

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN

BÁO CÁO TỔNG KẾT
ĐỀ TÀI NGHIÊN CỨU KHOA HỌC CẤP BỘ

MÃ SỐ: B2010-TN06-02

**CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT ĐIỆN, TỪ
CỦA VẬT LIỆU BaTiO_3 PHA TẠP DƯỚI DẠNG MẪU
KHỐI VÀ KÍCH THƯỚC NANO**

Cơ quan chủ trì: TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC – ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
Chủ nhiệm đề tài: ThS. NGUYỄN VĂN ĐĂNG

THÁI NGUYÊN 2011

MỤC LỤC

	Trang
Trang phụ bìa	
Mục lục	
Tóm tắt kết quả nghiên cứu (Tiếng Việt)	1
Tóm tắt kết quả nghiên cứu (Tiếng Anh – Summary)	4
MỞ ĐẦU	7
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN	9
1.1. Cấu trúc tinh thể, các hiện tượng méo mạng và tương tác trao đổi trong vật liệu perovskite ABO_3	9
1.1.1. Cấu trúc tinh thể perovskite ABO_3	9
1.1.2. Sự tách mức năng lượng trong trường tinh thể bát diện. Hiệu ứng Jahn-Teller.	10
1.1.3. Tương tác trao đổi	13
1.2. Tổng quan một số kết quả đã nghiên cứu về vật liệu $BaTiO_3$	14
1.2.1. Cấu trúc tinh thể của vật liệu $BaTiO_3$	14
1.2.2. Một số tính chất điển hình của vật liệu $BaTiO_3$	16
1.2.2.1. Tính chất điện môi của $BaTiO_3$	16
1.2.2.2. Tính chất sắt điện của $BaTiO_3$	18
1.3. Vật liệu multiferroic	20
1.3.1. Vật liệu multiferroic và hiệu ứng từ điện	20
1.3.2. Vật liệu multiferroic $BaTi_{1-x}Fe_xO_3$ ở nhiệt độ phòng	24
CHƯƠNG 2. CÁC KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM	27
2.1. Các phương pháp chế tạo vật liệu	27
2.1.1. Chế tạo vật liệu gốm khối bằng phương pháp phản ứng pha rắn	27
2.1.2. Phương pháp nghiền cơ năng lượng cao chế tạo các mẫu $BaTiO_3$ kích thước nano.	28
2.2. Các phương pháp đo khảo sát cấu trúc và tính chất của vật liệu.	29
2.2.1. Khảo sát cấu trúc, xác định tỷ phần pha cấu trúc và các hằng số mạng tinh thể bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)	29
2.2.2. Kỹ thuật hiển vi điện tử quét (SEM)	30
2.2.3. Phân tích thành phần hóa học bằng phổ tán xạ năng lượng (EDS)	30

2.2.4. Các phương pháp đo tính chất điện của vật liệu	30
2.2.4.1. Phương pháp đo phổ tổng trở phụ thuộc tần số	31
2.2.4.2. Phương pháp đo phổ điện môi phụ thuộc tần số	32
2.2.4.3. Phương pháp đo đường trễ sắt điện	32
2.2.5. Các phương pháp đo tính chất từ của vật liệu	33
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	34
3.1. Kết quả phân tích thành phần bằng phổ tán sắc năng lượng (EDS)	34
3.2. Nghiên cứu sự chuyển pha cấu trúc từ t-BTO sang h-BTO của vật liệu $BaTi_{1-x}Fe_xO_3$ bằng phương pháp nhiễu xạ tia X.	35
3.3. Ảnh hưởng của sự thay thế Fe cho Ti lên cấu trúc và kích thước hạt của vật liệu $BaTiO_3$.	41
3.4. Ảnh hưởng của sự thay thế Fe cho Ti lên tính chất điện của vật liệu $BaTiO_3$	43
3.4.1. Ảnh hưởng của sự thay thế Fe cho Ti lên phổ tổng trở và hằng số điện môi của vật liệu $BaTiO_3$	43
3.4.2. Ảnh hưởng của sự thay thế Fe cho Ti lên đặc trưng điện trễ của vật liệu $BaTiO_3$	45
3.5. Ảnh hưởng của sự thay thế Fe cho Ti lên tính chất từ của vật liệu $BaTiO_3$	46
3.5.1. Sự phân pha từ tính của vật liệu $Ba(Ti_{1-x}Fe_x)O_3$	47
3.5.2. Ảnh hưởng của sự khuyết thiếu ôxy lên tính chất từ của vật liệu $BaTiO_3$	49
3.5.3. Ảnh hưởng của tỷ lệ ion Fe^{3+}/Fe^{4+} lên tính chất từ của vật liệu	51
3.5.4. Biện luận và xây dựng giản đồ pha từ tính cho hệ vật liệu $BaTi_{1-x}Fe_xO_3$	55
3.6. Một số kết quả thu được từ nghiên cứu vật liệu nano $BaTiO_3$	59
3.6.1. Kết quả phân tích phổ nhiễu xạ tia X và ảnh SEM.	59
3.6.2. Kết quả đo từ tính của vật liệu nano $BaTiO_3$	63
KẾT LUẬN	64
TÀI LIỆU THAM KHẢO	65

