kali) trong pha chính có trị số nằm trong phạm vi là $0,40 < (Na/K) < 3,0$. Pha chính có cấu trúc tinh thể trong đó (i) các điểm thứ nhất tương ứng với chu kỳ mạng gốc và (ii) các điểm thứ hai tương ứng với chu kỳ mạng gấp hai lần chu kỳ mạng gốc và yếu hơn các điểm thứ nhất xuất hiện trong hình ảnh nhiễu xạ chùm điện tử thu được qua kính hiển vi truyền điện tử với điều kiện là chùm điện tử đi vào từ hướng $<100>$ với pha chính được biểu diễn như hệ tinh thể giả khối. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến chi tiết áp điện sử dụng chế phẩm gốm áp điện không chì, và phương pháp sản xuất chế phẩm gốm áp điện không chì.

(A) Ví dụ so sánh (Mẫu S102)



(B) Ví dụ (Mẫu S05)



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm gồm áp điện không chì được sử dụng trong chi tiết áp điện hoặc chi tiết tương tự, chi tiết áp điện sử dụng chế phẩm này, và phương pháp sản xuất chế phẩm này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Nhiều gốm áp điện được sản xuất đại trà thông thường được tạo ra từ các nguyên liệu PZT (lead zirconate titanate-chì zirconat titanat) và do đó đều chứa chì. Tuy nhiên, trong những năm gần đây, để loại bỏ ảnh hưởng xấu của chì đối với môi trường, mong muốn là phát triển các gốm áp điện không chì. Chế phẩm được biểu diễn bởi công thức thành phần $ANbO_3$ (A chỉ kim loại kiềm), như kali/natri niobat $((K/Na)NbO_3)$, được đề xuất là vật liệu dùng làm gốm áp điện không chì này (được gọi là "chế phẩm gốm áp điện không chì"). Tuy nhiên, chế phẩm gốm áp điện không chì $ANbO_3$ có vấn đề là độ nung kết và tính chống ẩm kém.

Để giải quyết vấn đề này, tài liệu sáng chế 1 được đề cập ở dưới bộc lộ phương pháp cải thiện độ nung kết và, theo đó, hằng số áp điện d_{33} và hệ số ghép điện cơ kr bằng cách bổ sung Cu, Li, Ta, hoặc nguyên tố tương tự vào chế phẩm gốm áp điện không chì $ANbO_3$.

Đồng thời, tài liệu sáng chế 2 bộc lộ chế phẩm gốm áp điện không chì được biểu diễn bởi công thức chung $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z}Sb_z)O_3$ ($0 \leq x \leq 0,2$, $0 \leq y \leq 1,0$, $0 \leq z \leq 0,2$ ngoại trừ $x = z = 0$) mà có độ nung kết và các đặc tính áp điện khá tốt (hằng số áp điện d_{33} và hệ số ghép điện cơ kr).

Các tài liệu kỹ thuật trước đây

Các tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: Đơn sáng chế Nhật Bản chờ cấp bằng (*kokai*) Số 2000-313664

Tài liệu sáng chế 2: Đơn sáng chế Nhật Bản chờ cấp bằng (*kokai*) Số 2003-342069

Tuy nhiên, chế phẩm gốm áp điện được mô tả trong tài liệu sáng chế 1 có độ nung kết được cải thiện, nhưng kém hơn so với chế phẩm gốm áp điện có chỉ thông thường về hằng số áp điện d_{33} và hệ số ghép điện cơ kr ; do đó, chế phẩm gốm áp điện không đủ để sử dụng thực tế. Trong khi đó, chế phẩm gốm áp điện được mô tả trong tài liệu sáng chế 2 có các đặc tính áp điện khá cao, nhưng kém hơn so với chế phẩm gốm áp điện có chỉ về hằng số áp điện d_{33} và hệ số ghép điện cơ kr ; do đó, chế phẩm gốm áp điện không đủ để thay thế chế phẩm gốm áp điện có chỉ. Vì vậy, để đưa các loại thiết bị khác nhau mà sử dụng chế phẩm gốm áp điện không chỉ vào sử dụng trong thực tế, mong muốn là phát triển chế phẩm gốm áp điện không chỉ có hằng số áp điện d_{33} và hệ số ghép điện cơ kr cao hơn.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế được thực hiện để giải quyết vấn đề ở trên và có thể được thực hiện theo các phương thức sau.

(1) Phương thức của sáng chế đề xuất chế phẩm gốm áp điện không chỉ mà pha chính của nó là của oxit kiềm perovskit niobat/tantalat có các đặc tính áp điện và pha phụ của nó là của oxit kim loại khác với pha chính. Trong chế phẩm gốm áp điện không chỉ này, tỷ lệ mol (Na/K) giữa Na (natri) và K (kali) trong pha chính nằm trong phạm vi là $0,40 < (Na/K) < 3,0$. Pha chính có cấu trúc tinh thể trong đó (i) các điểm thứ nhất tương ứng với chu kỳ mạng gốc và (ii) các điểm thứ hai tương ứng với chu kỳ mạng gấp hai lần chu kỳ mạng gốc và yếu hơn các điểm thứ nhất xuất hiện trong hình ảnh nhiễu xạ chùm điện tử thu được qua kính hiển vi truyền điện tử với điều kiện là chùm điện tử đi vào từ hướng $<100>$ với pha chính được biểu diễn như hệ tinh thể giả khối. Tỷ lệ thấm nước của chế phẩm gốm áp điện không chỉ là 0,1% hoặc nhỏ hơn. Theo cấu tạo này, do pha chính có cấu trúc tinh thể như vậy để có các trị số hiệu quả của hằng số áp điện d_{33} và hệ số ghép điện cơ kr , và mật độ của chế phẩm gốm áp điện không chỉ là đủ cao, chế phẩm gốm áp điện không chỉ mà có hằng số áp điện d_{33} và hệ số ghép điện cơ kr tốt có thể được tạo ra. Pha tinh thể mà phản ánh các điểm thứ nhất trong pha chính tương ứng với pha tứ giác. Pha tinh thể mà phản ánh các điểm thứ hai tương ứng với pha thoi có các khối tám

mặt oxy nghiêng hoặc pha đơn nghiêng có các khối tám mặt oxy nghiêng.

(2) Trong chế phẩm gồm áp điện không chì nêu trên, pha phụ có thể làm đầy các lỗ rỗng được tạo ra giữa các pha chính. Theo cấu tạo này, do pha phụ làm đầy các lỗ rỗng được tạo ra giữa các pha chính để nhờ đó làm ổn định kết cấu của pha chính, chế phẩm gồm áp điện không chì có hằng số áp điện d_{33} và hệ số ghép điện cơ kr tốt có thể được tạo ra.

(3) Trong chế phẩm gồm áp điện không chì nêu trên, tỷ lệ mol (Na/K) có thể đảm bảo trị số nằm trong phạm vi là $1,0 < (Na/K) < 2,0$. Theo cấu tạo này, chế phẩm gồm áp điện không chì mà có hằng số áp điện d_{33} và hệ số ghép điện cơ kr khá tốt có thể được tạo ra.

(4) Trong chế phẩm gồm áp điện không chì nêu trên, Na (natri) và K (kali) được chứa trong pha chính có thể chiếm đến 89% mol hoặc nhiều hơn của các nguyên tử vị trí A trong cấu trúc perovskit của pha chính. Theo cấu tạo này, do pha chính được ổn định, chế phẩm gồm áp điện không chì mà có hằng số áp điện d_{33} và hệ số ghép điện cơ kr khá tốt có thể được tạo ra.

(5) Trong chế phẩm gồm áp điện không chì nêu trên, oxit kiềm perovskit niobat/tantalat có thể là oxit kiềm perovskit niobat. Theo cấu tạo này, khi được so sánh với trường hợp mà oxit kiềm perovskit niobat/tantalat là oxit kiềm perovskit tantalat, chế phẩm gồm áp điện không chì có nhiệt độ Curie (T_c) cao có thể được tạo ra.

(6) Phương thức khác của sáng chế đề xuất chi tiết áp điện được đặc trưng bởi việc có gồm áp điện được tạo ra từ chế phẩm gồm áp điện không chì nêu trên, và điện cực được gắn vào gồm áp điện.

(7) Phương thức khác nữa của sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất chế phẩm gồm áp điện không chì nêu trên. Phương pháp này được đặc trưng bằng việc bao gồm bước nén là bước tạo ra bánh ép tươi chưa nung kết của chế phẩm gồm áp điện không chì nêu trên và bước nung kín là bước nung bánh ép tươi được chứa trong vật chứa kín, và được đặc trưng ở chỗ, trong bước nung kín, tỷ lệ phần trăm thể tích của bánh ép tươi so với dung tích của vật chứa kín chiếm 1% đến 30%. Phương pháp này có thể sản xuất dễ

dàng chế phẩm gồm áp điện không chì nêu trên.

Sáng chế có thể được thực hiện theo nhiều cách khác nhau. Ví dụ, sáng chế có thể được thực hiện trong chế phẩm gồm áp điện không chì, chi tiết áp điện sử dụng chế phẩm gồm áp điện không chì, các loại thiết bị khác nhau được trang bị với chi tiết áp điện (các cảm biến kích nổ, các công cụ cắt, các cảm biến siêu âm, các bộ truyền động, v.v.), và phương pháp sản xuất chế phẩm gồm áp điện không chì.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là sơ đồ thể hiện phương pháp sản xuất chi tiết áp điện theo phương án của sáng chế.

Fig.2 là hình vẽ sơ đồ thể hiện trạng thái trong đó các bánh ép tươi được chứa trong vỏ nung, mà hoạt động như vật chứa kín.

Fig.3 là hình vẽ phối cảnh thể hiện chi tiết áp điện theo phương án của sáng chế.

Fig.4A là bảng thể hiện các kết quả thực nghiệm về các hiệu quả của tỷ lệ Na/K lên hằng số áp điện d_{33} và hệ số ghép điện cơ kr.

Fig.4B là bảng thể hiện các kết quả thực nghiệm về các hiệu quả của tỷ lệ Na/K lên hằng số áp điện d_{33} và hệ số ghép điện cơ kr.

Fig.4C là bảng thể hiện các kết quả thực nghiệm về các hiệu quả của tỷ lệ Na/K lên hằng số áp điện d_{33} và hệ số ghép điện cơ kr.

Fig.4D là bảng thể hiện các kết quả thực nghiệm về các hiệu quả của tỷ lệ Na/K lên hằng số áp điện d_{33} và hệ số ghép điện cơ kr.

Fig.4E là bảng giải thích thể hiện các hướng ngẫu nhiên chùm điện tử được dùng trong kính hiển vi truyền điện tử.

Fig.5A là đồ thị thể hiện mối quan hệ giữa tỷ lệ Na/K và hằng số áp điện d_{33} .

Fig.5B là đồ thị thể hiện mối quan hệ giữa tỷ lệ Na/K và hệ số ghép điện cơ kr.

Fig.6 là các hình vẽ thể hiện các hình ảnh nhiễu xạ chùm điện tử của các mẫu.

Fig.7 là các hình vẽ sơ đồ thể hiện cấu trúc perovskit của pha chính.

Fig.8A là bảng thể hiện các kết quả thực nghiệm về các hiệu quả của các thành phần của pha phụ và pha chính lên hằng số áp điện d_{33} và hệ số ghép điện cơ kr.

Fig.8B là bảng thể hiện các kết quả thực nghiệm về các hiệu quả của các thành phần của pha phụ và pha chính lên hằng số áp điện d_{33} và hệ số ghép điện cơ kr.

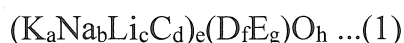
Fig.9A là đồ thị thể hiện mối quan hệ giữa tỷ lệ Na/K và hằng số áp điện d_{33} đối với tất cả các mẫu.

Fig.9B là đồ thị thể hiện mối quan hệ giữa tỷ lệ Na/K và hệ số ghép điện cơ kr đối với tất cả các mẫu.

Mô tả chi tiết sáng chế

Chế phẩm gồm áp điện theo phương án của sáng chế là chế phẩm gồm áp điện không chì mà bao gồm ít nhất pha chính (pha tinh thể thứ nhất) được tạo ra từ oxit kiềm perovskit niobat/tantalat có các đặc tính áp điện và có thể bao gồm pha phụ (pha tinh thể thứ hai, v.v.), mà là pha tinh thể khác ngoài pha chính. Nhờ được trộn với pha chính, pha phụ làm ổn định kết cấu của pha chính, do đó cải thiện hằng số áp điện d_{33} và hệ số ghép điện cơ kr. Cụ thể, pha phụ có chức năng ổn định kết cấu của pha chính bằng cách làm đầy các lỗ rỗng giữa các pha chính. Lưu ý, pha phụ có thể bao gồm pha tinh thể (pha tinh thể thứ ba, v.v.) khác ngoài pha tinh thể thứ hai.

