

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

LẠI THỊ HẢI HẬU

**CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU SỰ CHUYỂN PHA
CẤU TRÚC, TÍNH CHẤT QUANG CỦA MÀNG
MỎNG BaTiO_3 PHA TẠP Fe**

LUẬN VĂN THẠC SĨ QUANG HỌC

THÁI NGUYÊN, 5/2018

MỞ ĐẦU

Những năm gần đây, vật liệu có kích thước nanô mét đã được quan tâm nghiên cứu mạnh mẽ bởi khả năng ứng dụng của chúng. Các kết quả nghiên cứu về vật liệu nanô đã mở ra những triển vọng ứng dụng to lớn dựa trên các tính chất quang - điện - từ, để tạo ra các thiết bị, các linh kiện nhằm phục vụ, nâng cao đời sống con người. Hiện nay, các màng mỏng điện môi - sắt điện cấu trúc perovskite như BaTiO_3 (BTO) SrTiO_3 , PbTiO_3 , PbZrO , $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, $\text{CaCu}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$... đã được tích hợp vào nhiều bộ phận của con chip đặc biệt là các tụ điện kích thước nanomet [1,4-6]. Trong rất nhiều các vật liệu điện môi - sắt điện cấu trúc perovskite hiện nay thì màng mỏng của vật liệu BaTiO_3 (BTO) (hoặc trên nền BTO) được ứng dụng rộng rãi nhất. Hàng năm có hàng tỷ tụ điện ứng dụng màng mỏng BTO (hoặc hạt nano BTO) được sử dụng trong các thiết bị điện tử hiện đại nhờ có độ bền hóa học và hằng số điện môi cao ở nhiệt độ phòng. Đặc biệt là giá thành rất rẻ, giá thành chỉ bằng 1/100 các tụ điện truyền thống với điện cực Ag/Pd đắt tiền. Đặc biệt, gần đây nhiều nhóm nghiên cứu [1,6-10] đã thu được đặc tính multiferroics của vật liệu BTO pha tạp các nguyên tố 3d (như Fe, Mn) ở nhiệt độ phòng thì tiềm năng ứng dụng của màng mỏng BTO (và BTO pha tạp các nguyên tố 3d) hiện nay còn lớn hơn nhiều. Đó là ứng dụng trong các bộ chuyển đổi cực nhanh, bộ lọc, sensor điện từ hoạt động ở nhiệt độ phòng, các ăng-ten, bộ lưu dữ liệu, spintronics, bộ nhớ truy cập ngẫu nhiên không tự xóa sắt điện (FeRAMs), bộ nhớ truy cập ngẫu nhiên động (DRAM), linh kiện nhớ điện trở (RRAM), nhớ điện dung (Capacitance Memory Effect)... [1,4].

Song song với việc nghiên cứu các vật liệu dạng khối, các vật liệu BTO pha tạp Fe dạng màng mỏng với các tính chất nổi trội của chúng cũng đã thu hút

được sự quan tâm nghiên cứu đặc biệt. Bên cạnh việc khám phá ra hiệu ứng từ điện lớn tại nhiệt độ phòng, màng mỏng BTO pha tạp Fe cũng được quan tâm nghiên cứu bởi lý do khác đó là khả năng chế tạo được những màng mỏng có chất lượng cao cũng như tạo được những đơn tinh thể đa thành phần. Các màng mỏng BTO pha tạp Fe đã được nghiên cứu chế tạo bằng nhiều phương pháp khác nhau như phương pháp phún xạ catốt (*Cathod Sputtering*), phương pháp epitaxy chùm phân tử (*Molecular Beam Epitaxy - MBE*) và phương pháp lắng đọng hoá học từ pha hơi kim loại - hữu cơ (*Metal- Organic Chemical Vapour Deposition - MOCVD*). Tuy nhiên, phương pháp phổ biến nhất và có nhiều ưu điểm nhất là phương pháp bốc bay bằng xung laser (*Pulse Laser Deposition - PLD*). PLD là phương pháp có nhiều ưu điểm trong việc chế tạo màng mỏng của các ôxit đa thành phần bởi nguyên lý làm việc đơn giản, hợp phần của vật liệu bia được đảm bảo trong quá trình bốc bay.

