

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU TỔ HỢP BaTiO_3 - CoFe_2O_4 BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY PHÂN NHIỆT CÓ VI SÓNG HỖ TRỢ

Đến tòa soạn 08-05-2022

Nguyễn Ngọc Huyền^{1,2}, Nguyễn Đăng Cơ¹, Lê Việt Cường¹, Nguyễn Huy Tiệp¹,
Hồ Thị Anh¹, Nguyễn Thị Minh Hồng¹, Phạm Đức Thắng^{1,2,3*},
Luu Văn Thiêm⁴, Quách Duy Trường⁵, Chu Tiến Dũng⁵

1. Khoa Vật lý kỹ thuật và Công nghệ nano, Trường Đại học Công nghệ, ĐHQGHN

2. Viện Nghiên cứu nano và Khoa Khoa học và Kỹ thuật vật liệu, Trường Đại học Phenikaa

3. Phòng thí nghiệm trọng điểm Công nghệ micro và nano, Trường Đại học Công nghệ, ĐHQGHN

4. Khoa Khoa học Cơ bản, Trường Đại học Công nghiệp Dệt May

5. Khoa Khoa học Cơ bản, Trường Đại học Giao thông Vận tải

*Email: thangducpham@yahoo.com

SUMMARY

STUDY ON SYNTHESIS OF BaTiO_3 - CoFe_2O_4 COMPOSITE BY MICROWAVE-ASSISTED HYDROTHERMAL METHOD

In this work, perovskite oxide BaTiO_3 , spinel ferrite CoFe_2O_4 , and their composite were synthesized by microwave-assisted hydrothermal method. The obtained materials are single phase with different types of cubic structures. The average particle sizes of these oxides are within few tens of nanometers. Meanwhile BaTiO_3 - CoFe_2O_4 composite showed the initial formation of Fe_3O_4 particles around BaTiO_3 . Some electric and magnetic properties of the oxides and their composite were also investigated.

Keywords: BaTiO_3 , CoFe_2O_4 , composite.

1. MỞ ĐẦU

Các vật liệu tổ hợp điện - từ thường có tính chất khác biệt so với mỗi vật liệu đơn do có thể kết hợp được một số tính chất của mỗi pha cũng như khả năng tương tác giữa các pha làm thay đổi tính chất của pha còn lại [1, 2]. Vật liệu sắt điện cấu trúc perovskite không chứa Pb, điển hình là BaTiO_3 , $(\text{Bi}, \text{Na})\text{TiO}_3$ có tính chất điện phong phú theo dải nhiệt độ như sự chuyển pha cấu trúc tinh thể, sự biến thiên về hằng số điện môi, ... và có ứng dụng đa dạng trong thực tế như dùng trong chế tạo tụ điện gốm đa lớp, bộ nhớ lưu trữ thông tin, cảm biến nhiệt hoặc khí, quang xúc tác, ... [3, 4]. Trong khi đó perit spinen, như Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 là vật liệu từ quen thuộc với ứng dụng để tách

chất gây ô nhiễm, làm chất lỏng từ, đánh dấu tế bào, ... [5, 6]. Hai nhóm vật liệu oxit này có thể chế tạo bằng các phương pháp vật lý phức tạp như bốc bay, ... hoặc hóa học đơn giản như đồng kết tủa, sol-gel, thủy phân nhiệt, ... Với tính ổn định về hóa học, các oxit này có thể được tổng hợp để tạo thành vật liệu tổ hợp điện - từ đa pha sắt.

Nhiều phương pháp đã được thực hiện để chế tạo vật liệu tổ hợp BaTiO_3 - CoFe_2O_4 . Trong công trình được công bố bởi Zheng và các đồng nghiệp, màng tổ hợp BaTiO_3 - CoFe_2O_4 với cấu trúc cột, kích thước từ vài chục nano xen kẽ trên đế đơn tinh thể SrRuO_3 được chế tạo bằng phương pháp bốc bay xung laser sử