<Chế phẩm được ưu tiên của pha chính> Tốt hơn là, oxit perovskit mà tạo ra pha chính bao gồm ít nhất một trong số oxit kiềm perovskit niobat và oxit kiềm perovskit tantalat. Thuật ngữ "oxit kiềm perovskit niobat/tantalat" dùng để chỉ chung các perovskit này. Các thành phần kiềm của oxit kiềm perovskit niobat/tantalat bao gồm ít nhất kim loại kiềm (K (kali), Na (natri), Li (lithi), Rb (rubidi), v.v.) và có thể bao gồm kim loại kiềm thổ (Ca (canxi), Sr (stronti), Ba (bari), v.v.). Tốt hơn là, oxit kiềm perovskit niobat/tantalat này được biểu diễn bởi công thức thành phần sau đây.



trong đó nguyên tố C là một hoặc nhiều trong số các nguyên tố Ca (canxi), Sr (stronti), Ba (bari), và Rb (rubidi); nguyên tố D là một hoặc nhiều, bao gồm ít nhất Nb hoặc Ta, trong số Nb (niobi), Ta (tantan), Ti (titan), và Zr (zirconi); nguyên tố E là một hoặc nhiều trong số Mg (magie), Al (nhôm), Sc (scandi), Mn (mangan), Fe (sắt), Co (coban), Ni (niken), Zn (kẽm), Ga (gali), và Y (ytri); $a + b + c + d = 1$; e có trị số tùy ý; f

+ $g = 1$; và h có trị số tùy ý để tạo ra cấu trúc perovskit.

Trong công thức thành phần (1) nêu trên, trong trường hợp mà các nguyên tố C và E có thể bao gồm một hoặc hai loại nguyên tố, và nguyên tố D có thể bao gồm một đến ba loại nguyên tố, công thức thành phần (1) có thể được viết lại thành công thức thành phần sau đây (1a).



trong đó $a + b + c + d1 + d2 = 1$; e là trị số tùy ý; $f1 + f2 + f3 + g1 + g2 = 1$; và h là trị số tùy ý để tạo ra cấu trúc perovskit. Công thức thành phần (1a) này tương đương với công thức thành phần (1) ở trên. Cần hiểu từ ví dụ này là, trong trường hợp mà nguyên tố C bao gồm hai loại nguyên tố kim loại, trị số của hệ số d của nguyên tố C được biểu diễn bằng tổng của các hệ số $d1$ và $d2$ của hai loại nguyên tố C1 và C2. Cách tương tự cũng áp dụng cho các nguyên tố D và E.

Trong công thức thành phần (1) nêu trên, K (kali), Na (natri), Li (lithi), và nguyên tố C (Ca, Sr, Ba, Rb) được bố trí ở chỗ gọi là vị trí A của cấu trúc perovskit. Đồng thời, nguyên tố D (một hoặc nhiều, bao gồm ít nhất Nb hoặc Ta, trong số Nb, Ta, Ti, và Zr) và nguyên tố E (một hoặc nhiều trong số Mg, Al, Sc, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, và Y) được bố trí ở chỗ gọi là vị trí B. Đối với các hệ số a , b , c , và d của các nguyên tố ở vị trí A, tổng $(a + b + c)$ của ba hệ số thứ nhất tốt hơn là không phải là không; tuy nhiên, hệ số d có thể là không. Trong số các hệ số f và g của các nguyên tố D và E, tương ứng, ở vị trí B, hệ số f của nguyên tố D tốt hơn là không phải là không; tuy nhiên, hệ số g của nguyên tố E có thể là không. Nghĩa là, tốt hơn là, oxit kiềm perovskit niobat/tantalat của phương án chứa ít nhất một hoặc nhiều loại kim loại kiềm (K, Na, Li, Rb) ở vị trí A và có thể chứa kim loại kiềm thổ (Ca, Sr, Ba) ở vị trí A, và cũng chứa một hoặc nhiều, bao gồm ít nhất Nb hoặc Ta, của Nb, Ta, Ti, và Zr ở vị trí B và có thể chứa một hoặc nhiều loại kim loại khác (Mg, Al, Sc, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Y) ở vị trí B. Đặc biệt tốt hơn là, Na (natri) và K (kali) chiếm 89% mol hoặc nhiều hơn của các nguyên tử vị trí A của pha chính, do tạo ra được hằng số áp điện d_{33} và hệ số ghép điện cơ kr khá tốt. Tốt nhất là, các nguyên tố cấu thành của vị trí B bao gồm Nb. Oxit kiềm perovskit niobat mà chứa Nb được ưu tiên

hơn oxit kiềm perovskit tantalat mà không chứa Nb, do nó có thể tạo ra chế phẩm gồm áp điện không chì có nhiệt độ Curie (T_c) cao hơn. Điều này có thể được giải thích từ các kết quả thử nghiệm được thể hiện trên Fig.6 của Công bố đơn quốc tế số WO2011/093021 được bộc lộ bởi chủ đơn của sáng chế.

Trong số các trị số này của các hệ số a, b, c, d, e, f, g, và h trong công thức thành phần (1) nêu trên mà có thể cho phép thiết lập cấu trúc perovskit, tốt hơn là các trị số trên cơ sở xem xét hằng số áp điện d_{33} và hệ số ghép điện cơ kr của chế phẩm gồm áp điện không chì có thể được chọn. Cụ thể, tốt hơn là, các hệ số a, b, và c có trị số từ 0 đến nhỏ hơn 1, và $a = b = c = 0$ (ví dụ, chế phẩm gồm áp điện mà không chứa trong số K, Na, và Li) cũng không đúng. Các hệ số a và b của K và Na, tương ứng, thường có các trị số nằm trong các phạm vi tương ứng là từ $0 < a \leq 0,6$ và $0 < b \leq 0,6$. Hệ số c của Li có thể có trị số bằng không, nhưng tốt hơn là có trị số nằm trong phạm vi là $0 < c \leq 0,2$, tốt hơn nữa là $0 < c \leq 0,1$. Hệ số d của nguyên tố C (một hoặc nhiều trong số Ca, Sr, Ba) có thể có trị số bằng không, nhưng tốt hơn là có trị số nằm trong phạm vi là $0 < d \leq 0,2$, tốt hơn nữa là $0 < d \leq 0,1$. Hệ số e của toàn bộ vị trí A có trị số tùy ý, tốt hơn là trị số nằm trong phạm vi là $0,80 \leq e \leq 1,10$, tốt hơn nữa là trị số nằm trong phạm vi là $0,84 \leq e \leq 1,08$, tốt nhất là $0,88 \leq e \leq 1,07$. Hệ số h của oxy có thể có trị số tùy ý để pha chính có oxit perovskit. Hệ số h có trị số thường là khoảng 3, tốt hơn là trị số nằm trong phạm vi là $2,9 \leq h \leq 3,1$. Lưu ý, trị số của hệ số h có thể được tính toán từ trạng thái trung tính điện của chế phẩm của pha chính. Tuy nhiên, chế phẩm của pha chính được phép hơi lệch khỏi trạng thái trung tính điện.

Pha chính có chế phẩm điển hình của $(K, Na, Li, Ca, Ba)_e(Nb, Ti, Zr)O_h$ và chứa K, Na, và Nb làm các thành phần kim loại chính. Do pha chính chứa K, Na, và Nb làm các thành phần kim loại chính, vật liệu được tạo ra từ pha chính cũng được gọi là "KNN" hoặc "nguyên liệu KNN" và pha chính cũng được gọi là "pha KNN". Nhờ việc sử dụng pha KNN làm pha chính, chế phẩm gồm áp điện không chì có các đặc tính áp điện tốt có thể được tạo ra.

<Chế phẩm được ưu tiên của pha phụ> Chế phẩm gồm áp điện không chì theo

phương án của sáng chế có thể chứa oxit kim loại khác với pha chính làm pha phụ. Tốt hơn là, pha phụ chứa, ví dụ, một hoặc nhiều loại oxit kim loại được chọn từ mục (a) đến (e) sau.

(a) Oxit một kim loại của nguyên tố kim loại được chọn từ Mg (magie), Ni (niken), Co (coban), Fe (sắt), Mn (mangan), Cr (crôm), Zr (zirconi), Ti (titan), Ag (bạc), Zn (kẽm), Sc (scandi), và B (bitmut);

(b) Hợp chất spinen M-Ti-O (nguyên tố M là kim loại từ hóa trị một đến hóa trị năm);

(c) Hợp chất $A_2B_6O_{13}$ (nguyên tố A là kim loại hóa trị một; nguyên tố B là kim loại hóa trị hai đến hóa trị sáu);

(d) Hợp chất $A_3B_5O_{15}$ (nguyên tố A là kim loại hóa trị một hoặc hóa trị hai; nguyên tố B là kim loại hóa trị hai đến hóa trị năm); và

(e) Hợp chất A-Ti-B-O (nguyên tố A là kim loại kiềm; nguyên tố B là ít nhất một trong số Nb và Ta).

Pha phụ mà chứa (các) hợp chất như vậy không có các đặc tính áp điện trong chính nó và có chức năng cải thiện độ nung kết và mật độ nhờ được trộn với pha chính. Việc bổ sung pha phụ như vậy có thể tạo ra chế phẩm gốm áp điện không chỉ có hằng số áp điện d_{33} và hệ số ghép điện cơ kr tốt. Tổng hàm lượng của các thành phần của pha phụ tốt hơn là 5 % thể tích hoặc nhỏ hơn toàn bộ chế phẩm gốm áp điện không chì, tốt hơn nữa là 2 % thể tích hoặc nhỏ hơn. Tổng hàm lượng của các thành phần của pha phụ vượt quá 5 % thể tích có thể gây ra sự suy giảm về hằng số áp điện d_{33} và hệ số ghép điện cơ kr.

Các oxit một kim loại có thể dùng là, ví dụ, MgO, NiO, Co_3O_4 , Fe_2O_3 , MnO_2 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , Ag_2O , ZnO, Sc_2O_3 , và Bi_2O_3 . Trong số các oxit này, một, hai hoặc ba trong số Co_3O_4 , ZnO, và Fe_2O_3 được ưu tiên để sử dụng làm pha phụ, do kết cấu của pha chính có thể được ổn định.

Chế phẩm của hợp chất spinen M-Ti-O có thể được biểu diễn bởi công thức (2) sau đây.



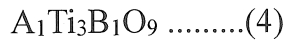
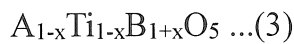
trong đó nguyên tố M là kim loại từ hóa trị một đến hóa trị năm; cụ thể, ít nhất một trong số Li (lithi), Na (natri), K (kali), Mg (magie), Al (nhôm), Sc (scandi), Cr (crôm), Mn (mangan), Fe (sắt), Co (coban), Ni (niken), Zn (kẽm), Ga (gali), Y (ytri), Zr (zirconi), Sn (thiếc), Sb (antimon), Nb (niobi), Ta (tantan), Si (silicon), và Hf (hafini). Lưu ý, trong trường hợp mà Li được chứa làm nguyên tố M, để tạo ra hợp chất spinen, tốt hơn là, một hoặc nhiều trong số các nguyên tố kim loại nêu trên khác ngoài Li được chứa cùng với Li. Các hệ số x và y là các trị số tương đối liên quan đến hàm lượng Ti là 1. Để tạo ra hợp chất spinen, hệ số x tốt hơn là có trị số nằm trong phạm vi là $0,5 \leq x \leq 8,0$, tốt hơn nữa là $0,5 \leq x \leq 5,0$. Đồng thời, hệ số y có trị số tùy ý để tạo ra hợp chất spinen, nhưng tốt hơn là có trị số thường nằm trong phạm vi là $2 \leq y \leq 8$. Các ví dụ cụ thể về hợp chất spinen được ưu tiên là $NiFeTiO_4$, $MgFeTiO_4$, $Ni_2(Ti, Zr)O_4$, $Ni_2(Ti, Hf)O_4$, $Ni_{1.5}FeTi_{0.5}O_4$, $CoMgTiO_4$, $CoFeTiO_4$, $(Fe, Zn, Co)_2TiO_4$, và $CoZnTiO_4$. Do hợp chất spinen làm ổn định kết cấu của pha chính, chế phẩm gốm áp điện có hằng số áp điện d_{33} và hệ số ghép điện cơ kr tốt có thể được tạo ra.

Hợp chất spinen có thể là hợp chất spinen bình thường hoặc hợp chất spinen nghịch đảo. Trường hợp có hoặc không hợp chất là hợp chất spinen có thể được đánh giá bằng cách thực hiện phân tích Rietveld mà sử dụng mẫu nhiễu xạ bột tia X (XRD).

Hợp chất $A_2B_6O_{13}$ có thể dùng là như nguyên tố A (kim loại hóa trị một) là ít nhất một trong số Li, Na, và K, và nguyên tố B (kim loại hóa trị hai đến hóa trị sáu) là ít nhất một trong số Co, Fe, Mg, Ni, Zr, Mn, Al, Nb, Ta, và W. Các ví dụ cụ thể về hợp chất có thể dùng như vậy bao gồm $K_2(Ti, Nb, Mg)_6O_{13}$ và $K_2(Ti, Nb, Co, Zn)_6O_{13}$.

