

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

NGUYỄN THỊ MINH HÀ

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG, TỪ  
CỦA HỆ VẬT LIỆU  $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  ( $x < 5\%$ )

LUẬN VĂN THẠC SĨ VẬT LÝ

THÁI NGUYÊN, 10/2019

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

NGUYỄN THỊ MINH HÀ

**CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG, TỪ  
CỦA HỆ VẬT LIỆU  $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  ( $x < 5\%$ )**

Chuyên ngành: **Quang học**

Mã số: **84 40 110**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ VẬT LÝ**

Người hướng dẫn khoa học: **TS. Phạm Thế Tân**

**TS. Nguyễn Văn Hảo**

**THÁI NGUYÊN, 10/2019**

## LỜI CẢM ƠN

*Trước tiên, tôi xin gửi lời cảm ơn và bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến các Thầy TS. Phạm Thế Tân và TS. Nguyễn Văn Hào đã tận tình giúp đỡ, hỗ trợ, hướng dẫn tôi trong suốt quá trình thực hiện và hoàn thành luận văn này.*

*Xin trân trọng cảm ơn các Thầy, cô Trường Đại học Khoa học – Đại học Thái Nguyên đã giảng dạy, hướng dẫn tôi trong suốt chương trình học cao học.*

*Cám ơn các Thầy, cô ở các đơn vị: Khoa Vật lý Kỹ thuật và Công nghệ Nano - Trường ĐH Công nghệ - ĐHQGHN, Trung tâm Khoa học Vật liệu, Khoa Vật lý- Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội, các thầy cô Khoa Công nghệ Hóa học và môi trường thuộc Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên... đã tận tình giúp đỡ tạo điều kiện thuận lợi cho tôi trong quá trình học tập, nghiên cứu, thực hành thí nghiệm để thực hiện luận văn này.*

*Cuối cùng tôi xin cảm ơn toàn thể gia đình và bạn bè đã giúp đỡ và động viên tôi trong suốt quá trình học tập.*

*Thái Nguyên, ngày 05 tháng 10 năm 2019*

*Học viên*

***Nguyễn Thị Minh Hà***

## MỤC LỤC

<b>LỜI CẢM ƠN</b> .....	<b>i</b>
<b>MỤC LỤC</b> .....	<b>ii</b>
<b>DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT</b> .....	<b>iv</b>
<b>DANH MỤC CÁC BẢNG BIỂU</b> .....	<b>vi</b>
<b>DANH MỤC CÁC HÌNH ẢNH, HÌNH VẼ</b> .....	<b>vii</b>
<b>MỞ ĐẦU</b> .....	<b>1</b>
<b>Chương 1. TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU PEROVSKITE MANGANITE ...</b>	<b>4</b>
1.1. Cấu trúc tinh thể của perovskite.....	4
1.2. Sơ đồ cấu trúc điện tử trong trường ion bát diện .....	7
1.3. Phân loại các tương tác từ trong oxít kim loại .....	8
1.3.1. Tương tác RKKY (viết tắt từ Ruderman–Kittel–Kasuya–Yoshida):.	8
1.3.2. Tương tác siêu trao đổi (Super–Exchange, SE):.....	9
1.3.3. Tương tác trao đổi kép (Double–Exchange, DE). .....	9
1.4. Hệ vật liệu perovskite $\text{CaMnO}_3$ pha tạp Fe .....	9
1.5. Tổng quan về chất lỏng nano (dung dịch nano).....	13
<b>Chương 2. CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU</b> .....	<b>16</b>
2.1. Phương pháp thực nghiệm chế tạo mẫu.....	16
2.1.1. Phương pháp phản ứng pha rắn .....	16
2.1.2. Phương pháp hoá siêu âm. ....	19
2.1.3. Phương pháp lắng đọng hóa học CSD .....	20
2.1.4. Chế tạo hệ vật liệu perovskite $\text{CaMnO}_3$ .....	22
2.1.5. Chế tạo hệ mẫu $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ( $x = 0,00; 0,01; 0,03; 0,05$ ) .....	23
2.1.6. Chế tạo dung dịch hạt nano $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ .....	23
2.2. Các phương pháp nghiên cứu.....	26
2.2.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X (X–Ray Diffraction, XRD) .....	26
2.2.2. Kính hiển vi điện tử quét (SEM).....	27