dung dịch $0.65\text{BaTiO}_3 - 0.35\text{CoFe}_2\text{O}_4$ [7]. Cũng sử dụng phương pháp này, Kim và cộng sự đã chế tạo màng mỏng với các cấu trúc micro $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ được chế tạo bằng cách lắng đọng lần lượt từng đơn lớp lên trên đế đơn tinh thể MgO [8]. Tuy vậy, nhiệt độ chế tạo lên tới 950°C , thiết bị và điều kiện công nghệ phức tạp là các hạn chế chính của các phương pháp chế tạo màng tổ hợp, bao gồm cả việc muốn chế tạo lượng vật liệu lớn. Một số cách tiếp cận khác có thể kể đến đó là sử dụng vật liệu đơn pha BaTiO_3 phân tán trong dung dịch $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ cùng với CoFe_2O_4 [9], sau đó sấy khô và nung thiêu kết ở 700°C ; hoặc phân tán BaTiO_3 trong dung dịch tiền chất của CoFe_2O_4 [10] rồi phản ứng nhờ nhiệt độ có vi sóng hỗ trợ ở 870°C . Các kết quả cho thấy mẫu thu được sau chế tạo sử dụng vi sóng có kích thước hạt nhỏ, hằng số điện môi lớn hơn và tổn thất điện môi có thể nhỏ hơn. Trong bài báo này, vật liệu tổ hợp $\text{BaTiO}_3 - \text{CoFe}_2\text{O}_4$ được nghiên cứu chế tạo từ các oxit đơn bằng phương pháp thủy phân nhiệt trong đó năng lượng vi sóng được sử dụng ngay trong quá trình thủy phân nhiệt để hỗ trợ quá trình phản ứng và sự kết tinh của vật liệu. Một số tính chất đặc trưng về điện và từ của các vật liệu chế tạo cũng được khảo sát.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp vật liệu

Vật liệu BaTiO_3 và CoFe_2O_4 được chế tạo lần lượt bằng phương pháp thủy phân nhiệt với các hóa chất là các muối $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99%), TiCl_3 (15% dung dịch) và $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99%) tương ứng. Tỷ lệ các muối trong dung dịch các tiền chất lần lượt là $\text{Ba}^{2+}/\text{Ti}^{3+} = 1,6/1$, $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 1/2,2$. Dung dịch các tiền chất được điều chỉnh pH bằng KOH là 13 và 12 trước khi tiến hành thủy phân nhiệt với BaTiO_3 và CoFe_2O_4 tương ứng.

Vật liệu tổ hợp $\text{BaTiO}_3 - \text{CoFe}_2\text{O}_4$ được tổng hợp bằng phương pháp thủy phân nhiệt trong đó BaTiO_3 sản phẩm được sử dụng như một

vật liệu ban đầu, hòa tan và phân tán trong dung dịch $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ sử dụng thiết bị rung siêu âm. Các muối Co^{2+} và Fe^{3+} được hòa tan theo tỷ lệ vào dung dịch trên, sau đó CoFe_2O_4 được tổng hợp qua thủy phân nhiệt trong thời gian phản ứng là 2 giờ ở nhiệt độ 150°C với công suất vi sóng là 400W. Khối lượng $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ trong mẫu tổ hợp được thay đổi theo tỷ lệ $(1-x)/x$. Các dung dịch sau phản ứng thủy nhiệt được đem rửa và lọc bằng máy hút chân không, kết tủa thu được đem sấy khô ở nhiệt độ 110°C trong 24 giờ.

2.2. Khảo sát tính chất

Cấu trúc tinh thể của các vật liệu sau chế tạo được phân tích bằng thiết bị nhiễu xạ tia X (XRD) D8 Advance (Bruker) với bước sóng của $\text{Cu } \lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. Cấu trúc vi mô được quan sát bằng kính hiển vi điện từ quét phát xạ trường (FE-SEM) S4800 (Hitachi). Tính chất từ được đo trên hệ đo từ kế mẫu rung (VSM) 7404 (Lake Shore) với từ trường đến 8 kOe ở nhiệt độ phòng. Tính chất điện được khảo sát bằng các hệ đo sắt điện Precision LC 10 (Radiant) ở tần số 1 kHz.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Cấu trúc tinh thể và vi cấu trúc của các vật liệu đơn

Kết quả phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu bột BaTiO_3 sau khi chế tạo (không trình bày ở đây) cho thấy vật liệu có cấu trúc lập phương, nhóm đối xứng là $\text{Pm}3\text{m}$ với các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng, rõ nét và không tồn tại pha lạ.

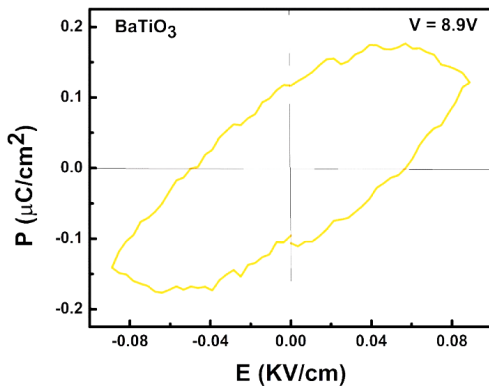
Từ ảnh FE-SEM của mẫu bột BaTiO_3 (không trình bày ở đây) chúng ta có thể quan sát sự xuất hiện của các hạt với hình dạng gần tròn đồng đều. Kích thước trung bình của các hạt BaTiO_3 là khoảng 50 nm. Ở kích thước nano, với tỷ số của diện tích bề mặt trên thể tích của các hạt lớn nên năng lượng liên kết trên bề mặt giữa các hạt lớn. Do vậy chúng có xu hướng kết đám với nhau và làm giảm năng lượng bề mặt của hạt [11].

Kết quả phân tích gián đồ nhiễu xạ tia X của mẫu bột CoFe_2O_4 sau khi chế tạo (không trình bày ở đây) cho thấy vật liệu có cấu trúc lập phương, nhóm đối xứng là $\text{Pm}3\text{m}$ với các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng, rõ nét và không tồn tại pha lạ.

Cấu trúc vi mô của mẫu bột CoFe_2O_4 được quan sát bằng thiết bị FE-SEM (không trình bày ở đây) cho thấy các hạt CoFe_2O_4 cũng có dạng tròn khá đồng đều. Kích thước trung bình của các hạt dao động khoảng 10 nm. Ngoài ra chúng ta cũng thấy sự xuất hiện của các đám hạt do các hạt ở kích thước nano này cụm lại với nhau. Hiện tượng này thường quan sát thấy ngay sau khi các hạt sắt từ được hình thành và thu lại bằng sấy khô dung dịch.

3.2. Tính chất điện và từ của các vật liệu đơn

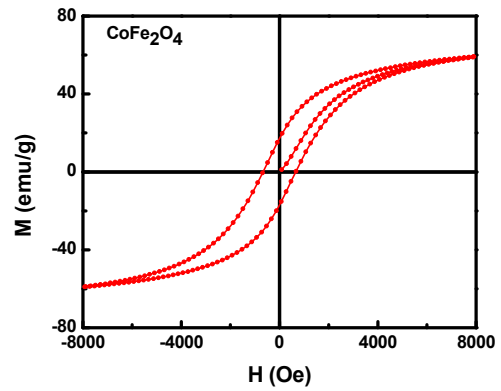
Trước khi khảo sát tính chất điện, vật liệu BaTiO_3 được ép thành viên dạng hình đĩa dẹt có đường kính 1.25 cm, độ dày 1 mm. Các điện cực là keo Ag được phủ lên hai mặt đĩa. Đường cong điện trở, $P-E$, thu được với điện thế ngoài $U = 9$ V như trên hình 1. Từ đường cong $P-E$, chúng ta có thể thấy BaTiO_3 có giá trị độ phân cực dư $P_r = 0.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ và lực kháng điện $E_c \sim 50$ V/cm. Các thông số sắt điện này còn nhỏ do mẫu đo khá dày, cỡ mm, trong khi giá trị điện thế ngoài chưa đủ lớn để độ phân cực của mẫu đạt đến trạng thái bão hòa. Giá trị của hằng số điện môi vào khoảng 10^3 ở tần số 1 kHz (không trình bày ở đây).



Hình 1. Đường điện trở của BaTiO_3

Kết quả khảo sát sự phụ thuộc của dòng rò theo thời gian (không trình bày ở đây), $I(t)$, cho thấy vật liệu BaTiO_3 có giá trị dòng rò khá nhỏ, cỡ 10^{-6} A.

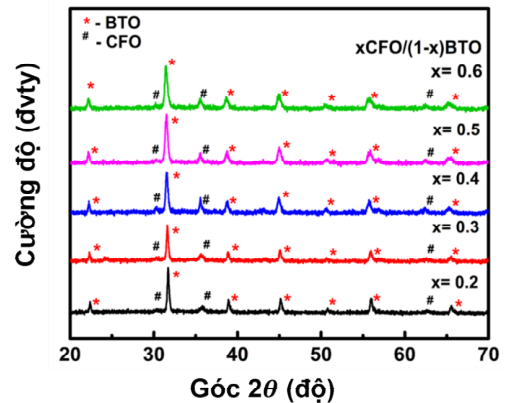
Đường cong từ trễ, $M-H$, của vật liệu CoFe_2O_4 dạng bột được đo tại nhiệt độ phòng (hình 2). Với từ trường ngoài là 8 kOe, chúng ta thấy vật liệu này có tính từ mềm với lực kháng từ $H_c = 660$ Oe, từ độ bão hòa $M_s = 59.1$ emu/g và độ từ dư $M_r = 17.5$ emu/g.



Hình 2. Đường từ trễ của CoFe_2O_4

3.3. Tính chất của vật liệu tổ hợp

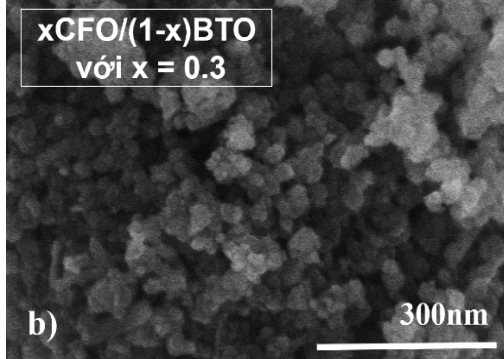
Gián đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu tổ hợp $\text{BaTiO}_3 - \text{CoFe}_2\text{O}_4$, với tỷ lệ khối lượng lần lượt là $x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ và 0.6 , được trình bày trên hình 3. Chúng ta có thể thấy trong các mẫu tổ hợp đều tồn tại cả hai pha là BaTiO_3 và CoFe_2O_4 với các cấu trúc tinh thể lập phương như đã nêu ở phần trên.



Hình 3. XRD của các mẫu tổ hợp $\text{BaTiO}_3 - \text{CoFe}_2\text{O}_4$

Khi tăng tỷ lệ khối lượng x của CoFe_2O_4 thì cường độ các đỉnh nhiễu xạ của CoFe_2O_4 cũng

tăng lên. Ngoài ra đỉnh nhiễu xạ (311) của CoFe_2O_4 có xu hướng dịch nhẹ về phía góc quét 2θ nhỏ, tương ứng với sự tăng lên của hằng số mạng tinh thể. Điều này có thể do ảnh hưởng tương tác của pha BaTiO_3 đối với pha CoFe_2O_4 .



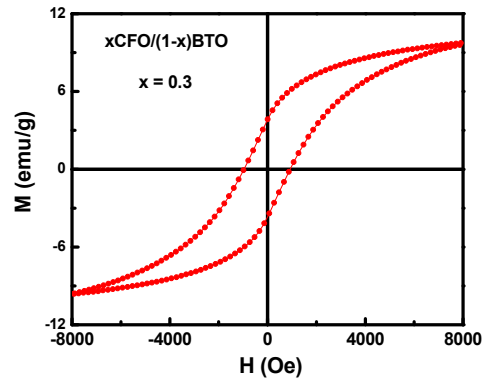
Hình 4. Ảnh FE-SEM của mẫu tổ hợp BaTiO_3 - CoFe_2O_4 có $x = 0.3$

Kết quả khảo sát vi cấu trúc trên hình 4 với mẫu tổ hợp BaTiO_3 - CoFe_2O_4 có tỷ lệ khối lượng $x = 0.3$ cho thấy các hạt vật liệu tổ hợp sau khi chế tạo có dạng đám hình cầu với kích thước phổ biến ~ 50 nm. Ngoài ra cũng có các hạt nhỏ hơn, kích thước ~ 10 nm nằm xung quanh. Sự hình thành các đám hạt nhỏ này, được xem là CoFe_2O_4 , có thể do quá trình khuếch tán các ion Co^{2+} và Fe^{3+} lên bề mặt của các hạt sắt điện BaTiO_3 có kích thước lớn hơn. Với độ phân giải của thiết bị khảo sát vi cấu trúc đang sử dụng, chúng ta chưa quan sát được rõ hơn sự hình thành của cấu trúc lõi - vỏ BaTiO_3 - CoFe_2O_4 .

Đường cong P - E của mẫu tổ hợp BaTiO_3 - CoFe_2O_4 có tỷ lệ khối lượng $x = 0.3$, đo tại các giá trị điện thế ngoài U khác nhau (không trình bày ở đây) có dạng đường suy biến (dạng vôn tay), cho thấy dòng rò trong mẫu này còn lớn. Kết quả khảo sát sự thay đổi $I(t)$ cho thấy dòng rò lên đến khoảng 10^{-4} A. Nguyên nhân có thể do vật liệu tổ hợp BaTiO_3 - CoFe_2O_4 với cấu trúc chứa các hạt CoFe_2O_4 có tính chất dẫn điện, tạo thành một số kênh dẫn bên trong và gây ra dòng rò lớn hơn trong vật liệu tổ hợp.

Trên hình 5 là đường trễ M - H của vật liệu tổ hợp BaTiO_3 - CoFe_2O_4 có tỷ lệ khối lượng $x = 0.3$. Vật liệu tổ hợp này có các thông số từ đặc

trung là $H_c = 940$ Oe, từ độ bão hòa $M_s = 9.7$ emu/g và độ từ dư $M_r = 3.8$ emu/g.



Hình 5. Đường từ trễ của mẫu tổ hợp BaTiO_3 - CoFe_2O_4 có $x = 0.3$

Từ độ bão hòa và độ từ dư của vật liệu tổ hợp giảm so với CoFe_2O_4 do pha BaTiO_3 không đóng góp từ tính nên làm giảm tính chất từ tổng cộng này của vật liệu tổ hợp. Bên cạnh đó khi có sự xuất hiện của thành phần pha không từ tính BaTiO_3 thì lực kháng từ của vật liệu tổ hợp tăng lên so với CoFe_2O_4 . Điều này có thể được giải thích do trong vật liệu tổ hợp có chứa đồng thời cả hai pha vật liệu, trong đó pha không từ tính BaTiO_3 có vai trò như các tâm cản trở quá trình khử từ của pha từ tính CoFe_2O_4 , dẫn đến sự tăng lên của H_c .

4. KẾT LUẬN

Các vật liệu oxit đơn và vật liệu tổ hợp BaTiO_3 - CoFe_2O_4 đã được tổng hợp bằng phương pháp thủy phân nhiệt có vi sóng hỗ trợ với các tỷ phần pha đơn ban đầu khác nhau. Các vật liệu đều có thành phần đơn pha với cấu trúc tinh thể dạng lập phương. Kích thước của hạt vật liệu tổ hợp thu được khoảng 50 nm, bước đầu quan sát có sự hình thành các hạt CoFe_2O_4 bên ngoài hạt BaTiO_3 . Các tính chất điện và từ đặc trưng đã được khảo sát trên các vật liệu chế tạo. Một số nghiên cứu tiếp theo về thay đổi cấu trúc tinh thể của vật liệu tổ hợp, tăng cường cấu trúc lõi - vỏ nhằm thay đổi tính chất điện và từ của vật liệu tổ hợp đang được tiếp tục thực hiện.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED), đề tài mã số 103.02-2018.357.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Meier and M. Trassin, (2016). The evolution of multiferroics. *Nature Reviews Materials*, **1**, 16046.
- [2] Eds: M. Liu, Z. Zhou, Wiley, (2019). Integrated multiferroic heterostructures and applications.
- [3] A. Bassano, V. Kalayani, Lavinia P. Curecheriu, M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, L. Mitoseriu, P. Nanni, (2010). Nanoferroelectric perovskite oxides with unusual morphology produced by different synthesis procedures. *Processing and Application of Ceramics*, **4**, 147.
- [4] Y.W. Teh, M.K.T. Chee, X.Y. Kong, S.T. Yong, S.P. Cha, (2020). An insight into perovskite-based photocatalysts for artificial photosynthesis. *Sustainable Energy Fuel*, **4**, 973.
- [5] C. Fu, N.M. Ravindra, (2012). Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and applications. *Bioinspired, Biomimetic and Nanobiomaterials*, **1**, 229.
- [6] N. Ajinkya, X. Yu, P. Kaithal, H. Luo, P. Somani, S. Ramakrishna, (2020). Magnetic iron oxide nanoparticle (IONP) synthesis to applications: present and future. *Materials*, **13**, 4644.
- [7] H. Zheng, J. Wang, S.E. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S.R. Shinde, S.B. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D.G. Schlom, M. Wuttig, A. Roytburd, R. Ramesh, (2004). Multiferroic BaTiO₃ - CoFe₂O₄ nanostructures. *Science*, **303**, 661.
- [8] D. Kim, M. D. Rossell, M. Campanini, R. Erni, J. Puigmartí-Luis, X.-Z. Chen, S. Pané, (2021). Magnetoelectric coupling in micropatterned BaTiO₃/CoFe₂O₄ epitaxial thin film structures: Augmentation and site-dependency. *Applied Physics Letters*, **119**, 012901.
- [9] W. Yang, Z. Wang, T. Wang, M. Jin, J. Xu, Y. Sui, (2017). Ferroelectric and magnetic properties of CoFe₂O₄/BaTiO₃ prepared by microwave-assisted sol-gel method. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **30**, 539.
- [10] D. Erdem, N.S. Bingham, F.J. Heiligt, N. Pilet, P. Warnicke, C.A. F. Vaz, Y. Shi, M. Buzzi, J.L.M. Rupp, L.J. Heyderman, M. Niederberger, (2016). Nanoparticle-based magnetoelectric BaTiO₃/CoFe₂O₄ thin film heterostructures for voltage control of magnetism. *ACS Nano*, **10**, 9840.
- [11] W. Wu, Q. He, C. Jiang, (2008). Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies. *Nanoscale Res. Lett.*, **3**, 397.