Hợp chất $A_3B_5O_{15}$ có thể dùng như nguyên tố A (kim loại hóa trị một hoặc hóa trị hai) là ít nhất một trong số Ba, Ca, Sr, Na, K, và Li, và nguyên tố B (kim loại hóa trị hai đến hóa trị năm) là ít nhất một trong số Nb, Mn, Fe, Ni, Co, Zn, và Zr. Các ví dụ cụ thể về hợp chất có thể dùng như vậy bao gồm $(Ba, Na, K)_3(Nb, Ni, Fe)_5O_{15}$, $(Ba, Na, K)_3(Nb, Co, Ni)_5O_{15}$, $(Ba, Na, K)_3(Nb, Zn)_5O_{15}$, $(Ba, Na, K)_3(Nb, Mn)_5O_{15}$, và $(Ba, Na, K)_3(Nb, Fe, Zn, Co)_5O_{15}$.

Hợp chất A-Ti-B-O có thể dùng có chế phẩm được biểu diễn bởi công thức (3) hoặc (4) sau đây.



trong đó nguyên tố A là ít nhất một loại trong số kim loại kiềm (K (kali), Rb (rubidi), Cs (xesi), v.v.), và nguyên tố B là ít nhất một trong số Nb (niobi) và Ta (tantan). Hệ số x trong công thức (3) nêu trên có trị số tùy ý. Tuy nhiên, tốt hơn là, hệ số x có trị số nằm trong phạm vi là $0 \leq x \leq 0,15$. Nhờ có hệ số x giả sử trị số nằm trong phạm vi này, kết cấu của hợp chất được ổn định; do đó, pha tinh thể đồng nhất có thể được tạo ra.

Các hợp chất có thể dùng được cụ thể theo công thức (3) nêu trên là $KTiNbO_5$, $K_{0,90}Ti_{0,90}Nb_{1,10}O_5$, $K_{0,85}Ti_{0,85}Nb_{1,15}O_5$, $RbTiNbO_5$, $Rb_{0,90}Ti_{0,90}Nb_{1,10}O_5$, $Rb_{0,85}Ti_{0,85}Nb_{1,15}O_5$, $CsTiNbO_5$, $Cs_{0,90}Ti_{0,90}Nb_{1,10}O_5$, $KTiTaO_5$, và $CsTiTaO_5$. Lưu ý, trên cơ sở xem xét độ ổn định cấu trúc của hợp chất này, trong trường hợp mà nguyên tố A là K (kali) hoặc Rb (rubidi), hệ số x tốt hơn là có trị số nằm trong phạm vi là $0 \leq x \leq 0,15$, và trong trường hợp mà nguyên tố A là Cs (xesi), hệ số x tốt hơn là có trị số nằm trong phạm vi là $0 \leq x \leq 0,10$. Việc chọn K (kali) làm nguyên tố A, và Nb (niobi) làm nguyên tố B có thể tạo ra chế phẩm gồm áp điện có hằng số áp điện d_{33} và hệ số ghép điện cơ kr tốt.

Các pha tinh thể được biểu diễn bởi các công thức (3) và (4) đều là các oxit phức hợp của nguyên tố A (kim loại kiềm), Ti (titan), và nguyên tố B (ít nhất một trong số Nb và Ta). Oxit phức hợp của nguyên tố A, Ti (titan), và nguyên tố B được gọi là "oxit phức hợp A-Ti-B-O". Oxit phức hợp A-Ti-B-O (nguyên tố A là kim loại kiềm; nguyên tố B là ít nhất một trong số Nb và Ta; và các hàm lượng nguyên tố A, nguyên tố B, và Ti không bằng không) có thể được áp dụng.

Fig.1 là lưu đồ thể hiện phương pháp sản xuất chi tiết áp điện theo phương án của sáng chế. Trong bước T110, các nguyên liệu dùng làm pha chính (pha KNN) được chọn từ bột K_2CO_3 , bột Na_2CO_3 , bột Li_2CO_3 , bột Rb_2CO_3 , bột $CaCO_3$, bột $SrCO_3$, bột $BaCO_3$, bột Nb_2O_5 , bột Ta_2O_5 , bột TiO_2 , bột ZrO_2 , bột MgO , bột Al_2O_3 , bột Sc_2O_3 , bột MnO_2 , bột

Fe_2O_3 , bột Co_3O_4 , bột NiO , bột ZnO , bột Ga_2O_3 , bột Y_2O_3 , v.v., và các nguyên liệu được chọn được đo theo các trị số của các hệ số a, b, c, d, e, f, và g trong công thức thành phần của pha chính. Etanol được bổ sung vào các bột nguyên liệu này. Hỗn hợp tạo ra được trộn ướt trong máy nghiền bi tốt hơn là trong 15 giờ hoặc nhiều hơn, từ đó tạo ra chất sệt. Trong bước T120, bột được trộn thu được bằng cách làm khô chất sệt được nung, ví dụ, ở nhiệt độ là 600°C đến 1100°C trong môi trường từ 1 đến 10 giờ, từ đó tạo ra bột nung của pha chính.

Trong bước T130, các bột oxit được sử dụng để tạo ra pha phụ được đo và được trộn với bột nung của pha chính. Để hỗn hợp tạo ra trong máy nghiền bi, chất phân tán, chất kết dính, và etanol được bổ sung, tiếp theo là sự tán bột và bước trộn để từ đó tạo ra chất sệt. Bột đã trộn thu được bằng cách làm khô chất sệt được nung, ví dụ, ở nhiệt độ là 600°C đến 1100°C ở trong môi trường từ 1 đến 10 giờ, từ đó tạo ra bột nung. Trong bước T140, chất phân tán, chất kết dính, và etanol lại được bổ sung vào bột nung thu được trong bước T130. Hỗn hợp tạo ra được nghiền nhỏ và được trộn, từ đó tạo ra chất sệt. Chất sệt được làm khô trong máy sấy phun để tạo hạt. Chất dạng hạt tạo ra được nén thành hình dạng mong muốn, ví dụ, bằng cách nén đơn trục ở áp suất là 20 MPa. Các hình dạng điển hình của gốm áp điện có khả năng tương thích với các loại thiết bị khác nhau để sử dụng trong phương pháp theo phương án của sáng chế là một trong các hình dạng như đĩa, cột tròn, và tấm tứ giác phẳng. Tiếp theo, quy trình CIP (cold isostatic pressing-nén đẳng tĩnh nguội) được thực hiện ở áp suất là, ví dụ, 150 MPa, từ đó tạo ra bánh ép tươi. Trong bước T150, bước tách kết dính được thực hiện để tách kết dính bánh ép tươi đã tạo ra, ví dụ, bằng cách giữ bánh ép tươi ở nhiệt độ là 500°C đến 800°C ở môi trường trong khoảng thời gian từ 2 đến 10 giờ.

Trong bước T160, bánh ép tươi đã tách kết dính được giữ, để nung, ở nhiệt độ được xác định trước (ví dụ, 1150°C) được chọn từ phạm vi nhiệt độ là, ví dụ, 1000°C đến 1300°C ở môi trường trong khoảng thời gian từ 2 đến 50 giờ, từ đó tạo ra gốm áp điện. Tốt hơn là, trong bước T160, bước nung kín được thực hiện; cụ thể, bánh ép tươi được chứa trong vật chứa kín được nung. Lý do cho việc này là để ngăn sự phân tán ra ngoài

của các nguyên tố kim loại, như kim loại kiềm (Li, Na, K), được chứa trong bánh ép tươi. Vật chứa kín có thể dùng như vậy là, ví dụ, vỏ nhôm A-1174, sản phẩm của Otake Ceram.

Fig.2 là hình vẽ sơ đồ thể hiện trạng thái trong đó các bánh ép tươi được chứa trong vỏ nung, mà hoạt động như vật chứa kín. Trong ví dụ này, nhiều bánh ép tươi 10 được chứa trong vỏ nung 20 có hình dạng về cơ bản là hình hộp chữ nhật. Tốt hơn là, các bánh ép tươi chưa nung kết 10 chiếm 1 % thể tích đến 30 % thể tích, tốt hơn nữa là 1 % thể tích đến 20 % thể tích, tốt nhất là 5 % thể tích đến 20 % thể tích trên dung tích của vỏ nung 20. Nhờ việc sử dụng phần trăm thể tích như vậy, kim loại kiềm được chứa trong các bánh ép tươi chưa nung kết 10 dịch chuyển thích hợp trong khi nung, nhờ đó mật độ, hằng số áp điện d_{33} , và hệ số ghép điện cơ kr của các thân được nung kết có thể được cải thiện.

Trong bước T170 của Fig.1, gồm áp điện được gia công theo độ chính xác về kích thước được yêu cầu của chi tiết áp điện. Trong bước T180, các điện cực được gắn vào gồm áp điện được tạo ra đó. Trong bước T190, sự phân cực được thực hiện.

Fig.3 là hình vẽ phối cảnh thể hiện chi tiết áp điện theo phương án của sáng chế. Chi tiết áp điện 200 này được tạo kết cấu sao cho các điện cực 301 và 302 được gắn vào các bề mặt phía trên và dưới, tương ứng, của gồm áp điện dạng đĩa 100. Lưu ý, chi tiết áp điện có thể có các hình dạng và các kết cấu khác nhau khác ngoài các hình dạng và các kết cấu ở trên.

Chế phẩm gồm áp điện và chi tiết áp điện theo các phương án của sáng chế có thể được áp dụng rộng rãi để phát hiện sự rung, phát hiện áp suất, sự dao động, các thiết bị áp điện, v.v. Ví dụ, chúng có thể được sử dụng trong các loại thiết bị khác nhau, như các cảm biến để phát hiện các loại rung khác nhau (các cảm biến gõ, các cảm biến áp đốt cháy, v.v.), các bộ truyền động, các máy biến áp cao áp, các loại khác nhau của các bộ dẫn động, các bộ điều khiển vị trí, các thiết bị khử rung, và các máy phun chất lỏng (phun sơn, phun nhiên liệu, v.v.). Chế phẩm gồm áp điện và chi tiết áp điện theo các phương án của sáng chế được ưu tiên cụ thể cho các ứng dụng này mà yêu cầu độ bền nhiệt tốt (ví dụ, các cảm biến gõ và các cảm biến áp đốt cháy).

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các Fig.4A đến 4D là các bảng thể hiện các kết quả thực nghiệm về các hiệu quả của tỷ lệ nguyên tử giữa Na và K (được gọi là "tỷ lệ Na/K") trong pha chính lên hằng số áp điện d_{33} và hệ số ghép điện cơ kr đối với nhiều chế phẩm mẫu bao gồm các chế phẩm mẫu của ví dụ của sáng chế. Các Fig.4A và 4B thể hiện các thành phần của pha chính và các thành phần của pha phụ ở thời điểm trộn các nguyên liệu, phần trăm chiếm giữ (% thể tích) của các bánh ép tươi được chứa trong vỏ nung, phần trăm pha phụ (% thể tích) của chế phẩm gồm áp điện sau khi nung, và trị số đã phân tích của tỷ lệ Na/K đối với các mẫu S01 đến S22 của ví dụ và các mẫu S101 đến S105 của ví dụ so sánh. Các hệ số từ a đến g của các nguyên tố C đến E, tương ứng, của pha chính xuất hiện trong công thức (1a) nêu trên. Lưu ý, trên Fig.4B, các mẫu mà các số liệu mẫu của chúng được đánh dấu (*) là của ví dụ so sánh.

Các thân được nung kết của các mẫu được sản xuất theo các bước T110 đến T160 nêu trên trên Fig.1. Các bánh ép tươi được tạo ra trong bước T140 có hình dạng giống đĩa (đường kính 20 mm, độ dày 2 mm). Các thân được nung kết thu được như vậy của các mẫu được đo cho phần trăm pha phụ (% thể tích). Đồng thời, bằng việc sử dụng kính hiển vi truyền điện tử, tỷ lệ Na/K được đo, và các hình ảnh nhiễu xạ chùm điện tử được chụp. Hơn nữa, tỷ lệ thấm nước được đo.

<Phép đo của phần trăm pha phụ (% thể tích)> Phần trăm pha phụ (% thể tích) được thể hiện trên các Fig.4A và 4B được đo như sau. Đầu tiên, các thân được nung kết của các mẫu được đánh bóng như gương và chịu xử lý dẫn điện; sau đó, các hình ảnh điện tử tán xạ ngược được chụp đối với các mẫu ở độ phóng đại là 1000 bằng phương tiện máy thăm dò điện tử (EPMA). Hình ảnh điện tử tán xạ ngược được chụp ở 10 điểm trên một mẫu. Các hình ảnh điện tử tán xạ ngược được chụp này được thể hiện ở 8 phân cấp, và mỗi hình ảnh điện tử tán xạ ngược được tách riêng, theo các phân cấp, thành ba vùng; cụ thể, pha chính, pha phụ, và các lỗ rỗng. Tiếp theo, bằng việc sử dụng phần mềm phân tích hình ảnh, phần trăm diện tích của pha phụ được đo. Phần trăm diện tích trung bình của pha phụ của tám hình ảnh còn lại sau khi loại bỏ của hình ảnh có phần trăm diện tích của

pha phụ lớn nhất và hình ảnh có phần trăm diện tích của pha phụ nhỏ nhất được sử dụng như phần trăm diện tích của pha phụ của mẫu. Phần trăm diện tích của pha phụ thu được như vậy được sử dụng làm phần trăm thể tích của pha phụ (phần trăm pha phụ). Phần mềm xử lý hình ảnh được sử dụng trong phương án là WinROOF, sản phẩm của Mitani Corporation.