Ở trong nước hiện có rất ít báo cáo nghiên cứu đầy đủ chi tiết về quy trình chế tạo và tính chất của màng mỏng vật liệu BTO pha tạp Fe. Ngoài ra, sự chuyển pha cấu trúc và tính chất của màng mỏng vật liệu BTO pha tạp Fe mặc dù đã được một số báo cáo đề cập đến [1,4,6] nhưng còn nhiều điều chưa thống nhất. Với những lí do trên đây, tôi đã lựa chọn vấn đề “***Chế tạo và nghiên cứu sự chuyển pha cấu trúc, tính chất quang của màng mỏng BaTiO₃ pha tạp Fe***” làm đề tài cho luận văn.

Mục tiêu của luận văn là:

- Chế tạo thành công màng mỏng vật liệu BaTiO₃ pha tạp Fe bằng phương pháp bốc bay xung laser.
- Tiến hành nghiên cứu sự chuyển pha cấu trúc và bước đầu khảo sát tính chất quang của màng mỏng vật liệu BaTiO₃ pha tạp Fe.

Phương pháp nghiên cứu:

+ Phương pháp phân tích và tổng hợp lý thuyết.

+ Phương pháp thực nghiệm chế tạo mẫu, khảo sát cấu trúc, tính chất quang học của màng mỏng BaTiO₃ pha tạp Fe.

Đối tượng, phạm vi nghiên cứu:

+ Đối tượng: Màng mỏng vật liệu BaTi_{1-x}Fe_xO₃ (với $0,0 \leq x \leq 0,12$)

+ Phạm vi: Tập trung khảo sát sự chuyển pha cấu trúc, tính chất quang của vật liệu chế tạo được.

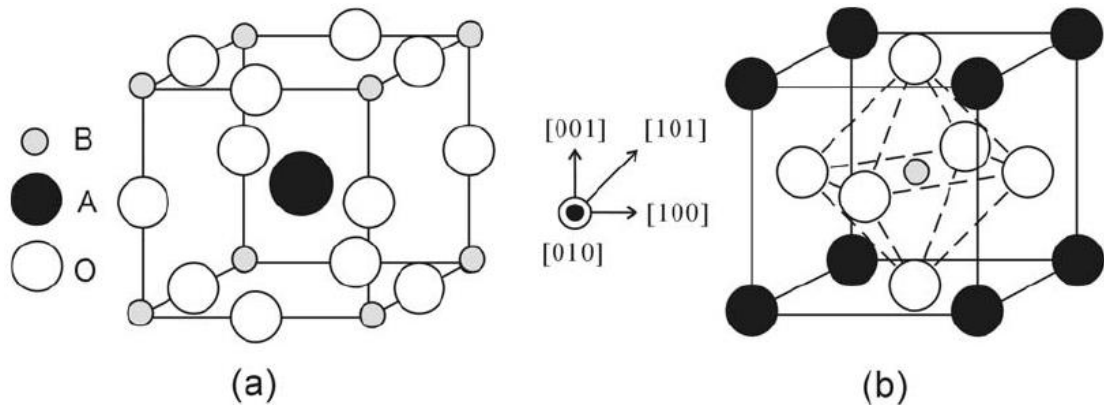
Bố cục của luận văn gồm:

- Mở đầu.
- Chương 1: Tổng quan
- Chương 2: Các kỹ thuật thực nghiệm.
- Chương 3: Kết quả và thảo luận.
- Kết luận.

