ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

NGUYỄN CHÍ HUY

NGHIÊN CỨU SỰ CHUYỂN PHA CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT QUANG – TỪ CỦA VẬT LIỆU $BaTiO_3$ PHA TẠP Mn

LUẬN VĂN THẠC SĨ QUANG HỌC

Thái Nguyên - 5/2018

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

NGUYỄN CHÍ HUY

NGHIÊN CỨU SỰ CHUYỂN PHA CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT QUANG – TỪ CỦA VẬT LIỆU $BaTiO_3$ PHA TẠP Mn

Chuyên ngành : **Quang học**

Mã số : **844. 01.10**

LUẬN VĂN THẠC SĨ QUANG HỌC

Người hướng dẫn khoa học: **PGS. TS. Nguyễn Văn Đăng**

Thái Nguyên - 5/2018

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi, các kết quả nghiên cứu là trung thực và chưa được công bố trong bất kỳ công trình nào khác.

Thái Nguyên, tháng 5 năm 2018

Học viên

Nguyễn Chí Huy

Xác nhận	**Xác nhận**
của trưởng khoa chuyên môn	**của giảng viên hướng dẫn khoa học**

PGS.TS. Nguyễn Văn Đăng

LỜI CẢM ƠN

Đề tài ***"Nghiên cứu sự chuyển pha cấu trúc và tính chất quang-từ của vật liệu $BaTiO_3$ pha tạp Mn"*** là nội dung tôi chọn để nghiên cứu và làm luận văn tốt nghiệp sau hai năm theo học chương trình cao học chuyên ngành Quang học tại trường ĐH Khoa học – ĐH Thái Nguyên.

Để hoàn thành quá trình nghiên cứu và hoàn thiện đề tài, lời đầu tiên tôi xin gửi lời cảm ơn sâu sắc đến **PGS**. **TS**. **Nguyễn Văn Đăng** – người đã trực tiếp chỉ bảo và hướng dẫn tôi trong suốt quá trình nghiên cứu.

Tôi xin gửi lời cảm ơn đến NCS. ThS **Nguyễn Thị Dung** và NCS.ThS **Lê Thị Tuyết Ngân** đã hỗ trợ tôi trong quá trình thực hiện luận văn. Ngoài ra tôi xin chân thành cảm ơn các thầy, cô trong Khoa Vật lý và Công Nghệ – Trường ĐH Khoa học đã đóng góp những ý kiến quý báu, tạo điều kiện về thời gian, cơ sở vật chất, thiết bị cho tôi trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu của mình.

Cuối cùng, tôi xin cảm ơn gia đình, bạn bè và đồng nghiệp đã luôn ở bên, động viên, góp ý để tôi hoàn thành khóa học và bản luận văn này.

Trân trọng cảm ơn!

Thái Nguyên, ngày 12 tháng 5 năm 2018

Học viên

Nguyễn Chí Huy

MỤC LỤC

Trang

LỜI CAM ĐOAN i
LỜI CẢM ƠN ii
DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT VÀ CÁC KÝ HIỆU v
1. Các chữ viết tắt v
2. Các ký hiệu v
3. Một số thuật ngữ được dịch từ tiếng Anh sử dụng trong luận án vi
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ vii
DANH MỤC CÁC BẢNG viii
MỞ ĐẦU 1
CHƯƠNG I: TỔNG QUAN 3
1.1. Cấu trúc tinh thể của vật liệu $BaTiO_3$ 3
1.1.1. Cấu trúc lập phương của $BaTiO_3$ 4
1.1.2. Cấu trúc tứ giác của $BaTiO_3$ 4
1.1.3. Cấu trúc lục giác của $BaTiO_3$ 5
1.2. Cấu trúc vùng năng lượng và một số đặc trưng quang học của vật liệu $BaTiO_3$ 5
1.3. Tổng quan tình hình nghiên cứu vật liệu $BaTiO_3$ pha tạp Mn 9
1.3.1. Sự chuyển pha cấu trúc từ tứ giác sang lục giác của vật liệu $BaTi_{1-x}Mn_xO_3$. 9
1.3.2. Một số kết quả khảo sát tính chất từ của vật liệu $BaTi_{1-x}Mn_xO_3$. 11
1.3.3. Một số kết quả khảo sát tính chất quang của vật liệu $BaTi_{1-x}Mn_xO_3$. 12
CHƯƠNG 2: CÁC KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM 14
2.1. Công nghệ chế tạo mẫu 14
2.2. Các phương pháp khảo sát cấu trúc và tính chất điện, từ của vật liệu 15
2.2.1. Phân tích thành phần hóa học bằng phổ tán sắc năng lượng 15
2.2.2. Phương pháp nhiễu xạ tia X 16
2.2.3. Phương pháp đo phổ hấp thụ 17
2.2.4. Phương pháp đo phổ hấp thụ tia X 19