TÓM TẮT KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU
ĐỀ TÀI KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ CẤP BỘ

I. Thông tin chung

1. Tên đề tài: *Chế tạo và nghiên cứu tính chất điện, từ của vật liệu BaTiO₃ pha tạp dưới dạng mẫu khối và kích thước nano.*

Mã số: B2010-TN06-02

Chủ nhiệm đề tài: ThS. Nguyễn Văn Đăng

Tel: 02803746987

E-mail: nvdangsptn@yahoo.com

Cơ quan chủ trì đề tài: Đại học Thái Nguyên

Cơ quan và cá nhân phối hợp thực hiện:

Cơ quan: Phòng thí nghiệm Vật lý các hiện tượng từ và siêu dẫn - Viện Khoa học Vật liệu – Viện KH&CN Việt Nam

Người đại diện: TS. Vũ Đình Lãm

Cá nhân:

1. CN. Nguyễn Văn Khiển, trường ĐH khoa học - ĐHTN
2. CN. Nguyễn Thị Dung, trường ĐH khoa học - ĐHTN
3. CN. Phạm Trường Thọ, trường ĐH khoa học - ĐHTN
4. ThS. Nguyễn Khắc Hùng, trường ĐH khoa học - ĐHTN
5. CN. Cà Văn Tịnh, trường ĐH khoa học - ĐHTN
6. ThS. Chu Thị Anh Xuân, trường ĐH khoa học - ĐHTN
7. TS. Vũ Đình Lãm, Viện Khoa học Vật liệu-Viện KH&CN Việt Nam

Thời gian thực hiện: từ tháng 01/2010 đến 12/2011

2. Mục tiêu:

- Chế tạo và nghiên cứu các đặc trưng tính chất của vật liệu đa pha điện từ dạng khối và kích thước nano BaTiO₃ pha tạp bằng phương pháp phản ứng pha rắn và nghiên cứu cơ năng lượng cao.

- Nâng cao năng lực nghiên cứu cho những người tham gia đề tài, đóng góp cho quá trình đào tạo sinh viên ngành Vật lý.

3. Nội dung chính:

3.1. Chế tạo vật liệu đa pha điện từ dạng khối và kích thước nano BaTiO₃ pha tạp bằng phương pháp phản ứng pha rắn và nghiền cơ năng lượng cao.

3.2. Thực hiện các phép đo: nhiễu xạ tia X, hiển vi điện tử quét (SEM), điện và từ để nghiên cứu cấu trúc và tính chất điện từ của vật liệu chế tạo được

3.3. Giải thích kết quả và cơ chế vật lý có liên quan

4. Kết quả chính đạt được

4.1. Sản phẩm khoa học

4.1.1. Ha M. Nguyen, **N. V. Dang**, Pei-Yu Chuang, T. D. Thanh, Chih-Wei Hu, Tsan-Yao Chen, V. D. Lam, Chih-Hao Lee and L. V. Hong, Tetragonal and hexagonal polymorphs of BaTi_{1-x}Fe_xO_{3-δ} multiferroicss using x-ray and Raman analyses, *Applied Physics Letters* **99**, 202501 (2011).

