

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU $BaTiO_3$ KÍCH CỠ NANO BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT

Đến Tòa soạn 22-5-2008

NGUYỄN XUÂN HOÀN*, NGUYỄN THỊ CẨM HÀ

Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG Hà Nội

ABSTRACT

The $BaTiO_3$ powders were synthesized by the hydrothermal method in the alkaline solution using the $TiCl_3$ and $BaCl_2$ like precursors. The Ba/Ti initial ratios effect on the formation of $BaTiO_3$ phase was investigated versus time (at $150^\circ C$). The results showed that $BaTiO_3$ powders have right stoichiometric (approximate 1), homogeneous morphology and grain sizes are in the range of 80 - 100 nm.

I - ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong nhóm vật liệu fero điện, $BaTiO_3$ được quan tâm nghiên cứu và sử dụng trong các ngành công nghiệp điện, điện tử từ nhiều năm trở lại đây. Một trong những ứng dụng đáng chú ý của vật liệu $BaTiO_3$ được nghiên cứu dưới dạng lớp mỏng với mục đích chế tạo tụ điện cho bộ nhớ máy tính (DRAM, FRAM và NVRAM), chế tạo tụ điện gốm đa lớp (MLC - Multilayer Ceramic Capacitor hay MLCC - Multilayer Ceramic Chip Capacitor), làm sensor cảm biến,... [1 - 3]. Các thiết bị điện tử ngày càng cần được thu gọn lại kéo theo nhu cầu phát triển những công nghệ chế tạo vật liệu fero điện dưới dạng lớp mỏng có chiều dày từ milimet tới micromet.

Với những triển vọng như vậy, nhiều phương pháp khác nhau đã được sử dụng điều chế $BaTiO_3$ với kích cỡ hạt nhỏ. Một trong số đó là phương pháp thủy nhiệt. Nhiều công trình nghiên cứu cho thấy phương pháp này có ưu điểm: khả năng kiểm soát thành phần tỷ lệ lượng Ba/Ti dễ dàng qua việc thay đổi tỷ lệ đầu Ba/Ti. Bên cạnh đó, là một phương pháp tổng hợp bằng con đường hóa học nên sản phẩm thu được có độ đồng nhất về cả thành phần và cấu trúc, các

hạt $BaTiO_3$ thu được với kích cỡ nhỏ hơn micromet [4 - 10].

Tiếp cận những nghiên cứu liên quan trên thế giới, trong bài báo này chúng tôi giới thiệu các kết quả thu được qua việc nghiên cứu tổng hợp vật liệu dạng bột $BaTiO_3$ bằng phương pháp thủy nhiệt.

II - THỰC NGHIỆM

Các hóa chất được sử dụng để tổng hợp vật liệu $BaTiO_3$: $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (Prolabo, 99%), $TiCl_3$ (Prolabo, d = 1,2; 15% min), và KOH (Prolabo, 85% min).

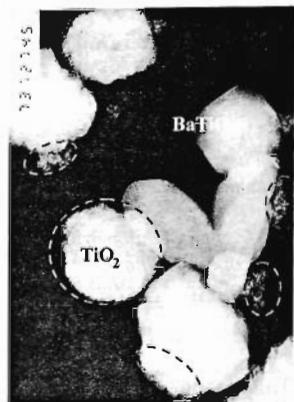
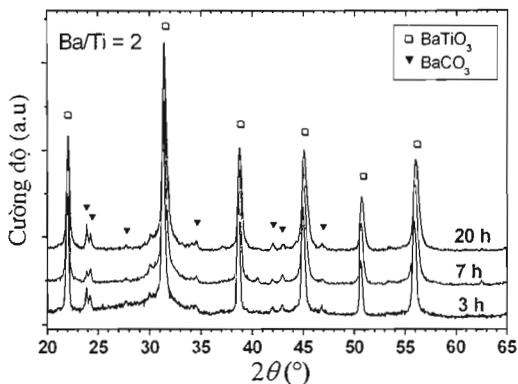
Xác định pha bằng nhiễu xạ tia X trên thiết bị D 501 Bruker Siemens ($\lambda_{CuK_\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$, 2θ steps = $0,03^\circ/\text{step}$). Tính toán thông số cấu trúc mạng thực nghiệm của $BaTiO_3$ từ giản đồ nhiễu xạ tia X bằng phần mềm PowderCell. Phân tích nhiệt vi sai trên thiết bị SETARAM TG-DTA 92 (tốc độ gia nhiệt $5^\circ C/\text{phút}$, chén đựng mẫu Pt, khí quyển không khí). Hình dạng hạt $BaTiO_3$ được quan sát trên kính hiển vi điện tử quét (SEM - thiết bị Jeol JSM 6400) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM - thiết bị Jeol 2010 FX). Tỷ lệ Ba/Ti trong cấu trúc vật liệu $BaTiO_3$ được xác định bằng phổ huỳnh quang tia