2.2.5. Phương pháp đo phổ huỳnh quang.....20
2.2.6. Phương pháp đo tính chất từ của vật liệu 20
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN..... 21
3.1. Kết quả phân tích thành phần bằng phổ tán sắc năng lượng (EDS).....21
3.2. Kết quả phân tích cấu trúc bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. 22
3.3. Kết quả khảo sát tính chất hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến và hồng ngoại (UV-Vis) của vật liệu 24
3.4. Kết quả nghiên cứu phổ huỳnh quang của vật liệu.....25
3.5. Kết quả khảo sát hóa trị và trường địa phương của Mn trong vật liệu $BaTi_{1-x}Mn_xO_3$ bằng phổ hấp thụ tia X. 27
3.6. Kết quả khảo sát tính chất từ của vật liệu 29
KẾT LUẬN 32
I. Các kết quả chính đạt được 32
II. Hướng nghiên cứu tiếp theo.....33
III. Bài báo đã công bố 33
TÀI LIỆU THAM KHẢO..... 34

DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT VÀ CÁC KÝ HIỆU

1. Các chữ viết tắt

AFM	: phản sắt từ
BTMO	: hệ vật liệu $BaTi_{1-x}Mn_xO_3$
BTO	: $BaTiO_3$
ĐNX	: đỉnh nhiễu xạ
EDS	: phổ tán sắc năng lượng
FeRAMs	: bộ nhớ truy cập ngẫu nhiên trên cơ sở vật liệu sắt điện
FM	: sắt từ
h-BTO	: cấu trúc hexagonal của $BaTiO_3$
PM	: thuận từ
t-BTO	: cấu trúc tetagonal của $BaTiO_3$
VNX	: vạch nhiễu xạ
XRD	: nhiễu xạ tia X

2. Các ký hiệu

θ	: góc nhiễu xạ
3d	: kim loại chuyển tiếp
A	: vị trí của ion đất hiếm trong cấu trúc perovskite ABO_3
B	: vị trí của ion kim loại chuyển tiếp trong cấu trúc perovskite ABO_3
Ba(1) và Ba(2)	: barium ở vị trí 1 và vị trí 2 trong ô mạng
d_{hkl}	: khoảng cách giữa các mặt phẳng mạng
E	: điện trường

f	: tần số
H	: từ trường
M	: từ độ
O(1) và O(2)	: ôxy ở vị trí 1 và vị trí 2 trong ô mạng
P	: độ phân cực
R	: điện trở
r	: bán kính
T	: nhiệt độ
t	: thời gian
T_C	: nhiệt độ chuyển pha sắt điện - thuận điện
Ti(1) và Ti(2)	: titanate ở vị trí 1 và vị trí 2 trong ô mạng
U	: hiệu điện thế
ρ	: điện trở suất

3. Một số thuật ngữ được dịch từ tiếng Anh sử dụng trong luận án

multiferroics	: vật liệu đa pha điện từ
orbital	: quỹ đạo

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ

Trang

Hình 1.1. Quá trình chuyển pha cấu trúc và nhiệt độ chuyển pha của vật liệu BTO (các đường chấm là giả định cấu trúc lập phương). 3

Hình 1.2. Cấu trúc lập phương của BTO. 4

Hình 1.3. Vị trí các ion trong cấu trúc tứ giác..... 4

Hình 1.4. Cấu trúc lục giác của $BaTiO_3$ và vị trí của các nguyên tử. 5

Hình 1.5. Mô hình thí nghiệm để xác định những đặc trưng hấp thụ tia UV của BTO 6

