

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO UBND TỈNH THÁI NGUYÊN

TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

PHẠM NGỌC ĐẢN

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT
QUANG- TỬ CỦA HỆ VẬT LIỆU $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$

LUẬN VĂN THẠC SĨ VẬT LÝ

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

UBND TỈNH THẢI NGUYÊN

TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

PHẠM NGỌC ĐẢN

**CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT
QUANG- TỬ CỦA HỆ VẬT LIỆU $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$**

LUẬN VĂN THẠC SĨ VẬT LÝ

Chuyên ngành: Quang học

Mã số: 8.44.01.10

Người hướng dẫn khoa học: PGS. TS. Trần Đăng Thành

Danh sách Hội đồng chấm luận văn Thạc sĩ khoa học *theo Quyết định số ngày tháng ... năm 2018 của Hiệu trưởng Trường Đại học Hồng Đức:*

		Chủ tịch
		Phản biện 1
		Phản biện 2
		Ủy viên
		Thư ký

Xác nhận của Người hướng dẫn

Học viên đã chỉnh sửa theo ý kiến của Hội đồng

Ngày tháng năm 2018

PGS.TS Trần Đăng Thành

MỞ ĐẦU

Trong tương lai gần, loài người sẽ phải đối mặt với những vấn đề nghiêm trọng như sự cạn kiệt năng lượng hoá thạch, sự biến đổi khí hậu, ô nhiễm môi trường... Trong đó lĩnh vực điện lạnh sử dụng công nghệ nén-giãn khí với việc tiêu thụ năng lượng khá cao và phát thải lớn khí gây hiệu ứng nhà kính là một trong những nguyên nhân chiếm phần đáng kể gây ra các vấn đề tiêu cực trên. Do đó, trong những năm gần đây, cộng đồng các nhà khoa học trên thế giới đang quan tâm nghiên cứu về vật liệu từ nhằm ứng dụng cho phát triển công nghệ làm lạnh thế hệ mới, tiết kiệm năng lượng và không gây ô nhiễm môi trường. Công nghệ làm lạnh bằng từ trường dựa trên hiệu ứng từ nhiệt (Magneto Caloric Effect-MCE) đã đáp ứng được các yêu cầu đó. Các thiết bị làm lạnh từ có thể thay thế các thiết bị làm lạnh truyền thống với nhiều ưu điểm hơn như: hiệu suất cao (có thể lên đến 60%), kích thước nhỏ, độ bền cơ học tốt và không gây ô nhiễm môi trường. Trong số các hệ vật liệu từ cho MCE lớn, hệ vật liệu perovskite nền manganite ($R_{1-x}A_xMnO_3$; R: La, Nd, Pr...; A = Na, K, Ca, Sr, Ba, Pb...) là hệ vật liệu từ nhiệt đang rất được quan tâm, chúng mang nhiều ưu điểm có thể cạnh tranh được với các hệ vật liệu khác như: độ ổn định hóa học cao, khoảng nhiệt độ làm việc rộng, công nghệ chế tạo đơn giản và giá thành thấp.

Các perovskite manganite mặc dù đã được nghiên cứu từ những năm 1950 và biểu hiện một sự phong phú về cấu trúc cũng như các tính chất điện từ. Tuy nhiên, trong hai thập kỉ gần đây diễn ra sự bùng nổ về nghiên cứu trên hệ vật liệu này do chúng có tiềm năng to lớn trong các ứng dụng như: xử lí và lưu trữ thông tin, cảm biến, quang xúc tác, pin năng lượng mặt trời, công nghệ làm lạnh từ... Về cơ bản, hợp chất gốc $LnMnO_3$ là chất điện môi-phản sắt từ, khi thay thế một phần Ln bằng các kim loại kiềm hoặc kiềm thổ (M) để tạo thành $La_{1-x}M_xMnO_3$ sẽ dẫn đến việc chuyển đổi một số ion Mn^{3+} thành ion Mn^{4+} . Sự tương tác giữa hai ion này (thông qua cơ chế trao đổi kép) hình thành nên tính sắt từ và xuất hiện các điện tử linh động giữa chúng. Khi đó, tùy thuộc vào nồng độ kim loại pha tạp và các điều kiện bên ngoài (nhiệt độ, áp suất và từ trường) mà vật liệu biểu hiện giản đồ pha điện từ đa dạng như: phản sắt từ-điện môi, sắt từ-điện

