

ẢNH HƯỞNG CỦA THAY THẾ Fe LÊN CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT ĐIỆN CỦA BaTiO₃

TRẦN THỊ HÀ, DU THỊ XUÂN THẢO, Trường Đại học Mỏ - Địa chất
LÊ VĂN HỒNG, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Tóm tắt: Fe được thay thế từng phần cho Ti trong cấu trúc BaTiO₃. Giảm độ nhiễu xạ tia X mẫu bột, phổ tán xạ Raman và các đặc trưng điện điện từ tại nhiệt độ phòng đã được thực hiện. Sự thay thế Fe cho Ti ảnh hưởng trực tiếp lên cấu trúc tinh thể, dao động mạng và tính chất điện từ của vật liệu. Biểu hiện sắt từ tại nhiệt độ phòng quan sát thấy trên toàn hệ mẫu. Đặc trưng sắt từ và độ lớn của mômen từ phụ thuộc không đơn điệu vào nồng độ sắt thay thế cho Ti. Bằng cách ủ mẫu ở nhiệt độ khoảng 500 °C trong chân không, nồng độ oxy trong vật liệu được khống chế. Nhiệt độ ủ và thời gian ủ mẫu ảnh hưởng lên đặc trưng từ của vật liệu. Sự gia tăng mô men từ bão hòa theo thời gian ủ của mẫu BaTiO₃ không thay thế Fe đã được quan sát thấy và được cho là liên quan tới sự xuất hiện của ion Ti³⁺ gây nên do sự thiếu hụt oxy trong vật liệu.

1. Mở đầu

Từ lâu barium titanate đã được biết đến là vật liệu có những tính chất rất phù hợp cho các ứng dụng điện và điện tử [1,2]. Rất nhiều nghiên cứu đã tập trung vào quá trình tổng hợp bột BaTiO₃ để tận dụng tính chất điện môi của nó [3]. BaTiO₃ có 2 dạng cấu trúc đa diện: cấu trúc lập phương và cấu trúc lục giác. Trong khi BaTiO₃ dạng lập phương đã được nghiên cứu từ hàng thập kỷ nay [4], thì phần lớn những công trình nghiên cứu cấu trúc và tính chất của BaTiO₃ dạng lục giác chỉ mới xuất hiện gần đây [5-7]. Pha lục giác của BaTiO₃ (h-BaTiO₃) chỉ bền ở nhiệt độ trên 1460 °C (theo giản đồ pha của Kirby và Wescher, 1991). Quá trình nung trong khí trơ, (như N₂-H₂ 9Eibl, 1989) hay quá trình chế tạo theo kiểu ép nóng trong nồi graphite (Mostaghaci và Brook, 1985) hoặc pha tạp acceptor (Langhammer, 1996; Grey, 1998; Lin và Lu, 2001) đã tạo ra pha lục giác ở nhiệt độ phòng. Nút khuyết oxy sinh ra trong điều kiện ủ ở trên là nguyên nhân tạo nên pha lục giác của vật liệu.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi khảo sát BaTiO₃ pha tạp Fe để thu được pha lục giác ở nhiệt độ phòng. Ở đây, chúng tôi giới thiệu kết quả đo Xray và Raman để nghiên cứu cấu trúc

của BaTi_{1-x}Fe_xO₃ ở nhiệt độ phòng. Các kết quả về phân tích cấu trúc, tính chất điện và từ được so sánh với mẫu gồm BaTiO₃ không pha tạp.

2. Thục nghiệm

Hệ mẫu gồm BaTi_{1-x}Fe_xO₃ (với 0 ≤ x ≤ 0,09) (BTFO) đã được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Tiền chất là những hợp chất dạng bột BaCO₃, TiO₂, Fe₂O₃ với độ sạch ≥ 99% được cân để tạo thành vật liệu có công thức BaTi_{1-x}Fe_xO₃. Hỗn hợp bột được nghiền, trộn và sau đó được nung ở nhiệt độ 1050 °C trong 24 giờ. Sau khi nung sơ bộ, mẫu được đem nghiền lại và nung thiêu kết ở nhiệt độ 1300 °C trong 5 giờ với tốc độ tăng nhiệt là 4 °C/phút. Tất cả các mẫu được đem phân tích tinh thể, thành phần pha và cấu trúc tinh thể nhờ sử dụng nhiễu xạ kế tia X Siemens D5000 với bức xạ đơn sắc CuK_α (λ = 1,54056 Å), 2θ được quét từ 20° đến 70° với bước quét là 0,02°. Phổ Raman được đo với mẫu BaTiO₃ tinh khiết và pha tạp Fe từ 100-800 cm⁻¹ bằng máy micro Raman LABRAM -1B. Bức xạ kích thích là nguồn Laser Ar có bước sóng 488 nm với mật độ công suất trên bề mặt mẫu được chọn một cách thích hợp. Sự phụ thuộc vào tần số của hằng số điện môi và độ tổn hao điện môi đã được đo ở nhiệt độ phòng trong khoảng tần số

