

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
KHOA KHOA HỌC TỰ NHIÊN VÀ XÃ HỘI

----- ๑๐ ★ ๑๐ -----

NGUYỄN THỊ HẠNH

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT
ĐIỆN TỬ CỦA VẬT LIỆU TỪ TRỞ KHÔNG LỖ



KHOÁ LUẬN TỐT NGHIỆP ĐẠI HỌC
NGÀNH VẬT LÝ

Chuyên ngành: Vật lý chất rắn

Giáo viên hướng dẫn: Th.S Nguyễn Văn Đăng



THÁI NGUYÊN - 2008

LỜI CẢM ƠN!

Trước hết, em xin bày tỏ lòng kính trọng và lòng biết ơn sâu sắc nhất của mình tới thầy giáo: Th.s Nguyễn Văn Đăng. Người thầy đã ân cần dạy bảo, hướng dẫn và giúp đỡ em trong suốt thời gian vừa qua.

Em xin chân thành cảm ơn tất cả các thầy cô giáo đã tận tình dạy dỗ và truyền đạt những kiến thức quý báu trong thời gian học tập và rèn luyện tại trường. Em cũng xin gửi tới các thầy cô trong ban giám hiệu khoa KHTN&XH – ĐHTN cũng như các thầy cô giáo trong bộ môn vật lý đã tạo mọi điều kiện thuận lợi cho em trong toàn bộ quá trình học tập và thực hiện khóa luận này với sự biết ơn và lòng kính trọng nhất.

Em cũng xin được bày tỏ lòng biết ơn tới gia đình và bạn bè, những người đã giúp đỡ, động viên em trong suốt quá trình học tập và thực hiện khóa luận.

Thái Nguyên, tháng 5 năm 2008.

Nguyễn Thị Hạnh

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU	1
1. Lý do chọn đề tài.....	1
2. Mục đích nghiên cứu	2
3. Đối tượng nghiên cứu	2
4. Nhiệm vụ nghiên cứu.....	3
5. Phương pháp nghiên cứu	3
CHƯƠNG 1 TỔNG QUAN.....	4
1.1. Cấu trúc tinh thể và hiện tượng méo mạng.....	4
1.1.1. Cấu trúc perovskite.....	4
1.1.2. Sự tách mức năng lượng và trật tự quỹ đạo trong trường tinh thể bát diện	5
1.1.3. Hiệu ứng Jahn-Teller và các hiện tượng méo mạng	6
1.2. Các tương tác trao đổi.....	8
1.2.1. Tương tác siêu trao đổi SE	8
1.2.2. Tương tác trao đổi kép DE	11
1.3. Ảnh hưởng của méo mạng Jahn-Teller lên các tính chất điện-từ của các manganite.....	13
1.3.1. Chuyển pha sắt từ -thuận từ và chuyển pha kim loại - điện môi	13
1.3.2. Ảnh hưởng của méo mạng Jahn-Teller lên tính chất dẫn	14
1.3.3. Ảnh hưởng của từ trường và hiệu ứng từ trở	16
1.4. Hiệu ứng từ trở khổng lồ.....	16
CHƯƠNG 2 PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM	21
2.1. Công nghệ chế tạo mẫu.....	21
2.2. Phân tích cấu trúc bằng nhiễu xạ tia X.	23
2.3. Phép đo tính chất từ.	24
2.4. Đo điện trở và từ trở.	28
CHƯƠNG 3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	29
3.1. Kết quả nghiên cứu cấu trúc	29
3.2. Kết quả nghiên cứu tính chất từ.....	31
3.3. Kết quả nghiên cứu tính chất dẫn	33
3.4. Tính chất dẫn trong từ trường và hiệu ứng từ trở	34
KẾT LUẬN	38
CÁC TÀI LIỆU THAM KHẢO	39

MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn đề tài

Một trong những vấn đề đang thu hút được sự quan tâm đặc biệt trong nghiên cứu các vật liệu từ là hiện tượng “từ trở khổng lồ” (CMR- Colossal Magnetoresistance) trong các vật liệu perovskite ABO_3 , trong đó A là các nguyên tố đất hiếm, B là các kim loại chuyển tiếp. Sở dĩ hiệu ứng CMR và vật liệu CMR được quan tâm nghiên cứu đặc biệt như vậy là vì: với sự biến đổi khổng lồ (hàng nghìn lần) của điện trở suất theo từ trường ngoài, hiệu ứng đã hứa hẹn nhiều khả năng ứng dụng thực tiễn như: sản xuất các sensor nhạy khí, làm xúc tác cho phản ứng oxi hoá khử (khử NO_x), phản ứng oxi hoá (oxi hoá CO, NH_3 , CH_4 và các hydrocacbon khác), do đó có thể làm sạch các khí thải gây ô nhiễm môi trường. Đặc biệt, các màng mỏng của vật liệu này hứa hẹn sẽ đáp ứng được những đòi hỏi rất cao trong lĩnh vực công nghệ thông tin tốc độ cao và công nghệ lưu trữ thông tin mật độ cao.

Ngoài khả năng ứng dụng thực tiễn các hợp chất perovskite ABO_3 cũng thể hiện nhiều hiệu ứng vật lý rất phức tạp nhưng cũng rất thú vị, những hiểu biết về cơ chế của chúng đặc biệt là cơ chế của hiệu ứng CMR cho đến nay vẫn là một vấn đề gây tranh cãi và mang tính thời sự cao. Các công trình nghiên cứu gần đây đã cho thấy rằng, khi hợp chất perovskite được pha tạp lỗ trống bằng cách thay thế một phần đất hiếm (kí hiệu là R) bằng các kim loại kiềm thổ (A') như Ba, Ca, Sr... các vật liệu $R_{1-x}A'_xBO_3$ thể hiện một mối tương quan mạnh giữa các tính chất từ, tính chất dẫn và cấu trúc tinh thể: các tính chất của những hệ vật liệu này không những biến đổi mạnh theo nồng độ pha tạp lỗ trống, mà còn phụ thuộc mạnh vào các điều kiện nhiệt độ, từ trường, điện trường, áp suất...; tính chất từ của hệ có thể thay đổi từ phản sắt từ tới sắt từ và tính dẫn có thể biến đổi từ điện môi đến kim loại. Liên hệ mật thiết với các tính chất từ và tính chất dẫn của các vật liệu này là các hiệu ứng méo mạng Jahn - Teller, các hiệu ứng polaron, cơ chế trao đổi kép, hiện tượng chuyển pha trật tự điện tích ...

Thực tế là các nghiên cứu trên perovskite ABO_3 thường tập trung chủ yếu vào các hợp chất nền Mn (gọi là các Manganite). Trong các hợp chất manganite thì 2 hệ vật liệu $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ và $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ được quan tâm nghiên cứu nhiều nhất vì chúng cho hiệu ứng CMR ở gần nhiệt độ phòng. Các nghiên cứu cũng chỉ ra rằng với nồng độ pha tạp $x \sim 0,3$, các vật liệu $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ và $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$ có tính dẫn tốt và thể hiện tính sắt từ mạnh nhất [3;10]. Hiệu ứng từ trở cũng đạt giá trị tối ưu với nồng độ pha tạp này. Do đó, trong nghiên cứu ứng dụng, mối quan tâm hàng đầu của các nhà nghiên cứu là các hiệu ứng từ trở xảy ra tại nhiệt độ chuyển pha sắt từ - thuận từ T_C trong các hợp chất $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ và $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$.

Một trong những hạn chế chủ yếu của vật liệu trong ứng dụng thực tế là hiệu ứng CMR chỉ có giá trị lớn ở nhiệt độ thấp và từ trường cao (vài Tesla). Tuy nhiên các nghiên cứu gần đây cho thấy, trong một số điều kiện chế tạo tối ưu, và chọn đối tượng pha tạp thích hợp vào vị trí A có thể cho thu được giá trị từ trở khá lớn ở nhiệt độ phòng và trong từ trường thấp (dưới 1KOe). Từ những lý do trên, tôi đã chọn đề tài “**Chế tạo và nghiên cứu tính chất điện từ của vật liệu từ trở khổng lồ $La_{0,7}Sr_{0,3-x}Pb_xMnO_3$** ”.

2. Mục đích nghiên cứu

- Lựa chọn phương pháp công nghệ và quy trình công nghệ cho phép chế tạo được vật liệu có hiệu ứng CMR ở nhiệt độ phòng và trong từ trường tương đối thấp.