4.1.2. **N. V. Dang**, T. D. Thanh, L. V. Hong, V. D. Lam, and The-Long Phan, Structural, optical and magnetic properties of polycrystalline BaTi_{1-x}Fe_xO₃ ceramics, *Journal of Applied Physics*. **110**, 043914 (2011).

4.1.3. **Nguyễn Văn Đăng**, Nguyễn Văn Khiên, Trần Đăng Thành, Đỗ Hùng Mạnh, Nguyễn Xuân Nghĩa, Vũ Đình Lãm và Lê Văn Hồng, Tính cạnh tranh pha cấu trúc trong vật liệu BaTiO₃ pha tạp Fe chế tạo bằng phương pháp bốc bay chùm tia Laser, *Báo cáo tại Hội nghị Vật lý chất rắn và Khoa học vật liệu toàn quốc lần thứ 7(SPMS-2011)*, Thành phố Hồ Chí Minh 7-9/11/2011.

4.1.4. **Nguyễn Văn Đăng**, Nguyễn Khắc Hùng, Ngô Thị Lan, Vũ Đình Lãm và Lê Văn Hồng, Ảnh hưởng của sự thay thế Fe cho Ti lên cấu trúc và tính chất điện từ của BaTiO₃, *Tạp chí KH&CN ĐH Thái Nguyên*, số **02** (78) (2011), 39-44.

4.1.5. **Nguyen Van Dang**, Ha M. Nguyen, Nguyen Van Chien, Do Hung Manh, Tran Dang Thanh, Vu Dinh Lam and Le Van Hong, Abnormal magnetic property in Fe- doped BaTiO₃ multiferroicss, *Proceedings of The 5th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology (IWAMSN2010)* - Hanoi, Vietnam - November 09-12, 2010.

4.2. Sản phẩm đào tạo

- **Đã hướng dẫn 05 luận văn cử nhân khoa học:**

1. Nguyễn Thị Hà, Sinh viên lớp CN Vật lý K4, ĐHKH (2010).
2. Nguyễn Thị Thanh Huyền, Sinh viên lớp CN Vật lý K4, ĐHKH (2010).
3. Nguyễn Thị Thu Huyền, Sinh viên lớp CN Vật lý K4, ĐHKH (2010).
4. Ngô Thị Lan, Sinh viên lớp CN Vật lý K5 trường ĐH Khoa học (2011).
5. Phạm Thị Trang, Sinh viên lớp CN Vật lý K5 trường ĐH Khoa học (2011).

- **Đã hướng dẫn 03 đề tài NCKH sinh viên:**

1. Ngô Thị Lan, Sinh viên lớp CN Vật lý K5 trường ĐH Khoa học (2010).
2. Tô Phương Nhung, Sinh viên lớp CN Vật lý K6 trường ĐH Khoa học (2011).
3. Hoàng Thị Cúc, Sinh viên lớp CN Vật lý K6 trường ĐH Khoa học (2011).

Các kết quả khác (chỉ trình bày các kết quả mới do nghiên cứu đem lại)

- 4.2.1. Đã chế tạo và nghiên cứu tính chất điện từ của vật liệu đa pha điện từ BaTiO₃ pha tạp Fe dạng gốm khối và kích thước nano.
- 4.2.2. Đã khảo sát cấu trúc và tính chất điện từ của mẫu vật liệu thông qua các phép đo nhiễu xạ tia X, Raman, từ hóa M(H), và điện kháng... ở nhiệt độ phòng. Qua phân tích đã chứng minh được mối liên hệ chặt chẽ giữa chuyển pha cấu trúc tính chất của vật liệu.
- 4.2.3. Bản chất vật lý của các hiệu ứng và sự đồng tồn tại hai pha sắt điện và sắt từ trong vật liệu được nghiên cứu và giải thích.