X (Fluorescence X-ray) với chất chuẩn là hỗn hợp oxit theo tỷ lệ mol BaO₂/TiO₂ = 1/1.

Ba tỷ lệ đầu của Ba/Ti được lựa chọn lần lượt là Ba/Ti = 1/1, 2/1 và 3/1. KOH được thêm vào hỗn hợp phản ứng đến pH > 13. Hỗn hợp phản ứng được ủ nhiệt ở 150°C trong các khoảng thời gian lần lượt là 3 giờ, 7 giờ và 20 giờ. Sản phẩm thu được với mỗi thí nghiệm sau khi lọc rửa, sấy khô được phân tích các đặc trưng và ghi trong bảng 1.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ Ba/Ti ban đầu và thời gian phản ứng lên sự hình thành sản phẩm BaTiO₃



(a)

(b)

Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X (a) của các mẫu BaTiO₃ (tỷ lệ ban đầu Ba/Ti = 2) và ảnh TEM (b) của mẫu phản ứng trong 3 giờ

Bảng 1: Ảnh hưởng của tỷ lệ Ba/Ti ban đầu và thời gian phản ứng lên sự hình thành sản phẩm BaTiO₃.

STT	Tỷ lệ đầu Ba/Ti	Thời gian, h	BaTiO ₃ , a, Å	Tạp chất	Tỷ lệ sau Ba/Ti
1-1	1	03	4,028(2)	BaCO ₃ , (TiO ₂)	0,66
1-2		07	4,020(4)	BaCO ₃ , (TiO ₂)	0,75
1-3		20	4,022(0)	BaCO ₃ , (TiO ₂)	0,77
2-1	2	03	4,030(0)	BaCO ₃ , (TiO ₂)	0,79
2-2		07	4,026(0)	BaCO ₃	1,01
2-3		20	4,019(6)	BaCO ₃	1,01
3-1	3	03	4,027(2)	BaCO ₃	0,98
3-2		07	4,043(8)	BaCO ₃	1,04
3-3		20	4,019(8)	BaCO ₃	1,05

Từ các giản đồ nhiễu xạ tia X (hình 1a) của sản phẩm, cho thấy BaTiO₃ có thể thu được trong thiết bị sau 3 giờ phản ứng và hình thành ở dạng tinh thể có cấu trúc lập phương. Bên cạnh

đó, còn có sự xuất hiện các pic của tạp chất BaCO₃ chiếm khoảng 10 - 20% khối lượng. Sự xuất hiện của BaCO₃ trong sản phẩm có thể giải thích do quá trình thực nghiệm trong khí quyển

không khí, môi trường phản ứng có độ pH cao là điều kiện thích hợp để hình thành $BaCO_3$.

Hằng số mạng trong cấu trúc lập phương của sản phẩm được tính thông qua phần mềm PowderCell. Các giá trị thu được cho thấy hằng số mạng a dao động trong khoảng từ 4,02 đến 4,04 Å.

Kết quả phân tích phổ huỳnh quang tia X các sản phẩm thu được cho thấy:

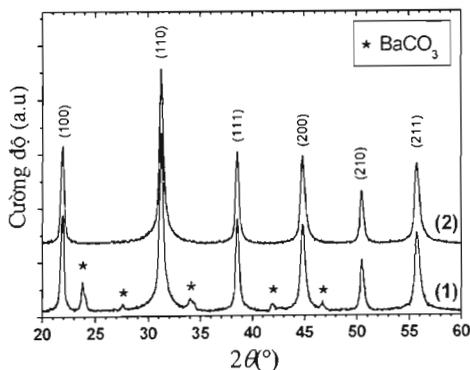
+ Với tỷ lệ ban đầu $Ba/Ti = 1$, thời gian phản ứng 3, 7, 20 giờ; và với tỷ lệ ban đầu $Ba/Ti = 2$, thời gian 3 giờ, tỷ lệ sau $Ba/Ti = 0,6$ đến 0,8, nhỏ hơn so với giá trị 1 (tỷ lệ cấu trúc của $BaTiO_3$), cho thấy trong thành phần sản phẩm, hợp chất $BaTiO_3$ thu được có tỷ lệ thành phần lượng Ba nhỏ hơn lượng Ti. Mặt khác, như trên các giản đồ nhiễu xạ tia X không thấy có sự xuất hiện pha tạp nào khác ngoài pha $BaCO_3$. Kết hợp các kết quả này với các giản đồ nhiễu xạ tia X có thể giả thiết rằng một lượng dư Ti nằm trong một pha vô định hình (hoặc pha chứa Ti có độ kết tinh không cao) và nó rất khó có thể xác định được trên giản đồ nhiễu xạ tia X. Các kết quả thu được từ chụp ảnh TEM mẫu (tỷ lệ đầu $Ba/Ti = 2$, thời gian phản ứng 3 giờ), hình 1b, hoàn toàn phù hợp với giả định trên. Những hình ảnh TEM chỉ rất rõ bên cạnh những hạt $BaTiO_3$, có mặt các hạt với kích cỡ nanomet ở dạng vô định hình giàu Ti (có thể là TiO_2 - hình 1b, phần khoanh tròn). Sự có mặt của oxit TiO_2 cũng được tìm thấy trong nghiên cứu của nhóm

Micheal và cộng sự [8].

+ Với các tỷ lệ đầu $Ba/Ti > 2$ (trừ mẫu 2-1), tỷ lệ sau Ba/Ti xấp xỉ lớn hơn 1 (giá trị tỷ lệ trong cấu trúc của $BaTiO_3$). Phần dư về tỷ lệ trong sản phẩm với tỷ lệ rất nhỏ (0,01 – 0,05) do sự có mặt của $BaCO_3$. Sự có mặt của TiO_2 trong mẫu gần như không có. Có thể giả thiết rằng sau phản ứng 7 giờ thì lượng ion Ba^{2+} có dư trong dung dịch đã đủ thời gian để phản ứng hết với ion titan (một cách tương tự mẫu 3-1). Trên cơ sở các kết quả trên, chúng tôi lựa chọn thời gian phản ứng để cho các nghiên cứu tiếp theo là 7 giờ ở $150^\circ C$; đủ thời gian để tạo pha $BaTiO_3$ có độ kết tinh cao.

2. Nâng cao chất lượng sản phẩm $BaTiO_3$

Sản phẩm $BaTiO_3$ thu được bằng phương pháp thủy nhiệt luôn có tạp chất $BaCO_3$ đi cùng do môi trường pH của phản ứng cao. Sự có mặt của $BaCO_3$ trong sản phẩm sẽ làm giảm các tính chất của vật liệu chế tạo và ảnh hưởng đến độ bền của vật liệu. Nhằm loại bỏ tạp chất này ra khỏi $BaTiO_3$, có nhiều cách khác nhau như dùng dung dịch axit axetic loãng để hòa tan $BaCO_3$, trong quá trình lọc rửa sản phẩm, hay thực hiện phản ứng trong môi trường khí trơ (nitơ). Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã sử dụng dung dịch axit HCl loãng để loại bỏ $BaCO_3$ ra khỏi sản phẩm sau phản ứng như [5]. Quá trình xử lý này cho hiệu quả cao vì các pic của $BaCO_3$ đã mất hoàn toàn trên giản đồ nhiễu xạ tia X (hình 2).



Hình 2: Ảnh hưởng của quá trình xử lý sản phẩm thủy nhiệt $BaTiO_3$ với axit HCl: Mẫu (1) chưa qua xử lý; Mẫu (2) xử lý bằng dung dịch HCl loãng

Hơn nữa, khi phân tích mẫu số (2) cho thấy sản phẩm có độ mịn cao hơn, kích cỡ hạt có xu hướng giảm nhẹ hay diện tích bề mặt riêng tăng, cho thấy sử dụng HCl trong quá trình lọc rửa loại BaCO₃ có tác dụng làm phân tán hoàn toàn sản phẩm. Phân tích tỷ lệ lượng Ba/Ti cho thấy có sự giảm từ 1,05 (mẫu chưa qua xử lý) xuống còn 0,97 (mẫu sau xử lý).