Chương 1. TỔNG QUAN

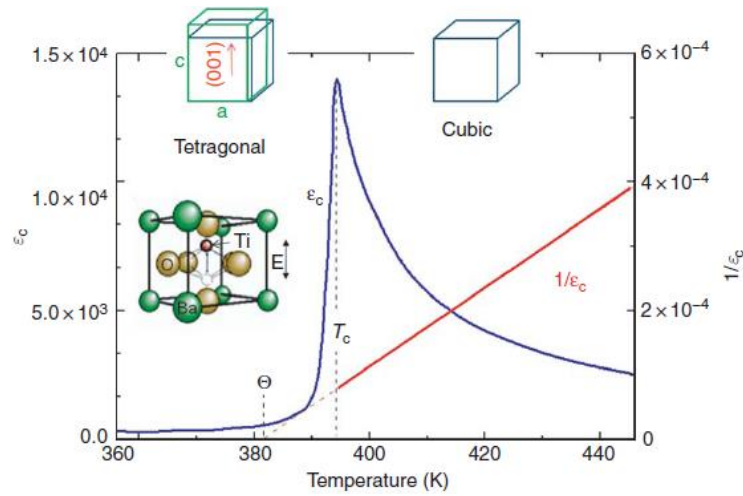
1.1. Cấu trúc của vật liệu BaTiO₃

Trong cấu trúc lập phương lý tưởng của BaTiO₃ được mô tả trên hình 1.1, một ion Ba và 3 ion oxy cùng nhau tạo nên các mặt của mạng tinh thể, được gọi là lập phương tâm mặt fcc (face centered cubic), các ion Ti được điền vào các khối bát diện của oxy tạo nên các bát diện TiO₆. Khi ion Ti⁴⁺ trong bát diện TiO₆ nằm ở tâm của ô mạng, ta có cấu trúc lập phương loại (b), nếu ion Ti⁴⁺ chiếm các vị trí tại đỉnh của ô mạng và các cation Ba²⁺ nằm ở tâm, ta có cấu trúc lập phương loại (a). Hai loại cấu trúc perovskite được biểu diễn trong Hình 1.1.



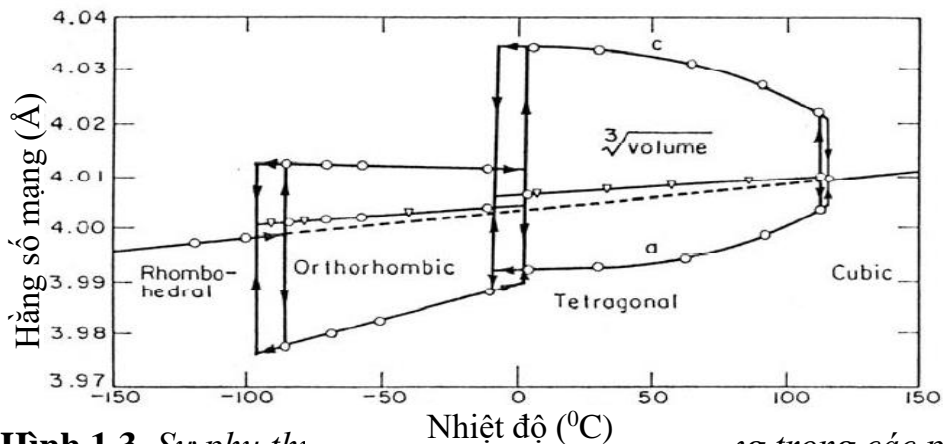
Hình 1.1. Cấu trúc lập phương của BaTiO₃ (a) loại a; (b) loại b [18]

Phụ thuộc vào nhiệt độ mà vật liệu BaTiO₃ có thể tồn tại ở các dạng cấu trúc khác nhau, đó là : trên 1460 °C là cấu trúc lục giác (hexagonal); dưới 1460 °C là cấu trúc lập phương (cubic); tại 120 °C là chuyển pha cấu trúc từ lập phương sang tứ giác (tetragonal). Sự chuyển pha này kèm theo sự biến đổi bất thường của hằng số điện môi và đây cũng chính là nhiệt độ chuyển pha sắt điện - thuận điện (T_C) của vật liệu (Hình 1.2); tại 5 °C là chuyển pha cấu trúc từ tứ giác sang cấu trúc đơn nghiêng (Orthorhombic); Ở nhiệt độ thấp hơn nữa (-90°C) cấu trúc đơn nghiêng lại chuyển thành khối mặt thoi (Rhombohedral) [1].



Hình 1.2. Sự biến đổi bất thường của hằng số điện môi tại nhiệt độ chuyển pha sắt điện - thuận điện (T_c) của vật liệu BTO [18].

Sự phụ thuộc nhiệt độ của hằng số mạng trong các pha cấu trúc khác nhau của BTO được chỉ ra trên Hình 1.3. Rất nhiều báo cáo cho thấy, sự biến đổi và chuyển pha cấu trúc của BTO theo nhiệt độ sẽ dẫn đến sự biến đổi rất phức tạp của các đại lượng vật lý khác.