Hình 1.6. Mô hình chuyển mức của vật liệu BTO khi chiếu đồng thời tia UV và chùm ánh sáng đỏ từ đầu dò laser HeNe, trong đó β là hệ số kích thích nhiệt 6

Hình 1.7. (a) Độ rộng vùng cấm (E_g) và áp suất chuyển pha kim loại điện môi (P_{IM}) phụ thuộc khoảng cách Ti-O của ba titanates: $SrTiO_3$, h-BTO và c-BTO;(b) Mô hình cấu trúc vùng năng lượng của các perovskite titanates. 7

Hình 1.8. (a) Cấu trúc vùng năng lượng của $BaTiO_3$ theo tính toán lý thuyết; (b) Phổ hấp thụ của mẫu BTO, BTO +1.0 wt.% Fe_2O_3 và của Fe_2O_3 7

Hình 1.9. Phổ hấp thụ và hiệu ứng đổi màu từ vàng nhạt sang nâu sẫm của mẫu nano tinh thể BTO trước (a) và sau (b) khi chiếu bức xạ UV..... 8

Hình 1.10. Tính sắt từ của vật liệu nano tinh thể BTO tăng mạnh, sau khi chiếu bức xạ UV 8

Hình 1.12. Giản đồ nhiễu xạ tia X của hệ mẫu Ba $(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$).10

Hình 1.13. Tỷ lệ hai pha cấu trúc của vật liệu $Ba(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$ thay đổi theo nồng độ thay thế Mn..... 10

Hình 1.14. Giản đồ pha từ tính của hệ vật liệu $BaTi_{1-x}Mn_xO_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$)..... 11

Hình 1.15. Đường trễ sắt từ đo ở các nhiệt độ khác nhau của màng mỏng vật liệu $Ba(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$ pha tạp 5% Mn. 11

Hình 1.16. Sự phụ thuộc của bình phương độ hấp thụ (α^2) theo năng lượng của hệ $BaTi_{1-x}Mn_xO_3$..... 12

Hình 1.17. Phổ PL của vật liệu $BaTiO_3$ pha tạp Mn (dạng vô định hình xử lý nhiệt ở 450 ^oC trong 12 h (a), 20 h (b) và 36 h (c); dạng tinh thể nung ở 700 ^oC trong 4h (d)) 13

Hình 2.1. Quy trình chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. 14

Hình 2.2. Giản đồ nung sơ bộ (a) và thiêu kết (b) được sử dụng để chế tạo mẫu nghiên cứu. 15

Hình 2.3. Mô hình hình học của hiện tượng nhiễu xạ tia X..... 16

Hình 2.4. Sơ đồ khối của hệ đo phổ hấp thụ tia X 19

Hình 2.5. Cấu trúc và hình dạng của phổ hấp thụ tia X. 19

Hình 3.1. Phổ tán sắc năng lượng của một số mẫu đại diện cho hệ mẫu $BaTi_{1-x}Mn_xO_3$ (với x = 0,0, 0,04 và 0,1)..... 21

Hình 3.2. Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu $BaTi_{1-x}Mn_xO_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,1$) 23

Hình 3.3. Tỷ lệ hai pha cấu trúc của vật liệu $BaTi_{1-x}Mn_xO_3$ thay đổi theo nồng độ thay thế Mn (x). 24

Hình 3.4. Phổ hấp thụ của vật liệu $BaTi_{1-x}Mn_xO_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,1$) 25

Hình 3.5. Phổ huỳnh quang của một số mẫu đại diện cho hệ $BaTi_{1-x}Mn_xO_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,1$)..... 27

Hình 3.6. Phổ hấp thụ tia X của vật liệu $BaTi_{1-x}Mn_xO_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,1$)..... 28

Hình 3.7. Đường cong từ trễ của vật liệu $BaTi_{1-x}Mn_xO_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,1$) 31

DANH MỤC CÁC BẢNG

Trang

Bảng 1.1. Tỷ lệ hai pha cấu trúc t-BTO và h-BTO trong vật liệu $BaTi_{1-x}Mn_xO_3$ 10