2.2.3. Phổ tán xạ Raman .....	28
2.2.4. Phương pháp từ kế mẫu rung (VSM).....	30
2.2.5. Phương pháp phổ hấp thụ UV-VIS.....	31
2.2.6. Phương pháp phổ huỳnh quang .....	33
<b>Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN .....</b>	<b>37</b>
3.1. Các kết quả thực nghiệm trên hệ gốm perovskite $\text{CaMnO}_3$ .....	37
3.1.1. Kết quả nghiên cứu cấu trúc hệ perovskite $\text{CaMnO}_3$ .....	37
3.1.2. Kết quả đo từ độ phụ thuộc nhiệt độ của hệ $\text{CaMnO}_3$ .....	38
3.1.3. Nghiên cứu phổ tán xạ Raman của hệ $\text{CaMnO}_3$ .....	38
3.2. Kết quả nghiên cứu tính chất hệ vật liệu perovskite $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ .....	43
3.2.1. Nghiên cứu cấu trúc đối với hệ mẫu $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ( $x=0,00; 0,01;$ $0,03; 0,05$ ).....	43
3.2.2. Nghiên cứu tính chất từ của hệ mẫu $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ( $x = 0,00; 0,01;$ $0,03; 0,05$ ).....	47
3.2.3. Nghiên cứu phổ Raman của hệ mẫu $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ( $x=0,00; 0,01;$ $0,03; 0,05$ ).....	49
3.2.4. Nghiên cứu phổ hấp thụ : .....	52
3.3. Kết quả nghiên cứu hệ chất lỏng nano $\text{CaFe}_{0,05}\text{Mn}_{0,95}\text{O}_3$ .....	55
3.3.1. Kết quả đo hình thái hạt (SEM). .....	55
3.3.2. Phổ hấp thụ UV-VIS của các mẫu chất lỏng hạt nano $\text{CaFe}_{0,05}\text{Mn}_{0,95}\text{O}_3$ .....	56
3.3.3. Phổ phát xạ huỳnh quang của các mẫu chất lỏng hạt nano $\text{CaFe}_{0,05}\text{Mn}_{0,95}\text{O}_3$ .....	58
3.3.4. Nghiên cứu phổ huỳnh quang trong từ trường của chất lỏng $\text{CaFe}_{0,05}\text{Mn}_{0,95}\text{O}_3$ .....	60
<b>KẾT LUẬN .....</b>	<b>63</b>
<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO .....</b>	<b>65</b>

## DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

<b>Viết tắt</b>	<b>Nghĩa tiếng Anh</b>	<b>Nghĩa tiếng Việt</b>
<b>AFM</b>	Antiferromagnetic	Tương tác phản sắt từ
<b>A-AF</b>	A-type antiferromagnetic	Phản sắt từ loại A
<b>G-AF</b>	G-type antiferromagnetic	Phản sắt từ loại G
<b>C-AF</b>	C-type antiferromagnetic	Phản sắt từ loại C
<b>GMRE</b>	Giant magnetoresistance effect	Hiệu ứng từ trở lớn
<b>CMR</b>	Collosal Magnetoresistance	Hiệu ứng từ trở khổng lồ
<b>AFI</b>	Antiferromagnetic Insulator	Phản sắt từ điện môi
<b>CO</b>	Charge Ordering	trật tự điện tích
<b>DE</b>	Double Exchange	tương tác trao đổi kép
<b>DOS</b>	density of states	Hàm mật độ trạng thái
<b>FM-domain</b>	Ferromagnetic-domain	Domain sắt từ
<b>FMM</b>	Ferromagnetic metallic materials	Vật liệu sắt từ với tính dẫn kim loại
<b><math>J_{Mn-Mn}</math></b>		Độ lớn của tích phân trao đổi Mn-Mn
<b>JT</b>	Jahn - Teller transition	Hiệu ứng/méo mạng/tách mức Jahn – Teller
<b>MCE</b>	Magnetocaloric Effect	Hiệu ứng từ nhiệt
<b>MI</b>	Mettal-Isulating	Kim loại – điện môi
<b>MR</b>	Magnetoresistance	Hiệu ứng từ trở