- Khảo sát các tính chất điện từ của vật liệu và tìm hiểu các nhân tố ảnh hưởng đến giá trị từ trở của vật liệu.

3. Đối tượng nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu của khóa luận này là các vật liệu của mẫu $La_{0,7}Sr_{0,3-x}Pb_xMnO_3$ (với $x = 0.10, 0.111, 0.12, 0.13, 0.14, 0.15$).

4. Nhiệm vụ nghiên cứu

- Tìm hiểu và bổ sung kiến thức cơ bản về từ học và vật liệu từ.
- Nghiên cứu và tìm ra quy trình công nghệ cho phép chế tạo được các vật liệu nêu trên với chất lượng tốt.
- Nghiên cứu các tính chất điện và từ của các vật liệu đã chế tạo.

5. Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp nghiên cứu của đề tài là phương pháp thực nghiệm. Sau khi nghiên cứu tổng quan tài liệu, lựa chọn phương pháp công nghệ thích hợp cho phép chế tạo vật liệu trong điều kiện thiết bị hiện có, chúng tôi tiến hành chế tạo mẫu nghiên cứu và nghiên cứu cấu trúc và các tính chất điện và từ của vật liệu.

CHƯƠNG 1 TỔNG QUAN

Một số khái quát về cấu trúc tinh thể, cấu trúc điện tử, các tương tác, các hiện tượng điện - từ và mối liên hệ giữa những hiện tượng vật lý này trong các vật liệu perovskite ABO_3 nên Mn sẽ được trình bày trong những phần dưới đây.

1.1. Cấu trúc tinh thể và hiện tượng méo mạng

1.1.1. Cấu trúc perovskite

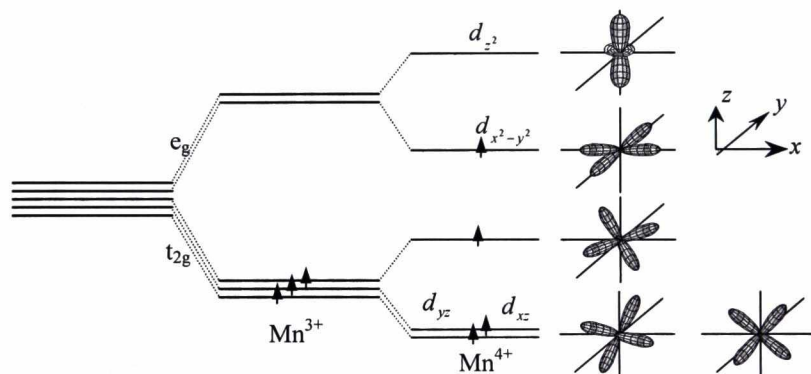
Trên hình 1.1a trình bày ô mạng perovskite lý tưởng. Ô mạng cơ sở là một hình lập phương với 8 đỉnh được chiếm giữ bởi các cation và được gọi là vị trí A. Tâm của 6 mặt hình lập phương là vị trí của các ion ligand (thường là anion ôxy) và tâm của hình lập phương được chiếm giữ bởi cation gọi là vị trí B. Những chất có thành phần hợp thức và cấu trúc như thế được gọi là hợp chất perovskite ABO_3 .

Đối với các perovskite manganite các ion đất hiếm như La, Nd, Pr... nằm ở vị trí A, còn B là vị trí của ion Mn.

Đặc trưng quan trọng của cấu trúc này là sự tồn tại của bát diện MnO_6 với 6 ion O^{2-} tại 6 đỉnh và một ion Mn^{3+} (hoặc là ion Mn^{4+}) nằm tại tâm của bát diện. Điều đáng chú ý là sự sắp xếp của các bát diện tạo nên liên kết Mn-O-Mn, trong đó độ dài liên kết Mn-O và góc liên kết α được hợp bởi đường nối giữa các ion Mn và ôxy (hình 1.1b) có ảnh hưởng chủ yếu lên các tính chất của các vật liệu manganite. Trong trường hợp lý tưởng, $\alpha = 180^\circ$ và độ dài liên kết tới các đỉnh là không đổi. Tuy nhiên, trong các trường hợp méo mạng, tùy theo thành phần hoá học cụ thể của vật liệu, cấu trúc tinh thể không còn là lập phương nữa, độ dài liên kết và góc liên kết sẽ bị thay đổi như sẽ trình bày dưới đây.