từ 5Hz đến 1,2 MHz sử dụng máy HP 4192A. Đường từ trễ được đo bằng từ kế mẫu rung trong từ trường từ -70 KOe đến 70 KOe.

3. Kết quả và thảo luận

Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu BaTiO₃ tinh khiết và các mẫu BaTiO₃ pha tạp sắt với nồng độ nhỏ (x=0,005 và x=0,01) cho thấy mẫu là đơn pha, với cấu trúc tinh thể tứ giác. Khi nồng độ pha tạp tiếp tục tăng lên thì pha lục giác của BaTiO₃ bắt đầu được hình thành với tỉ phần pha lục giác so với pha tứ giác tăng nhanh theo nồng độ Fe. Bảng 1 là kết quả tính tỉ phần cấu trúc tứ giác và cấu trúc lục giác theo nồng độ pha tạp thông qua phổ X - ray.

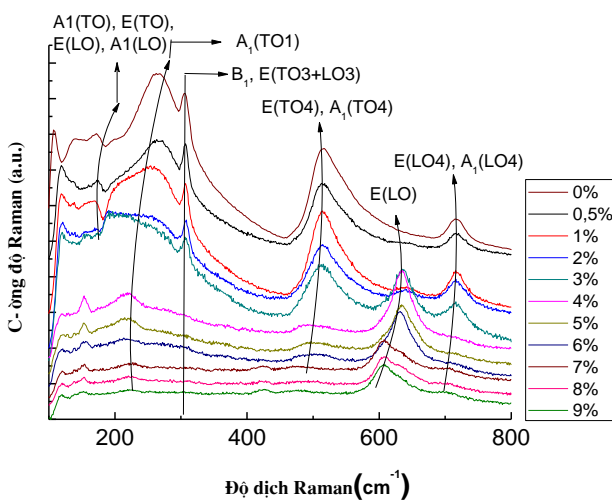
Khi tăng nồng độ pha tạp, tỉ phần pha lục giác so với pha tứ giác tăng lên, phù hợp với cường độ đỉnh phổ như đã quan sát trên giản đồ nhiễu xạ tia X.

Hình 1 là phổ Raman của hệ mẫu BTFO. Các đỉnh phổ đặc trưng có thể kể đến là:

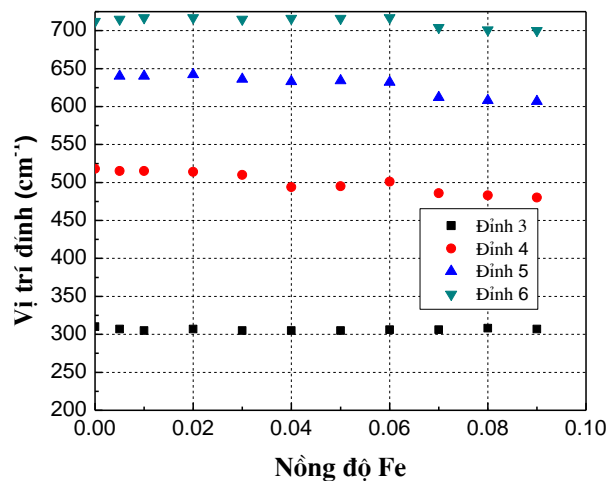
Đỉnh 1: tại vị trí 153 cm⁻¹, đây là một đỉnh có cường độ yếu và hẹp chỉ xuất hiện với các mẫu có x ≥ 0,04. Đỉnh 2: ở khoảng 230 cm⁻¹ [A₁(TO1)], mode này do dao động của bát diện oxy nên nó rất nhạy với ứng suất trong mẫu, khi ứng suất tăng thì cường độ đỉnh này giảm mạnh. Đỉnh 3: ở khoảng 307cm⁻¹ [B₁, E(TO3+LO3)]. Đỉnh 4: ở khoảng 500 cm⁻¹ [E(TO4), A₁(TO4)], đây là một đỉnh có cường độ mạnh và rộng, mode E(TO4) này được coi là mode giãn do sự thay đổi chiều dài liên kết Ti - O. Đỉnh 5: ở khoảng 640 cm⁻¹ (E(LO)), xuất hiện khi x ≥ 0,04, đây là một đỉnh có cường độ mạnh và tương đối hẹp. Đỉnh 6: ở khoảng 720 cm⁻¹(E(LO4), A₁(LO4)).