Một loạt các thí nghiệm khác nhau lần lượt được thực hiện nhằm nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ đầu Ba/Ti đến chất lượng cuối của sản phẩm. Điều kiện phản ứng: thời gian 7 giờ ở nhiệt độ 150°C với các tỷ lệ Ba/Ti lần lượt là 1,4; 1,6; 1,8 và 2,0. Các hỗn hợp sản phẩm sau phản ứng đều được trung hòa bằng dung dịch

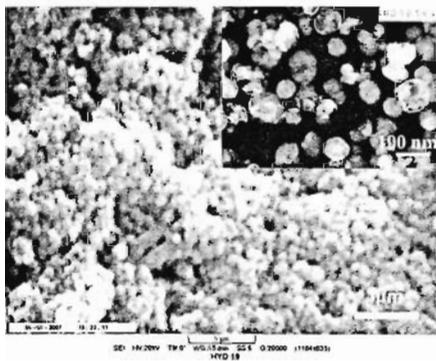
HCl loãng về môi trường pH trung tính trước khi đem lọc rửa loại hết ion clo.

Kết quả phân tích tỷ lệ lượng Ba/Ti trên bảng 2 cho thấy tỷ lệ sau Ba/Ti xấp xỉ 1 và đạt ổn định ở giá trị 0,97 khi tỷ lệ đầu Ba/Ti lớn hơn hoặc bằng 1,6.

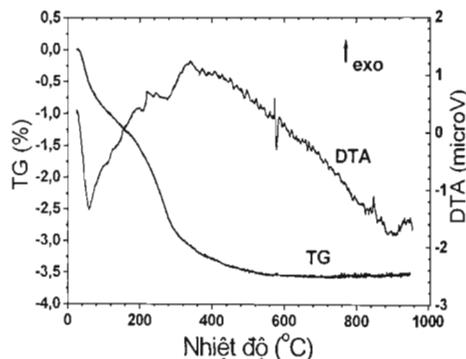
Trên các giản đồ nhiễu xạ tia X thu được không còn nhìn thấy sự xuất hiện của các vạch ứng với pha BaCO₃ (giới hạn của thiết bị đo). Hình 3a, ảnh chụp kính hiển vi điện tử (SEM) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) cho thấy các hạt có hình thái học đồng nhất, mịn và nhỏ với kích cỡ hạt dao động trong khoảng từ 80 đến 100 nm.

Bảng 2: Kết quả đo tỷ lệ lượng Ba/Ti trên các mẫu thực nghiệm điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt với các tỷ lệ đầu Ba/Ti khác nhau

Tỷ lệ đầu Ba/Ti	1,4	1,6	1,8	2,0
Tỷ lệ sau Ba/Ti	1,01	0,97	0,97	0,97



(a)



(b)

Hình 3: Ảnh SEM (a), TEM (góc trên) và phân tích nhiệt vi sai (b) của một mẫu bột BaTiO₃ (tỷ lệ Ba/Ti = 1,6)

Sử dụng phổ hồng ngoại IR để nghiên cứu sự có mặt của CO₃²⁻ trong sản phẩm và cấu trúc của BaTiO₃ cho thấy xuất hiện 3 pic đặc trưng tương ứng của BaTiO₃ (547 cm⁻¹), ion OH⁻ hấp phụ trên bề mặt các hạt BaTiO₃ (1630 cm⁻¹) và với sự có mặt lượng vết của ion CO₃²⁻ (1748 cm⁻¹).

Kết quả phân tích nhiệt vi sai sản phẩm bột

BaTiO₃ (hình 3b) trong khí quyển không khí cũng cho thấy trên đường TG, khối lượng giảm 3,5% trong khoảng từ nhiệt độ phòng đến 450°C ứng với sự có mặt của nước hấp phụ và chia 2 giai đoạn: giai đoạn 1 ứng với hấp phụ vật lý của nước trên bề mặt hạt BaTiO₃ từ 25°C - 150°C; giai đoạn 2 từ 150°C - 400°C, nước hấp phụ hóa học hay sự hình thành của nhóm hydroxyl.