<Phép đo của tỷ lệ Na/K và phương pháp chụp các hình ảnh nhiễu xạ chùm điện tử> Phép đo của tỷ lệ Na/K và bước chụp các hình ảnh nhiễu xạ chùm điện tử được thực hiện bằng cách sử dụng kính hiển vi truyền điện tử (TEM) có máy quang phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS) và thiết bị đo tán xạ chùm điện tử (EM-002B, sản phẩm của TOPCON Corporation). Các mẫu khảo nghiệm TEM để sử dụng trong phân tích này được chuẩn bị như sau: các thân được nung kết được cắt thành các đĩa có đường kính là 3,0 mm, và các đĩa được đánh bóng cơ học thành độ dày màng là khoảng 50 μm . Tiếp theo, để làm mỏng các đĩa đến độ dày là khoảng 10 μm như được đo ở tâm, các ion dương Ar được gia tốc ở điện áp gia tốc là 2 keV đến 4 keV được tiêm ở góc tới là 4° , nhờ đó chuẩn bị các mẫu vậy. Các hình ảnh nhiễu xạ chùm điện tử được quan sát ở điện áp gia tốc là 200 kV. Hơn nữa, các hình ảnh nhiễu xạ chùm điện tử thu được được hiệu chỉnh màu; cụ thể, độ tương phản, độ sáng, hiệu chỉnh gama, và sắc độ của các hình ảnh nhiễu xạ chùm điện tử thu được được điều chỉnh phù hợp bằng việc sử dụng các chức năng của thiết bị để làm rõ các điểm.

<Phương pháp đo tỷ lệ thấm nước> Các thân được nung kết của các mẫu được đo cho trọng lượng khô W1 và trọng lượng bão hòa nước W2 theo JIS-R-1634, và tỷ lệ thấm nước được đo bằng việc sử dụng biểu thức (5) sau đây.

$$\text{Tỷ lệ thấm nước (\%)} = \{(W2 - W1)/W1\} \times 100 \dots (5)$$

Tỷ lệ thấm nước này là chỉ số thể hiện mật độ của các thân được nung kết. Do các thân được nung kết có mật độ thấp có số lượng lớn các lỗ hổng trong đó, tỷ lệ thấm nước của nó cao. Bằng sự tương phản, do các thân được nung kết có mật độ cao có ít lỗ hổng trong đó, tỷ lệ thấm nước của nó là cao.

Các bước xử lý từ T170 đến T190 trên Fig.1 được thực hiện trên các thân được nung

kết của các mẫu S01 đến S22 và S101 đến S105, từ đó tạo ra các chi tiết áp điện tương ứng 200 (Fig.3). Trong trường hợp này, trước khi nung trong bước T160, phần trăm chiếm giữ (% thể tích) của các bánh ép tươi chưa nung kết 10 so với dung tích của vỏ nung 20 được đo. Đồng thời, bằng việc sử dụng các chi tiết áp điện 200 của các mẫu, các đặc tính (hằng số điện môi $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, hằng số áp điện d_{33} , và hệ số ghép điện cơ kr) của các gốm áp điện 100 được đo.

Như được thể hiện trên các Fig.4A và 4B, các mẫu S01 đến S22 và S101 đến S105 có đặc điểm chung là pha chính là pha KNN được biểu diễn bởi $(K, Na, Li, Ca, Ba)_x(Nb, Ti, Zr)O_h$, và pha phụ được tạo ra từ ba loại oxit một kim loại của Co_3O_4 , ZnO , và Fe_2O_3 . Tuy nhiên, các mẫu hơi khác trong chế phẩm (các trị số của các hệ số của các nguyên tố) của pha chính. Các trị số của các hệ số từ a đến g được thể hiện trên cột chế phẩm của pha chính là các trị số trong các nguyên liệu bột trộn trong bước T110 của Fig.1, và Các Fig.4A và 4B cũng thể hiện tỷ lệ Na/K (= b/a) trong các nguyên liệu trộn. Trong khi đó, các trị số được phân tích của tỷ lệ Na/K được thể hiện ở mép bên phải của các Fig.4A và 4B là các trị số thu được bằng cách thực hiện phân tích EDS trên các thân được nung kết. Có sự khác nhau nhẹ giữa các trị số của tỷ lệ Na/K trong các nguyên liệu trộn và các trị số được phân tích của tỷ lệ Na/K của các thân được nung kết do nguyên nhân có thể hình dung sau: Na và K di chuyển hoặc bay hơi trong quá trình nung kín trong bước T160 của Fig.1. Lưu ý, các mẫu S01 đến S22 của ví dụ cũng có đặc điểm chung là Na (natri) và K (kali) chiếm 89 % mol hoặc nhiều hơn của các nguyên tử vị trí A của pha chính.

Fig.4C thể hiện các kết quả của các loại khác nhau của các phép đo đối với các mẫu S01 đến S22 và S101 đến S105 của các Fig.4A và 4B. Các mẫu S01 đến S22 của ví dụ được ưu tiên do các trị số đặc tính đủ tốt của chúng; cụ thể, hằng số điện môi $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ là 1900 hoặc nhiều hơn, hằng số áp điện d_{33} là 280 pC/N hoặc nhiều hơn, và hệ số ghép điện cơ kr là 0,50 hoặc nhiều hơn.

Do các mẫu S102 và S103 của ví dụ so sánh không được làm đặc, các trị số đặc tính của chúng không thể đo. Lý do mà mẫu S102 không thể làm đặc có lẽ là pha chính không chứa Na (tỷ lệ Na/K là không). Đồng thời, một phần lý do mà mẫu S103 không thể làm

đặc có lẽ là phần trăm chiếm giữ của các bánh ép tươi 10 được chứa trong vỏ nung 20 có trị số rất thấp là 0,5 % thể tích. Tuy nhiên, thậm chí ở phần trăm chiếm giữ rất thấp của các bánh ép tươi 10 được chứa trong vỏ nung 20 là khoảng 0,5 % thể tích, các thân được nung kết có thể được làm đủ đặc phụ thuộc vào các chế phẩm của pha chính và pha phụ. Các mẫu S101, S104, và S105 được làm đặc, nhưng không được ưu tiên, do các trị số hằng số áp điện của chúng d_{33} và hệ số ghép điện cơ kr là thấp.

Lưu ý, các điểm tương ứng với chu kỳ mạng gấp hai lần chu kỳ mạng gốc được xuất hiện trong các hình ảnh nhiễu xạ chùm điện tử của các mẫu S01 đến S22 của ví dụ. Nhờ sự tương phản, các điểm tương ứng với chu kỳ mạng gấp hai lần chu kỳ mạng gốc không thể xuất hiện trong các hình ảnh nhiễu xạ chùm điện tử của các mẫu S101 đến S105 của ví dụ so sánh. Vấn đề này sẽ được mô tả thêm sau đây.

Fig.5A là đồ thị thể hiện mối quan hệ giữa tỷ lệ Na/K và hằng số áp điện d_{33} đối với các mẫu được thể hiện trên Fig.4C. Fig.5B là đồ thị thể hiện mối quan hệ giữa trị số đã phân tích của tỷ lệ Na/K và hệ số ghép điện cơ kr. Trên cơ sở xem xét hằng số áp điện d_{33} và hệ số ghép điện cơ kr, tỷ lệ Na/K tốt hơn là có trị số nằm trong phạm vi là $0,40 < (Na/K) < 3,0$, tốt hơn nữa là $1,0 < (Na/K) < 2,0$. Mẫu S104 của ví dụ so sánh có trị số đã phân tích của Na/K là 1,45, mà không thể nằm trong phạm vi ưu tiên của Na/K; tuy nhiên, có lẽ là, do kết cấu của mẫu S104 là sao cho các điểm tương ứng với chu kỳ mạng gấp hai lần chu kỳ mạng gốc không xuất hiện trong hình ảnh nhiễu xạ chùm điện tử của nó, mẫu S104 có các trị số đặc tính khá kém của hằng số áp điện d_{33} và hệ số ghép điện cơ kr.

Fig.6 là bộ hình vẽ thể hiện các hình ảnh nhiễu xạ chùm điện tử của các mẫu. Fig.6(A) thể hiện hình ảnh nhiễu xạ chùm điện tử của mẫu S102 của ví dụ so sánh, và Fig.6(B) thể hiện hình ảnh nhiễu xạ chùm điện tử của mẫu S05 của ví dụ. Các hình ảnh nhiễu xạ chùm điện tử này thu được bằng cách tiêm chùm điện tử từ hướng $<100>$ với pha chính được biểu diễn như hệ tinh thể giả khối. Trên hình ảnh nhiễu xạ chùm điện tử của mẫu S102 được thể hiện trên Fig.6(A), chỉ các điểm có cường độ lớn tương ứng với chu kỳ mạng gốc theo hướng $<100>$ của pha chính xuất hiện theo chu kỳ. Bằng sự tương

phản, trên hình ảnh nhiễu xạ chùm điện tử của mẫu S05 được thể hiện trên Fig.6(B), ngoài các điểm có cường độ cao (các điểm thứ nhất) tương ứng với chu kỳ mạng gốc theo hướng $\langle 100 \rangle$ của pha chính, các điểm có cường độ yếu (các điểm thứ hai) tương ứng với chu kỳ mạng gấp hai lần chu kỳ mạng gốc xuất hiện. Các mũi tên của Fig.6(B) được vẽ để tiện chỉ ra các điểm có cường độ yếu. Có lẽ là, sự khác nhau như vậy giữa các hình ảnh nhiễu xạ chùm điện tử xuất phát từ sự khác nhau sau đây trong cấu trúc tinh thể của pha chính.

Các Fig.7(A) và 7(B) là các hình vẽ sơ đồ thể hiện cấu trúc perovskit của pha chính. Các hình vẽ thể hiện các nguyên tử vị trí A (Na, K, v.v.), các nguyên tử vị trí B (Nb, Ta, v.v.), và các nguyên tử oxy trong oxit perovskit. Các nguyên tử vị trí B (Na, Ta, v.v.) và các nguyên tử oxy cấu thành khối tám mặt oxy. Trong cấu trúc của Fig.7(A), các khối tám mặt oxy không bị nghiêng, và tất cả các khối tám mặt oxy được định hướng theo cùng một hướng. Bằng sự tương phản, trong cấu trúc của Fig.7(B), các khối tám mặt oxy bị nghiêng, và khối tám mặt oxy có góc nghiêng khác nhau tồn tại ở mỗi chu kỳ mạng. Có lẽ là, các điểm có cường độ cao nêu trên xuất hiện trên hình ảnh nhiễu xạ chùm điện tử của Fig.6(A) tương ứng với chu kỳ mạng (chu kỳ mạng gốc) của hệ tinh thể giả khối gồm có các khối tám mặt oxy không nghiêng như được thể hiện trên Fig.7(A). Trong khi đó, có lẽ là, các điểm có cường độ yếu xuất hiện trên hình ảnh nhiễu xạ chùm điện tử của Fig.6(B) tương ứng với chu kỳ mạng xuất hiện trong hệ tinh thể giả khối gồm có các khối tám mặt oxy nghiêng như được thể hiện trên Fig.7(B); ví dụ, tương ứng với hai lần chu kỳ mạng gốc.

Như được thể hiện trên Fig.4(C), các hình ảnh nhiễu xạ chùm điện tử của các mẫu S01 đến S22 của ví dụ chứa, như được thể hiện trên Fig.6(B), các điểm có cường độ cao (các điểm thứ nhất) tương ứng với chu kỳ mạng gốc và các điểm có cường độ yếu (các điểm thứ hai) tương ứng với chu kỳ mạng gấp hai lần chu kỳ mạng gốc. Bằng sự tương phản, các hình ảnh nhiễu xạ chùm điện tử của các mẫu S101 đến S105 của ví dụ so sánh không chứa, như được thể hiện trên Fig.6(A), các điểm có cường độ yếu (các điểm thứ hai) tương ứng với chu kỳ mạng gấp hai lần chu kỳ mạng gốc.

Có lẽ là, lý do mà các mẫu S101 đến S105 của ví dụ so sánh kém hơn các mẫu S01 đến S22 của ví dụ trong hằng số áp điện d_{33} và hệ số ghép điện cơ kr là do cấu trúc tinh thể như vậy của pha chính. Cụ thể, mẫu S104 của ví dụ so sánh là thấp về hằng số áp điện d_{33} và hệ số ghép điện cơ kr thay vì trị số đã phân tích của tỷ lệ Na/K là 1,45 và do đó kém hơn các mẫu của ví dụ. Trên cơ sở xem xét điều này, tốt hơn là, chế phẩm gốm áp điện không chỉ có cấu trúc tinh thể sao cho pha chính có tỷ lệ Na/K nằm trong khoảng từ $0,40 < (Na/K) < 3,0$, và các điểm có cường độ cao (các điểm thứ nhất) tương ứng với chu kỳ mạng gốc và các điểm có cường độ yếu (các điểm thứ hai) tương ứng với chu kỳ mạng gấp hai lần chu kỳ mạng gốc xuất hiện trong hình ảnh nhiễu xạ chùm điện tử thu được bằng việc phun chùm từ hướng $\langle 100 \rangle$ của pha chính.