môi, sắt từ-kim loại, thuận từ-điện môi, thuận từ-kim loại; các pha thủy tinh spin, trật tự điện tích, trật tự spin...Do đó, với sự phong phú và phức tạp về các hiện tượng điện-từ cũng như tiềm năng ứng dụng to lớn trong nhiều lĩnh vực công nghệ quan trọng, manganite nói riêng và perovskite nói chung luôn được quan tâm nghiên cứu bởi các nhà khoa học cả về lý thuyết lẫn thực nghiệm.

Ảnh hưởng của sự thay thế các kim loại hoá trị một ($M = \text{Na}, \text{Ag} \dots$) cho La lên tính chất từ và MCE của một số hệ manganite nền La đã được báo cáo trong một số nghiên cứu trước đây [9], [10], [11]. Tuy nhiên, các nghiên cứu chi tiết về những tính chất này của riêng hệ hợp chất $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ vẫn chưa có được thông tin đầy đủ. Ngoài ra, trong nghiên cứu về tính chất từ, mặc dù các phép đo từ độ phụ thuộc nhiệt độ $M(T)$ và từ độ phụ thuộc từ trường $M(H)$ là rất cần thiết, tuy nhiên các phép đo quang học đã được chứng minh là công cụ mạnh mẽ để tìm hiểu các liên kết hoá học, là kỹ thuật bổ sung tốt trong nghiên cứu tính chất từ của vật liệu. Vì vậy, với mong muốn đánh giá sâu sắc hơn ảnh hưởng của sự thay thế K cho La lên tính chất quang, tính chất từ cũng như MCE của hệ perovskite $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$, chúng tôi quyết định lựa chọn đề tài nghiên cứu cho luận văn này là ***“Chế tạo và nghiên cứu tính chất quang-từ của hệ vật liệu $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ”***, với mục đích, nội dung và phương pháp nghiên cứu như sau:

Mục đích nghiên cứu: Nghiên cứu ảnh hưởng của sự thay thế K cho La lên cấu trúc tinh thể, tính chất quang, tính chất từ và hiệu ứng từ nhiệt của hệ vật liệu $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$.

Nội dung nghiên cứu: i) Nghiên cứu tổng quan về: cấu trúc tinh thể và các tính chất vật lý cơ bản của hệ vật liệu perovskite; hiệu ứng từ nhiệt; quang phổ hấp thụ của vật liệu. ii) Chế tạo các mẫu của hệ $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ dưới dạng mẫu khối đảm bảo chất lượng tốt, thực hiện các phép đo cần thiết theo mục đích nghiên cứu. iii) Phân tích số liệu thực nghiệm, đánh giá và giải thích về các kết quả thu được.

Phương pháp nghiên cứu: Luận văn được thực hiện bằng phương pháp thực nghiệm. Hệ mẫu $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ được chế tạo bằng phương pháp phản ứng

pha rắn. Việc phân tích cấu trúc của mẫu được thực hiện bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Tính chất quang được đánh giá thông qua phép đo phổ hấp thụ UV-VIS. Tính chất từ của mẫu được khảo sát thông qua đánh giá các số liệu $M(T)$ và $M(H)$ đo trên hệ từ hệ từ kế mẫu rung VSM.

Bố cục của luận văn: Ngoài phần mở đầu, kết luận và tài liệu tham khảo, nội dung của luận văn được chia thành 3 chương:

Chương 1. Tổng quan, trình bày tóm tắt về vật liệu perovskite và hiệu ứng từ nhiệt, tính chất quang của chúng.

Chương 2. Thực nghiệm, trình tóm tắt các kỹ thuật thực nghiệm đã sử dụng trong luận văn.