Bảng 1. Tỉ phần cấu trúc vật liệu theo nồng độ pha tạp

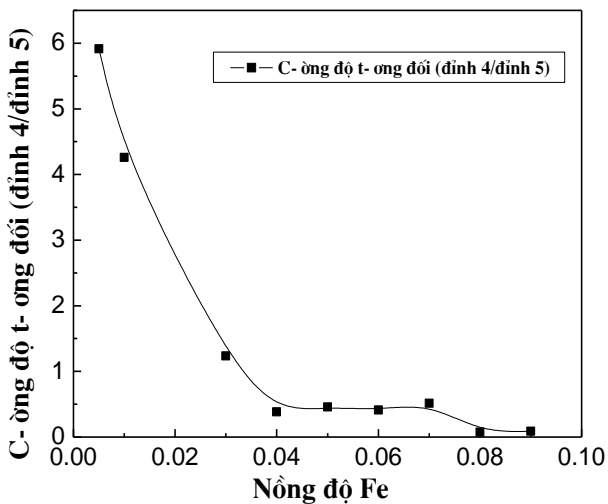
| x | 0,00 | 0,005 | 0,01 | 0,02 | 0,03 | 0,04 | 0,05 | 0,06 | 0,07 | 0,08 | 0,09 |
|-----------------------|------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| Cấu trúc tứ giác (%) | 100 | 100 | 100 | 96,16 | 76,59 | 41,72 | 29,75 | 25,57 | 17,80 | 8,61 | 8,50 |
| Cấu trúc lục giác (%) | 0 | 0 | 0 | 3,84 | 23,41 | 58,28 | 70,25 | 74,43 | 82,20 | 91,4 | 91,50 |



Hình 1. Phổ Raman ở nhiệt độ phòng của hệ mẫu BTFO



Hình 2. Sự phụ thuộc vị trí một số đỉnh phổ vào nồng độ Fe

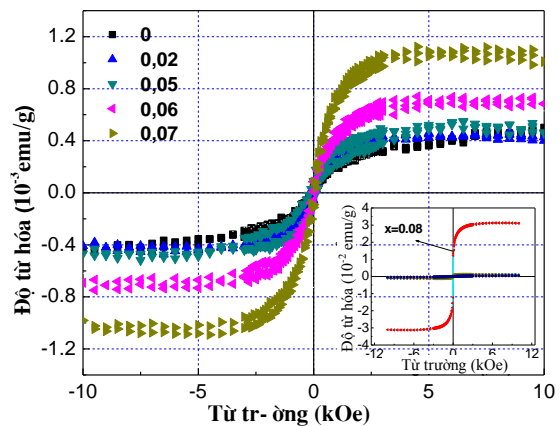


Hình 3. Cường độ tỉ đối của 2 đỉnh đặc trưng cho pha tứ giác và pha lục giác

Hình 2 là sự phụ thuộc vị trí đỉnh vào nồng độ pha tạp của các đỉnh có cường độ mạnh đặc trưng: đỉnh 3, 4, 5, 6. Từ đồ thị ta thấy vị trí của đỉnh 3 $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ [$B_1, E(\text{TO}_3+\text{LO}_3)$] hầu như không thay đổi. Trong khi 3 đỉnh còn lại đều có xu hướng dịch về phía vector sóng nhỏ hơn khi tăng nồng độ pha tạp. Sự dịch đỉnh này có thể giải thích là khi Fe được đưa vào mạng tinh thể của BaTiO_3 để thay thế cho Ti, nó sẽ làm giãn mạng vì bán kính của ion Fe^{3+} (0,7 Å) lớn hơn so với bán kính của ion Ti^{4+} (0,6 Å). Càng tăng nồng độ pha tạp sẽ càng làm cho mạng bị giãn và các đỉnh Raman sẽ dịch dần về phía số sóng nhỏ [8].