1.1.2. Sự tách mức năng lượng và trật tự quỹ đạo trong trường tinh thể bát diện

Các điện tử 3d ($n=3, l=2$) trong trường thế xuyên tâm của nguyên tử có 5 quỹ đạo tương ứng với các số lượng tử $m_l=0, \pm 1, \pm 2$. Các quỹ đạo này được ký hiệu là $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{xz}$, và d_{yz} . Nếu ta chọn một hệ trục tọa độ x, y, z sao cho ion 3d nằm ở gốc tọa độ và các ion ligand của bát diện nằm trên các trục tọa độ về cả hai phía của ion 3d, trật tự các quỹ đạo có thể được biểu diễn như hình 1.2. Theo đó, các quỹ đạo d_{z^2} và $d_{x^2-y^2}$ nằm dọc theo các trục, các quỹ đạo khác nằm



Hình 1.2: Trật tự orbital của các điện tử 3d trong trường bát diện. Ion kim loại nằm tại gốc tọa độ, các ion ligand nằm trên các trục tọa độ[1].

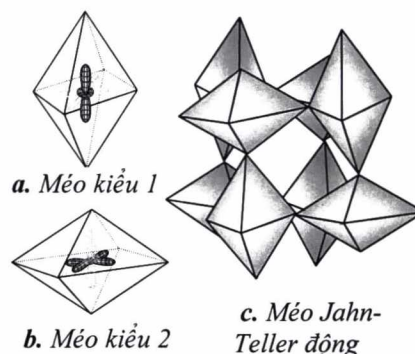
trên đường phân giác giữa các trục tọa độ. Với cấu trúc manganite, các ion Mn được bao quanh bởi bát diện MnO_6 . Trong trường tinh thể như vậy các quỹ đạo 3d sẽ bị suy biến. Do các quỹ đạo d_{z^2} và $d_{x^2-y^2}$ hướng trực tiếp vào các ion ligand nên các điện tử nằm trên các quỹ đạo này sẽ chịu một lực đẩy coulomb từ các điện tử của ion ligand mạnh hơn so với quỹ đạo d_{xy}, d_{xz} , và d_{yz} . Điều này sẽ dẫn đến sự tách mức năng lượng và do đó các điện tử trên các quỹ đạo d_{z^2} và $d_{x^2-y^2}$ (được gọi là điện tử e_g) nằm ở mức năng lượng cao hơn so với mức của các điện tử trên các quỹ đạo d_{xy}, d_{xz} , và d_{yz} (gọi là điện tử t_{2g}) (hình 1.2).

Năng lượng tách trường tinh thể giữa các điện tử e_g và t_{2g} lớn nhất là 1,5eV (năng lượng trao đổi theo quy tắc Hund khoảng 2,5eV). Mức e_g suy biến bậc 2 (bao gồm d_{z^2} và $d_{x^2-y^2}$) và mức t_{2g} suy biến bậc 3 (d_{xy} , d_{xz} , và d_{yz}). Sự tách mức năng lượng như vậy sẽ dẫn tới hiệu ứng méo mạng Jahn - Teller (JT) sẽ được trình bày dưới đây [1].

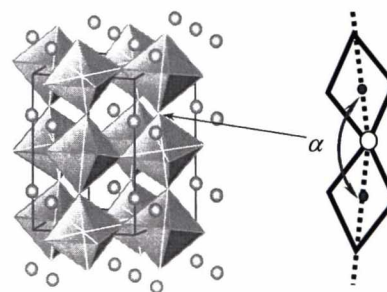
1.1.3. Hiệu ứng Jahn-Teller và các hiện tượng méo mạng