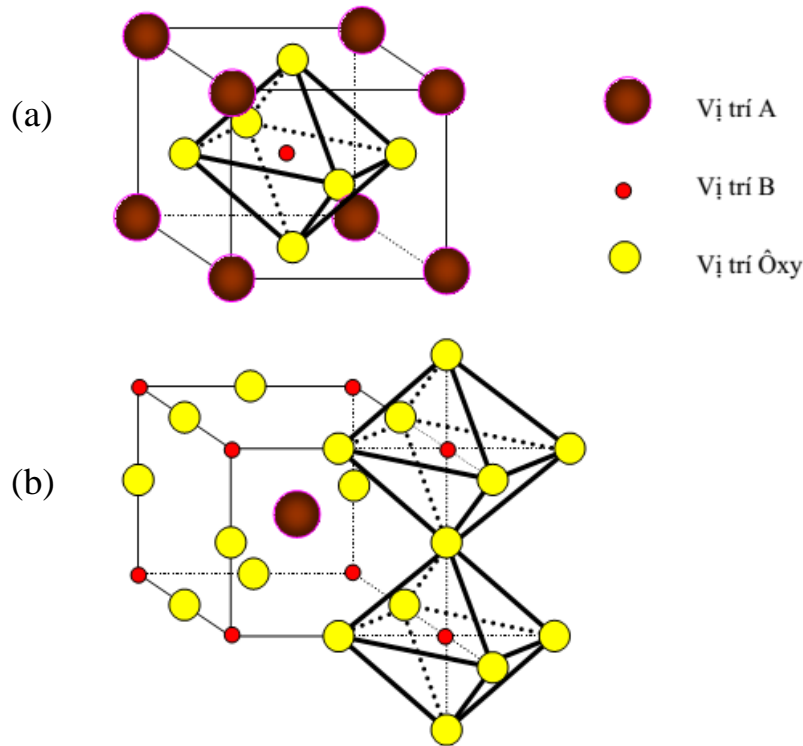
Chương 3. Kết quả và thảo luận, trình bày một số kết quả đã thu được về cấu trúc, tính chất quang, tính chất từ và hiệu ứng từ nhiệt của các mẫu vật liệu $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ đã chế tạo.

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

1.1. Vật liệu perovskite

1.1.1. Cấu trúc tinh thể perovskite

Perovskite là tên gọi của các vật liệu gồm có công thức chung dạng ABO_3 và có cấu trúc tinh thể giống với cấu trúc của hợp chất canxi titanat ($CaTiO_3$). Trong trường hợp lý tưởng, cấu trúc tinh thể của perovskite có ô mạng cơ sở là hình lập phương (hình 1.1) với các cạnh $a = b = c$ và các góc $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, tám đỉnh là các cation kim loại A, tâm là cation kim loại chuyển tiếp B, tâm của sáu mặt bên là các anion O^{2-} (ion ligan), góc liên kết (B–O–B) = 180° và các độ dài liên kết B–O bằng nhau. Đặc trưng quan trọng nhất của cấu trúc perovskite là sự tồn tại bát diện BO_6 nội tiếp trong ô mạng cơ sở với sáu anion O^{2-} tại các đỉnh của bát diện và một cation B nội tiếp tại tâm bát diện đó.



Hình 1.1. (a) Cấu trúc của perovskite ABO_3 , (b) Sự sắp xếp các bát diện BO_6 trong cấu trúc perovskite [1].

Các vật liệu perovskite không pha tạp biểu hiện là hợp chất phản sắt từ-điện môi. Khi pha tạp, nhìn chung cấu trúc tinh thể sẽ bị biến dạng, không còn là lập phương, góc liên kết B–O–B lệch khỏi giá trị 180° và độ dài liên kết B–O

cũng không bằng nhau như trong cấu trúc perovskite lý tưởng. Sự thay đổi này ảnh hưởng lớn đến trường tinh thể bát diện và là một trong những nguyên nhân ảnh hưởng mạnh đến sự thay đổi các tính chất điện-từ của vật liệu.

Để đặc trưng cho mức độ ổn định của cấu trúc perovskite ABO_3 , Goldschmidt đưa ra thừa số dung hạn t (thừa số dung hạn Goldschmidt):