IV - KẾT LUẬN

Nghiên cứu tổng hợp vật liệu BaTiO₃ với kích cỡ hạt nanomet bằng phương pháp thủy nhiệt ở các điều kiện khác nhau cho thấy điều kiện tối ưu tại nhiệt độ phản ứng 150°C là: thời gian phản ứng 7 giờ, pH > 13 và tỷ lệ dầu 1,6 ≤ Ba/Ti ≤ 1,8. Sản phẩm thu được có hình thái học đồng đều, kích cỡ hạt đồng nhất trong khoảng 80 - 100 nm. Thành phần tỷ lệ Ba/Ti xấp xỉ 1 và thu được sản phẩm có cấu trúc tinh thể lập phương.

Lời cảm ơn: Bài báo này được hoàn thành với sự hỗ trợ kinh phí của Đại học Quốc gia Hà Nội - Đề tài mã số QT-07-27. Chúng tôi xin cảm ơn sự cố vấn khoa học, do TEM, Fluorescence X-ray từ Tiến sĩ S.Guillemet-Fritsch và Giáo sư B. Durand (CIRIMAT/LCMIE, Université Paul Sabatier, Toulouse, France).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Ferroelectric Ceramics: Processing, properties and Applications*, Chapman and Hall, London (1990).
2. Matthew J. Dicken, et al. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 300, I. 2, 330 - 335 (2007).
3. D. J. Taylor. *Handbook of thin film devices: Ferroelectric film devices*, Academic Press, San Diego, Vol. 5 (2000).
4. M. C. Cheung et al. *Nanostructured Materials*, Vol. 11, I. 7, 837 - 844 (1999).
5. S.Guillemet-Fritsch et al. *J. Eur. Ceramic Society*, Vol. 25, 2749 - 2753 (2005).
6. Song Wei Lu et al. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 219, I. 3, 269 - 276 (2000).
7. Wu Mingmei et al. *Am. Ceram. Soc.*, 82 (11), 3254 - 3256 (1999).
8. Michael Z. -C. Hu et al. *Powder Technology*, Vol. 110, I. 1 - 2, 2 - 14 (2000).
9. Nguyễn Xuân Hoàn et al. *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, T. 12(1), 16 - 20 (2007).
10. Wang John et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 82 (4), 873 - 881 (1999).

IV - KẾT LUẬN

Nghiên cứu tổng hợp vật liệu BaTiO₃ với kích cỡ hạt nanomet bằng phương pháp thủy nhiệt ở các điều kiện khác nhau cho thấy điều kiện tối ưu tại nhiệt độ phản ứng 150°C là: thời gian phản ứng 7 giờ, pH > 13 và tỷ lệ đầu 1,6 ≤ Ba/Ti ≤ 1,8. Sản phẩm thu được có hình thái học đồng đều, kích cỡ hạt đồng nhất trong khoảng 80 - 100 nm. Thành phần tỷ lượng Ba/Ti xấp xỉ 1 và thu được sản phẩm có cấu trúc tinh thể lập phương.

Lời cảm ơn: Bài báo này được hoàn thành với sự hỗ trợ kinh phí của Đại học Quốc gia Hà Nội - Đề tài mã số QT-07-27. Chúng tôi xin cảm ơn sự cố vấn khoa học, do TEM, Fluorescence X-ray từ Tiến sĩ S.Guillemet-Fritsch và Giáo sư B. Durand (CIRIMAT/LCMIE, Université Paul Sabatier, Toulouse, France).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. J. Moulson and J. M. Herbert, Ferroelectric Ceramics: Processing, properties and Applications, Chapman and Hall, London (1990).
2. Matthew J. Dicken, et al. Journal of Crystal Growth, Vol. 300, I. 2, 330 - 335 (2007).
3. D. J. Taylor. Handbook of thin film devices: Ferroelectric film devices, Academic Press, San Diego, Vol. 5 (2000).
4. M. C. Cheung et al. Nanostructured Materials, Vol. 11, I. 7, 837 - 844 (1999).
5. S.Guillemet-Fritsch et al. J. Eur. Ceramic Society, Vol. 25, 2749 - 2753 (2005).
6. Song Wei Lu et al. Journal of Crystal Growth, Vol. 219, I. 3, 269 - 276 (2000).
7. Wu Mingmei et al. Am. Ceram. Soc., 82 (11), 3254 - 3256 (1999).
8. Michael Z. -C. Hu et al. Powder Technology, Vol. 110, I. 1 - 2, 2 - 14 (2000).
9. Nguyễn Xuân Hoàn et al. Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học, T. 12(1), 16 - 20 (2007).
10. Wang John et al. J. Am. Ceram. Soc., Vol. 82 (4), 873 - 881 (1999).