Fig.4D thể hiện các kết quả của các thử nghiệm cho hệ tinh thể của pha mà phản ánh các điểm thứ nhất tương ứng với chu kỳ mạng gốc trên hình ảnh nhiễu xạ chùm điện tử, và hệ tinh thể của pha mà phản ánh các điểm thứ hai tương ứng với chu kỳ mạng gấp hai lần chu kỳ mạng gốc trên hình ảnh nhiễu xạ chùm điện tử, đối với các mẫu trên Fig.4C. Các pha tinh thể mà phản ánh các điểm thứ nhất và các điểm thứ hai được xác định trên cơ sở của các hình ảnh nhiễu xạ chùm điện tử được chụp bởi phương pháp được mô tả trong phần <phép đo của Na/K và phương pháp chụp các hình ảnh nhiễu xạ chùm điện tử> nêu trên và các kết quả của phép đo bằng nhiễu xạ bột tia X (XRD). Phép đo XRD được thực hiện như sau. Đầu tiên, mẫu được nghiền thành bột có kích thước hạt chính là khoảng 10 μm bằng phương pháp làm khô sử dụng vữa SiN, và bột tạo ra được để kín trong mao dẫn thủy tinh Lindeman có đường kính bên trong là 0,3 μm . Bằng việc sử dụng SPring-8 BL19B2 của Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI), mẫu được làm kín trải qua phép đo XRD trong hệ thống quang học Debye-Scherrer. Biên dạng nhiễu xạ thu được bằng phương tiện tám ảnh, và mẫu nhiễu xạ hai chiều biến đổi thành biên dạng một chiều. Đồng thời, bằng việc sử dụng mẫu tiêu chuẩn CeO_2 mà được đo cùng với mẫu được phân tích, bước sóng được hiệu chỉnh, nhờ đó thu được mẫu nhiễu xạ XRD với $\lambda = 0,69948$ angstrom.

Như được thể hiện trên Fig.4D, trong các mẫu S01 đến S22 của ví dụ, pha tinh thể

mà phản ánh các điểm thứ nhất tương ứng với chu kỳ mạng gốc là hệ tinh thể tứ giác, và pha tinh thể mà phản ánh các điểm thứ hai là hệ tinh thể thoi có các khối tám mặt oxy nghiêng, hoặc hệ tinh thể đơn nghiêng có các khối tám mặt oxy nghiêng. Tuy nhiên, pha tinh thể mà phản ánh các điểm thứ hai có thể là hệ tinh thể được trộn của hệ tinh thể thoi có các khối tám mặt oxy nghiêng và hệ tinh thể đơn nghiêng có các khối tám mặt oxy nghiêng. Trong khi đó, trong các mẫu S101 đến S105 của ví dụ so sánh, pha tinh thể mà phản ánh các điểm thứ nhất tương ứng với chu kỳ mạng gốc là hệ tinh thể tứ giác, hệ tinh thể thoi có các khối tám mặt oxy không nghiêng, hoặc hệ tinh thể được trộn của nó.

Fig.4E thể hiện các hướng ngẫu nhiên chùm điện tử được dùng trong kính hiển vi truyền điện tử. Fig.4E thể hiện ví dụ các nhóm khoảng trống, tương quan độ lớn giữa trục a, trục b, và trục c, và các chỉ số Miller đối với các loại khác nhau của các hệ tinh thể. Hướng ngẫu nhiên chùm điện tử của kính hiển vi truyền điện tử là hướng $\langle 100 \rangle$ trong trường hợp mà đại diện cho hệ tinh thể giả khối, nhưng tương ứng với các hướng được thể hiện trên Fig.4E trong trường hợp mà biểu diễn như hệ tinh thể đơn nghiêng, hệ tinh thể tứ giác, hoặc hệ tinh thể thoi. Ví dụ, trong trường hợp mà hướng ngẫu nhiên chùm điện tử của kính hiển vi truyền điện tử được biểu diễn bởi phương tiện của hệ tinh thể tứ giác (nhóm khoảng trống P4mm, $c \geq b$), hướng $\langle 100 \rangle$ của hệ tinh thể giả khối tương ứng với hướng $[100]$, hướng $[010]$, hoặc hướng $[001]$. Lưu ý, Fig.4E thể hiện ví dụ các nhóm khoảng trống. Các nhóm khoảng trống không bị giới hạn vào đó miễn là hệ tinh thể đơn nghiêng, hệ tinh thể tứ giác, hoặc hệ tinh thể thoi là vô. Fig.4E loại bỏ các chỉ số Miller đối với hướng đối diện của 180° .

Lưu ý, tỷ lệ Na/K của pha chính sau khi nung kết phụ thuộc vào tỷ lệ trộn giữa Na và K trong các bột nguyên liệu trộn và phần trăm chiếm giữ (% thể tích) của các bánh ép tươi trong vỏ nung. Đồng thời, có lẽ là, liệu có hoặc không xuất hiện cấu trúc tinh thể của pha chính trong đó các điểm có cường độ yếu tương ứng với chu kỳ mạng gấp đôi xuất hiện trên hình ảnh nhiễu xạ chùm điện tử phụ thuộc vào tỷ lệ trộn giữa Na và K trong các bột nguyên liệu trộn và phần trăm chiếm giữ (% thể tích) của các bánh ép tươi trong vỏ nung. Do đó, bằng cách thay đổi phù hợp tỷ lệ trộn giữa Na và K trong các bột nguyên

liệu trộn và phần trăm chiếm giữ (% thể tích) của các bánh ép tươi trong vỏ nung, pha chính có thể có cấu trúc tinh thể trong đó các điểm có cường độ yếu tương ứng với chu kỳ mạng gấp đôi xuất hiện trên hình ảnh nhiễu xạ chùm điện tử, và pha chính có thể có tỷ lệ Na/K trong phạm vi mong muốn sau khi nung kết. Ví dụ, thông qua việc áp dụng phần trăm chiếm giữ của các bánh ép tươi trong vỏ nung là 1 % thể tích đến 30 % thể tích và tỷ lệ Na/K (ở thời điểm trộn bột nguyên liệu) có trị số được biểu diễn bằng $0,40 < (\text{Na/K}) < 3,0$, chế phẩm gốm áp điện ưu tiên có thể thu được.

Trong khi đó, về tỷ lệ thấm nước được thể hiện ở mép bên phải của Fig.4C, tất cả các mẫu S01 đến S22 của ví dụ có tỷ lệ thấm nước nhỏ hơn 0,1%. Nói chung, tỷ lệ thấm nước của thân được nung kết là chỉ số của mật độ của thân được nung kết. Trong trường hợp mà pha chính của chế phẩm gốm áp điện có nhiều lỗ xốp, tỷ lệ thấm nước là cao (ví dụ, các mẫu S102 và S103), và hằng số áp điện d_{33} và hệ số ghép điện cơ kr có các trị số kém hơn. Do đó, chế phẩm gốm áp điện có tỷ lệ thấm nước tốt hơn là 0,1% hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 0,05% hoặc nhỏ hơn, tốt nhất là 0,03% hoặc nhỏ hơn. Lưu ý, do tỷ lệ thấm nước còn phụ thuộc vào các thành phần pha phụ và phần trăm pha phụ ngoài tỷ lệ trộn giữa Na và K trong các bột nguyên liệu trộn và phần trăm chiếm giữ (% thể tích) của các bánh ép tươi trong vỏ nung, tốt hơn là tỷ lệ thấm nước có thể thu được bằng cách điều chỉnh thích hợp các hệ số này. Bằng cách điều chỉnh tỷ lệ thấm nước để nằm trong các phạm vi ưu tiên này, chế phẩm gốm áp điện trở nên đủ đặc; do đó, chế phẩm gốm áp điện có hằng số áp điện d_{33} và hệ số ghép điện cơ kr tốt có thể được tạo ra.

Các Fig.8A và 8B là các bảng thể hiện các kết quả thực nghiệm về các hiệu quả của các thành phần của pha phụ và pha chính lên hằng số áp điện d_{33} và hệ số ghép điện cơ kr và thể hiện các mục giống nhau như các mục của các Fig.4A và 4B đối với các mẫu S31 đến S35, S111, và S112. Mẫu S31 giống như mẫu S05 trên Fig.4A. Trong số các mẫu S31 đến S35, các mẫu S31 đến S34 có các thành phần giống nhau của pha chính và khác về các thành phần của pha phụ. Pha phụ của mẫu S31 được tạo ra từ ba loại oxit một kim loại của Co_3O_4 , ZnO , và Fe_2O_3 . Pha phụ của mẫu S32 được tạo ra từ hợp chất spinen của $(\text{CoZnFe})_2\text{TiO}_4$. Pha phụ của mẫu S33 chứa hợp chất A-Ti-B-O ($\text{A}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{B}_{1+x}\text{O}_5$) của

$\text{KTi}_{0,85}\text{Nb}_{1,15}\text{O}_5$ cũng như Co_3O_4 , ZnO , và Fe_2O_3 . Pha phụ của mẫu S34 được tạo ra từ hợp chất $\text{A}_2\text{B}_6\text{O}_{13}$ của $\text{K}_2(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Co}, \text{Zn})_6\text{O}_{13}$. Pha phụ của mẫu S35 được tạo ra từ hợp chất spinen của CoZnTiO_4 . Mẫu S35 chứa Co và Zn làm nguyên tố E của pha chính.

Các mẫu S31 đến S35 được thể hiện trên Fig.8B có hằng số áp điện tốt d_{33} và hệ số ghép điện cơ kr. Về các mẫu này, các mẫu S31, S32, và S35 có hằng số áp điện d_{33} và hệ số ghép điện cơ kr cụ thể tốt. Lưu ý, các mẫu S31 đến S34 có tỷ lệ Na/K giống nhau trong các nguyên liệu trộn, nhưng hơi khác về trị số đã phân tích của tỷ lệ Na/K sau khi nung kết. Nhờ đó, có thể hiểu là tỷ lệ Na/K sau khi nung kết bị chịu ảnh hưởng bởi các thành phần pha phụ. Tốt nhất là tỷ lệ Na/K trên cơ sở xem xét hằng số áp điện d_{33} và hệ số ghép điện cơ kr có thể được xác định bằng thực nghiệm cho phù hợp theo các thành phần pha phụ.

Các mẫu S111 và S112 của ví dụ so sánh sử dụng, làm pha chính, pha KNN được biểu diễn bởi $(\text{K}, \text{Na}, \text{Li})\text{NbO}_h$ và không chứa pha phụ. Do các mẫu S111 và S112 này không đủ đặc bằng cách nung, các đặc tính có thể không được đo. Các mẫu S111 và S112 này có tỷ lệ thấm nước là 5% hoặc nhiều hơn, chỉ ra là mật độ là thấp. Bằng sự tương phản, các mẫu S31 đến S35 của ví dụ có tỷ lệ thấm nước là 0,1% hoặc nhỏ hơn, chỉ ra là mật độ là đủ cao. Trên cơ sở xem xét điều này, tốt hơn là, chế phẩm gốm áp điện có tỷ lệ thấm nước là 0,1% hoặc nhỏ hơn. Lưu ý, do, như được nêu ở trên, tỷ lệ thấm nước phụ thuộc vào tỷ lệ trộn giữa Na và K trong các bột nguyên liệu trộn, phần trăm chiếm giữ (% thể tích) của các bánh ép tươi trong vỏ nung, các thành phần pha phụ, và phần trăm pha phụ, tốt hơn là tỷ lệ thấm nước có thể thu được bằng cách điều chỉnh thích hợp các hệ số này.

Lưu ý, có thể được xác nhận từ các hình ảnh điện tử tán xạ ngược của các mẫu S111 và S112 của ví dụ so sánh là số lượng lớn các lỗ hổng được tạo ra giữa các pha chính. Bằng sự tương phản, đã được xác nhận là, trong tất cả các mẫu S31 đến S35 của ví dụ trên các Fig.8A và 8B và các mẫu S01 đến S22 của ví dụ trên các Fig.4A đến 4C, số lượng lớn các lỗ hổng được tạo ra giữa các pha chính được làm đầy bằng pha phụ. Trên cơ sở xem xét chúng, tốt hơn là, chế phẩm gốm áp điện không chỉ gồm có pha chính, và pha

phụ mà làm đầy số lượng lớn các lỗ hổng được tạo ra giữa các pha chính. Trong kết cấu này, do các lỗ hổng giữa các pha chính được làm đầy bằng pha phụ để nhờ đó làm ổn định kết cấu của pha chính, hằng số áp điện d_{33} và hệ số ghép điện cơ kr có thể được cải thiện.