<b>PM</b>	Paramagnetic	Thuận từ
<b>PMI</b>	Paramagnetic materials insulating	Vật liệu thuận từ điện môi
<b>RE</b>	Rare earth	Đất hiếm
<b>RKKY</b>	Ruderman–Kittel–Kasuya– Yoshida	Tương tác trao đổi gián tiếp giữa ion từ và các electron vùng dẫn
<b>SEM</b>	Scanning Electron Microscopy	Kính hiển vi điện tử quét
<b>SE</b>	Super Exchange	Tương tác siêu trao đổi
<b>Spin glass</b>		Trạng thái thủy tinh spin
<b>TM</b>	Transition mettal	Kim loại chuyển tiếp
<b>T<sub>C</sub></b>	Curie temperature	Nhiệt độ chuyển pha Curie
<b>T<sub>N</sub></b>	Neel temperature	Nhiệt độ chuyển pha Neel
<b>XRD</b>	XRD X-Ray diffraction	Nhiễu xạ tia X
<b>UV-Vis</b>	Untra violet- Visible	Vùng tử ngoại khả kiến

**DANH MỤC CÁC BẢNG BIỂU**

<b>Bảng 3.1.</b> Một số kết quả thực nghiệm các mode dao động của $\text{CaMnO}_3$ .....	40
<b>Bảng 3.2.</b> Nhóm không gian và vị trí các nguyên tử trong ô cơ sở đối với từng kiểu méo mạng cơ bản .....	42
<b>Bảng 3.3.</b> Cấu trúc ô mạng của hệ CFMO và so sánh với trường hợp $\text{CaMnO}_3$ .....	45
<b>Bảng 3.4.</b> Các hằng số mạng, độ dài liên kết trung bình và tích phân trao đổi của các mẫu $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ .....	45
<b>Bảng 3.5.</b> Các giá trị tính toán $T_N$ theo độ rộng vùng cấm của hệ $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ..	48
<b>Bảng 3.6.</b> Các giá trị thực nghiệm và tính toán cho các mode dao động của.....	51
<b>Bảng 3.7.</b> Độ rộng vùng cấm của các mẫu $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ với $x = 0, 1, 3, 5 \%$ .....	54



