

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

NGUYỄN VIỆT HOÀNG

**CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT CẤU TRÚC,
TÍNH CHẤT ĐIỆN – TỪ CỦA VẬT LIỆU
TỔ HỢP BaTiO₃/MANGANITE La_{1-x}Sr_xMnO₃**

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

THÁI NGUYÊN, 4/2017

**ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM**

NGUYỄN VIỆT HOÀNG

**CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT CẤU TRÚC,
TÍNH CHẤT ĐIỆN – TỪ CỦA VẬT LIỆU
TỔ HỢP BaTiO_3 /MANGANITE $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$**

Chuyên ngành: Vật lý chất rắn

Mã số: 60.44.01.04

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Người hướng dẫn khoa học: TS. NGUYỄN VĂN ĐĂNG

THÁI NGUYÊN, 4/2017

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 4 năm 2017

Học viên

Nguyễn Việt Hoàng

Xác nhận
của trưởng khoa chuyên môn

Xác nhận
của giảng viên hướng dẫn khoa học

TS. Nguyễn Văn Đăng

LỜI CẢM ƠN

Luận văn được hoàn thành dưới sự hướng dẫn và chỉ bảo tận tình của TS. Nguyễn Văn Đăng. Em xin bày tỏ lòng biết ơn chân thành nhất đến Thầy. Thầy đã tận tình hướng dẫn, hết lòng giúp đỡ em trong suốt quá trình học tập, nghiên cứu để hoàn thành luận văn.

Em xin gửi lời cảm ơn tới Ban giám hiệu, Ban chủ nhiệm khoa và các thầy cô trong khoa Vật lý – Trường Đại học Sư phạm - ĐH Thái Nguyên đã tạo điều kiện thuận lợi giúp em hoàn thành luận văn này.

Em cũng xin chân thành cảm ơn Ban giám hiệu, các bạn đồng nghiệp ở Trường Cao đẳng Sư phạm Thái Nguyên và gia đình đã giúp đỡ, tạo điều kiện thuận lợi trong suốt quá trình nghiên cứu và thực nghiệm.

Dù đã rất cố gắng, xong luận văn cũng không tránh khỏi những hạn chế và thiếu sót. Em mong nhận được sự góp ý của thầy cô và các bạn.

Thái Nguyên, tháng 4 năm 2017

Học viên

Nguyễn Viết Hoàng

MỤC LỤC

Trang

Trang phụ bìa	
Lời cam đoan	i
Lời cảm ơn	ii
Mục lục	iii
Danh mục chữ viết tắt	iv
Danh mục các kí hiệu.....	v
Danh mục bảng biểu	vi
Danh mục các hình	vii
MỞ ĐẦU	1
Chương 1. TỔNG QUAN.....	4
1.1. Tổng quan về vật liệu sắt điện BaTiO ₃	4
1.1.1. Cấu trúc tinh thể của vật liệu BaTiO ₃	4
1.1.2. Một số tính chất điển hình của vật liệu BaTiO ₃	6
1.2. Tổng quan về vật liệu sắt từ manganite La _{1-x} Sr _x MnO ₃	14
1.2.1. Cấu trúc tinh thể của vật liệu manganite.....	14
1.2.2. Hiệu ứng từ trở khổng lồ (CMR) trong các manganite.....	14
1.2.3. Tính chất từ, tính chất dẫn và từ trở của vật liệu manganite La _{1-x} Sr _x MnO ₃	16
1.3. Tổng quan về vật liệu đa pha điện từ (multiferroics)	17
1.3.1. Vật liệu đa pha điện từ (multiferroics) dạng đơn chất	18
1.3.2. Vật liệu đa pha điện từ (multiferroics) dạng tổ hợp.....	22
1.4. Một số hiệu ứng đặc biệt trong vật liệu đa pha điện từ dạng tổ hợp	25
1.4.1. Hiệu ứng từ giảo.....	25
1.4.2. Hiệu ứng áp điện	26
1.4.3. Hiệu ứng từ-điện	27
Chương 2. CÁC KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM CHẾ TẠO MẪU VÀ NGHIÊN CỨU VẬT LIỆU	30

2.1. Chế tạo vật liệu bằng phương pháp phản ứng pha rắn	30
2.2. Các phương pháp phân tích thành phần, cấu trúc và khảo sát tính chất của vật liệu	33
2.2.1. Phân tích thành phần hóa học bằng phổ tán sắc năng lượng	33
2.2.2. Phương pháp đo phổ hấp thụ.....	34
2.2.3. Phương pháp nhiễu xạ tia X.....	34
2.2.4. Kính hiển vi điện tử quét (SEM).....	35
2.2.5. Các phép đo điện	36
2.2.6. Phương pháp đo tính chất từ của vật liệu.....	37
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	40
3.1. Kết quả nghiên cứu trên vật liệu sắt điện BaTiO ₃ (BTO) và vật liệu sắt từ La _{0,7} Sr _{0,3} MnO ₃ (LSMO).....	40
3.1.1. Kết quả chế tạo vật liệu manganite La _{0,7} Sr _{0,3} MnO ₃ (LSMO)	40
3.1.2. Kết quả chế tạo vật liệu nền BaTiO ₃ (BTO)	42
3.2. Kết quả nghiên cứu trên vật liệu multiferroics dạng tổ hợp (x)BaTiO ₃ /manganite (1-x)La _{0,7} Sr _{0,3} MnO ₃	46
3.2.1. Kết quả phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X.....	46
3.2.2. Kết quả phân tích ảnh SEM	47
3.2.3. Kết quả phân tích tính chất từ	48
3.2.4. Kết quả phân tích tính chất dẫn điện.....	50
KẾT LUẬN.....	53
TÀI LIỆU THAM KHẢO	55

DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT

BTO	: BaTiO ₃
CMR	: từ trở khổng lồ
FC	: làm lạnh có từ trường
FeRAMS	: bộ nhớ truy cập ngẫu nhiên trên cơ sở vật liệu sắt điện
LSMO	: La _{0,7} Sr _{0,3} MnO ₃
(x)BTO/manganite	:
(1-x)LSMO	(x) BaTiO ₃ /manganite (1-x) La _{0,7} Sr _{0,3} MnO ₃
MRAMS	: bộ nhớ truy cập ngẫu nhiên từ tính
MR	: từ trở
SEM	: hiển vi điện tử quét
VSM	: từ kế mẫu rung
XRD	: nhiễu xạ tia X
ZFC	: làm lạnh không có từ trường

DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU

- λ : hệ số từ giảo
- $l(0)$: chiều dài ban đầu của mẫu khi không có từ trường ngoài
- $l(H)$: chiều dài của mẫu khi có từ trường ngoài H đặt vào
- E : thế áp điện
- ϵ_0 : hằng số điện môi trong chân không
- ϵ_{ij} : hằng số điện môi trong vật liệu
- $\epsilon'(\omega)$: phần thực của hằng số điện môi
- $\epsilon''(\omega)$: phần ảo đặc trưng cho sự mất mát năng lượng
- μ_0 : độ từ thẩm trong chân không
- μ_{ij} : độ từ thẩm của vật liệu
- α_{ij} : hệ số khai triển bậc hai liên quan tới tính phân cực của vật liệu
- P : độ phân cực điện
- M : độ từ hóa
- d_{hkl} : khoảng cách giữa một họ các mặt phẳng song song có các chỉ số Miller là (hkl)
- θ : góc tới
- T_C : nhiệt độ chuyển pha sắt từ - thuận từ
- T_P : nhiệt độ chuyển pha kim loại – điện môi
- M_{ZFC} : từ độ của mẫu sau khi được làm lạnh không từ trường
- $\rho(T)$: điện trở suất phụ thuộc nhiệt độ

DANH MỤC BẢNG BIỂU

Trang

Bảng 1.1. Hằng số điện môi của BTO thu được bằng các phương pháp tổng hợp khác nhau	7
Bảng 1.2. Một số vật liệu đơn chất có tính chất multiferroics .	19
Bảng 1.3. Hệ số từ điện của một số vật liệu dạng tổ hợp hai pha .	23

DANH MỤC CÁC HÌNH

Trang

Hình 1.1. Quá trình chuyển pha cấu trúc và nhiệt độ chuyển pha của vật liệu BTO.	4
Hình 1.2. Cấu trúc tứ giác của vật liệu BTO.	5
Hình 1.3. Cấu trúc lục giác của BaTiO ₃ và vị trí của các nguyên tử.....	6
Hình 1.4. Phần thực của hằng số điện môi và tổn hao điện môi phụ thuộc nhiệt độ và tần số của BaTiO ₃	7
Hình 1.5. Phần thực của hằng số điện môi của BTO phụ thuộc tần số và nhiệt độ	8
Hình 1.6. Sự phụ thuộc của hằng số điện môi vào nhiệt độ của BaTiO ₃ . (a) Vật liệu khối với các kích thước hạt khác nhau; (b) Màng mỏng với các kích thước hạt khác nhau; (c) Cấu trúc vi mô của màng mỏng	9
Hình 1.7. Độ dẫn của của vật liệu BaTiO ₃ phụ thuộc các loại tạp chất và nồng độ tạp chất thay thế.....	9
Hình 1.8. Cấu trúc đô-men và vách đô-men; (A) vách 90° a-a; (B) vách 90° a-c; (C) vách 180° a-a; (D) vách 180° a-c trong tinh thể sắt điện BTO.....	10
Hình 1.9. Sự biến thiên của độ phân cực tự phát theo nhiệt độ của BTO	11
Hình 1.10. Sự thay đổi của đường trễ sắt điện của BTO theo nhiệt độ.....	11
Hình 1.11. Đường trễ sắt điện của màng mỏng BTO với điện cực trên và dưới là SRO phủ trên đế DSO và GSO.	12
Hình 1.12. (a) Phổ hấp thụ của mẫu BTO, BTO +1.0 wt.% Fe ₂ O ₃ và của Fe ₂ O ₃ . (b) Mô hình cấu trúc vùng năng lượng của BTO.....	13
Hình 1.13: Hiệu ứng đổi màu từ vàng nhạt sang nâu sẫm (A) và tính sắt từ của vật liệu tăng mạnh (B), sau khi chiếu tia UV lên vật liệu BaTiO ₃	13