Tương tự với Fig.4D, hai cột ở ngoài tận cùng bên phải của Fig.8B thể hiện các kết quả thử nghiệm vào trong hệ tinh thể của pha mà phản ánh các điểm thứ nhất tương ứng với chu kỳ mạng gốc trên hình ảnh nhiễu xạ chùm điện tử, và hệ tinh thể của pha mà phản ánh các điểm thứ hai tương ứng với chu kỳ mạng gấp hai lần chu kỳ mạng gốc trên hình ảnh nhiễu xạ chùm điện tử. Trong các mẫu S31 đến S35 của ví dụ, pha tinh thể mà phản ánh các điểm thứ nhất tương ứng với chu kỳ mạng gốc là hệ tinh thể tứ giác, và pha tinh thể mà phản ánh các điểm thứ hai là hệ tinh thể thoi có các khối tám mặt oxy nghiêng, hoặc hệ tinh thể đơn nghiêng có các khối tám mặt oxy nghiêng. Tuy nhiên, pha tinh thể mà phản ánh các điểm thứ hai có thể là hệ tinh thể được trộn của hệ tinh thể thoi có các khối tám mặt oxy nghiêng, và hệ tinh thể đơn nghiêng có các khối tám mặt oxy nghiêng. Trong khi đó, trong các mẫu S111 đến S112 của ví dụ so sánh, pha tinh thể mà phản ánh các điểm thứ nhất tương ứng với chu kỳ mạng gốc là hệ tinh thể tứ giác, hoặc hệ tinh thể thoi có các khối tám mặt oxy không nghiêng, và pha tinh thể mà phản ánh các điểm thứ hai là hệ tinh thể thoi có các khối tám mặt oxy nghiêng, hoặc hệ tinh thể đơn nghiêng có các khối tám mặt oxy nghiêng.

Fig.9A là đồ thị thể hiện mối quan hệ giữa tỷ lệ Na/K và hằng số áp điện d_{33} được phân tích đối với tất cả các mẫu được thể hiện trên các Fig.4C và 8B. Fig.9B là đồ thị thể hiện mối quan hệ giữa tỷ lệ Na/K và hệ số ghép điện cơ kr được phân tích đối với tất cả các mẫu được thể hiện trên các Fig.4C và 8B. Cũng có thể được hiểu từ các đồ thị này là, trên cơ sở xem xét hằng số áp điện d_{33} và hệ số ghép điện cơ kr , tỷ lệ Na/K tốt hơn là có trị số nằm trong phạm vi là $0,40 < (Na/K) < 3,0$, tốt hơn nữa là $1,0 < (Na/K) < 2,0$. Đối với các mẫu của ví dụ so sánh trên các Fig.9A và 9B (các mẫu S101, S104, và S105 trên Fig.4C), các điểm có cường độ yếu tương ứng với chu kỳ mạng gấp hai lần chu kỳ mạng gốc không xuất hiện trong các hình ảnh nhiễu xạ chùm điện tử thu được bằng việc phun

chùm từ hướng $\langle 100 \rangle$ của pha chính qua kính hiển vi truyền điện tử.

Lưu ý, các mẫu S01 đến S22 và S31 đến S35 của ví dụ cũng có đặc điểm chung là Na (natri) và K (kali) chiếm 89 % mol hoặc nhiều hơn của các nguyên tử vị trí A của pha chính. Theo cách này, qua việc điều chỉnh các thành phần của pha chính, pha chính có cấu trúc ổn định có thể thu được, nhờ đó chế phẩm gồm áp điện không chỉ có hằng số áp điện d_{33} và hệ số ghép điện cơ kr tốt có thể được tạo ra.

- Các biến thể: Sáng chế không bị giới hạn vào các phương án hoặc các phương thức được mô tả ở trên, nhưng có thể được thực hiện ở nhiều dạng khác nhau mà không xa rời bản chất của sáng chế.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm gồm áp điện không chì mà pha chính của nó có oxit kiềm perovskit niobat/tantalat có các đặc tính áp điện và pha phụ của nó có oxit kim loại khác với pha chính, khác biệt ở chỗ:

tỷ lệ mol (Na/K) giữa Na (natri) và K (kali) trong pha chính nằm trong phạm vi là $0,40 < (Na/K) < 3,0$;

pha chính có cấu trúc tinh thể, trong đó:

(i) các điểm thứ nhất tương ứng với chu kỳ mạng gốc, và

(ii) các điểm thứ hai tương ứng với chu kỳ mạng gấp hai lần chu kỳ mạng gốc và yếu hơn các điểm thứ nhất xuất hiện trong hình ảnh nhiễu xạ chùm điện tử thu được qua kính hiển vi truyền điện tử với điều kiện là chùm điện tử đi vào từ hướng $<100>$ với pha chính được thể hiện như hệ tinh thể giả khối; và

tỷ lệ thấm nước của chế phẩm gồm áp điện không chì là 0,1% hoặc nhỏ hơn.

2. Chế phẩm gồm áp điện không chì theo điểm 1, trong đó:

pha phụ làm đầy các lỗ rỗng được tạo ra giữa các pha chính.

3. Chế phẩm gồm áp điện không chì theo điểm 1 hoặc 2, trong đó:

tỷ lệ mol (Na/K) có trị số nằm trong phạm vi là $1,0 < (Na/K) < 2,0$.

4. Chế phẩm gồm áp điện không chì theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó:

Na (natri) và K (kali) được chứa trong pha chính chiếm 89% mol hoặc nhiều hơn của các nguyên tử vị trí A trong cấu trúc perovskit của pha chính.

5. Chế phẩm gồm áp điện không chì theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó:

oxit kiềm perovskit niobat/tantalat là oxit kiềm perovskit niobat.

6. Chi tiết áp điện (200), khác biệt ở chỗ, chi tiết này bao gồm:

gồm áp điện (100) được tạo ra từ chế phẩm gồm áp điện không chì theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, và

điện cực (301, 302) được gắn vào gồm áp điện (100).

7. Phương pháp sản xuất chế phẩm gồm áp điện không chì theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, khác biệt ở chỗ, phương pháp này bao gồm:

bước nén (T140) tạo ra bánh ép tươi chưa nung kết (10) của chế phẩm gồm áp điện không chì, và

bước nung kín (T160) để nung bánh ép tươi (10) được chứa ở trạng thái kín trong vật chứa kín (20), và

khác biệt ở chỗ, trong bước nung kín (T160), phần trăm chiếm giữ của thể tích bánh ép tươi (10) so với dung tích của vật chứa kín (20) là 1% đến 30%.

FIG. 1

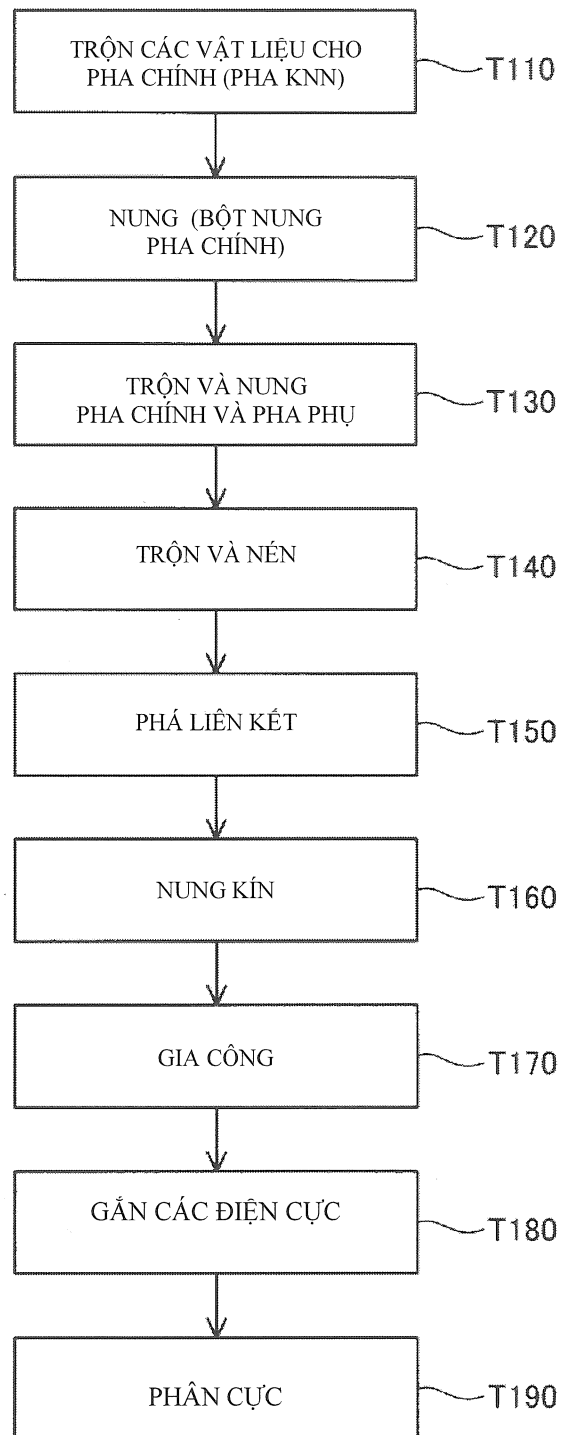


FIG. 2

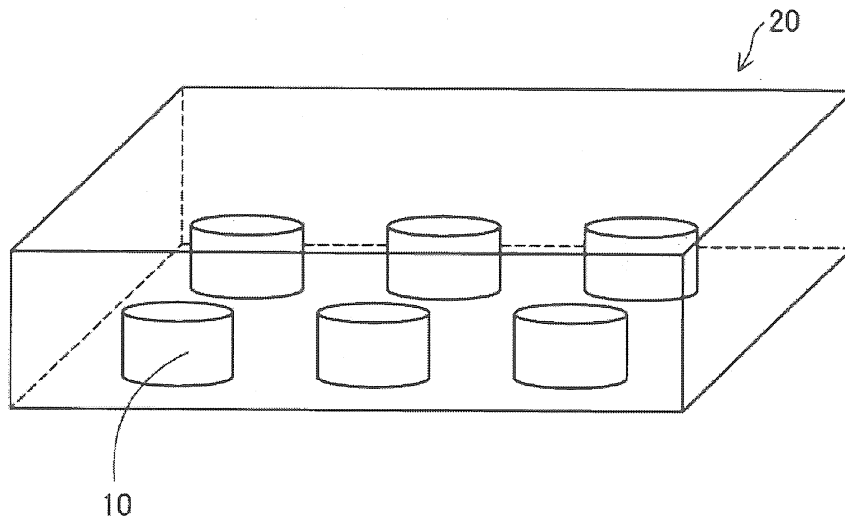


FIG. 3

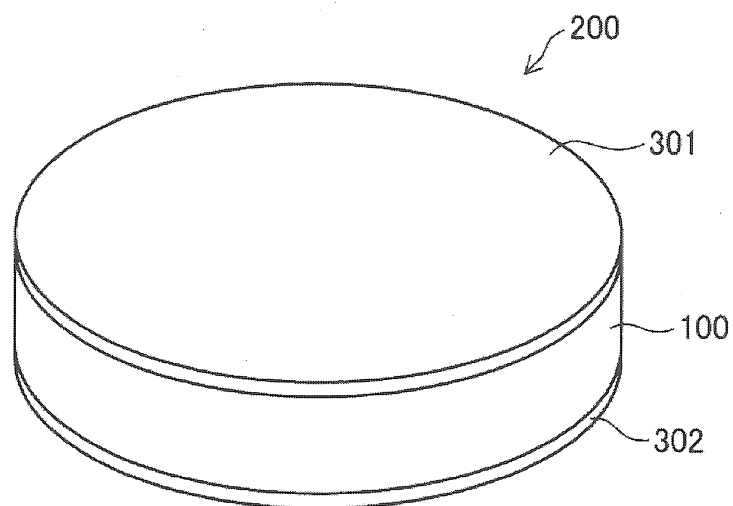


FIG. 4A

Các hiệu quả của tỷ lệ Na/K của pha chính(1)