## DANH MỤC CÁC HÌNH ẢNH, HÌNH VẼ

<b>Hình 1.1.</b>	Cấu trúc ô mạng lập phương tâm mặt lý tưởng của perovskite (a) và sự sắp xếp của các bát diện trong cấu trúc lý tưởng này (b). .....	4
<b>Hình 1.2.</b>	Sơ đồ tách mức năng lượng trong trường ion bát diện $O_h$ (a) và năm quỹ đạo lớp d của các kim loại chuyển tiếp (b) [13] trong trường ion bát diện $O_h$ .....	8
<b>Hình 1.3.</b>	Sự phụ thuộc nhiệt độ của hệ số từ hóa nghịch đảo .....	11
<b>Hình 1.4.</b>	Đường cong $M(H)$ của các mẫu $CaFe_xMn_{1-x}O_3$ .....	11
<b>Hình 1.5.</b>	Sự phụ thuộc của hằng số mạng vào nồng độ Fe pha tạp [16] .....	12
<b>Hình 1.6.</b>	Sự phụ thuộc của thể tích ô cơ sở vào nồng độ Fe pha tạp [16] .....	12
<b>Hình 2.1.</b>	Sơ đồ chế tạo mẫu bằng phương pháp gốm .....	16
<b>Hình 2.2.</b>	Quá trình thay đổi kích thước bột .....	19
<b>Hình 2.3.</b>	Quá trình lắng đọng hóa học CSD .....	21
<b>Hình 2.4.</b>	Quy trình chế tạo mẫu gốm $CaMnO_3$ .....	22
<b>Hình 2.5.</b>	Sơ đồ chế tạo dung dịch trong suốt $Ca(FeMn)O_3$ .....	24
<b>Hình 2.6.</b>	Sơ đồ tạo dung môi Span .....	25
<b>Hình 2.7.</b>	Sơ đồ tạo mẫu dung dịch nano .....	25
<b>Hình 2.8.</b>	Sơ đồ minh họa trên tinh thể và sơ đồ khối thiết bị nhiễu xạ tia X .....	26
<b>Hình 2.9.</b>	Sơ đồ khối của kính hiển vi điện tử quét (SEM) .....	27
<b>Hình 2.10.</b>	Sơ đồ minh họa quá trình tán xạ Rayleigh và tán xạ Raman .....	29
<b>Hình 2.11.</b>	Sơ đồ nguyên lý của thiết bị VSM .....	31
<b>Hình 2.12.</b>	Hệ đo phổ hấp thụ 3101PC .....	33
<b>Hình 2.13.</b>	Sơ đồ chuyển dời quang học của các phân tử .....	34
<b>Hình 2.14.</b>	Hệ đo huỳnh quang FL3-22-Jobin-Yvon-Spex .....	35

<b>Hình 3.1.</b> Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu gốm $\text{CaMnO}_3$ .....	37
<b>Hình 3.2.</b> Đường cong từ nhiệt của mẫu $\text{CaMnO}_3$ tại từ trường ngoài 500 Gauss	38
<b>Hình 3.3.</b> Sự phụ thuộc của $(-dM/dT)$ vào nhiệt độ đối với hệ mẫu $\text{CaMnO}_3$ .....	38
<b>Hình 3.4.</b> Phổ tán xạ Raman của gốm $\text{CaMnO}_3$ ở 632,8 nm (so sánh với [29]) ....	39
<b>Hình 3.5.</b> Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ tổng hợp theo phương pháp phản ứng pha rắn.....	44
<b>Hình 3.6.</b> Sự phụ thuộc của tích phân trao đổi của hệ $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ theo x.....	47
<b>Hình 3.7.</b> Đường cong từ nhiệt của các mẫu $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ tại từ trường ngoài 500G .....	48
<b>Hình 3.8.</b> Sự phụ thuộc $(dM/dT)$ của các mẫu $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ vào nhiệt độ .....	48
<b>Hình 3.9.</b> Phổ tán xạ Raman của hệ $\text{CaFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ở 300K ( $\lambda_{\text{He-Ne}}=632,8$ nm). Hình nhỏ phía trên từ TLTK [33] .....	50
<b>Hình 3.10.</b> Sự dịch đỉnh hấp thụ khi nồng độ pha tạp tăng .....	53
<b>Hình 3.11.</b> Mật độ trạng thái điện tử .....	54
<b>Hình 3.12.</b> Ảnh SEM của các mẫu $\text{CaFe}_{0,05}\text{Mn}_{0,95}\text{O}_3$ ở trạng thái rắn và trạng thái lỏng.....	56
<b>Hình 3.13.</b> Phổ hấp thụ của mẫu $\text{CaFe}_{0,05}\text{Mn}_{0,95}\text{O}_3$ .....	57
<b>Hình 3.14.</b> Phổ huỳnh quang của mẫu $\text{CaFe}_{0,05}\text{Mn}_{0,95}\text{O}_3$ .....	59
<b>Hình 3.15.</b> Phát xạ của chất lỏng nano sắt từ suy giảm theo thời gian trong môi trường từ tính .....	60
<b>Hình 3.16.</b> Cực đại phổ phát xạ suy giảm theo thời gian khi đặt trong môi trường từ tính .....	61