Ta xét đỉnh 4 tương ứng mode $E(\text{TO}_4)$, $A_1(\text{TO}_4)$ ở khoảng 500 cm^{-1} và đỉnh 5 tương ứng mode $E(\text{LO})$ ở khoảng 640 cm^{-1} , đây là 2 đỉnh có cường độ mạnh nhất và đặc trưng cho 2 pha tứ giác và lục giác. Trên hình 3 là đồ thị cường độ tỉ đối của 2 mode này. Khi tăng nồng độ pha tạp, các đỉnh đặc trưng cho pha tứ giác giảm cường độ trong khi các đỉnh đặc trưng cho pha lục giác có cường độ tăng dần. Đặc biệt với nồng độ pha tạp nhỏ ($x = 0,005 \rightarrow 0,04$), cường độ tỉ đối giảm mạnh, tỉ phần cấu trúc tứ giác trong mẫu giảm nhanh, thay thế bằng cấu trúc lục giác, kết quả này phù hợp với tính toán nhiễu xạ tia X. Khi nồng độ pha tạp lớn hơn, cường độ tỉ đối giảm nhẹ cho thấy tỉ phần pha tứ giác/pha lục giác trong mẫu thay đổi không đáng kể.

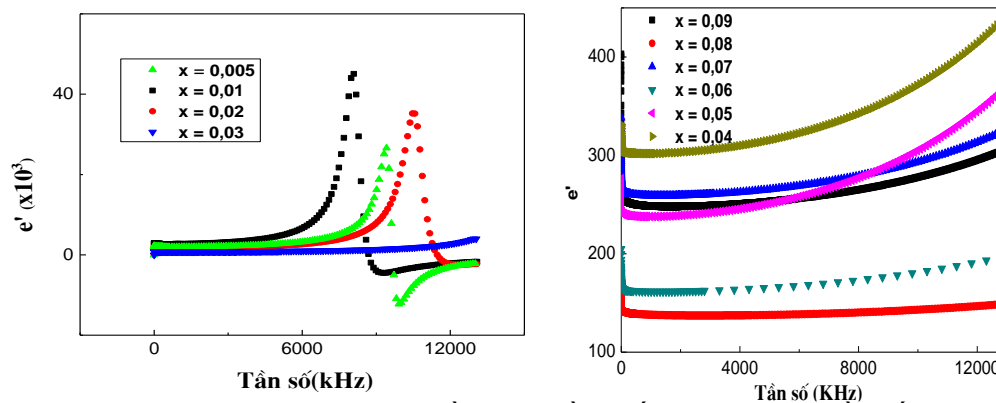
Đường từ trễ của một số mẫu được cho trên hình 4. Giảm dần nhiễu xạ tia X không tồn tại pha của Fe hay oxit sắt nên có thể khẳng định tính chất từ của hệ mẫu là tính chất riêng của vật liệu BTFO. Khi chưa pha tạp và khi pha tạp với nồng độ nhỏ ($x < 0,06$) thì BTFO có tính chất sắt từ yếu. Khi tăng dần nồng độ pha tạp, tính sắt từ dần tăng lên và khi nồng độ pha tạp đạt đến 8% thì từ tính đột ngột tăng mạnh. Mômen từ bão hòa của mẫu BTFO pha tạp 8% có giá trị lớn nhất, cỡ 0,03 emu/g, các mẫu còn lại có giá trị nhỏ.



Hình 4. Đường từ trễ của hệ mẫu BTFO

Tính chất từ của hệ mẫu có thể được giải thích theo cơ chế sau: bản thân trong vật liệu BaTiO_3 được chế tạo đã tồn tại một số nút khuyết oxy. Để đảm bảo điều kiện trung hòa điện, một số ion Ti trong mẫu phải tồn tại ở trạng thái Ti^{3+} . Chính tương tác trao đổi kép giữa các ion Ti^{3+} và Ti^{4+} tồn tại trong mẫu đã tạo nên tính sắt từ yếu của mẫu BaTiO_3 tinh khiết. Khi nồng độ pha tạp tăng lên, trong hệ sẽ xuất hiện thêm các ion Fe^{3+} , trong mẫu lúc này xuất hiện 2 loại phân mạng: phân mạng chứa Fe và phân mạng chứa Ti, tương tác từ tồn tại trong từng phân mạng riêng rẽ và tính chất từ được tăng lên nhưng tăng chậm. Khi nồng độ pha tạp lớn hơn nữa ($x=0,08$) thì có thể xuất hiện tương tác giữa 2 loại phân mạng của Fe và Ti khiến cho từ tính của mẫu tăng đột ngột như trên.