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}, \quad (1.1)$$

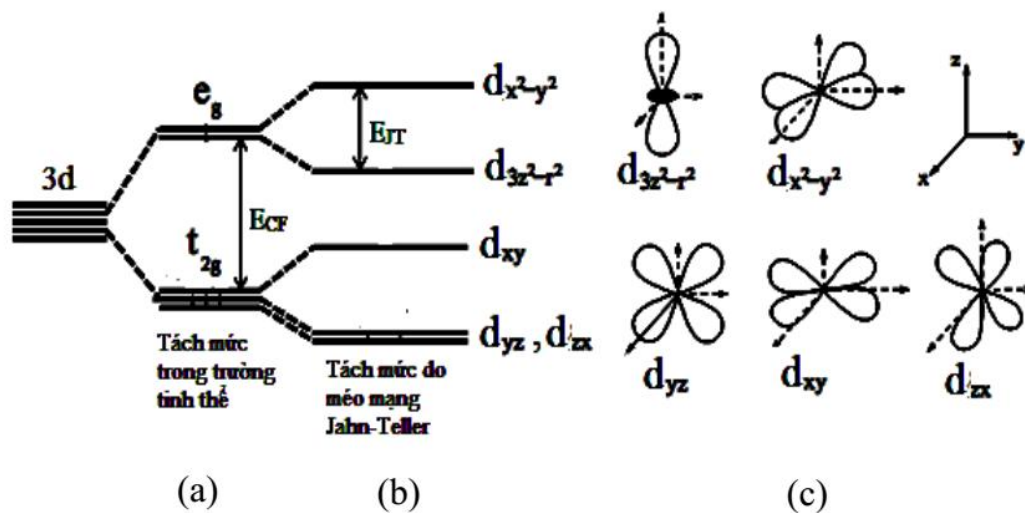
trong đó R_A, R_B, R_O lần lượt là bán kính của các ion ở các vị trí A, B và của oxi. Ngoài ra, với các perovskite pha tạp nhiều kim loại khác nhau tại vị trí A và B, thừa số dung hạn sẽ được xác định bằng biểu thức sau:

$$t' = \frac{\langle r_A \rangle + r_O}{\sqrt{2}(\langle r_B \rangle + r_O)}, \quad (1.2)$$

với $\langle r_A \rangle, \langle r_B \rangle, r_O$ lần lượt là bán kính ion trung bình của các ion ở vị trí A, B và oxi. Các bán kính ion trung bình được xác định như sau: $\langle r_A \rangle = \sum r_{Am} \alpha_m$; $\langle r_B \rangle = \sum r_{Bn} \beta_n$. Các hệ số α_m, β_n là phần trăm tương ứng với các ion kim loại khác nhau tham gia vào vị trí A và B. Nhìn chung, cấu trúc perovskite được cho là ổn định khi giá trị của t nằm trong khoảng 0,89-1,02. Với $t = 1$, ta có cấu trúc lập phương.

1.1.2. Sự tách mức năng lượng trong trường tinh thể bát diện

Về cơ bản, vị trí của nguyên tử kim loại chuyển tiếp B trong trường tinh thể bát diện quyết định đến tính chất điện và từ của hợp chất. Trong cấu trúc perovskite tương tác tĩnh điện giữa cation B và các anion O^{2-} hình thành nên trường tinh thể bát diện. Trường tinh thể này ảnh hưởng đến trật tự quỹ đạo, sự tách mức năng lượng và sự sắp xếp điện tử trên các mức năng lượng trong phân lớp d của ion kim loại chuyển tiếp.



Hình 1.2. (a) Sự tách mức năng lượng của orbital 3d trong trường tinh thể bát diện, (b) Tách mức Jahn-Teller, (c) Quỹ đạo e_g và t_{2g} của các điện tử 3d [1].