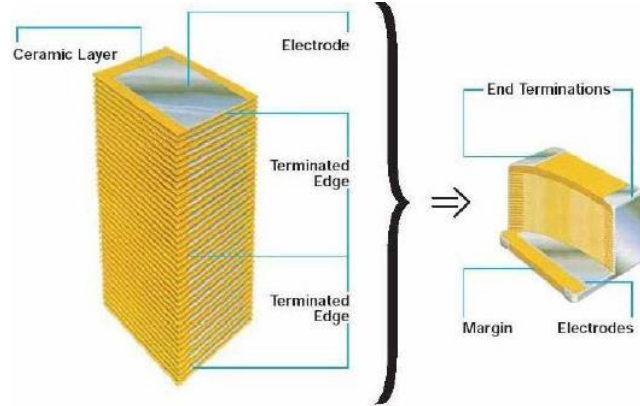
Hình 1.3. Sự phụ thuộc nhiệt độ của hằng số mạng trong các pha cấu trúc khác nhau của BTO [18]

1.2. Một số tính chất điển hình của vật liệu $BaTiO_3$

1.2.1. Tính chất điện môi của $BaTiO_3$

Với hằng số điện môi cao, tổn hao điện môi thấp, khoảng tần số và nhiệt độ hoạt động rộng ... BTO là vật liệu đầu tiên được sử dụng làm chất điện môi

trong các tụ điện, đặc biệt là các tụ điện trong công nghệ dán bề mặt (SMD), tụ điện đa lớp (hình 1.4)...



Hình 1.4. Cấu tạo của một tụ điện đa lớp sử dụng vật liệu BTO.

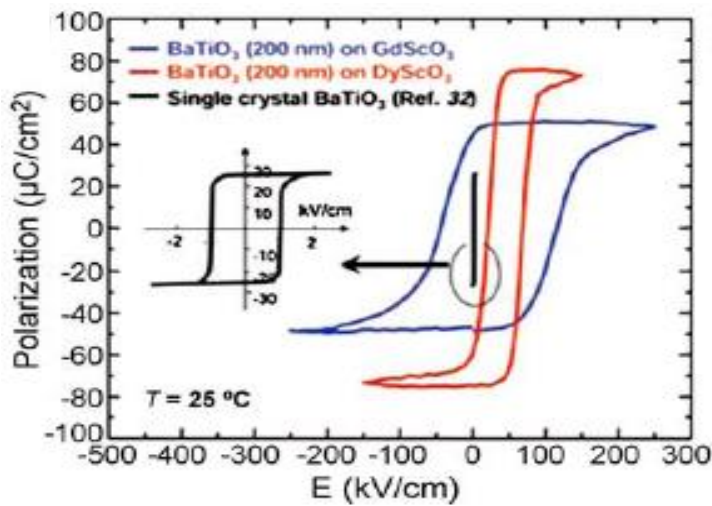
Giá trị của hằng số điện môi của BTO phụ thuộc vào nhiều yếu tố như: phương pháp chế tạo (độ tinh khiết, mật độ, kích thước hạt...), tần số, nhiệt độ và tạp chất... Một số đặc trưng điện môi của các mẫu gốm được chế tạo bằng nhiều phương pháp khác nhau đo ở nhiệt độ phòng được chỉ ra trên Bảng 1.1.

Bảng 1.1. Hằng số điện môi của BTO chế tạo ở các điều kiện khác nhau [1]

Phương pháp chế tạo	Nhiệt độ thiêu kết T_s ($^{\circ}\text{C}$)	Hằng số điện môi tại T_{room}	Hằng số điện môi tại T_{Curie}	Tần số kHz
sol-gel	1200/1300 20 phút	500-650/ 700-900	*	1MHz
Thủy nhiệt	1250/2h	2000	7000	1kHz
Thủy nhiệt	900/2h	6900	11000	*
Pechini	1300/3h	1700	2840	1kHz
Hóa cơ kim	1330/2h	2500	7500	100kHz
Kết tủa	1310/*	665	880	10kHz
Đồng kết tủa Oxalate	1350/4h	2200	8000	1,10, 100 kHz