Trong các manganite, ion Mn^{3+} trong trường bát diện có cấu trúc điện tử lớp d là $t_{2g}^3 e_g^1$. mức t_{2g} là suy biến bội 3 và chứa 3 điện tử cho nên chỉ có một cách sắp xếp duy nhất là mỗi điện tử nằm trên một quỹ đạo khác nhau $d_{xy}^1, d_{xz}^1, d_{yz}^1$, còn trên mức e_g suy biến bội 2 và chỉ có một điện tử nên có thể sắp xếp theo một trong hai cách $d_{z^2}^1, d_{x^2-y^2}^0$ hoặc $d_{z^2}^0, d_{x^2-y^2}^1$ (hình 1.2). Với cách sắp xếp $d_{z^2}^1, d_{x^2-y^2}^0$ dọc theo trục z, chuyển động của điện tử sẽ cản tốt hơn, hay nói cách khác là làm cho lực hút tĩnh điện giữa ion ligand và ion Mn^{3+} dọc theo trục z yếu

hơn so với mặt phẳng xy. Điều này dẫn đến hệ quả là các ion ligand trên mặt phẳng xy sẽ dịch về gần ion Mn^{3+} hơn so với ion ligand dọc theo trục z và như vậy các bát diện sẽ bị méo đi so với cấu trúc perovskite lý tưởng. Độ dài các liên kết Mn-O sẽ không còn đồng nhất: Ta sẽ có 4 liên kết Mn-O ngắn trên mặt xy và 2 liên kết Mn-O dài hơn theo trục z. Ta gọi trường hợp này tương ứng với méo



Hình 1.3: Méo mạng Jahn-Teller, kiểu 1 (a), kiểu 2 (b) và méo động (c) của cấu trúc perovskite[1].



Hình 1.4: Méo mạng kiểu $GdFeO_3$ [1]

mạng kiểu 1 (hình 1.3a). Ngược lại, với cách sắp xếp điện tử $d_{z^2}^0 d_{x^2-y^2}^1$, chúng ta sẽ có méo mạng theo kiểu 2 (hình 1.3b). Sự méo mạng có nguyên nhân như trên được gọi là méo mạng jahn-teller hay người ta còn gọi hiện tượng này là hiệu ứng jahn-teller (được viết tắt là JT). Lý thuyết JT không chỉ ra được chính xác trong 2 kiểu méo trên kiểu méo nào sẽ xảy ra, không tiên đoán được cường độ của sự biến dạng mà chỉ cho biết rằng sự biến dạng sẽ làm năng lượng của hệ thấp đi. Hơn nữa sự biến dạng cấu trúc cũng sẽ làm ảnh hưởng đến các trạng thái quỹ đạo t_{2g} : Nếu d_{xz} , d_{yz} ổn định hơn d_{xy} ta có méo mạng kiểu 1, và ngược lại ta có méo mạng kiểu 2. Chính vì thế mà mức t_{2g} bị tách thành 2 mức (mức d_{xz} , d_{yz} suy biến bội 2 và mức d_{xy}) [2].

Nếu hệ vật liệu chỉ tồn tại một kiểu méo mạng JT thì người ta gọi đó là hiện tượng méo Jahn-Teller tĩnh (static Jahn-Teller distortion), còn khi có cả 2 kiểu méo thì gọi là méo Jahn-Teller động (dynamic jahn – teller distortion). Trong trường hợp méo JT động, cấu trúc là không đồng nhất, tuy nhiên các quan sát vĩ mô không thể phát hiện vì tính chất tập thể mang đặc trưng trung bình hoá.

Trong các hợp chất ABO_3 , ngoài méo dạng JT còn có một vài loại méo mạng khác như méo mạng polaron điện môi, polaron từ hay méo mạng kiểu $GdFeO_3$...

Kiểu méo mạng thường được quan sát thấy trong các vật liệu manganite là kiểu méo mạng $GdFeO_3$ và người ta còn gọi là cấu trúc perovskite méo orthorhombic [3]. Khác với kiểu méo mạng khác, ở kiểu này các bát diện BO_6 có thể quay đi một góc làm cho góc liên kết α lệch khỏi 180° . Hiện tượng này là do sự không vừa khớp của các bán kính ion trong cấu trúc xếp chặt. Góc α phụ thuộc đáng kể vào bán kính ion trung bình của các ion tạo thành tinh thể.

Để đánh giá sự ổn định liên kết giữa các ion A, B và ôxy V.Goldschmit đã đưa ra một tham số gọi là “*thừa số dung hạn t*”, xác định bằng công thức: