

# Thử nghiệm tổng hợp và khảo sát tính chất của vật liệu tổ hợp cấu trúc nano sắt điện - sắt từ dạng lõi vỏ

Trần Thu Hoa Hồng

Trường Đại học Công nghệ  
Luận văn ThS. ngành: Vật liệu và linh kiện Nano  
(Chuyên ngành đào tạo thí điểm)  
Người hướng dẫn: PGS.TS. Phạm Đức Thắng  
Năm bảo vệ: 2012

**Abstract.** Trình bày một số đặc trưng của vật liệu sắt điện; vật liệu sắt từ; vật liệu đa pha sắt. Nghiên cứu chế tạo và khảo sát các tính chất đặc trưng: tổng hợp BaTiO<sub>3</sub>; tổng hợp Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, tổng hợp vật liệu tổ hợp Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ BaTiO<sub>3</sub> và BaTiO<sub>3</sub>/ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; các phương pháp khảo sát tính chất. Tìm hiểu kết quả: chế tạo vật liệu BaTiO<sub>3</sub>; chế tạo vật liệu tổ hợp.

**Keywords.** Công nghệ Nano; Cấu trúc Nano; Vật liệu Nano; Vật liệu tổ hợp

## Content

### MỞ ĐẦU

Với sự phát triển của khoa học công nghệ như hiện nay, khi mà nhu cầu đòi hỏi về giảm kích thước cũng như tăng tính năng của các thiết bị điện tử ngày càng cao thì các vật liệu có cấu trúc nano như: hạt nano, dây nano, thanh nano, cấu trúc nano hình sao,... đã và đang được nghiên cứu rất đa dạng. Tuy nhiên, phần lớn các nghiên cứu là tổng hợp vật liệu nano có cấu trúc đơn pha riêng rẽ, nên sẽ khó khăn hơn trong việc khám phá thêm các tính năng mới và đột phá trong khoa học vật liệu. Do đó, các nghiên cứu dựa trên các vật liệu đa pha cấu trúc mới với những tính chất nổi trội sẽ thu hút được nhiều quan tâm hơn so với các vật liệu đơn pha. Trong các hệ vật liệu tổ hợp đa pha, vật liệu tổ hợp đa pha sắt điện-sắt từ có nhiều hứa hẹn cho các ứng dụng chế tạo linh kiện điện tử tiêu hao ít năng lượng.

Từ năm 1959, Landau và Lifshitz đã tiên đoán sự tồn tại của vật liệu multiferroics – vật liệu tổ hợp đa pha sắt điện-sắt từ. Tính chất đặc trưng của vật liệu sắt từ là sự thay đổi của mômen từ của vật liệu vào từ trường ngoài. Vật liệu sắt điện đặc trưng bởi sự thay đổi của độ phân cực điện vào điện trường ngoài. Sự kết hợp giữa hai pha sắt điện, sắt từ trong cùng một vật liệu có thể hướng đến việc thay đổi mômen từ vật liệu bằng điện trường, và ngược lại, sự thay đổi độ phân cực của vật liệu bằng từ trường. Năm 2003, vật liệu đa pha sắt nhân tạo đầu tiên do Ramesh và các cộng sự chế tạo đã thúc đẩy và mở ra những triển vọng mới cho hướng nghiên cứu mới mẻ này. Nghiên cứu cho thấy vật liệu multiferroics dạng tổ hợp có tính chất tốt hơn nhiều so với vật liệu đơn pha riêng rẽ [9]. Tuy nhiên, nếu chỉ dừng lại ở việc tổng hợp vật liệu dạng composit sắt điện-sắt từ thì khả năng tương tác và hỗ trợ lẫn nhau sẽ có nhiều hạn chế. Bởi vậy, chế tạo các hạt nano có cấu trúc lõi-vỏ là một hướng nghiên cứu có thể khai

thác được khía cạnh kinh tế cao vì ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như: điện tử, y sinh, dược phẩm, quang học và xúc tác. Đây là cấu trúc vật liệu có chức năng cao với các tính chất có thể điều khiển được bằng việc thay đổi bởi tỉ lệ lõi/vỏ cũng như phương pháp chế tạo. Vì có lớp vỏ bao phủ nên tính chất của vật liệu lớp lõi như khả năng phản ứng giảm, độ ổn định nhiệt có thể được điều chỉnh, cho nên toàn bộ vật liệu ổn định và khả năng phân tán của hạt lõi tăng lên [28].

Trong luận văn này, vật liệu sắt điện cấu trúc perovskite,  $\text{BaTiO}_3$  được lựa chọn cho pha sắt điện vì nó có tính năng hoàn hảo và đã được ứng dụng trong thương mại chế tạo tụ điện gồm đa lớp MLC (Multilayer Ceramic Capacitor) hay MLCC (Multilayer Ceramic Chip Capacitor) ứng dụng trong các bộ nhớ như DRAM, FRAM, làm các cảm biến [3, 8]. Ngoài ra hạt áp điện  $\text{BaTiO}_3$  ở kích cỡ nano mét có thể được phân tán trong nền polymer để chế tạo các sensor cảm biến nhiệt hoặc khí.

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  là vật liệu sắt từ điển hình bởi những ứng dụng phổ biến của nó trong lĩnh vực y sinh và chất lỏng từ. Ưu điểm của hạt sắt từ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  là khả năng dễ chế tạo bằng nhiều phương pháp khác nhau như: lắng đọng nhiệt, đồng kết tủa, sol-gel, vi nhũ tương, thủy nhiệt, hóa âm [39], và các hạt sắt từ thu được có độ đồng nhất cao và kích thước nhỏ vài chục nano mét, phụ thuộc vào từng phương pháp chế tạo. Do đó  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  được lựa chọn cho pha sắt từ khi tổng hợp các hệ vật liệu có cấu trúc lõi-vỏ.

Về mặt công nghệ, phần lớn các nghiên cứu tổng hợp vật liệu lõi vỏ bằng các phương pháp như sóng siêu âm [13], phun phủ nhiệt [36] hoặc phương pháp hóa âm [43] để xây dựng cấu trúc composit sắt điện-sắt từ. Trong khi đó, thủy phân nhiệt hầu như chưa được khai thác để tổng hợp cấu trúc lõi-vỏ từ các vật liệu đơn pha  $\text{BaTiO}_3$  và  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Phương pháp thủy phân nhiệt có nhiều ưu điểm như dễ dàng kiểm soát được thành phần các chất tham gia phản ứng, nhiệt độ phản ứng thấp, kích thước hạt đồng đều, hạt tạo ra có kích thước cỡ dưới  $\mu\text{m}$ , độ tinh khiết của sản phẩm cao [33]. Chính vì vậy, phương pháp thủy phân nhiệt được lựa chọn trong nghiên cứu này.

Trên cơ sở khoa học lập luận và phân tích như ở trên, nhóm nghiên cứu tại Khoa Vật lý kỹ thuật và Công nghệ nano và Phòng thí nghiệm Công nghệ micro và nano thuộc trường Đại học Công nghệ đang triển khai thử nghiệm chế tạo vật liệu tổ hợp có dạng lõi-vỏ cấu trúc nano bằng phương pháp thủy phân nhiệt. Trong luận văn này, vật liệu tổ hợp từ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  và  $\text{BaTiO}_3$  kích thước nano đã được chế tạo trực tiếp bằng phương pháp thủy phân nhiệt, và nghiên cứu các tính chất đặc trưng về cấu trúc, tính chất điện và từ và khảo sát sự ảnh hưởng của điều kiện công nghệ chế tạo lên quá trình hình thành cấu trúc lõi-vỏ. Kết quả và thảo luận chi tiết được trình bày trong luận văn với tiêu đề “Thử nghiệm tổng hợp và khảo sát tính chất của vật liệu tổ hợp cấu trúc nano sắt điện-sắt từ dạng lõi-vỏ”.

Bố cục chính của luận văn bao gồm 3 chương:

Chương 1 - Tổng quan

Chương 2 - Chế tạo và khảo sát các tính chất đặc trưng

Chương 3 - Kết quả và thảo luận

Kết luận

## **Chương 1 - Tổng quan về vật liệu sắt điện, sắt từ và multiferroics**

### ***1.1. Một số đặc trưng của vật liệu sắt điện***

Vật liệu sắt điện được định nghĩa là vật liệu mà cấu trúc của nó có chứa các tâm điện tích dương và tâm các điện tích âm không trùng nhau và có độ phân cực điện tự phát ngay cả khi không có điện trường ngoài, và trở nên hưởng ứng mạnh dưới tác dụng của điện trường ngoài. Trong vật liệu sắt điện, các mômen lưỡng cực điện tương tác với nhau, tạo lên sự khác biệt so với các chất điện môi khác. Trong một vùng (miền) nhỏ, độ phân cực điện tồn tại ngay cả khi không có điện trường ngoài, nhưng trên toàn vật liệu mômen lưỡng cực điện tổng cộng

có giá trị bằng 0, do sự định hướng hỗn loạn dưới tác dụng của nhiệt độ. Ở 0K các mômen lưỡng cực điện song song với nhau, tạo nên độ phân cực tự phát. Năm 1920, lần đầu tiên Valasek đã phát hiện ra tính chất sắt điện trên muối Rochelle.

## **1.2. Vật liệu sắt điện**

### 1.2.1. Độ phân cực tự phát

- Các cơ chế phân cực:

Độ phân cực tự phát được định nghĩa là giá trị mômen lưỡng cực điện trên một đơn vị thể tích, hoặc là giá trị của điện tích trên một đơn vị diện tích bề mặt vuông góc với trục của phân cực tự phát. Trục phân cực tự phát thường là các trục tinh thể. Bản thân các tính chất điện liên quan rất mạnh đến cấu trúc tinh thể. Nhìn chung, các tinh thể có trục cực đều tồn tại hiệu ứng áp điện.

### 1.2.2. Sự phân cực của perovskite sắt điện

Do sự cạnh tranh giữa lực đẩy Pauli và lực hút Coulomb giữa ion  $O^{2-}$  ở đỉnh bát diện và ion  $B^{4+}$  ở hốc bát diện của vật liệu perovskite sắt điện, nên xuất hiện một cực tiểu năng lượng (hố thế). Xét tương tác của ion  $B^{4+}$  với một ion  $O^{2-}$  khác nằm ở phía đối diện với ion  $O^{2-}$  đã xét thì cũng xuất hiện một hố thế khác. Hai hố thế này không trùng khít và nằm về hai phía của tâm điện tích của hai ion  $O^{2-}$  trên. Ion  $B^{4+}$  có thể nằm tại một trong hai hố thế trên và cả hai hố thế này đều không là tâm điện tích âm, do đó xuất hiện một lưỡng cực điện tự phát P trong vật liệu. Do hàng rào thế giữa hai hố thế trên cỡ một vài eV, nên phân cực điện này rất bền vững ngay cả khi có điện trường ngoài tác dụng. Chiều cao của hàng rào thế tỉ lệ với khoảng cách giữa các ion  $O^{2-}$  nằm trên các đỉnh của khối bát diện  $\Rightarrow$  Hiện tượng phân cực tự phát liên quan chặt chẽ tới chuyển pha cấu trúc.

### 1.2.3. Hiện tượng điện trễ - Cấu trúc đômen

#### a) Hiện tượng điện trễ

Dưới tác dụng của điện trường ngoài, độ phân cực tự phát trong vật liệu sắt điện sẽ thay đổi cả về độ lớn và hướng. Tính chất đặc trưng này của vật liệu sắt điện được thể hiện bằng đường cong điện trễ mô tả sự phụ thuộc của độ phân cực điện của vật liệu vào cường độ điện trường ngoài (xem hình 1.4).

#### b) Cấu trúc đômen của vật liệu sắt điện

Trong một tinh thể sắt điện, vectơ phân cực tự phát có thể cùng chiều hoặc ngược chiều với trục phân cực của tinh thể và tồn tại những vùng mà tại đó vectơ phân cực điện song song cùng chiều với nhau và không song song cùng chiều với vectơ phân cực điện ở vùng liền kề. Những vùng nhỏ đó gọi là các đômen sắt điện.

## **1.3. Vật liệu có cấu trúc perovskite**

Trong số các vật liệu có cả tính sắt điện và áp điện, các oxit có cấu trúc perovskite chiếm một số lượng lớn và đã thu hút được nhiều sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học trên thế giới. Perovskite là tên gọi chung của các vật liệu có cấu trúc tinh thể giống với cấu trúc của  $CaTiO_3$ , với công thức cấu tạo chung là  $ABO_3$ , trong đó A, B là các ion dương có bán kính khác nhau, nhưng thông thường bán kính ion dương A lớn hơn so với ion dương B. Cấu trúc của perovskite là biến thể của cấu trúc lập phương với các ion dương A nằm ở đỉnh của hình lập phương, có tâm là ion dương B. Ion dương B đồng thời cũng là tâm bát diện tạo bởi các ion âm  $O^{2-}$ . Ion  $O^{2-}$  nằm ở trung tâm các mặt của ô đơn vị (xem hình 1.7). Cấu trúc tinh thể có thể thay đổi từ lập phương sang dạng khác như hệ trục giao, trục thoi khi các ion A, B bị thay thế bởi các nguyên tố khác. Tùy thuộc nguyên tố B là chất nào mà sẽ có những họ vật liệu khác nhau, như họ manganite khi  $B = Mn$ , họ titanate khi  $B = Ti$  hay họ cobaltite khi  $B = Co$ . Còn A thường là các nguyên tố như Bi, Pb, ...

### 1.3.1. Cấu trúc vật liệu BaTiO<sub>3</sub>

Một trong các hợp chất quan trọng của nhóm perovskite là BaTiO<sub>3</sub> (xem hình 1.8). Đây là chất áp điện đầu tiên thu được dưới dạng gốm và có hằng số điện môi lớn nên được sử dụng rộng rãi trong việc chế tạo các điện trở nhiệt và các thiết bị quang điện [45].

### 1.3.2. Ứng dụng của hạt nano BaTiO<sub>3</sub>

Hạt BaTiO<sub>3</sub> ở kích cỡ nano mét được phân tán trong ma trận polyme có thể ứng dụng cho chế tạo các sensor cảm biến nhiệt hoặc khí. Công nghệ mới cho chế tạo màng mỏng BaTiO<sub>3</sub> từ dạng hạt phân tán trong ma trận polyme có thể cho phép chế tạo các tụ điện có khả năng tích trữ năng lượng gấp đôi các tụ điện hiện nay, đưa đến những tiềm năng ứng dụng trong các thiết bị điện thoại di động.

## 1.4. Vật liệu sắt từ

Vật liệu sắt từ là vật liệu có mômen từ tự phát ngay cả khi không có từ trường ngoài. Trong vật liệu sắt từ, các mômen từ nguyên tử tương tác với nhau, dẫn đến việc hình thành trong lòng vật liệu các vùng gọi là đômen từ. Ở dưới nhiệt độ Curie, trong các đômen, các mômen từ sắp xếp hoàn toàn song song với nhau, tạo nên từ độ tự phát của vật liệu.

### 1.4.1. Cấu trúc tinh thể của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> là vật liệu thuộc nhóm ferit spinel với cấu trúc tinh thể lập phương có hằng số mạng 0.839 nm. Trong một ô cơ sở chứa 32 ion O<sup>2-</sup>, 16 ion Fe<sup>3+</sup> và 8 ion Fe<sup>2+</sup> đảm bảo sự cân bằng điện tích trong mỗi ô cơ sở.

### 1.4.2. Tính chất từ

Đại lượng đặc trưng cho tính chất từ của vật liệu là từ độ, được định nghĩa là tổng các mômen từ trên một đơn vị thể tích hoặc một đơn vị khối lượng.

### 1.4.3. Ứng dụng của hạt nano từ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Như chúng ta đã biết Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> có rất nhiều ứng dụng trong đời sống, đặc biệt trong lĩnh vực y sinh vì khả năng tương thích sinh học cao.

## 1.5. Vật liệu đa pha sắt (multiferroics)

Trong thời gian gần đây, vật liệu đa pha sắt, còn gọi là multiferroics được xem như một đối tượng vật liệu mới được các nhà khoa học trên thế giới quan tâm nghiên cứu do các tính chất đa dạng cũng như khả năng ứng dụng trong nhiều thiết bị lưu trữ thông tin, các cảm biến, các bộ chuyển đổi, ...

Năm 1959, Landau và Lifshitz là những người đầu tiên đưa ra vấn đề về sự tồn tại của vật liệu đa pha sắt multiferroic. Đầu thập niên 1970, các hướng nghiên cứu về vật liệu này mới chỉ bắt đầu được quan tâm. Suốt một thời gian dài sau đó và cho tới năm 2003 khi Ramesh và các cộng sự chế tạo thành công vật liệu multiferroic nhân tạo đầu tiên, loại vật liệu này mới thực sự được chú ý và được nghiên cứu với số lượng lớn các nhóm nghiên cứu, trung tâm nghiên cứu trên thế giới. Nó không chỉ bổ sung thêm một loại vật liệu mới vào ngành nghiên cứu cơ bản mà còn đưa đến những ứng dụng tiềm năng như spintronics, các loại cảm biến,...

### 1.5.1. Vật liệu tổ hợp đơn pha

Vật liệu multiferroics đơn pha là loại vật liệu đồng nhất về thành phần nhưng thể hiện đồng thời các tính chất của các pha điện và từ khác nhau.

### 1.5.2. Vật liệu tổ hợp đa pha

Các vật liệu tổ hợp có thể có các dạng khác nhau với số lượng phong phú hơn vật liệu đơn pha, từ dạng composit khối, các tấm xen kẽ đến dạng màng đa lớp, .... Nhìn chung trong nhiều trường hợp các pha trong vật liệu tổ hợp này tương tác qua lại với nhau thông qua ứng suất sinh bởi điện trường hoặc từ trường ngoài.

## Chương 2 - Chế tạo và khảo sát các tính chất đặc trưng

### 2.1. Hóa chất và dụng cụ thí nghiệm

#### 2.1.1. Hóa chất

2.1.2. Dụng cụ và thiết bị

## 2.2. Tổng hợp BaTiO<sub>3</sub>

## 2.3. Tổng hợp Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

## 2.4. Tổng hợp vật liệu tổ hợp BaTiO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> và Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub>

2.4.1. Tổng hợp vật liệu tổ hợp BaTiO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

2.4.2. Tổng hợp vật liệu tổ hợp Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub>

## 2.5. Các phương pháp khảo sát tính chất

2.5.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X

2.5.2. Phương pháp từ kế mẫu rung

2.5.3. Kính hiển vi điện tử quét

2.5.4. Kính hiển vi điện tử truyền qua

2.5.5. Phương pháp xác định hằng số điện môi

2.5.6. Phương pháp xác định các thông số của vật liệu sắt điện

2.5.7. Hệ đo kích thước và phân bố kích thước – máy LB-550

## Chương 3 - Kết quả và thảo luận

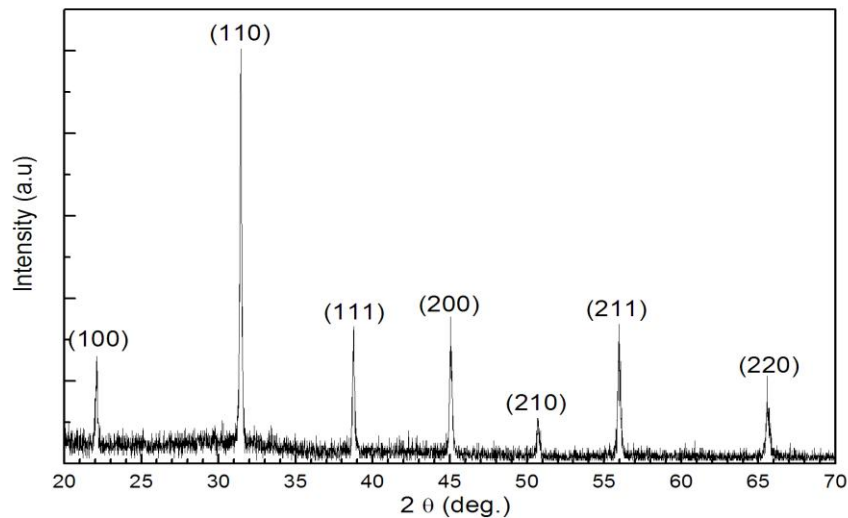
### 3.1. Chế tạo vật liệu lõi

#### 3.1.1. Chế tạo vật liệu BaTiO<sub>3</sub>

Các hạt BaTiO<sub>3</sub> được chế tạo bằng phương pháp thủy phân nhiệt với tiền chất ban đầu là BaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O và dung dịch TiCl<sub>3</sub> 15% với tỉ lệ Ba/Ti là 1.6, thời gian phản ứng là 7 giờ và duy trì ở nhiệt độ 150°C. Cấu trúc tinh thể và hình thái học bề mặt, kích thước hạt của hạt BaTiO<sub>3</sub> cũng được khảo sát để cho thấy sự định dạng cấu trúc lập phương của hạt nano BaTiO<sub>3</sub> bằng phương pháp thủy phân nhiệt.

#### a. Cấu trúc tinh thể

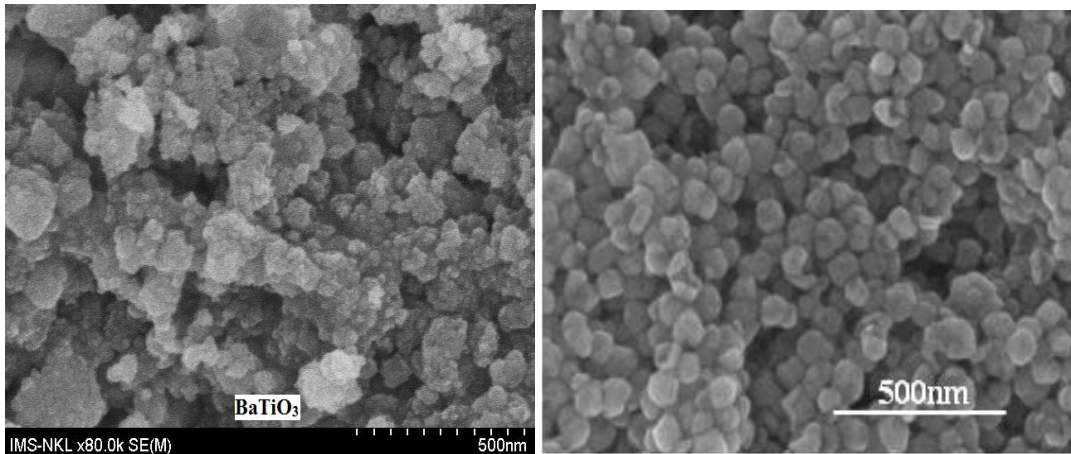
Phương pháp nhiễu xạ tia X được sử dụng để phân tích cấu trúc tinh thể của mẫu với tỉ lệ Ba/Ti = 1.6. Kết quả được đưa ra trên hình 3.1.



**Hình 3.1.** Giản đồ nhiễu xạ tia X của BaTiO<sub>3</sub> với tỉ lệ Ba/Ti = 1.6

Chúng ta có thể thấy các đỉnh nhiễu xạ có cường độ mạnh và sắc nét. Khi so sánh với dữ liệu chuẩn có thể thấy rằng vật liệu có cấu trúc lập phương của BaTiO<sub>3</sub>. Từ giản đồ nhiễu xạ tia X cũng thấy rõ không tồn tại pha của vật liệu khác ngoài BaTiO<sub>3</sub>, điều đó cho thấy mẫu vật liệu thu được là đơn pha, có thể dùng làm vật liệu lõi cho quá trình chế tạo cấu trúc lõi-vỏ BaTiO<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sau này.

#### b. Cấu trúc hình thái học bề mặt



**Hình 3.2.** Ảnh hình thái học bề mặt FE-SEM của hạt BaTiO<sub>3</sub> (Ba:Ti= 1.6)

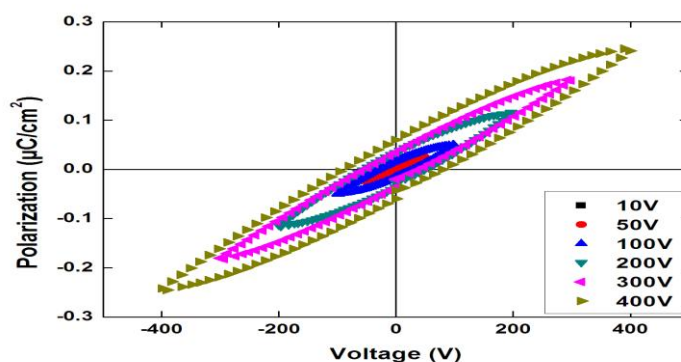
Ảnh FE-SEM của mẫu BaTiO<sub>3</sub> với tỉ lệ Ba/Ti = 1.6 cho thấy các hạt tồn tại ở dạng đám cụm lại với nhau với kích thước đám hạt lên tới vài trăm nm (hình 3.2a). Trong khi đó, kích thước trung bình của các hạt BaTiO<sub>3</sub> là 80 – 100 nm như quan sát thấy trong hình 3.2b. Sự co cụm của các hạt là do ở kích thước nano mét, tỉ số của diện tích bề mặt trên thể tích lớn, do đó làm năng lượng liên kết trên bề mặt lớn. Theo thuyết DLVO, lực hút van der Waals và lực tương tác tĩnh điện tồn tại giữa các hạt và có xu hướng làm cho các hạt tập hợp lại và kết đám với nhau [41].

Bên cạnh kết quả đo FE-SEM, hệ thiết bị phân tích phân bố kích thước hạt cũng được sử dụng để xác định sự phân bố kích thước của hạt BaTiO<sub>3</sub> đã chế tạo như trên hình 3.3.

Quan sát sự phân bố kích thước hạt BaTiO<sub>3</sub> cho thấy dải phân bố kích thước hạt khá là rộng từ vài trăm nm trở lên. Kết hợp với hình ảnh 3.2, ta có thể thấy rằng sự kết đám của hạt BaTiO<sub>3</sub> là mạnh, tức là khó bị tách riêng rẽ mà nguyên nhân như đã trình bày ở trên. Đây chính là lý do mà trong quá trình chế tạo hệ vật liệu lõi-vỏ là BaTiO<sub>3</sub>, vỏ là Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> không quan sát được cấu trúc lõi-vỏ như mong muốn. Kết quả phân tích hệ vật liệu tổ hợp định hướng lõi-vỏ BaTiO<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sẽ được đưa ra ở các phần sau.

### c. Tính chất điện

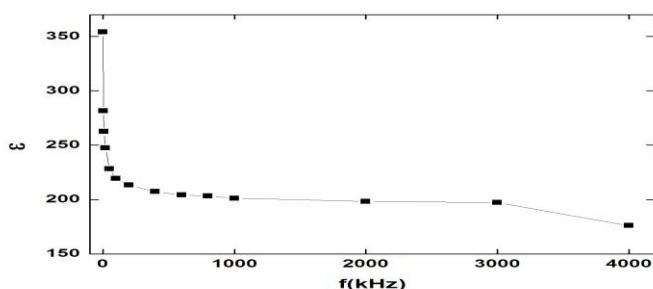
Để khảo sát tính chất điện của vật liệu BaTiO<sub>3</sub> vừa chế tạo, phép đo đường cong điện trở và hằng số điện môi đã được thực hiện. Trong các phép đo điện, mẫu bột BaTiO<sub>3</sub> được ép viên hình tròn có đường kính 1.25 cm với áp lực nén là 4 tấn. Kết quả khảo sát đường cong điện trở với các thế đặt vào khác nhau, dòng rò và sự phụ thuộc của hằng số điện môi vào tần số được trình bày lần lượt trên các hình ở dưới đây.



**Hình 3.4.** Đường cong điện trở của vật liệu BaTiO<sub>3</sub> (Ba/Ti = 1.6)

Kết quả đo đường cong điện trở (hình 3.4) cho thấy mẫu BaTiO<sub>3</sub> có đường cong điện trở với các giá trị độ phân cực dư  $P_r = 0.06 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  và lực kháng điện  $E_c = 760 \text{ V}/\text{cm}$ , và có giá trị dòng rò nhỏ cỡ  $10^{-7}$  đến  $10^{-6} \text{ A}$  (hình 3.5). Mẫu BaTiO<sub>3</sub> có các thông số sắt điện đặc trưng chưa cao ( $P_r = 0.06 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $E_c = 760 \text{ V}/\text{cm}$ ) do mẫu đo được ép thành viên ở dạng hình trụ dẹt với độ dày  $d = 1 \text{ (mm)}$  và thiết bị đo P-E hiện tại chỉ đo được đến giá trị điện áp ngoài lớn nhất là 500 V nên mẫu chưa đạt đến giá trị độ phân cực bão hòa.

Tại tần số 1 kHz, mẫu có hằng số điện môi lớn nhất là 354 (xem hình 3.6). So sánh với một số tài liệu tham khảo [23] có thể thấy mẫu BaTiO<sub>3</sub> chế tạo bằng phương pháp thủy phân nhiệt thường có giá trị hằng số điện môi cao, nguyên nhân do vật liệu điều chế bằng phương pháp này có thể kiểm soát được về thành phần cấu trúc tỷ lệ lượng và sản phẩm bột có độ đồng nhất về kích thước hạt.



**Hình 3.6.** Sự phụ thuộc hằng số điện môi của mẫu BaTiO<sub>3</sub> vào tần số

Qua quá trình khảo sát cấu trúc tinh thể, hình thái học bề mặt cũng như tính chất điện của vật liệu BaTiO<sub>3</sub> với Ba/Ti = 1.6 nêu trên, mẫu vật liệu này được lựa chọn dùng làm nguồn vật liệu lõi cho quá trình xây dựng cấu trúc tổ hợp có định hướng cấu trúc lõi-vỏ BaTiO<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sẽ được đề cập ở các phần sau.

### 3.1.2. Chế tạo vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Mizutani và cộng sự [26] đã khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ  $\text{Fe}^{+2} : \text{Fe}^{+3}$  vào cơ chế hình thành hạt sắt từ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Tỉ lệ  $\text{Fe}^{+2} : \text{Fe}^{+3}$  khác nhau thay đổi từ 0.25 đến 2 được khảo sát và cho thấy tại giá trị  $\text{Fe}^{+2} : \text{Fe}^{+3} = 0.5$  thì sự tạo thành tinh thể Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> với kích thước hạt nhỏ hơn và sự kết tinh cao hơn. Ngược lại, khi tỉ lệ  $\text{Fe}^{+2} : \text{Fe}^{+3}$  lớn hơn 1, sự kết tinh tinh thể và kích thước hạt tăng lên do lượng Fe(OH)<sub>2</sub> dư theo phản ứng Schikorr trong phương pháp thủy phân nhiệt. Các kết quả được nhóm nghiên cứu đưa ra cũng cho thấy tỉ lệ phân tử  $\text{Fe}^{+2} : \text{Fe}^{+3}$  đóng vai trò quan trọng điều khiển tính chất của hạt Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thu được từ phương pháp thủy phân nhiệt.

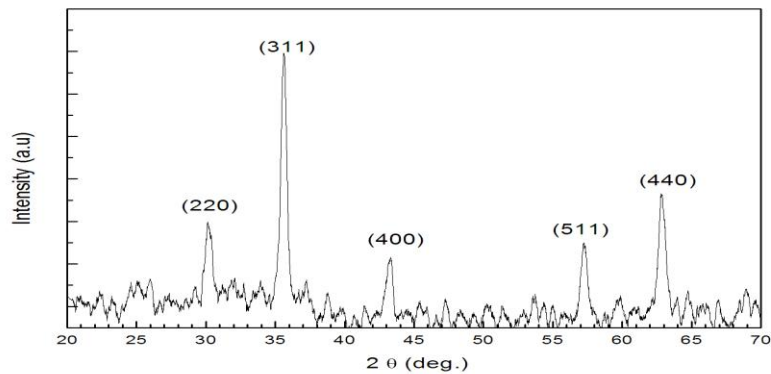
Trên cơ sở đó, vật liệu lõi Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> được chế tạo từ nguồn vật liệu  $\text{Fe}^{+2}$  và  $\text{Fe}^{+3}$  ban đầu với tỉ lệ  $\text{Fe}^{+2} : \text{Fe}^{+3} = 1 : 2$  sử dụng hệ thiết bị thủy phân nhiệt hiện có. Mẫu sau khi chế tạo được lọc rửa và sấy khô và tiếp đó khảo sát cấu trúc cũng như tính chất của vật liệu chế tạo được.

#### a. Cấu trúc tinh thể.

Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu cho thấy cấu trúc vật liệu dạng lập phương Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> được chế tạo bằng phương pháp thủy phân nhiệt với tỉ lệ  $\text{Fe}^{+2} : \text{Fe}^{+3} = 1 : 2$  (hình 3.7).

Từ giản đồ nhiễu xạ tia X có thể thấy rõ các đỉnh nhiễu xạ của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tương ứng với các mặt tinh thể (220), (311), (400), (511), (440) với cường độ lớn cho thấy sự định hướng của tinh thể.

Tính toán cho đỉnh có cường độ lớn nhất tại góc  $2\theta = 35.42^\circ$ , kích thước hạt tinh thể Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thu được từ phương pháp thủy phân nhiệt là khoảng 30 nm.



**Hình 3.7.** Giảm độ nhiễu xạ tia X của vật liệu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  được chế tạo bằng phương pháp thủy phân nhiệt

*b. Phân tích kích thước hạt*

Hệ đo phân bố kích thước hạt LB- 550 được sử dụng để khảo sát dải phân bố kích thước hạt  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  thu được từ quá trình chế tạo (hình 3.8). Khảo sát phân bố kích thước hạt của mẫu bột  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  được chế tạo bằng phương pháp thủy phân nhiệt cho thấy kích thước hạt sắt từ trung bình là 625 nm, dải phân bố kích thước hạt từ 280 nm đến 1600 nm (hình 3.8). Điều này là do các hạt sắt từ sau khi chế tạo dễ kết đám nhanh do ở kích thước nano mét, tỉ số diện tích bề mặt trên thể tích hạt lớn, do đó năng lượng ở bề mặt các hạt từ lớn. Sự kết đám của các hạt từ có xu hướng làm giảm năng lượng bề mặt của hạt.

*c. Tính chất từ*

Đường cong điện trở của vật liệu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  được đưa ra ở hình 3.9. Từ đường cong điện trở có thể thấy vật liệu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  chế tạo là vật liệu từ mềm với  $H_c = 193$  Oe,  $M_r = 5.8$  emu/g,  $M_s = 28.8$  emu/g (hình 3.9).

So sánh với vật liệu khối  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  có mômen từ bão hòa là 92 emu/g thì các hạt nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  có mômen từ bão hòa là 28.8 emu/g, nhỏ hơn rất nhiều so với vật liệu khối. Điều này được giải thích là do ảnh hưởng của việc giảm kích thước xuống dưới nano mét làm giảm từ độ tổng cộng của mẫu.

Mẫu vật liệu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  chế tạo bằng phương pháp thủy phân nhiệt được dùng làm nguồn vật liệu lõi cho vật liệu tổ hợp định hướng cấu trúc lõi-vỏ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{BaTiO}_3$  sẽ đưa ra ở các phần sau.

**3.2. Chế tạo vật liệu tổ hợp**

Sau khi chế tạo được các nguồn vật liệu lõi  $\text{BaTiO}_3$  và  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  riêng biệt, vật liệu tổ hợp với định hướng cấu trúc lõi-vỏ dựa trên hai nguồn vật liệu lõi này được chế tạo bằng phương pháp thủy phân nhiệt, đồng thời việc khảo sát cấu trúc, tính chất của hệ vật liệu cấu trúc mới này cũng được thực hiện, đặc biệt là khảo sát hình thái học cấu trúc của 2 hệ vật liệu tổ hợp  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$  và  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{BaTiO}_3$ .

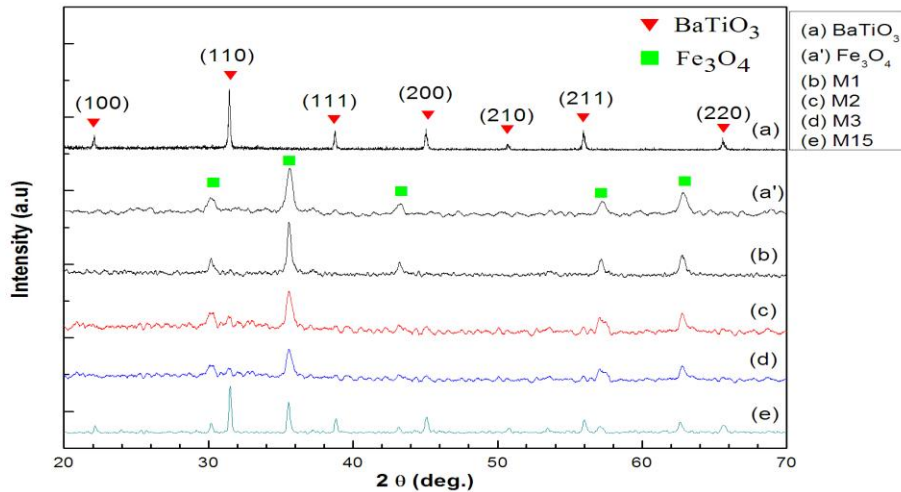
**3.2.1. Vật liệu tổ hợp  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$**

Các mẫu vật liệu tổ hợp định hướng lõi-vỏ  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$  được chế tạo với tỉ lệ lõi/vỏ  $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  khác nhau, từ 1/70, 1/60, 1/12, và 1/2 tương ứng với các mẫu M1, M2, M3, M15.

*a. Cấu trúc tinh thể*

Giảm độ nhiễu xạ tia X của các mẫu M1, M2, M3, M15 được trình bày trên hình 3.10 có thể cho thấy trong các mẫu tổ hợp có tồn tại cả hai pha của vật liệu  $\text{BaTiO}_3$  và  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  với cấu trúc tinh thể lập phương.





**Hình 3.10.** Giản đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu: (a) BaTiO<sub>3</sub>, (a') Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> và các mẫu tổ hợp định hướng lõi-vỏ BaTiO<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> với tỉ lệ lõi/vỏ khác nhau tương ứng như sau (b) M1 1/70, (c) M2 1/60, (d) M3 1/12 và (e) M15 1/2

Khi so sánh cấu trúc tinh thể của vật liệu BaTiO<sub>3</sub> riêng biệt với các mẫu tổ hợp BaTiO<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> với tỉ lệ BaTiO<sub>3</sub> tăng dần, chúng ta có thể thấy cường độ các đỉnh BaTiO<sub>3</sub> tăng dần và các đỉnh nhiễu xạ của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> giảm dần. Khi tỉ lệ lõi/vỏ BaTiO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> = 1/70, gần như không quan sát được các đỉnh BaTiO<sub>3</sub>. Điều này có thể được giải thích là do tỉ phần pha vật liệu (theo khối lượng) của lớp vật liệu vỏ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> lớn hơn nhiều so với vật liệu lõi BaTiO<sub>3</sub> nên các đỉnh nhiễu xạ của pha Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> chiếm ưu thế và không quan sát được các đỉnh nhiễu xạ của vật liệu lõi BaTiO<sub>3</sub>. Khi tăng thành phần BaTiO<sub>3</sub> lên thì các đỉnh nhiễu xạ của BaTiO<sub>3</sub> xuất hiện và cường độ đỉnh nhiễu xạ tăng lên, ví dụ với tỉ lệ lõi/vỏ = 1/2.

Mẫu M15 với tỉ lệ lõi/vỏ BaTiO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> = 1/2 là mẫu tổ hợp có sự tồn tại của cả hai pha vật liệu BaTiO<sub>3</sub> và Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> với các đỉnh nhiễu xạ mạnh nhất và không có sự xuất hiện của pha lạ. Do đó, mẫu này được sử dụng để phân tích cấu trúc vi mô như trình bày ở các phần tiếp sau.

#### *b. Cấu trúc vi mô*

Kết quả khảo sát sự phân bố kích thước hạt của các mẫu M1, M2, M3, M15 tương ứng với tỉ lệ lõi/vỏ lần lượt là 1/70, 1/60, 1/12, 1/2 được trình bày trên hình 3.11.

Từ ảnh phân bố kích thước hạt của các mẫu tổ hợp BaTiO<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> có thể đưa ra những nhận xét sau:

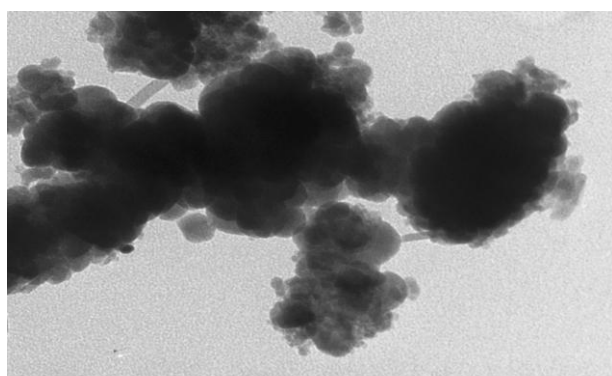
- Dải phân bố kích thước của các mẫu đều khá hẹp và đều nằm trong khoảng từ 200 nm đến 1500 nm. Trong đó, mẫu M1 có dải phân bố kích thước lớn nhất. Khi tăng tỉ lệ thành phần Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> trong vật liệu tổ hợp thì dải phân bố kích thước của vật liệu có xu hướng giảm nhẹ về vùng có kích thước hạt nhỏ hơn.

- Mẫu M1 có kích thước hạt có phân bố cao nhất trong dải từ 500 – 600 nm chiếm 12.4 %, mẫu M2 là 19 %, mẫu M3 là 23.5 % và mẫu M15 là 18%.

- Mẫu M15 cho thấy dạng phân bố kích thước hạt trong dải hẹp và phần trăm kích thước hạt ở các kích thước khác nhau chênh lệch ít. Trong khi đó, các mẫu M1, M2, M3 tuy có dải phân bố kích thước hẹp nhưng tỉ lệ phần trăm kích thước hạt ở các kích thước hạt khác nhau chênh lệch nhiều hơn. Như vậy, mẫu M15 cho thấy sự phân bố các hạt là đồng nhất hơn khi giảm tỉ lệ thành phần của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> trong vật liệu tổ hợp BaTiO<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

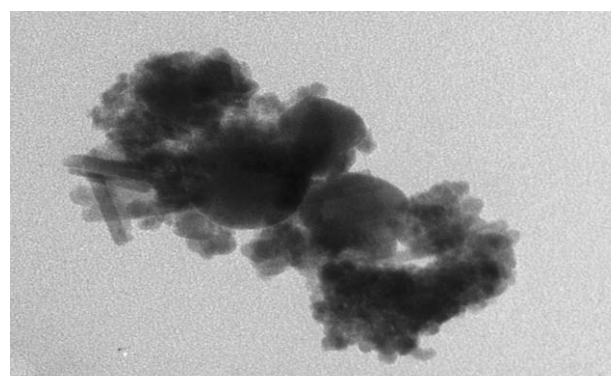
Từ những khảo sát trên, thiết bị TEM được sử dụng để phân tích cấu trúc vi mô của mẫu tổ hợp BaTiO<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> với mẫu M15. Kết quả ảnh TEM trên hình 3.12 đối với mẫu M15 cho thấy các hạt BaTiO<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tổ hợp sau khi chế tạo có đường kính nhỏ hơn 100 nm. Chúng ta có thể quan sát thấy sự hình thành các hạt sắt từ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bao một phần xung quanh hạt sắt

điện BaTiO<sub>3</sub>. Kích thước của các hạt sắt từ vào khoảng 20 nm. Kết quả này cũng cho thấy sự kết đám của các hạt khá lớn và chưa quan sát được sự hình thành của cấu trúc lõi-vỏ. Điều này có thể là do trong quá trình chế tạo, khi phân tán các hạt lõi sắt điện BaTiO<sub>3</sub>, các hạt BaTiO<sub>3</sub> vẫn chưa phân tán hoàn toàn và vẫn còn tồn tại các đám hạt BaTiO<sub>3</sub> với kích thước lớn mà nguyên nhân là do năng lượng liên kết trên bề mặt vật liệu BaTiO<sub>3</sub> rất lớn như đã khảo sát ở phần 3.1.1. Do đó hiệu suất hình thành các hạt cấu trúc lõi-vỏ thấp. Sự kết đám lớn của các hạt từ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ở bên ngoài mà không bao bọc xung quanh hạt sắt từ BaTiO<sub>3</sub> cho thấy quá trình biến tính hóa bề mặt của hạt BaTiO<sub>3</sub> để hình thành các liên kết –OH trên bề mặt hạt BaTiO<sub>3</sub> là chưa tốt. Thêm nữa, sự hình thành các đám hạt Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> riêng lẻ cho thấy quá trình mọc tinh thể Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nhanh hơn quá trình khuếch tán các ion Fe<sup>2+</sup> và Fe<sup>3+</sup> lên bề mặt của các hạt sắt điện BaTiO<sub>3</sub>. Điều này có thể do sự hình thành các liên kết –OH trên bề mặt hạt BaTiO<sub>3</sub> chưa tạo được lớp phủ đồng nhất và mật độ cao trên bề mặt.



BTO - Fe3O4 - Hong-001  
Print Mag: 125000x @ 51 mm

100 nm



BTO - Fe3O4 - Hong-002  
Print Mag: 167000x @ 51 mm

100 nm

**Hình 3.12.** Ảnh TEM của mẫu M15 tổ hợp BaTiO<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

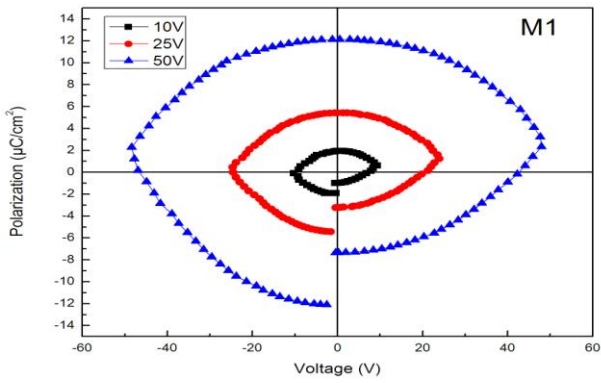
tỉ lệ lõi/vỏ = 1/2

*c. Tính chất điện*

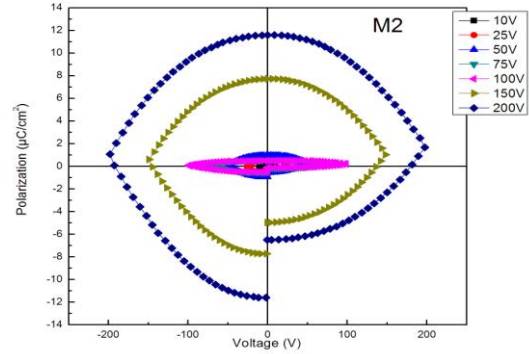
Sự phụ thuộc của độ phân cực vào điện áp của các mẫu M1, M2, M3, M15 được trình bày trên hình 3.13.

Các mẫu tổ hợp BaTiO<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> đều có dòng rò lớn khi ở điện thế nhỏ (hình 3.14, 3.15). Với mẫu M1 tỉ lệ lõi/vỏ BaTiO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> là 1/70, ở điện thế 10V đặt vào, dòng rò của mẫu là  $2.6 \times 10^{-4}$  A, và khi tăng thế lên tới giá trị 50V thì dòng rò lên tới 0.1 A (xem hình 3.14). Khi tăng tỉ lệ lõi/vỏ, giảm tỉ phần pha vật liệu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thì dòng rò giảm xuống. Với các mẫu M3, M15 đường cong điện trở dạng suy biến, hay dạng vôn tay và dòng rò vẫn lớn (hình 3.13). Nguyên nhân có thể do cấu trúc các hạt tổ hợp BaTiO<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> với các hạt Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ở bên ngoài các hạt sắt điện BaTiO<sub>3</sub> có tính chất dẫn điện và tạo thành một số kênh dẫn, gây ra dòng rò lớn trong mẫu.

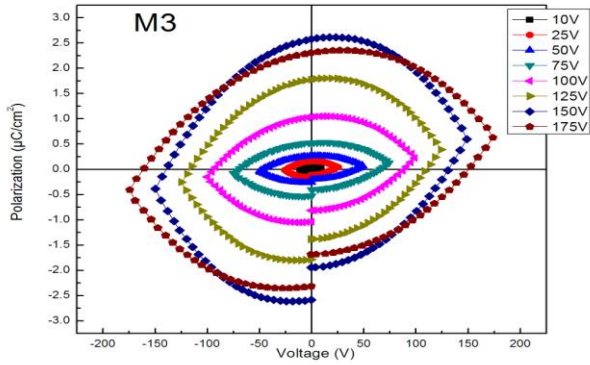
Kết quả khảo sát sự phụ thuộc của hằng số điện môi của các mẫu M1, M2, M3, M15 vào tần số, trong dải từ 1 kHz đến 4 MHz đo tại điện thế 5V, được trình bày lần lượt trên hình 3.16a-d. Từ kết quả đo chúng ta thấy hằng số điện môi của các mẫu đạt giá trị lớn nhất tại tần số  $f = 1$  kHz, khi tăng tần số đo thì hằng số điện môi giảm. Kết quả so sánh hằng số điện môi của các mẫu đo tại cùng tần số  $f = 1$  kHz được đưa ra ở hình 3.17. Khi giảm tỉ lệ BaTiO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, tức là tăng tỉ lệ của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> trong vật liệu ban đầu thì hằng số điện môi tăng lên. Hiện tượng tăng lên của hằng số điện môi có thể liên quan đến sự hình thành và phân bố của các hạt/đám hạt Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> như đề cập ở trên.



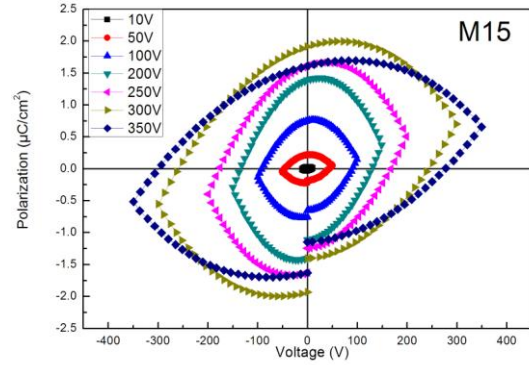
(a)



(b)

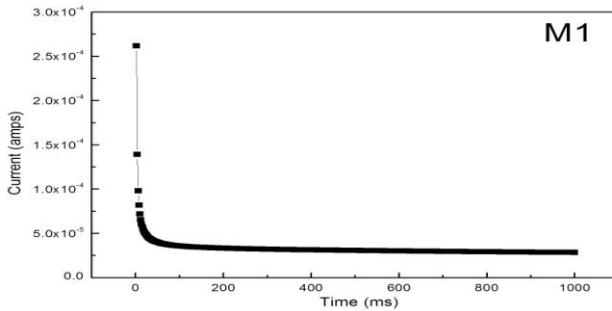


(c)

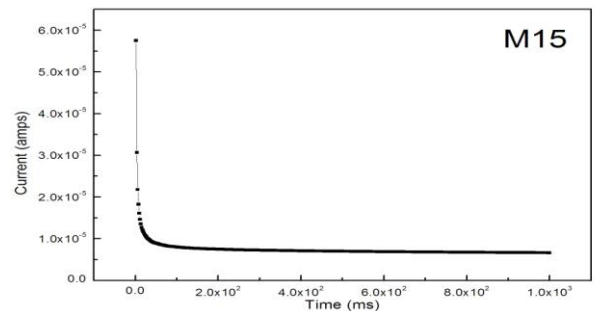


(d)

**Hình 3.13.** Đường cong điện trở của vật liệu tổ hợp  $\text{BaTiO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$  với tỉ lệ lõi/vỏ khác nhau lần lượt là: (a) M1 1/70, (b) M2 1/60, (c) M3 1/12, (d) M15 1/2

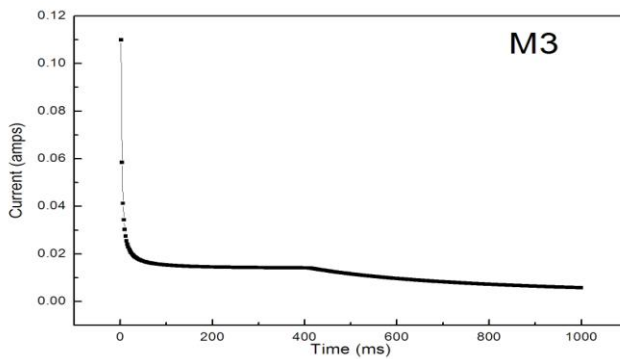


(a)

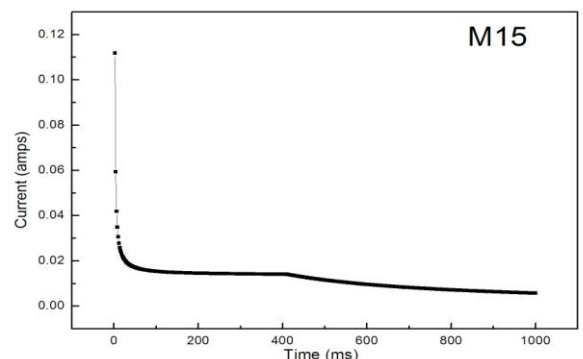


(b)

**Hình 3.14.** Dòng rò theo thời gian của hai mẫu (a) M1, (b) M15 tại điện áp 10V

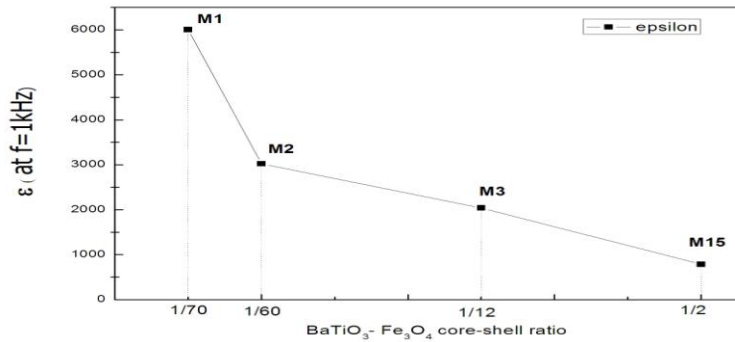


(a)



(b)

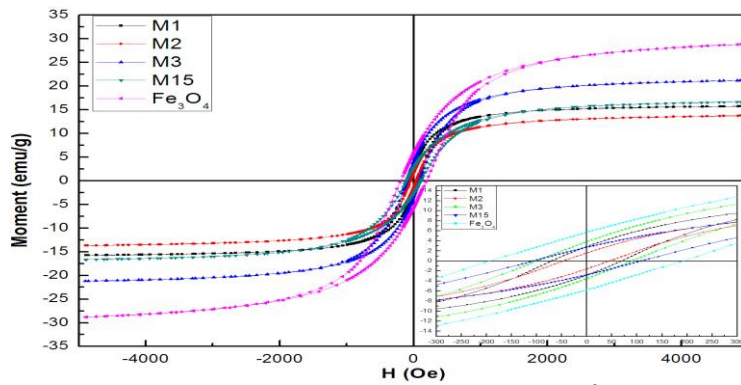
**Hình 3.15.** Dòng rò theo thời gian của các mẫu: (a) mẫu M3 tại điện áp 175V, (b) M15 tại điện áp đặt vào 350V



**Hình 3.17.** So sánh hằng số điện môi của các mẫu tại tần số  $f = 1\text{kHz}$

*d. Tính chất từ*

Kết quả đo đường cong từ trễ của các mẫu vật liệu tổ hợp BaTiO<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> được khảo sát bằng cách đo đường cong từ trễ của các mẫu M1, M2, M3, M15 được trình bày trên hình 3.18.



**Hình 3.18.** Đường cong từ trễ của các mẫu vật liệu tổ hợp BaTiO<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> với tỉ lệ lõi/vỏ khác nhau M1, M2, M3, M15 so sánh với Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Từ đường cong từ trễ cho thấy các mẫu đều thể hiện tính chất từ mềm ở nhiệt độ phòng với lực kháng từ, mômen từ bão hòa và mômen từ dư đều nhỏ hơn vật liệu đơn pha Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Việc độ từ hóa giảm so với vật liệu đơn pha có thể được xem xét là do sự tồn tại pha không từ trong cấu trúc vật liệu. Bảng 3.1 đưa ra những so sánh về lực kháng từ, từ độ bão hòa và từ độ dư đối với các mẫu.

**Bảng 3.1.** So sánh giá trị  $H_c$ ,  $M_r$ ,  $M_s$  của các mẫu M1, M2, M3, M15 với Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Tên mẫu	Tỉ lệ lõi/vỏ	$H_c$ (Oe)	$M_r$ (emu/g)	$M_s$ (emu/g)
M1	1/70	46	1.6	13.7
M2	1/60	70	2.8	15.7
M3	1/12	95	3.7	21.2
M15	1/2	105	2.4	17.1
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	195	5.8	28.8

Khi giảm tỉ phần pha vật liệu vỏ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thì  $H_c$  cũng tăng lên. Điều này có thể được giải thích là do trong cấu trúc vật liệu tổ hợp có chứa đồng thời cả hai pha vật liệu, trong đó một pha vật liệu không từ BaTiO<sub>3</sub>. Các hạt BaTiO<sub>3</sub> này sẽ đóng vai trò như các tâm cản trở sự khử từ của pha Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, dẫn đến sự tăng của  $H_c$ .

Khi tăng tỉ lệ BaTiO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thì ban đầu các giá trị từ độ bão hòa và từ độ dư đều tăng trước khi giảm xuống ở tỉ lệ 1/2. Khi tỉ lệ BaTiO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> lớn hơn, 1/2 với mẫu M15 thì giá trị từ độ bão hòa và từ dư bắt đầu giảm. Điều này có thể giải thích là do trong hệ vật liệu có sự tương tác giữa hai pha sắt từ và sắt điện làm thay đổi tính chất của hệ vật liệu. Như đã đề cập

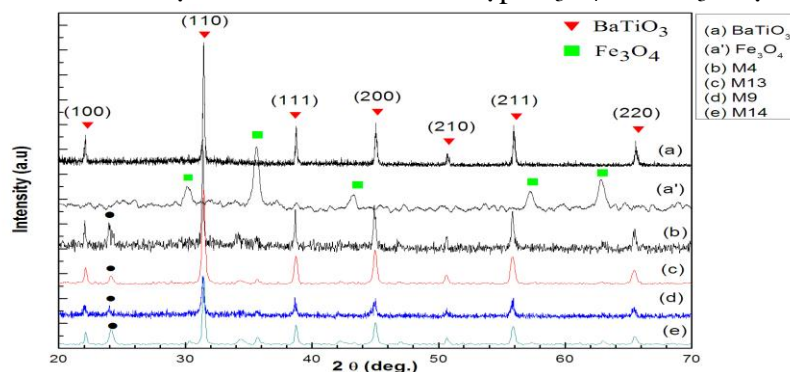
sự tồn tại của pha không từ BaTiO<sub>3</sub> đóng góp như một yếu tố cản trở quá trình quay của các đômên từ trong vật liệu từ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (hình 3.19).

### 3.2.2. Vật liệu tổ hợp Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-BaTiO<sub>3</sub>

Với quy trình chế tạo vật liệu tổ hợp định hướng lõi-vỏ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-BaTiO<sub>3</sub> được đưa ra ở chương 2, các mẫu cấu trúc lõi là Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, vỏ là BaTiO<sub>3</sub> với tỉ lệ lõi/vỏ khác nhau sau khi chế tạo được khảo sát cấu trúc tinh thể, hình thái học bề mặt và các tính chất điện, từ tương ứng.

#### a. Cấu trúc tinh thể

Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu tổ hợp Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-BaTiO<sub>3</sub> được đưa ra ở hình 3.20.



**Hình 3.20.** Giản đồ nhiễu xạ tia X của (a) BaTiO<sub>3</sub>, (a') Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> và các mẫu tổ hợp Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-BaTiO<sub>3</sub> với tỉ lệ lõi/vỏ: (b) M4 1/20, (c) M13 1/10, (d) M9 1/6, (e) M14 1/3

Từ kết quả giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy các mẫu tổ hợp đều tồn tại cả hai pha: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> và BaTiO<sub>3</sub>. Khi giảm tỉ lệ lõi/vỏ, nghĩa là giảm thành phần pha BaTiO<sub>3</sub> thì cường độ các đỉnh nhiễu xạ của BaTiO<sub>3</sub> giảm và cường độ các đỉnh nhiễu xạ của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tăng lên (hình 3.20). Bên cạnh đó, ở vị trí góc  $2\theta = 24.2^\circ$  xuất hiện một đỉnh nhiễu xạ lạ có cường độ nhỏ. Dùng phân tích dữ liệu chuẩn ICDD (International Centre for Diffraction Data) cho thấy đỉnh ở vị trí góc  $2\theta = 24.2^\circ$  là đỉnh của pha vật liệu BaCO<sub>3</sub> cấu trúc tinh thể dạng orthorhombic. Sự tồn tại của pha BaCO<sub>3</sub> có thể là do phản ứng của Ba<sup>2+</sup> và CO<sub>2</sub> trong không khí và dung môi trong quá trình chế tạo mẫu. Quan sát đỉnh lạ BaCO<sub>3</sub> cũng được đề cập trong nghiên cứu chế tạo BaTiO<sub>3</sub> bằng phương pháp thủy phân nhiệt của nhóm Eckert [16] và Zhu [42].

#### b. Cấu trúc vi mô

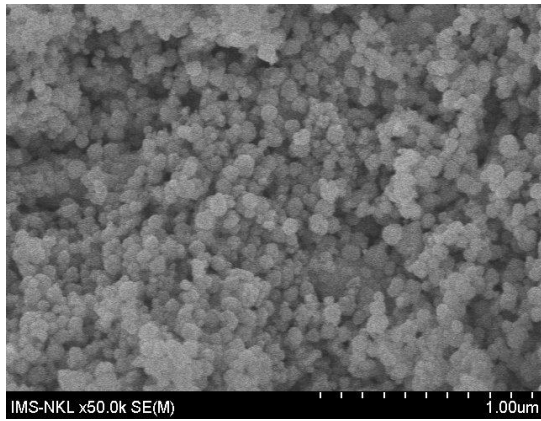
Kết quả khảo sát sự phân bố kích thước hạt của các mẫu M4, M13, M9, M14 tương ứng với tỉ lệ lõi/vỏ lần lượt là 1/20, 1/10, 1/6, 1/3 được trình bày trên hình 3.21.

Đối với vật liệu tổ hợp Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-BaTiO<sub>3</sub>, các mẫu với tỉ lệ lõi/vỏ khác nhau đều có dải phân bố kích thước hạt rộng, trong đó mẫu M4, M13 và M9 cho thấy sự phân bố kích thước hạt đồng đều hơn với tỉ lệ phần trăm các hạt ở các kích thước khác nhau chênh lệch không nhiều.

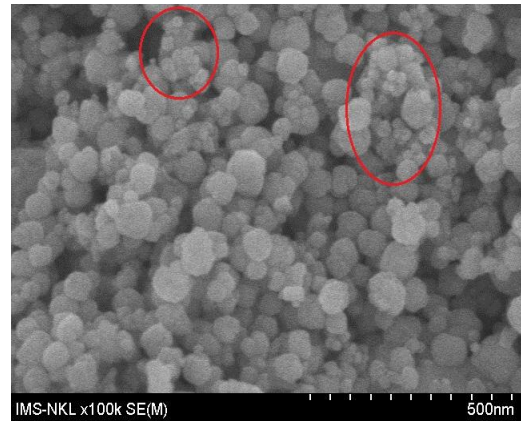
Khi tăng tỉ lệ thành phần Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> trong vật liệu tổ hợp thì dải phân bố kích thước hạt có xu hướng dịch chuyển về vùng có kích thước hạt lớn hơn. Mẫu M14 có dải phân bố ở kích thước hạt lớn là khá rộng, cũng cần lưu ý rằng từ kết quả nhiễu xạ tia X ở hình 3.20 đã đưa ra ở trên, mẫu M14 có tỉ lệ thành phần Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nhiều hơn so với các mẫu còn lại nên đây có thể là nguyên nhân làm tăng kích thước hạt.

Giá trị phân bố cao nhất, tương ứng với các hạt có kích thước trong khoảng  $200 \div 300$  nm, chiếm tỉ lệ lần lượt là 11.5% trong mẫu M4, 12% với mẫu M13 và 14% với mẫu M9.

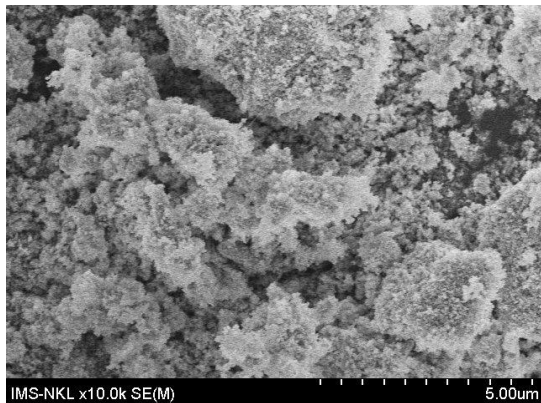
Cấu trúc vi mô của mẫu M9 được khảo sát, sử dụng thiết bị FE-SEM được trình bày trên hình 3.22.



(a)



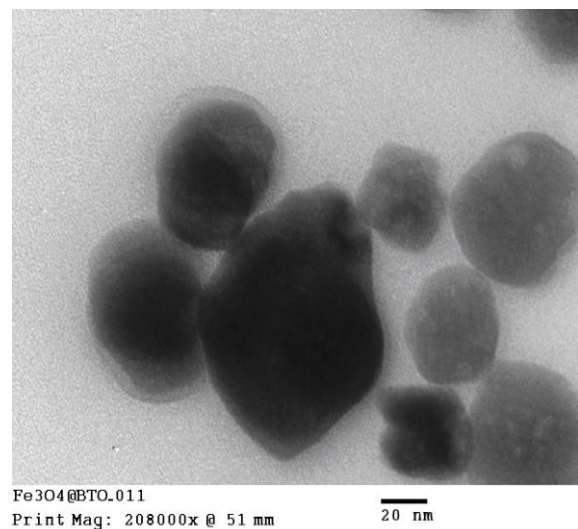
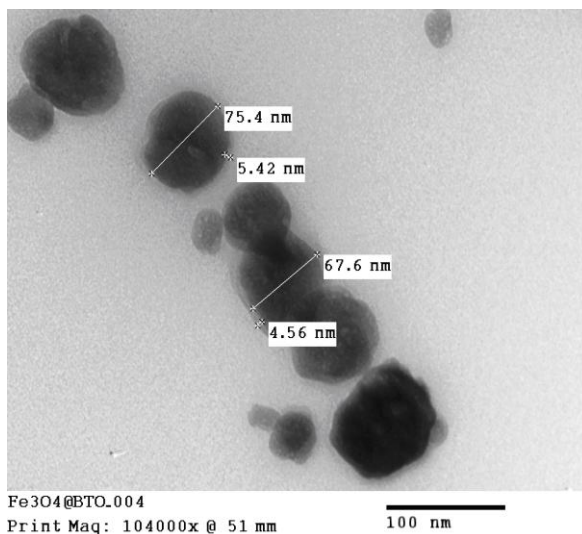
(b)



(c)

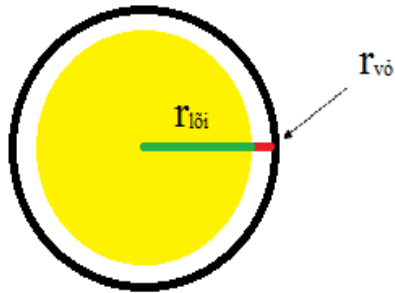
**Hình 3.22.** Ảnh FE-SEM của mẫu M9 lõi-vỏ  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$  với tỉ lệ lõi/vỏ là 1/6

Từ kết quả ảnh FE-SEM của mẫu M9 chúng ta có thể quan sát thấy sự tồn tại của các đám hạt lớn (hình 3.22c) trong vật liệu xen kẽ với các hạt, đám hạt có kích thước nhỏ hơn. Điều này phù hợp với kết quả đo phân bố kích thước hạt đã được đề cập ở hình 3.21. Khi quan sát mẫu ở độ phân giải cao hơn (hình 3.22a, 3.22b) cho thấy kích thước các hạt sau khi chế tạo khá đồng đều và tương đối nhỏ cỡ  $70 \sim 90$  nm. Đặc biệt ở vùng được khoanh tròn trên ảnh FE-SEM của mẫu M9 (hình 3.22.b), chúng ta thấy có sự hình thành lớp hạt mỏng bao phủ bên ngoài các hạt lớn. Điều đó cho thấy có thể đã có sự hình thành lớp vỏ  $\text{BaTiO}_3$  bao bọc bên ngoài các hạt sắt từ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Để khẳng định điều này, thiết bị TEM được sử dụng để khảo sát cấu trúc vi mô ở độ phân giải cao hơn (hình 3.23).



**Hình 3.23.** Ảnh TEM của mẫu M9 lõi-vỏ  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$

Kết quả phân tích ảnh TEM của mẫu tổ hợp M9 tỉ lệ lõi/vỏ  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaTiO}_3 = 1/6$  được đưa ra ở hình 3.23 cho thấy, các hạt có kích thước khá đồng đều, khoảng  $70 \div 80$  nm và vẫn còn tồn tại một lượng nhỏ các hạt có kích thước nhỏ hơn, cỡ 20 nm, phù hợp với kết quả FE-SEM đã đưa ra ở trên. Trên mẫu M9 cũng quan sát rõ được cấu trúc lõi-vỏ  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$  với kích thước tổng cộng vào khoảng  $\sim 70$  nm, độ dày lớp vỏ  $\text{BaTiO}_3$  cỡ 5 nm.



Xét mẫu M9 với các hạt có cấu trúc lõi-vỏ  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ , tỉ lệ lõi/vỏ ban đầu là  $1/6$  (theo khối lượng), đường kính lớp lõi  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  vào khoảng 70 nm và độ dày lớp vỏ cỡ 5 nm. Coi các hạt có cấu trúc hình cầu đồng nhất, khối lượng riêng của  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  là  $5.17 \text{ g/cm}^3$ , khối lượng riêng của  $\text{BaTiO}_3$  là  $6.02 \text{ g/cm}^3$ . Với cấu trúc lõi-vỏ chúng ta có:

$$r_{\text{lõi-vỏ}} = r_{\text{lõi}} + r_{\text{vỏ}}$$

$r_{\text{lõi}}$  là bán kính lớp lõi,  $r_{\text{vỏ}}$  là chiều dày lớp vỏ, và

$$V_{\text{vỏ}} = V_{\text{lõi-vỏ}} - V_{\text{lõi}}$$

$$\text{hay } V_{\text{vỏ}} = \frac{4}{3} \pi r_{\text{lõi-vỏ}}^3 - \frac{4}{3} \pi r_{\text{lõi}}^3$$

Từ kết quả ảnh TEM chúng ta tính được:

$$r_{\text{lõi-vỏ}} = 70/2 + 5 = 40 \text{ nm và } r_{\text{lõi}} = 70/2 = 35 \text{ (nm)}$$

do đó:

$$V_{\text{vỏ}} = \left( \frac{4}{3} \pi 40^3 - \frac{4}{3} \pi 35^3 \right) \cdot 10^{-27} \text{ (m}^3\text{)}$$

Chúng ta có công thức tính khối lượng:  $m = V \cdot \rho$

trong đó:  $m$  là khối lượng của hạt,  $V$  là thể tích của hạt,  $\rho$  là khối lượng riêng của vật liệu. Từ đó có thể thiết lập tỉ lệ khối lượng lõi trên khối lượng vỏ:

$$\frac{m_{\text{lõi}}}{m_{\text{vỏ}}} = \frac{V_{\text{lõi}} \rho_{\text{lõi}}}{V_{\text{vỏ}} \rho_{\text{vỏ}}}$$

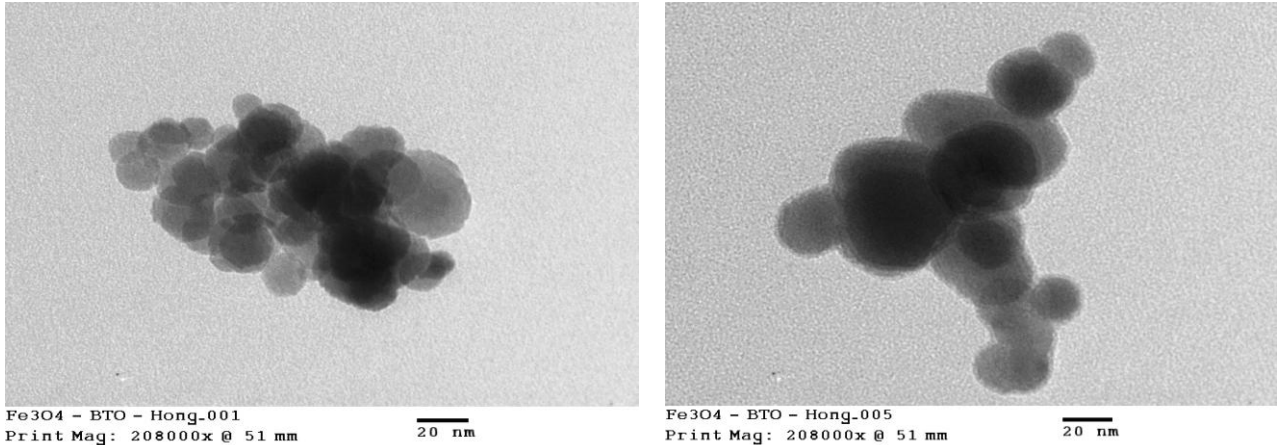
$$\frac{m_{\text{lõi}}}{m_{\text{vỏ}}} = \frac{\frac{4}{3} \pi 35^3 \cdot 10^{-27} \cdot (5,17 \cdot 10^{-6})}{\left( \frac{4}{3} \pi 40^3 - \frac{4}{3} \pi 35^3 \right) \cdot 10^{-27} \cdot (6,02 \cdot 10^{-6})}$$

suy ra:

$$\frac{m_{\text{lõi}}}{m_{\text{vỏ}}} = 2.602$$

Trong khi đó mẫu M9 có tỉ lệ lõi/vỏ  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$  ban đầu theo khối lượng là  $1/6 = 0.167 \ll 2.602$ . Điều này cho thấy rằng ngoài cấu trúc lõi-vỏ thì vẫn có các hạt sắt điện  $\text{BaTiO}_3$  trong mẫu M9.

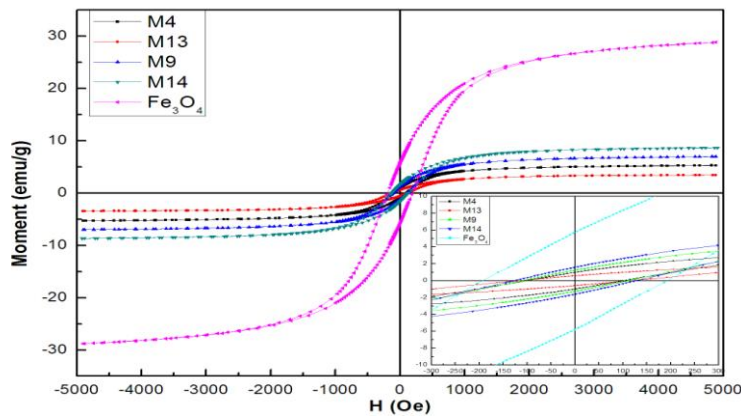
Kết quả thu được từ ảnh TEM của mẫu M14 có tỉ lệ lõi/vỏ  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$  là  $1/3$  (hình 3.24) cũng cho thấy sự xuất hiện của cấu trúc lõi/vỏ tuy tỉ lệ còn thấp. Sự kết đám của các hạt cũng được quan sát thấy, phù hợp với kết quả đo phân bố kích thước hạt ở hình 3.21d.



**Hình 3.24.** Ảnh TEM của mẫu M14 tỉ lệ lõi/vỏ  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$  là 1/3

*c. Tính chất từ*

Tính chất từ của vật liệu cấu trúc lõi-vỏ  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$  được khảo sát. Đường cong từ trễ của các mẫu M4, M13, M9, M14 được trình bày ở hình 3.25.



**Hình 3.25.** Đường cong từ trễ của các mẫu tổ hợp cấu trúc  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$  với tỉ lệ lõi/vỏ khác nhau M4, M13, M9, M14 tương ứng lần lượt là 1/20, 1/10, 1/6, 1/3

Kết quả thu được cho thấy các mẫu đều có đường cong từ trễ của vật liệu từ mềm ở nhiệt độ phòng. Các mẫu đều có lực kháng từ  $H_c$ , từ độ bão hòa  $M_s$  và từ độ dư  $M_r$  nhỏ hơn so với vật liệu sắt từ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  cùng chế tạo bằng phương pháp thủy phân nhiệt như đã đưa ra ở phần 3.1.2. Do sự đóng góp của pha không từ  $\text{BaTiO}_3$  đã làm giảm tính chất từ của vật liệu tổ hợp so với vật liệu sắt từ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - vật liệu lớp lõi ban đầu.

Bảng 3.2 tập hợp các giá trị  $H_c$ ,  $M_r$ ,  $M_s$  của các mẫu  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$  với tỉ lệ lõi/vỏ khác nhau. Nhìn chung lực kháng từ  $H_c$  có xu hướng tăng trong khi từ độ của các mẫu có xu hướng giảm khi tăng tỉ lệ lõi/vỏ (xem thêm hình 3.26). Sự tăng của  $H_c$  có thể được giải thích trên cơ sở sự tương tác giữa pha không từ tính  $\text{BaTiO}_3$  với pha từ tính  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Ở cấu hình lõi/vỏ, các pha tiếp xúc nhau và lớp vỏ  $\text{BaTiO}_3$  có thể đóng vai trò như các vị trí cản trở quá trình từ hóa. Sự suy giảm của giá trị  $M_s$  và  $M_r$  trong các vật liệu tổ hợp này cần có thêm những nghiên cứu khác để làm sáng tỏ.

**Bảng 3.2.** So sánh các giá trị  $H_c$ ,  $M_r$ ,  $M_s$  của các mẫu tổ hợp  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$  với tỉ lệ lõi/vỏ tương ứng là: M4 1/20, M13 1/10, M9 1/6, M14 1/3

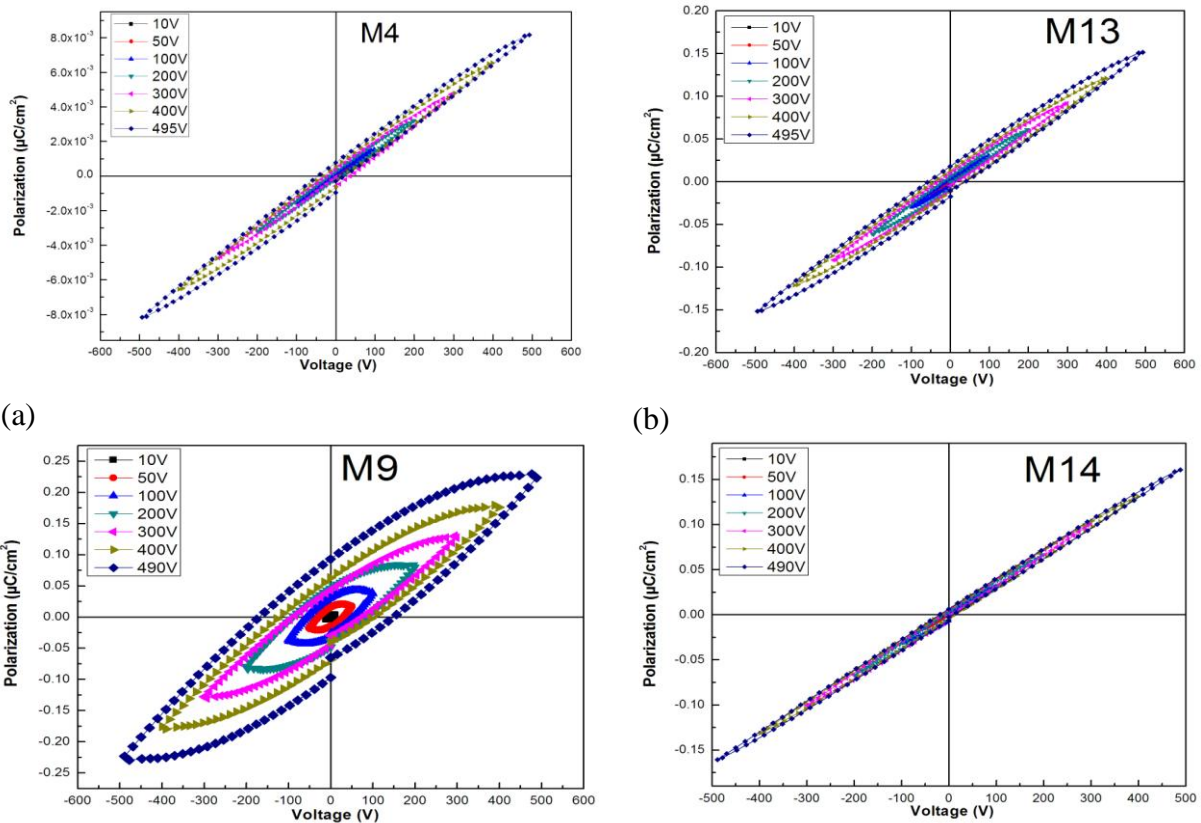
Mẫu	Tỉ lệ lõi/vỏ	$H_c$ (Oe)	$M_r$ (emu/g)	$M_s$ (emu/g)
M4	1/20	100	1.1	5.9
M13	1/10	115	0.3	2.0
M9	1/6	110	0.7	3.9



M14	1/3	125	0.7	4.0
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	195	5.8	28.8

*d. Tính chất điện*

Phép đo hằng số điện môi và đường cong điện trở P-E được thực hiện trên các mẫu tổ hợp có dạng đĩa. Kết quả trên hình 3.27 cho thấy các mẫu đều có đường cong điện trở, trong đó mẫu M9 với tỉ lệ lõi/vỏ 1/6 cho thấy độ phân cực điện dư là lớn nhất  $P_r = 0.09 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  so với các mẫu tổ hợp Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-BaTiO<sub>3</sub> với tỉ lệ lõi/vỏ khác.



(a) (b) (c) (d)  
**Hình 3.27.** Đường cong điện trở của các mẫu tổ hợp Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-BaTiO<sub>3</sub> với tỉ lệ lõi/vỏ khác nhau: (a) M4 1/20, (b) M13 1/10, (c) M9 1/6, (d) M14 1/3

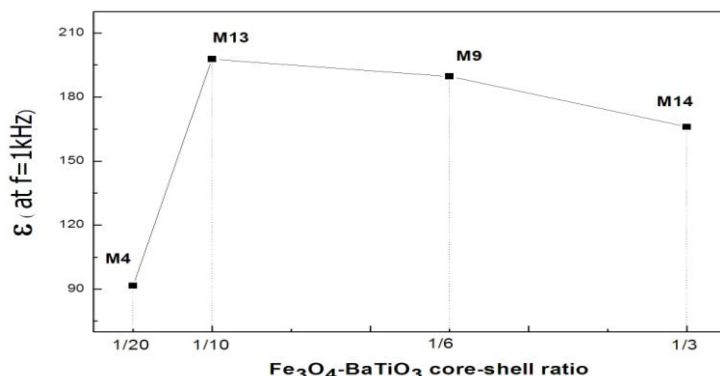
Một điểm lưu ý đó là các mẫu đều chưa đạt đến trạng thái phân cực điện bão hòa do hệ thiết bị đo được sử dụng có điện thế cao nhất là 500 V nên không tạo ra được điện trường lớn. Tất cả các mẫu đều có dòng rò nhỏ  $10^{-6} - 10^{-5}$  A.

Ở tỉ lệ lõi/vỏ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub> là 1/20 thì lực kháng điện  $E_c$  là lớn do sự đóng góp của pha sắt điện BaTiO<sub>3</sub> với tỉ phần pha lớn hơn nhiều so với vật liệu lõi (bảng 3.3). Khi giảm tỉ phần pha vật liệu BaTiO<sub>3</sub> thì lực kháng điện  $E_c$  giảm theo.

**Bảng 3.3.** Độ phân cực điện dư, độ phân cực điện bão hòa và lực kháng điện của các mẫu tổ hợp Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-BaTiO<sub>3</sub> với tỉ lệ lõi-vỏ khác nhau

Mẫu	Tỉ lệ lõi/vỏ	$P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$E_c$ (kV/cm)
M4	1/20	0	49.5
M13	1/10	0.02	6.2
M9	1/6	0.09	16.3
M14	1/3	0.01	7.0

Khi tăng tần số, giá trị hằng số điện môi của tất cả các mẫu đều giảm với mức độ khác nhau (hình 3.29). Các mẫu tổ hợp M13 và M9 có giá trị hằng số điện môi lớn nhất ~ 190. Một điểm đáng lưu ý đó là mẫu M9 có cấu trúc lõi-vỏ khá rõ ràng (xem hình 3.23), trong khi đó mẫu M13 có tỉ phần pha lạ là nhỏ nhất (xem hình 3.20). Sự tồn tại của cấu trúc lõi-vỏ nhờ đó có tương tác giữa hai pha sắt điện và sắt từ, cũng như việc giảm thiểu được sự tồn tại của pha lạ có thể là các nguyên nhân dẫn đến giá trị  $\epsilon$  cao của vật liệu.



**Hình 3.29.** So sánh hằng số điện môi của các mẫu tổ hợp  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$  với tỉ lệ lõi/vỏ khác nhau: M4 1/20, M13 1/10, M9 1/6, M14 1/3

### 3.3. So sánh hai vật liệu tổ hợp định hướng cấu trúc lõi-vỏ $\text{BaTiO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ và $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$

Từ các kết quả khảo sát các tính chất của hai dạng cấu trúc lõi-vỏ  $\text{BaTiO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$  và  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$  có những nhận xét chính như sau:

Tính chất	Vật liệu tổ hợp định hướng lõi-vỏ $\text{BaTiO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$	Vật liệu tổ hợp định hướng lõi-vỏ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$
Cấu trúc tinh thể	Gồm hai pha $\text{BaTiO}_3$ và $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , không có sự hình thành pha lạ.	Gồm hai pha $\text{Fe}_3\text{O}_4$ và $\text{BaTiO}_3$ , có một lượng nhỏ pha lạ.
Cấu trúc vi mô	- Phân bố kích thước hạt cao nhất trong dải 500–600 nm. Kích thước hạt ~ 80 nm. - Chưa thấy cấu trúc lõi-vỏ rõ ràng	- Phân bố kích thước hạt cao nhất trong dải 200–300 nm. Kích thước hạt ~ 70 nm. - Quan sát được cấu trúc lõi-vỏ
Tính chất điện	- Hằng số điện môi tăng theo tỉ phần $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . - Không có đường cong điện trễ, dòng rò các mẫu lớn	- Hằng số điện môi tăng theo tỉ phần $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . - Có đường cong điện trễ, dòng rò nhỏ
Tính chất từ	Có đường cong từ trễ	Có đường cong từ trễ

Từ những kết quả thu được, tôi đề xuất và đang thử nghiệm một số giải pháp nhằm tăng hiệu suất của cấu trúc lõi/vỏ sắt điện-sắt từ như: khả năng phân tán hạt lõi, biến tính hóa bề mặt hạt lõi và quá trình đưa các ion để hình thành lớp vỏ đến bề mặt của hạt lõi,... Quá trình phân tán các hạt lõi càng tốt thì càng giảm sự kết đám của các hạt lõi do lực hút van der Waals giữa các hạt, tỉ số diện tích bề mặt trên đơn vị thể tích hạt lớn, từ đó tăng cường khả năng biến tính hóa bề mặt của hạt lõi. Sau quá trình biến tính hóa bề mặt, việc tạo lớp phủ đồng nhất của các ion tiền chất để chế tạo lớp vỏ làm hiệu suất bọc lõi-vỏ tăng lên. Nồng độ của các ion tiền chất lớp vỏ thấp để giảm quá trình phát triển mầm tinh thể, tăng cường mật độ các mầm tinh thể ở trên bề mặt hạt lõi.

Hướng nghiên cứu tương lai sẽ được phát triển để khắc phục và giải quyết những khó khăn trên.

## Kết luận

Trong luận văn này, vật liệu tổ hợp sắt điện-sắt từ định hướng cấu trúc lõi-vỏ dạng  $\text{BaTiO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$  và  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$  đã được chế tạo bằng phương pháp thủy phân nhiệt. Các kết quả chính thu được từ luận văn bao gồm:

- Đã chế tạo được các vật liệu tổ hợp  $\text{BaTiO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$  và  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$  ở các tỉ phần pha ban đầu khác nhau và đã khảo sát ảnh hưởng này lên các tính chất của vật liệu tổ hợp như cấu trúc tinh thể, cấu trúc vi mô, các tính chất điện và từ.

- Mẫu vật liệu tổ hợp định hướng lõi-vỏ  $\text{BaTiO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$  có cấu trúc tinh thể chứa cả hai pha  $\text{BaTiO}_3$  và  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , trong đó với tỉ lệ  $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  bằng 1/2 cho thấy kích thước hạt nhỏ  $\sim 80$  nm và phân bố kích thước hạt nằm trong dải hẹp. Sự hình thành các đám hạt  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bao xung quanh các hạt  $\text{BaTiO}_3$  đã được quan sát thấy, tuy nhiên hiệu suất cần được cải thiện.

- Mẫu vật liệu tổ hợp định hướng lõi-vỏ  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$  có sự tồn tại lượng nhỏ pha lạ bên cạnh hai pha vật liệu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  và  $\text{BaTiO}_3$ . Kích thước các hạt  $\sim 70$  nm và có dải phân bố khá đồng đều cho tất cả các mẫu. Cấu trúc lõi-vỏ được quan sát rõ ràng với mẫu có tỉ lệ  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$  bằng 1/6, với đường kính lớp lõi  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  từ 60 – 70 nm và độ dày lớp vỏ  $\text{BaTiO}_3 \sim 5$  nm.

## References

### Tiếng Việt

1. Nguyễn Phú Thùy (2002), “Vật lý các hiện tượng từ”, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội.
2. Nguyễn Hữu Đức (2003), “Vật lý chuyển pha”, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội.

### Tiếng Anh

3. Ahmad Safari, Rajesh K. Panda, and Victor F. Janas, “Ferroelectric Ceramics: Processing, Properties & Applications, Department of Ceramic Science and Engineering”, Rutgers University, Piscataway NJ 08855, USA, pp. 31.
4. Alessio Bassano, Vishwanath Kalayani, Lavinia P. Curecheriu, Maria T. Buscaglia, Vincenzo Buscaglia, Liliana Mitoseriu, Paolo Nanni (2010), “Nanoferroelectric perovskite oxides with unusual morphology produced by different synthesis procedures”, Processing and Application of Ceramics Vol. 4, No. 3, pp.147-156.
5. A.J. Moulson and J. M. Herbert (1990), “Ferroelectric Ceramics : Processing, properties and applications”, Chapman and Hall, London.
6. B. D. Cullity (1972), “Introduction to Magnetic Material”, Addison – Wesley Publishing Company, pp. 181.
7. B. Jaffe, W. R. Cook Jr., and H. Jaffe (1971), “Piezoelectric Ceramics”, Academic Press, London.
8. C. E. Land (1989), J. Am. Ceram Soc, 72, 2059.
9. D. Khomskii (2009), “Classifying multiferroics: Mechanisms and effects”, Physics 2, 20.
10. E. T. Keve, S. C. Abrahams, and J. L. Berkstein (1969), 51, 4928; (1970), J.Chem. Phys, 53, 3279.
11. F.Bertaunt, F.forrat, and P.Fang (1963), C.R. Acad. Sci. 256, 1958.
12. G. A. Smolenskii (1962), Fizika Tverdogo Tela 4, 1095.
13. H.K. Park, S.H. Choi, J.H. Oh, T. Ko (2004), “Preparation and characteristics of a magnetic–dielectric ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ ) composite by ferrite plating with ultrasound irradiation”, Phys. Stat. Sol. 241, No7, pp. 1693-1696.

14. H-T. Jeng and G. Y. Guo (2002), "First-principles investigations of the electronic structure and magnetocrystalline anisotropy in strained magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>", *Phys. Rev. B*, 65, 094429.
15. H. Yang, Z.H. Chi, J.L. Jiang, W.J. Feng, Z.E. Cao, T. Xian, C.Q. Jin, R.C. Yu (2008), *Journal of Alloys and Compounds* 461 1–5.
16. James O. Eckert Jr., et al (1996), "Kinetics and mechanisms of hydrothermal synthesis of barium titanate", *J.Am.Ceram.Soc.*, 79, 11, pp. 2929-2939.
17. J. H. Lee, C. W. Won, T. S. Kim, H. S. Kim (2000), "Characteristics of BaTiO<sub>3</sub> powders synthesized by hydrothermal process", *Journal of Materials Science* 35, pp. 4271-4274.
18. Kalyan Raidongia, Angshuman Nag, A. Sundaresan, and C. N. R. Rao (2010), "Multiferroic and magnetoelectric properties of core-shell CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ BaTiO<sub>3</sub> nanocomposites", *Applied Physics Letters* 97, 062904.
19. Lefebure S, Dubois E, Cabuil V, Neveu S and Massart R (1998), *J. Mater. Res*, 13, pp. 2975.
20. Massart R (1981), *IEEE Trans. Magn. MAG*, 17, pp 1247
21. M. Avellaneda and G. Harshe, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 5, 501.
22. M. Eibschütz and H. J. Guggenheim (1968), *Solid State Commun*, 6, 737.
23. M. E. Lines and A. M. Glass (1977), "In Principles of ferroelectrics", Clarendon Press, Oxford Eng.
24. Motoyuki Iijima and Hidehiro Kamiya (2009), "Surface modification for improving the stability of nanoparticles in liquid media", *KONA Powder and Particle Journal* No.27, pp. 119-129.
25. M.T. Buscaglia, Massimo Viviani, Zhe Zhao, Vincenzo Buscaglia, Paolo Nanni (2006), "Synthesis of BaTiO<sub>3</sub> core-shell particles and fabrication of dielectric ceramics with local graded structure", *Chem. Mater.*, 18, pp. 4002-4010.
26. N. Mizutani, T. Iwasaki, S. Watano, T. Yanagida, H. Tanaka, T.Kawai (2008), "Effect of ferrous/ferric ions molar ratio on reaction mechanism for hydrothermal synthesis of magnetite nanoparticles", *Bull. Mater. Sci*, Vol 31, 5, pp. 713–717.
27. Papell S S (1965), In *U. S. Patent*, Vol. 3, pp. 215.
28. Rajib Ghosh Chaudhuri and Santanu Paria (2012), "Core/shell nanoparticles: Classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications", *Chemical Reviews*, 112, pp. 2373-2433.
29. R. C. O' Handley (2000), "Modern Magnetic Materials", John Wiley and Sons, NewYork.
30. R. M. Cornell and U.Schwertmann (1996), "The iron Oxides", Wiley.
31. Rongzheng Liu, Yuzhen Zhao, Rongxia Huang, Yongjie Zhao and Heping Zhou (2010), "Multiferroic ferrite/perovskite oxide core/shell nanostructures", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 20, No. 47, pp. 10555-10766.
32. Rosensweig R E, Nestor J W and Timmins R S. (1965), in *Mater. Assoc. Direct Energy Convers. Proc. Sym. AIChE-I. Chem. Eng. Ser.5*, pp104.
33. S.Guillemet-Fritsch, et al (2005), "Hydrothermal synthesis of nanosized BaTiO<sub>3</sub> powders and dielectric properties of corresponding ceramic", *European Ceramic Society*, Vol. 25, pp.2749- 2753.
34. S.H. Choi, J.H. Oh, T. Ko (2004), "Preparation and characteristics of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-encapsulated BaTiO<sub>3</sub> powder by ultrasound-enhanced ferrite plating", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 272-276, pp. 2233-2235.
35. S.K. Lee, T.J. Park, G.J. Choi, K.K. Koo, S.W. Kim (2003), "Effects of KOH/BaTi and Ba/Ti ratios on synthesis of BaTiO<sub>3</sub> powder by coprecipitation/hydrothermal reaction", *Materials Chemistry and Physics*, 82, pp. 742–749.

36. T. Adachi, N. Wakiya, N. Sakamoto, O. Sakurai, K. Shinozaki, H. Suzuki (2009), "Spray pyrolysis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-BaTiO<sub>3</sub> composite particles", *J. Am. Ceram. Soc.*, 92 [S1], pp.177-180.
37. T. Atou, H. Chiba, K. Ohoyama, Y. Yamaguchi, and Y. Syono (1999), "Structure determination of ferromagnetic perovskite BiMnO<sub>3</sub>", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 145, Issue 2, pp. 639-642.
38. U. Böttger, R. Waser, and S. Tiedke (2005), "Polar Oxides: Properties, Characterization, and Imaging", WILEY.
39. W. C. Elmore (1938) "Ferromagnetic colloid for studying magnetic structure", *Phys.Rev*, 54, pp. 309.
40. W. Voit, D. K. Kim, W. Zapka, M. Muhammed, K. V. Rao (2001), "Magnetic behavior of coated superparamagnetic iron oxide nanoparticles in ferrofluids", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc*, Vol. 676, Y7.8.1-Y7.8.6.39.
41. Wei Wu, Quanguo He, Changzhong Jiang (2008), "Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies", *Nanoscale Res Lett*, 3, pp. 397-415.
42. Xinhua Zhu, Jianmin Zhu, Shunhua Zhou, Zhiguo Liu, Naiben Ming (2008), "Hydrothermal synthesis of nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> particles and structural characterization by high-resolution transmission electron microscopy", *Journal of Crystal Growth*, 310, pp. 434 - 441.
43. Y. S. Koo, D. H. Kim and J. H. Jung (2006), "Synthesis of Electric/Magnetic Oxide Core/shell Nanoparticles and Their Characteristics", *Journal of the Korean Physical Society*, Vol.48, No.4, pp. 677-680.
44. Y. S. Koo, T. Bonaedy, K. D. Sung, and J. H. Jung (2007), "Magnetodielectric coupling in core-shell BaTiO<sub>3</sub>/γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles", *Applied Physics Letters* 91, 212903.
45. Yuhuan Xu (1991), "Ferroelectric Materials and Their Applications", North-Holland.
46. Zhe Zhao, Vincenzo Buscaglia, et al (2004), "Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> ceramics", *Physical Review B*, 70, 024107.