SUMMARY

1. General information

Project title: Synthesis and investigation of electromagnetic properties of bulk and nanoscale Fe- doped BaTiO₃ materials.

Code number: B2010-TN06-02

Coordinator: Master Nguyen Van Đang

Tel: 02803746987

E-mail: nvdangsptn@yahoo.com

Implementing Institution: Thai Nguyen University

Cooperating Institution(s):

Organization: Laboratory of Magnetism and Superconductivity - Institute of Materials Science – Viet Nam Academic of Science and Technology.

Delegate: Doctor Vu Dinh Lam

Individual:

1. Bachelor Nguyen Van Kien- College of Sciences - Thai Nguyen University.
2. Bachelor Nguyen Thi Dung, College of Sciences - Thai Nguyen University.
3. Bachelor Pham Truong Tho, College of Sciences - Thai Nguyen University.
4. Master Nguyen Khac Hung, College of Sciences - Thai Nguyen University.
5. Bachelor Ca Van Tinh, College of Sciences - Thai Nguyen University.
6. Master Chu Thi Anh Xuan, College of Sciences - Thai Nguyen University
7. Doctor Vu Dinh Lam, Institute of Materials Science - Vietnam Academic of Science and Technology.

Duration: from 01/2010 to 12/2011

2. Objectives:

Synthesis and investigation electromagnetic properties of materials doped-BaTiO₃ in bulk ceramics and nanoscale by the solid-state reaction method and high energy ball milling.

Contribute the process of training physics students by building knowledge and capacity for participators in the subject.

3. Main contents:

3.1. Synthesis materials multiferroics doped-BaTiO₃ in bulk ceramics and nanoscale by the solid-state reaction method and high energy ball milling.

3.2. Carrying out measurements: X ray; SEM; magnetic and electrical...to study properties of samples.

3.3. Demonstrating experimentally result-related mechanisms.

4. Results obtained:

4.1. Science products:

4.1.1. Ha M. Nguyen, **N. V. Dang**, Pei-Yu Chuang, T. D. Thanh, Chih-Wei Hu, Tsan-Yao Chen, V. D. Lam, Chih-Hao Lee and L. V. Hong, Tetragonal and hexagonal polymorphs of BaTi_{1-x}Fe_xO_{3-δ} multiferroics using x-ray and Raman analyses, *Applied Physics Letters* **99**, 202501 (2011).

4.1.2. **N. V. Dang**, T. D. Thanh, L. V. Hong, V. D. Lam, and The-Long Phan, Structural, optical and magnetic properties of polycrystalline BaTi_{1-x}Fe_xO₃ ceramics, *Journal of Applied Physics*. **110**, 043914 (2011).

4.1.3. **Nguyen Van Dang**, Nguyen Van Khien, Tran Dang Thanh, Do Hung Manh, Nguyen Xuan Nghia, Vu Dinh Lam and Le Van Hong, *Proceedings of the 7th Vietnam National Conference on Solid State Physics and Material Sciences (SPMS-2011)*, Ho Chi Minh 7-9/11/2011.

4.1.4. **Nguyen Van Dang**, Nguyen Khac Hung, Ngo Thi Lan, Vu Dinh Lam and Le Van Hong, Influence of substitute Fe for Ti on structures electromagnetic properties of BaTiO₃, *Journal of Science and Technology, Thai Nguyen University*, No 2 (78), 2011, 39-44.

4.1.5. **Nguyen Van Dang**, Ha M. Nguyen, Nguyen Van Chien, Do Hung Manh, Tran Dang Thanh, Vu Dinh Lam and Le Van Hong, Abnormal magnetic property in Fe- doped BaTiO₃ multiferroics, *Proceedings of The 5th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology (IWAMSN2010)* - Hanoi, Vietnam - November 09-12, 2010.