Mẫu	Pha chính											Pha phụ		Phần trăm chiếm giữ trong vỏ nung (% thể tích)	Tỷ lệ Na/K b/a (trị số phân tích)			
	Nguyên tố C	Nguyên tố D	Nguyên tố E	a	b	Tỷ lệ Na/K b/a	Hệ số d của nguyên tố C			c	Hệ số f của nguyên tố D					Thành phần	Phần trăm (% thể tích)	
							d1	d2	c		f1	f2	f3					
S01	Ca, Ba	Nb, Ti, Zr	-	0,466	0,441	0,95	0,021	0,037	0,036	1,070	0,937	0,038	0,026	-	-	0,98	16	0,85
S02	Ca, Ba	Nb, Ti, Zr	-	0,392	0,514	1,31	0,021	0,037	0,036	1,070	0,937	0,038	0,026	-	-	1,32	29	1,13
S03	Ca, Ba	Nb, Ti, Zr	-	0,319	0,587	1,84	0,021	0,037	0,036	1,070	0,937	0,038	0,026	-	-	1,48	16	1,69
S04	Ca, Ba	Nb, Ti, Zr	-	0,417	0,490	1,17	0,021	0,037	0,036	1,070	0,937	0,038	0,026	-	-	1,11	7,0	1,03
S05	Ca, Ba	Nb, Ti, Zr	-	0,368	0,539	1,46	0,021	0,037	0,036	1,070	0,937	0,038	0,026	-	-	1,51	16	1,40
S06	Ca, Ba	Nb, Ti, Zr	-	0,613	0,294	0,48	0,021	0,037	0,036	1,070	0,937	0,038	0,026	-	-	1,34	16	0,45
S07	Ca, Ba	Nb, Ti, Zr	-	0,539	0,367	0,68	0,021	0,037	0,036	1,070	0,937	0,038	0,026	-	-	1,25	16	0,59
S08	Ca, Ba	Nb, Ti, Zr	-	0,455	0,458	1,01	0,015	0,036	0,036	1,070	0,937	0,037	0,026	-	-	1,58	16	1,01
S09	Ca, Ba	Nb, Ti, Zr	-	0,455	0,457	1,01	0,015	0,036	0,036	1,055	0,937	0,037	0,026	-	-	1,50	1,5	1,02
S10	Ca, Ba	Nb, Ti, Zr	-	0,448	0,458	1,02	0,021	0,037	0,036	1,070	0,943	0,039	0,019	-	-	1,39	16	1,00
S11	Ca, Ba	Nb, Ti, Zr	-	0,449	0,457	1,02	0,021	0,037	0,036	1,070	0,941	0,039	0,021	-	-	1,35	16	1,03
S12	Ca, Ba	Nb, Ti, Zr	-	0,404	0,508	1,26	0,015	0,036	0,036	1,070	0,937	0,037	0,026	-	-	1,27	16	1,29
S13	Ca, Ba	Nb, Ti, Zr	-	0,321	0,591	1,84	0,015	0,036	0,036	1,070	0,937	0,037	0,026	-	-	1,54	8,0	1,45
S14	Ca, Ba	Nb, Ti, Zr	-	0,401	0,511	1,27	0,016	0,036	0,036	1,070	0,941	0,038	0,021	-	-	1,10	16	1,25
S15	Ca, Ba	Nb, Ti, Zr	-	0,399	0,502	1,26	0,015	0,036	0,048	1,070	0,925	0,037	0,026	-	-	1,36	16	1,23
S16	Ca, Ba	Nb, Ti, Zr	-	0,317	0,584	1,84	0,015	0,036	0,048	1,070	0,925	0,037	0,026	-	-	1,32	13	1,74
S17	Ca, Ba	Nb, Ti, Zr	-	0,241	0,665	2,75	0,021	0,037	0,036	1,070	0,937	0,038	0,026	-	-	1,64	16	2,60
S18	Ca, Ba	Nb, Ti, Zr	-	0,444	0,446	1,01	0,025	0,036	0,048	1,070	0,925	0,037	0,026	-	-	1,48	16	1,05
S19	Ca, Ba	Nb, Ti, Zr	-	0,351	0,544	1,55	0,020	0,037	0,048	1,070	0,925	0,038	0,026	-	-	1,62	16	1,51
S20	Ca, Ba	Nb, Ti, Zr	-	0,360	0,558	1,55	0,021	0,037	0,024	1,070	0,949	0,039	0,026	-	-	1,19	16	1,57
S21	Ca, Ba	Nb, Ti, Zr	-	0,455	0,456	1,00	0,015	0,037	0,036	1,070	0,936	0,038	0,028	-	-	1,46	16	1,01
S22	Ca, Ba	Nb, Ti, Zr	-	0,349	0,547	1,57	0,031	0,037	0,036	1,070	0,941	0,038	0,021	-	-	1,22	16	1,49

FIG. 4B

Các hiệu quả của tỷ lệ Na/K của pha chính (2)

Mẫu	Pha chính											Pha phụ		Phần trăm chiếm giữ trong vỏ nung (% thể tích)	Tỷ lệ Na/K b/a (trị số phân tích)			
	Nguyên tố C	Nguyên tố D	Nguyên tố E	a	b	Tỷ lệ Na/K b/a	Hệ số d của nguyên tố C			Hệ số f của nguyên tố D			Thành phần			Phần trăm (% thể tích)		
							c	d1	d2	e	f1	f2					f3	g1
S101(*)	Ca, Ba	Nb, Ti, Zr	-	0,221	0,685	3,10	0,021	0,037	0,036	1,070	0,937	0,038	0,026	-	-	1,43	16	3,01
S102(*)	Ca, Ba	Nb, Ti, Zr	-	0,906	0,000	0,00	0,021	0,037	0,036	1,070	0,937	0,038	0,026	-	-	1,75	16	0
S103(*)	Ca, Ba	Nb, Ti, Zr	-	0,368	0,539	1,46	0,021	0,037	0,036	1,070	0,937	0,038	0,026	-	-	1,37	0,5	1,43
S104(*)	Ca, Ba	Nb, Ti, Zr	-	0,368	0,539	1,46	0,021	0,037	0,036	1,070	0,937	0,038	0,026	-	-	1,50	40	1,45
S105(*)	Ca, Ba	Nb, Ti, Zr	-	0,683	0,223	0,33	0,021	0,037	0,036	1,070	0,937	0,038	0,026	-	-	1,19	40	0,31

FIG. 4C

Các hiệu quả của tỷ lệ Na/K của pha chính (3)

Mẫu	Chế phẩm	Phần trăm chiếm giữ trong vỏ nung (% thể tích)	Tỷ lệ Na/K a/b (trị số phân tích)	Hằng số điện môi H_{33}^T/H_0	Hằng số áp điện $d_{33}(pC/N)$	Hệ số ghép điện cơ Kr	Sự có mặt các điểm gấp đôi chu kỳ trong hình ảnh nhiễu xạ chùm điện tử	Tỷ lệ hấp thụ nước (%)
S01	FIG, 4A	16	0,85	2294	299	0,53	Có	0,01
S02		29	1,13	2375	326	0,55	Có	0,01
S03		16	1,69	2359	320	0,53	Có	0,01
S04		7,0	1,03	2308	311	0,56	Có	0,01
S05		16	1,40	2388	333	0,54	Có	0,01
S06		16	0,45	2264	287	0,51	Có	0,03
S07		16	0,59	2318	294	0,53	Có	0,02
S08		16	1,01	2234	314	0,53	Có	0,01
S09		1,5	1,02	2121	323	0,53	Có	0,01
S10		16	1,00	2122	296	0,52	Có	0,01
S11		16	1,03	2309	315	0,54	Có	0,01
S12		16	1,29	2316	325	0,55	Có	0,01
S13		8,0	1,45	2060	321	0,51	Có	0,01
S14		16	1,25	2084	350	0,57	Có	0,01
S15		16	1,23	2601	380	0,54	Có	0,01
S16		13	1,74	2635	371	0,51	Có	0,01
S17		16	2,60	2199	291	0,50	Có	0,02
S18		16	1,05	2436	331	0,53	Có	0,01
S19		16	1,51	2497	355	0,53	Có	0,01
S20		16	1,57	1941	313	0,53	Có	0,02
S21		16	1,01	2159	332	0,55	Có	0,01
S22		16	1,49	2023	303	0,50	Có	0,01
S101(*)	FIG, 4B	16	3,01	2206	275	0,46	Không	0,01
S102(*)		16	0	Không được làm đặc, không thể đo được			Không	7,09
S103(*)		0,5	1,43	Không được làm đặc, không thể đo được			Không	3,33
S104(*)		40	1,45	2154	232	0,41	Không	0,04
S105(*)		40	0,31	1866	171	0,29	Không	0,01

FIG. 4D

Các hiệu quả của tỷ lệ Na/K của pha chính (4)

Mẫu	Chế phẩm	Phần trăm chiếm giữ trong vỏ nung (% thể tích)	Tỷ lệ Na/K a/b (trị số phân tích bởi EDS)	Sự có mặt các điểm phản ánh chu kỳ gấp đôi của hệ tinh thể giả khối trong phép đo của hình ảnh nhiễu xạ chùm điện tử	Hệ tinh thể của pha phản ánh các điểm chu kỳ góc trong hình ảnh nhiễu xạ chùm điện tử	Hệ tinh thể của pha phản ánh các điểm chu kỳ gấp đôi trong hình ảnh nhiễu xạ chùm điện tử
S01	FIG. 4A	16	0,85	Có	Hệ tinh thể có bốn góc	Hệ tinh thể thoi có tám mặt oxy nghiêng hoặc hệ tinh thể đơn nghiêng có tám mặt oxy nghiêng
S02		29	1,13	Có		
S03		16	1,69	Có		
S04		7	1,03	Có		
S05		16	1,40	Có		
S06		16	0,45	Có		
S07		16	0,59	Có		
S08		16	1,01	Có		
S09		1,5	1,02	Có		
S10		16	1,00	Có		
S11		16	1,03	Có		
S12		16	1,29	Có		
S13		8	1,45	Có		
S14		16	1,25	Có		
S15		16	1,23	Có		
S16		13	1,74	Có		
S17		16	2,60	Có		
S18		16	1,05	Có		
S19		16	1,51	Có		
S20		16	1,57	Có		
S21		16	1,01	Có		
S22		16	1,49	Có		
S101(*)	FIG. 4B	16	3,01	Không	Hệ tinh thể có bốn góc	-
S102(*)		16	0	Không	Hệ tinh thể thoi có tám mặt oxy không nghiêng	-
S103(*)		0,5	1,43	Không	Hệ tinh thể thoi có tám mặt oxy không nghiêng	-
S104(*)		40	1,45	Không	Hệ tinh thể có bốn góc	-
S105(*)		40	0,31	Không	Hệ tinh thể hỗn hợp của hệ tinh thể có bốn góc và hệ tinh thể thoi có tám mặt oxy không nghiêng	-

FIG. 4E

Các hướng ngẫu nhiên chùm điện tử được dùng trong kính hiển vi điện tử truyền qua

Hệ thống tinh thể	Nhóm khoảng trống	Mối quan hệ trục a - , b - , và c -	Các chỉ số Miller h k l
Giả khối	Pm - 3m (# 221)	$a \cong b \cong c$	$\langle 1\ 0\ 0 \rangle$
Đơn nghiêng	P m (# 6)	$a \neq c \neq b$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{bmatrix}$
Bốn góc	P4mm (#99)	$c \neq a \neq b$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$
Thoi	Imm2 (#44)	$c \neq b \neq a$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$
Thoi	Amm2 (#38)	$c \neq b \neq a$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{bmatrix}$
Thoi	Pmc21 (# 26)	$b \neq a \neq c$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{bmatrix}$
Thoi	Pmm2 (#25)	$b \neq c \neq a$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$

FIG. 5A

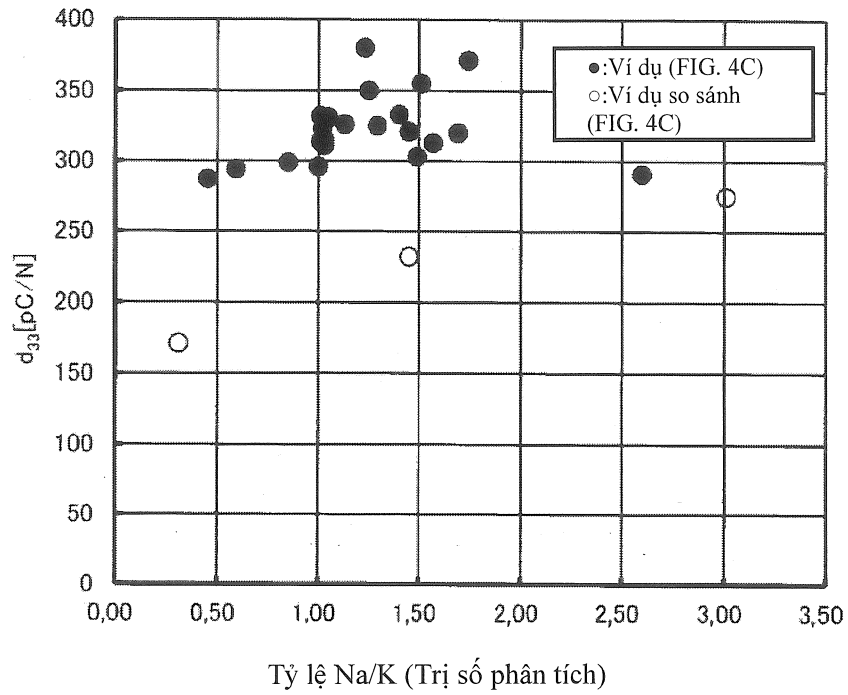


FIG. 5B

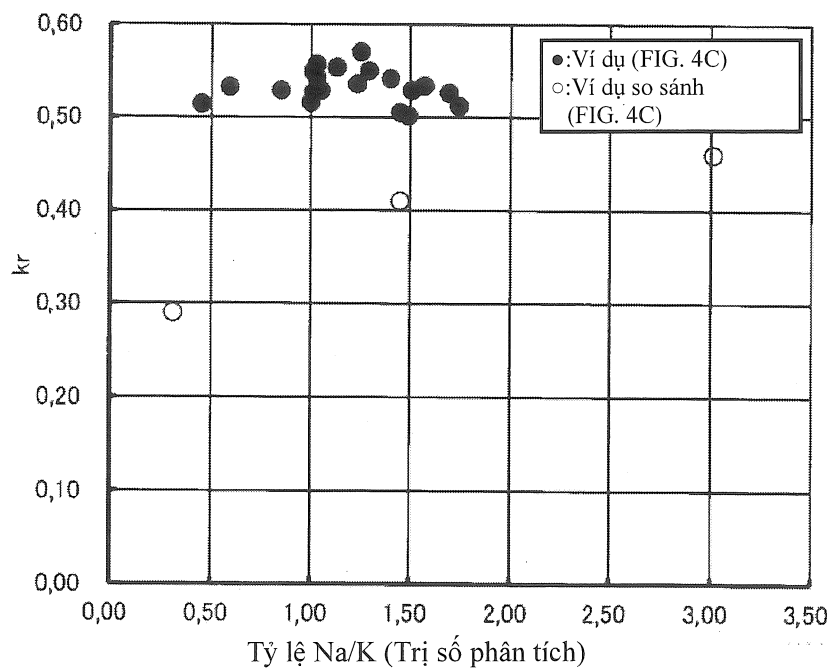
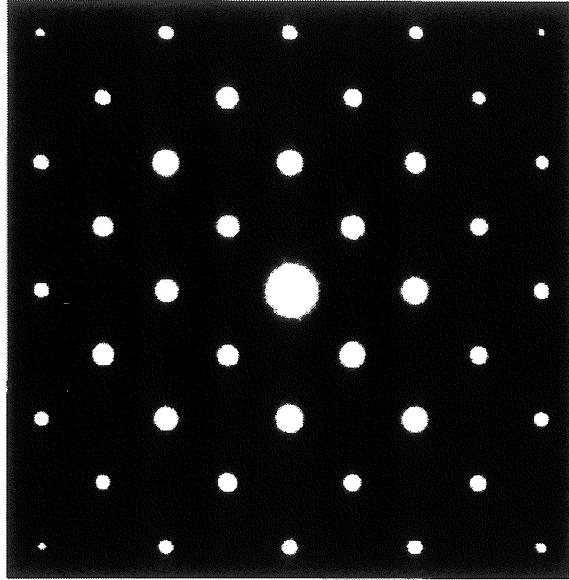