Hình 5 biểu diễn sự phụ thuộc phần thực hằng số điện môi của hệ mẫu BTFO theo tần số. Hiện tượng hồi phục quan sát được ở đồ thị là kết quả của sự không hoạt động các điện tích do hiện tượng quán tính lưỡng cực điện.



Hình 5. Sự phụ thuộc của phần thực hằng số điện môi vào tần số

Hiện tượng cộng hưởng chỉ xảy ra đối với mẫu có nồng độ pha tạp nhỏ. Các mẫu có nồng độ pha tạp lớn không thấy có đỉnh cộng hưởng nhưng có xu hướng tăng dần khi tăng tần số khiến ta có thể dự đoán rằng tần số cộng hưởng của những mẫu này nằm ở dải tần số lớn hơn. Một đặc điểm khác là khi tăng dần nồng độ pha tạp thì hằng số điện môi của mẫu có xu hướng giảm mạnh (từ $x = 0,005$ đến $x = 0,03$), sau đó tiếp tục giảm với nồng độ pha tạp lớn hơn, nhưng giảm yếu. Điều này có thể giải thích là khi pha tạp Fe vào $BaTiO_3$ thì sẽ tạo ra các điện tích tự do dưới dạng nút khuyết oxy làm cải thiện tính dẫn điện của hệ, tức là tính điện môi phải giảm đi. Nồng độ pha tạp càng lớn thì số lượng nút khuyết oxy càng nhiều tức là các hạt tải điện càng nhiều, đồng nghĩa với hằng số điện môi phải giảm dần.

4. Kết luận

Mối liên hệ chặt chẽ giữa cấu trúc tinh thể và tính chất điện từ với nồng độ pha tạp Fe đã được quan sát trong vật liệu gồm BTFO. Khi nồng độ Fe tăng từ 0,5% lên 8% cấu trúc tứ giác/lục giác giảm đi rõ rệt và tính chất từ của

vật liệu tăng từ $0,4 \times 10^{-3}$ đến 30×10^{-3} emu/g. Đồng thời, tính chất điện của vật liệu cũng thay đổi. Sự liên hệ này được giải thích do sự tăng nút khuyết oxy trong hệ mẫu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. L.B. Kong, J. Ma, H. Huang, R.F. Zhang, W.X. Que, J. Alloys Comp. 337, 226 (2002).
- [2]. S. Ohara, A. Kondo, H. Shimoda, K. Sato, H. Abe, M. Naito, Mater. Lett. 62, 2957 (2008).
- [3]. W. Sun, J. Li, Mater. Lett. 60, 1599 (2006).
- [4]. Lines M E and Glass A M 1977 Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials (Oxford: Clarendon Press).
- [5]. Yamaguchi M, Inoue K, Yagi T and Akishige Y 1995 Phys. Rev. Lett. 74 2126.
- [6]. Yamaguchi M, Watanabe M, Inoue K, Akishige Y and Yagi T 1995 Phys. Rev. Lett. 75 1399.
- [7]. Akishige Y 1994 J. Kor. Phys. Soc. 27 S81.
- [8]. N. K. Karan, a R. S. Katiyar, a T. Maiti, b R. Guob and A. S. Bhallab, Raman spectral studies of Zr^{4+} -rich $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ ($0,5 \leq x \leq 1,00$) phase diagram, 2008.

SUMMARY

Influence of Fe substitution on structure and electrical properties of $BaTiO_3$

Tran Thi Ha, Du Thi Xuan Thao, University of Mining and Geology

Le Van Hong, Vietnam Academy of Science and Technology

Fe partially substituted Ti in structure of $BaTiO_3$. The powder X-ray diffraction, Raman spectra and electro-magnetic characterizations of material were carried out at room temperature. The substitution of Fe for Ti directly affects on crystalline structure, lattice relaxation and electro-magnetic properties of $BaTiO_3$. The ferromagnetic behavior at room temperature was observed for all the samples. Magnetic characterization of material and its saturation magnetic moment anomaly depends on concentration of Fe substituted for Ti. By annealing in vacuum at the temperature around 500 °C, the oxygen concentration in $BaTiO_3$ material was controlled. The annealing temperature and annealing time affects on magnetic behavior of the material. An increasing the

saturation magnetic moment of the BaTiO₃ without Fe substitution was observed in dependence of annealing time and it is supposed to be attributed to appearance of Ti³⁺ ion, caused by the oxygen deficiency in BaTiO₃ material.