4.1. Training results: have been supported 08 students research project:

- 4.1.1. Nguyen Thi Ha, Department of Physics, College of Sciences, Thai Nguyen University, defended in May 2010.
- 4.1.2. Nguyen Thi Thanh Huyen, Department of Physics, College of Sciences, Thai Nguyen University, defended in May 2010.
- 4.1.3. Nguyen Thi Thu Huyen, Department of Physics, College of Sciences, Thai Nguyen University, defended in May 2010.
- 4.1.4. Ngo Thi Lan, Department of Physics, College of Sciences, Thai Nguyen University, defended in May 2011.
- 4.1.5. Pham Thị Trang, Department of Physics, College of Sciences, Thai Nguyen University, defended in May 2011.
- 4.1.6. Ngo Thi Lan, Department of Physics, College of Sciences, Thai Nguyen University, defended in September 2010.
- 4.1.7. To Phuong Nhung, Department of Physics, College of Sciences, Thai Nguyen University, defended in September 2011.
- 4.1.8. Hoang Thi Cuc, Department of Physics, College of Sciences, Thai Nguyen University, defended in September 2011.

4.2. Other results

- 4.2.1. Synthesis and investigation electromagnetic properties of materials multiferroicss Fe doped-BaTiO₃ in bulk ceramics and nanoscale.
- 4.2.2. Crystal structure and electromagnetic properties of the material were characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectra, magnetization versus magnetic field M(H) and dielectric characterization...
- 4.2.3. Dielectric and magnetic behaviors and exhibits the multiferroicss behavior at room temperature of the material had been explained...

MỞ ĐẦU

Một trong số các họ vật liệu đang dành được sự quan tâm nghiên cứu đặc biệt vì hứa hẹn sẽ đáp ứng được những yêu cầu rất cao của khoa học và công nghệ hiện đại là vật liệu đa pha điện từ (multiferroics). Multiferroics là tên gọi những vật liệu đồng tồn tại cả hai trạng thái sắt điện và sắt từ trong cùng một pha vật liệu [32], [49], [50]. Các vật liệu multiferroics trong tự nhiên rất hiếm, đa số các vật liệu multiferroics được biết đến hiện nay là vật liệu nhân tạo. Để tạo ra vật liệu multiferroics, cách thứ nhất là đưa các tạp chất từ tính vào mạng tinh thể của vật liệu sắt điện (cách làm này giống như cách tạo ra các chất bán dẫn từ pha loãng). Một cách khác là kết hợp vật liệu sắt điện và vật liệu sắt từ với nhau thành một vật liệu composite [49], [50]. Sẽ có rất nhiều thiết bị tổ hợp ứng dụng những hiệu ứng lý thú của vật liệu multiferroics như: nguyên tố nhớ nhiều trạng thái, thiết bị cộng hưởng sắt từ điều khiển bởi điện trường, bộ chuyển đổi cực nhanh, bộ lọc, sensor điện từ hoạt động ở nhiệt độ phòng, các ăng-ten, bộ lưu dữ liệu, DRAM, MRAMs, FeRAMs, linh kiện nhớ điện trở (RRAM), nhớ điện dung (Capacitance Memory Effect) [27]...

Trong nghiên cứu ứng dụng, các vật liệu multiferroics dạng đơn chất được quan tâm nhưng đa số các vật liệu multiferroics dạng đơn chất được biết đến hiện nay đều thể hiện tính chất multiferroics ở nhiệt độ quá thấp. Nhiều nghiên cứu gần đây công bố kết quả tạo ra vật liệu multiferroics ở nhiệt độ phòng bằng cách pha tạp các ion kim loại chuyển tiếp vào vật liệu BaTiO₃ - một vật liệu sắt điện điển hình. Ngoài triển vọng ứng dụng do thể hiện tính chất multiferroic ở trên nhiệt độ phòng, vật liệu BaTi_{1-x}Fe_xO₃ cũng là đối tượng được bàn luận rất sôi nổi trong thời gian gần đây vì thể hiện nhiều hiệu ứng vật lý mới rất lý thú và phức tạp như: sự lai hóa giữa tính chất sắt điện và sắt từ, cơ chế của các loại tương tác gây ra từ tính trong vật liệu, đóng góp của các nút khuyết oxi vào từ tính của vật liệu, hóa trị của các nguyên tố tạp chất... [24],[26],[28],[42],[46],[55],[56],[62],[66], [67].