FIG. 6

(A) Ví dụ so sánh (Mẫu S102)



(B) Ví dụ (Mẫu S05)

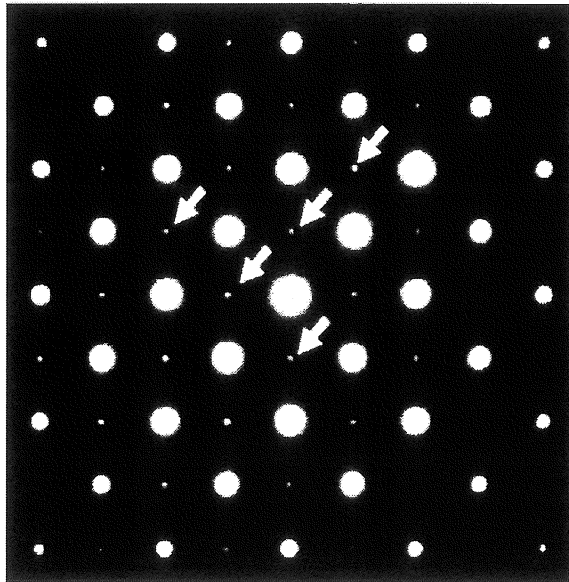
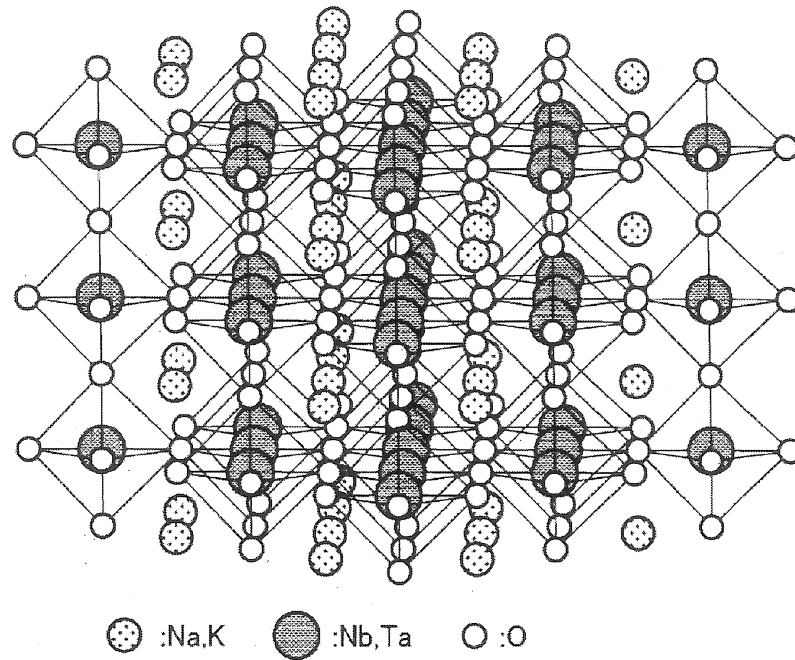


FIG. 7

(A) Ví dụ so sánh (Mẫu S102)



(B) Ví dụ (Mẫu S05)

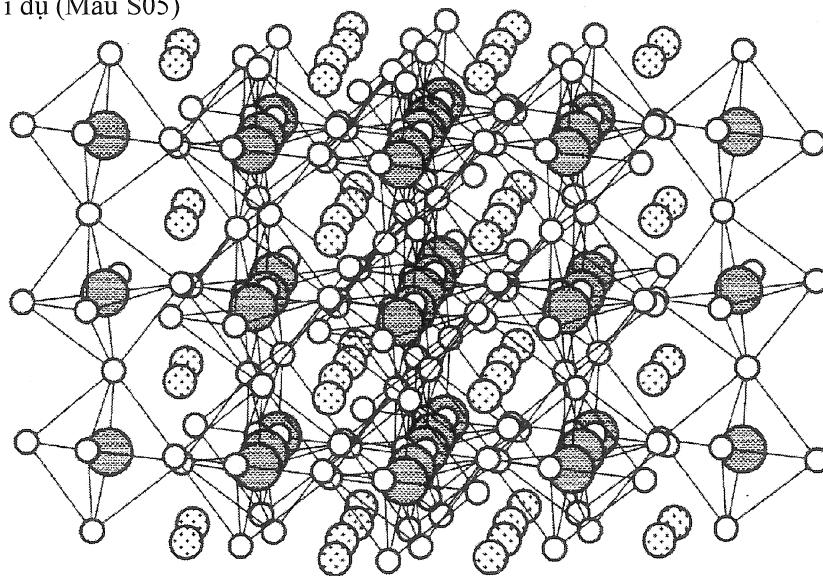


FIG. 8A

Các hiệu quả của các thành phần của pha chính và pha phụ (I)

Mẫu	Pha chính													Pha phụ		Phần trăm chiếm giữ trong vỏ cứng (% thể tích)	Tỷ lệ Na/K b/a (trị số phân tích)	
	Nguyên tố C	Nguyên tố D	Nguyên tố E	a	b	Tỷ lệ Na/K b/a	c	Hệ số d của nguyên tố C			e	Hệ số f của nguyên tố D			Thành phần			Phần trăm (% thể tích)
								d1	d2			f1	f2	f3				
S31 (=S05)	Ca, Ba	Nb, Ti, Zr	-	0,368	0,539	1,46	0,021	0,037	0,036	1,070	0,937	0,038	0,026	-	Co3O4 ZnO Fe2O3	1,51	1,40	
S32	Ca, Ba	Nb, Ti, Zr	-	0,368	0,539	1,46	0,021	0,037	0,036	1,070	0,937	0,038	0,026	-	(CoZnFe)2Ti O4	1,14	1,43	
S33	Ca, Ba	Nb, Ti, Zr	-	0,368	0,539	1,46	0,021	0,037	0,036	1,070	0,937	0,038	0,026	-	Co3O4 ZnO Fe2O3 KTi0,85Nb1,1 5	1,20	1,43	
S34	Ca, Ba	Nb, Ti, Zr	-	0,368	0,539	1,46	0,021	0,037	0,036	1,070	0,937	0,038	0,026	-	K2(Ti, Nb, Co, Zn)6O13	1,31	1,41	
S35	Ca, Ba	Nb, Ti, Zr	Co, Zn	0,435	0,487	1,12	0,022	0,021	0,035	1,010	0,945	0,021	0,025	0,005	CoZnTiO4	1,33	1,09	
S111(*)	-	Nb	-	0,460	0,540	1,17	0,000	-	-	1,000	1,000	-	-	-	-	-	1,15	
S112(*)	-	Nb	-	0,350	0,650	1,86	0,000	-	-	1,000	1,000	-	-	-	-	-	1,86	

FIG. 8B

Các hiệu quả của các thành phần của pha chính và pha phụ (2)

Mẫu	Chế phẩm	Phần trăm chiếm giữ trong vỏ nung (% thể tích)	Tỷ lệ Na/K a/b (trị số phân tích bởi EDS)	Phần trăm pha phụ (% thể tích)	Hằng số điện môi	Hằng số áp điện	Hệ số ghép điện cơ	Sự có mặt các điểm phản ánh chu kỳ gấp hai lần của hệ tinh thể giả khối trong phép đo của hình ảnh nhiễu xạ chùm điện tử	Tỷ lệ hấp thụ nước %	Hệ tinh thể của pha phản ánh các điểm chu kỳ gấp hai lần trong hình ảnh nhiễu xạ chùm điện tử	Hệ tinh thể của pha phản ánh các điểm chu kỳ gấp hai lần trong hình ảnh nhiễu xạ chùm điện tử
S31 (S05)	FIG. 8A	16	1,40	1,51	2388	333	0,54	Có	0,01	Hệ tinh thể thoải có tám mặt oxy nghiêng hoặc hệ tinh thể đơn nghiêng có tám mặt oxy nghiêng	Hệ tinh thể thoải có tám mặt oxy nghiêng hoặc hệ tinh thể đơn nghiêng có tám mặt oxy nghiêng
S32		16	1,43	1,14	2402	328	0,53	Có	0,01	Hệ tinh thể thoải có tám mặt oxy không nghiêng	Hệ tinh thể thoải có tám mặt oxy nghiêng hoặc hệ tinh thể đơn nghiêng có tám mặt oxy nghiêng
S33		16	1,43	1,20	2085	292	0,50	Có	0,01		
S34		16	1,41	1,31	2263	295	0,50	Có	0,01		
S35		16	1,09	1,33	1975	311	0,54	Có	0,01		
S111(*)	FIG. 8A	16	1,15	Không thể phát hiện	Không được làm đặc, không thể đo được			Có	5,64	Hệ tinh thể thoải có tám mặt oxy không nghiêng	Hệ tinh thể thoải có tám mặt oxy nghiêng hoặc hệ tinh thể đơn nghiêng có tám mặt oxy nghiêng
S112(*)		16	1,86	Không thể phát hiện	Không được làm đặc, không thể đo được			Có	6,36	Hệ tinh thể thoải có bốn góc	Hệ tinh thể thoải có tám mặt oxy nghiêng hoặc hệ tinh thể đơn nghiêng có tám mặt oxy nghiêng

FIG. 9A

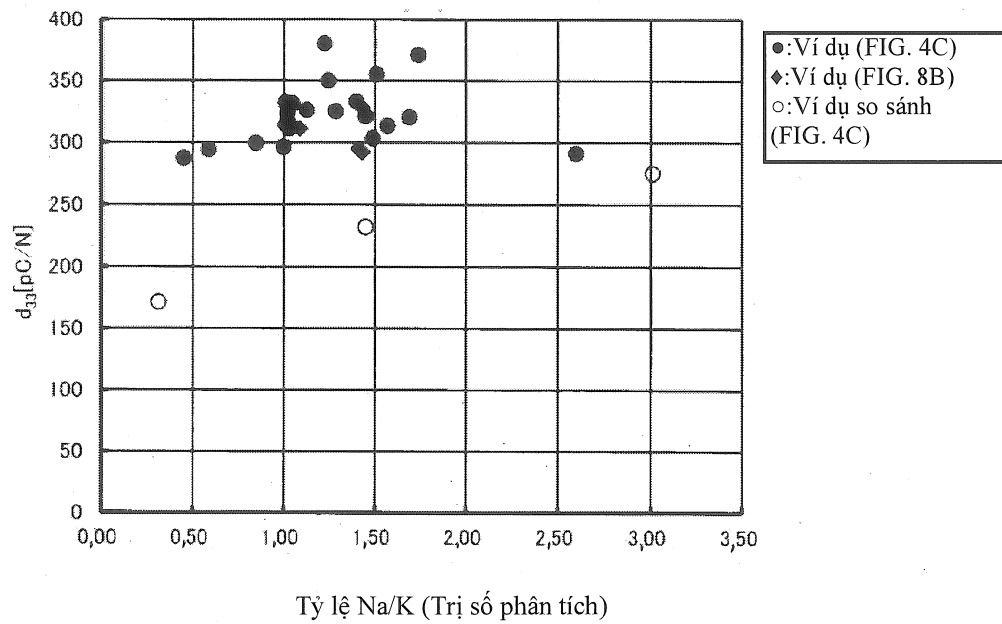


FIG. 9B