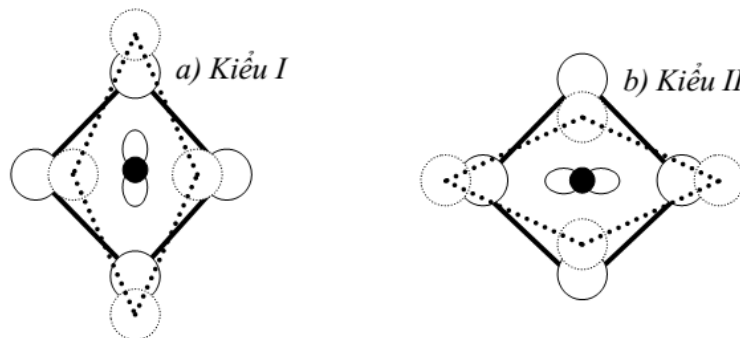
Đối với một nguyên tử tự do, các quỹ đạo có cùng số lượng tử n sẽ có cùng một mức năng lượng và có cùng suy biến, khi các nguyên tử liên kết với nhau trong tinh thể để tạo thành hợp chất mức năng lượng của các quỹ đạo điện tử sẽ cùng tăng lên một lượng như nhau. Tuy nhiên dưới tác dụng của trường tinh thể bát diện, các quỹ đạo d của ion kim loại chuyển tiếp được tách ra thành các mức năng lượng khác nhau, **hình 1.2(a)**. Ví dụ, với kim loại Mn, lớp vỏ 3d có số lượng tử quỹ đạo $l = 2$ tương ứng là số lượng tử từ $m = 0, \pm 1, \pm 2$, nghĩa là có 5 hàm sóng với các quỹ đạo được ký hiệu là d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} . Do tính đối xứng của trường tinh thể nên các quỹ đạo d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} chịu cùng một lực đẩy của các ion âm như nhau nên có cùng mức năng lượng là t_{2g} (quỹ đạo t_{2g}) và suy biến bậc 3. Đối với các quỹ đạo d_{z^2} và $d_{x^2-y^2}$, do hướng trực tiếp vào các ion oxi nên các điện tử nằm trên các quỹ đạo này sẽ chịu một lực đẩy Coulomb từ các điện tử của ion oxi mạnh hơn so với các quỹ đạo d_{xy} , d_{zx} , và d_{yz} , nên chúng có cùng một mức năng lượng cao hơn là e_g (quỹ đạo e_g) và suy biến bậc 2, **hình 1.2(b)**.

1.1.3. Hiệu ứng Jahn-Teller và hiện tượng méo mạng

Theo lý thuyết Jahn-Teller, một phân tử có tính đối xứng cấu trúc cao với các quỹ đạo điện tử suy biến sẽ phải biến dạng để loại bỏ suy biến, giảm tính đối xứng và giảm năng lượng tự do. Hiệu ứng Jahn – Teller (JT) xảy ra với các ion kim loại chứa số lẻ điện tử trong mức e_g . Xét trường hợp của ion Mn^{3+} trong trường tinh thể bát diện với cấu hình điện tử $3d^4 (t_{2g}^3 e_g^1)$. Mức t_{2g}^3 suy biến bậc 3 và chứa 3 điện tử nên chỉ có một cách sắp xếp duy nhất là mỗi điện tử nằm trên một quỹ đạo khác nhau. Tuy nhiên mức e_g^1 suy biến bậc hai nhưng chỉ có một điện tử nên sẽ có hai cách sắp xếp như sau:

i) Thứ nhất là $d_{z^2}^1 d_{x^2-y^2}^0$: Lực hút tĩnh điện giữa ion ligan với Mn^{3+} theo trục z sẽ yếu hơn so với trên mặt phẳng xy làm cho độ dài các liên kết Mn-O không đồng nhất: 4 liên kết Mn-O ngắn trên mặt phẳng xy và 2 liên kết Mn-O dài hơn trên trục z , loại biến dạng này gọi là méo mạng JT kiểu I, **hình 1.3(a)**.

ii) Thứ hai là $d_{x^2-y^2}^1 d_{z^2}^0$: Lực hút tĩnh điện giữa các ion ligan với ion Mn^{3+} theo trục z sẽ mạnh hơn so với trên mặt phẳng xy làm cho 4 liên kết Mn-O dài hơn trên mặt phẳng xy , và 2 liên kết Mn-O ngắn hơn trên trục z . Trường hợp này gọi là méo mạng JT kiểu II, **hình 1.3(b)**.



Hình 1.3. Méo mạng Jahn-Teller [1].

Hiệu ứng JT làm cho cấu trúc lập phương lý tưởng bị biến dạng thành cấu trúc dạng trục giao. Nó vừa mang tính vi mô (do quan sát vĩ mô không thấy hiện tượng này) vừa mang tính tập thể do liên kết đàn hồi giữa các vị trí méo mạng. Nếu trong vật liệu tồn tại cả 2 kiểu méo mạng trên thì ta gọi là méo mạng động (vì chúng có thể chuyển đổi qua lại lẫn nhau), còn nếu tồn tại 1 trong 2 kiểu méo