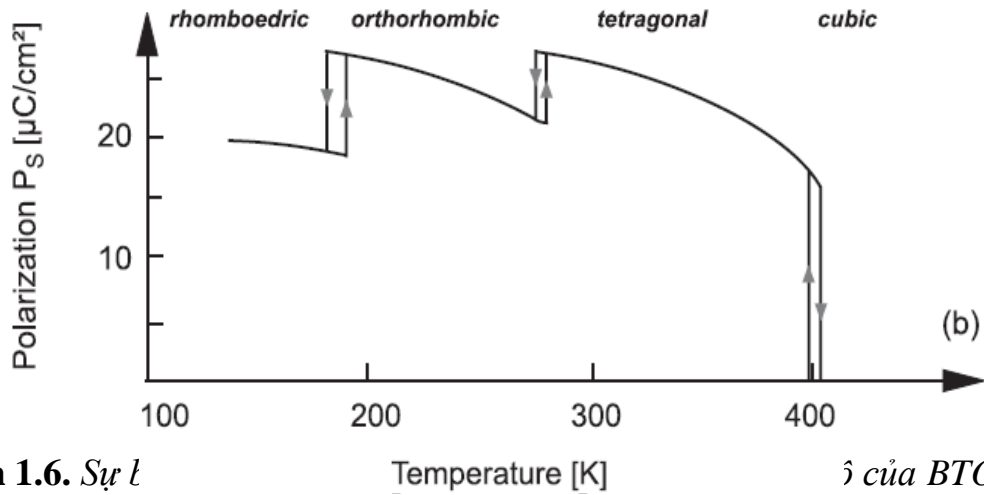
1.2.2. Tính chất sắt điện của BaTiO_3

BaTiO_3 là vật liệu sắt điện điển hình, theo lý thuyết thì độ phân cực dư của đơn tinh thể BaTiO_3 là trên $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ và cường độ trường kháng điện là khoảng $1000 \text{ kV}/\text{cm}$ (hình nhỏ của Hình 1.5). Gần đây, Choi và cộng sự [19] đã tìm ra phương pháp để nâng cao tính chất sắt điện của BaTiO_3 bằng cách bốc màng mỏng BaTiO_3 trên đế. Họ đã chứng minh rằng có thể nâng nhiệt độ T_C của vật liệu lên gần 500°C và độ phân cực có thể được tăng gần 250% so với giá trị rất lớn thu được trên đơn tinh thể BaTiO_3 (Hình 1.5).



Hình 1.5. Đường trễ sắt điện của màng mỏng BTO có cấu tạo dạng tụ điện mỏng với điện cực trên và dưới là SRO phủ trên đế DSO và GSO. Hình nhỏ bên trái là đường trễ sắt điện của đơn tinh thể BTO để so sánh [19].

Thực nghiệm cho thấy, tính chất sắt điện của vật liệu BTO phụ thuộc mạnh vào nhiệt độ. Ở nhiệt độ thấp, vòng trễ trở lên “béo” hơn, lực kháng điện lớn hơn tương ứng với một năng lượng lớn hơn để định hướng lại các vách đômen, đó là cấu hình miền đóng băng. Ở nhiệt độ cao lực kháng điện giảm cho đến khi đến nhiệt độ T_C đường trễ gần như không còn và chỉ có một giá trị của hằng số điện môi. Sự biến thiên của độ phân cực tự phát theo nhiệt độ của BTO chỉ ra trên Hình 1.6.



Hình 1.6. Sự l $\hat{\epsilon}$ của BTO[20]

1.2.3. Tính chất áp điện của $BaTiO_3$

Khi chịu một ứng suất cơ học, trên vật liệu BTO sẽ xuất hiện một điện thế và ngược lại khi áp đặt lên nó một điện trường thì xuất hiện biến dạng cơ học. Khi khảo sát hiệu ứng điện cơ của vật liệu áp điện, các thông số được chú ý nhất là hằng số dẫn nạp áp điện (d_{31} và d_{33}), hệ số điện áp áp điện (g_{31} và g_{33}) và hệ số liên kết điện cơ áp điện (k_{31} , k_{33} , k_p và k_t). Hệ số d là hằng số tỷ lệ giữa độ cảm điện và ứng suất, hoặc giữa biến dạng và điện trường. Hệ số d cao là yêu cầu đối với các vật liệu để làm các bộ phát động (actuator) như trong các ứng dụng chuyển động và dao động. Hệ số g thì liên hệ với hệ số d theo phương trình sau:

$$d_{mi} = \epsilon_{mn}^T g_{ni} \quad (1.1)$$

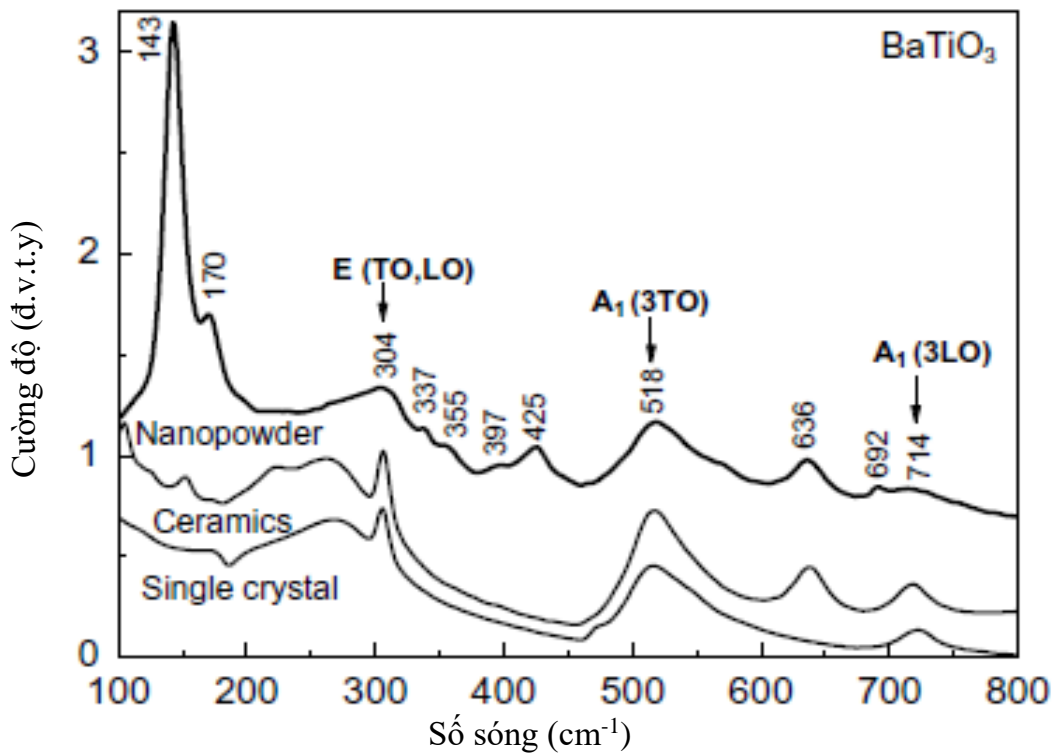
trong đó $m, n = 1, 2, 3$ và $i = 1, 2, \dots, 6$. Trong các vật liệu sử dụng làm các sen-sơ tạo ra điện áp theo ứng suất cơ học, người ta luôn mong muốn có hệ số g lớn.

BTO dạng gốm có ưu điểm là hệ số liên kết áp điện k cao khi lực cơ học và nhiệt độ ổn định. Một số giá trị tiêu biểu của các hệ số K_p , k_{33} , d_{33} , d_{31} và g_{33} của BTO là 0,36; 0,5; 190; -78 và 11,4 tương ứng [21]. Do có nhiệt độ T_C tương đối cao nên đặc tính áp điện có thể được duy trì đến nhiệt độ 70°C. Bảng 1.2 cho biết một số thông số của tính chất áp điện của một số vật liệu áp điện điển hình để chúng ta dễ dàng so sánh với các đặc trưng áp điện của vật liệu BTO.

Bảng 1.2. Một số thông số áp điện của một số vật liệu áp điện điển hình [22]

Tính chất	Quar tz	BTO	PZT 4	PZT5H	(Pb,Sm)TiO ₃	PVDF- TrFE
d_{33} (pC/N)	2.3	190	289	593	65	33
g_{33} (mVm/N)	57.8	12.6	26.1	19.7	42	380
K_t	0.09	0.38	0.51	0.50	0.50	0.30
K_p		0.33	0.58	0.65	0.03	
K_{33}	5	1700	1300	3400	175	6
Q_m	$>10^5$		500	65	900	3-10
T_C (°C)		120	328	193	355	

1.2.4. Tính chất quang của BaTiO₃



Hình 1.7. Phổ Raman ở nhiệt độ phòng của BTO dạng đơn tinh thể, gốm khối và kích thước nano [15].

Khi nghiên cứu tính chất quang của BTO, phổ tán xạ Raman đã được sử dụng rộng rãi để nghiên cứu các đặc trưng cấu trúc và chuyển pha cấu trúc của