

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA ĐẤT HIẾM Sm LÊN TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA VẬT LIỆU $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$

ĐÀO VIỆT THẮNG, DƯ THỊ XUÂN THẢO, Trường Đại học Mỏ - Địa chất

Tóm tắt: Vật liệu gốm đa pha $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0,00 \div 0,20$) được chế tạo bằng phương pháp phản ứng trong pha rắn. Giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy cấu trúc tinh thể và phát hiện tạp chất chứa trong vật liệu gốm này. Sự thay thế nguyên tử Bi bằng Sm đã làm giảm pha tạp chất trong gốm BiFeO_3 . Hằng số mạng a và c của ô mạng giảm rõ ràng khi nồng độ ion Sm^{3+} tăng lên. Phổ tán xạ Raman đo trên các mẫu $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ở các nhiệt độ khác nhau thể hiện một đỉnh phổ rộng có cường độ lớn trong khoảng số sóng $1000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$. Đỉnh này được ghi nhận là do sự liên kết của hai phonon trong mẫu $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$, và mở rộng khi giá trị x tăng. Sự thay thế Sm^{3+} vào BiFeO_3 đã làm thay đổi phổ trở kháng của vật liệu. Kết quả đo từ kế mẫu rung cho thấy việc pha trộn Sm^{3+} còn ảnh hưởng đáng kể lên tính chất từ của mẫu $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ khi đo ở nhiệt độ phòng mà nguồn gốc là do từ tính sắt từ yếu của vật liệu nghiên cứu.

Từ khóa: $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$, trở kháng, multiferroic, Raman

1. Mở đầu

Vật liệu điện từ, vật liệu đa pha (multiferroic) biểu hiện đồng thời tính chất điện và tính chất từ. Ngoài ra, chúng còn biểu hiện như các cặp điện từ, phân cực từ bởi một điện trường, phân cực điện bởi một từ trường [1]. Hiện nay người ta đã sử dụng vật liệu multiferroic để chế tạo các đầu đọc thông tin siêu nhạy, cảm biến sinh học không cần cấp nguồn, các bộ nhớ điện - từ không tự xóa cho phép ghi bằng điện trường chứ không phải bằng từ trường như truyền thống. Các nghiên cứu trước đây đã xét đến sự thay đổi cấu trúc, tính chất điện, tính chất từ của vật liệu khi thay thế các cation kim loại Mn, Sr, K hoặc các cation đất hiếm La, Sm vào vị trí của Bi [2, 3]. Tuy vậy, các báo cáo này chưa nghiên cứu ảnh hưởng của chất thay thế Sm lên tính chất vật lý của BiFeO_3 một cách tổng quát. Hơn nữa, việc cải thiện tính chất từ của vật liệu này là một chủ đề đang được quan tâm hiện nay. Trong báo cáo này chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của sự thế Sm lên tính chất vật lý của hệ BiFeO_3 .

2. Thực nghiệm

Chúng tôi chế tạo gốm đa pha $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ (với $x = 0,00 \div 0,20$) bằng phương pháp phản ứng trong pha rắn. Các hóa chất được sử dụng để chế tạo mẫu là Bi_2O_3

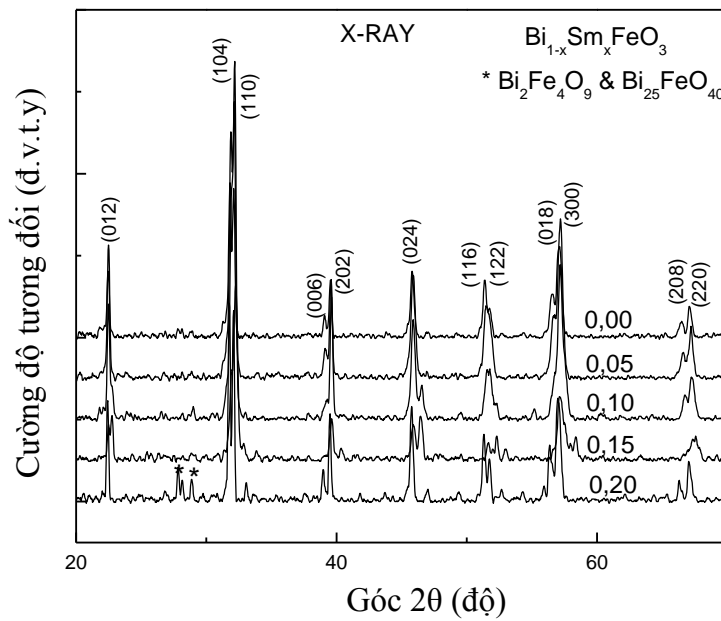
96%, Fe_2O_3 99,99%, Sm_2O_3 98%, và $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 96%. Đầu tiên, các hóa chất được cân theo đúng tỷ phần, sau đó đem nghiền trộn với nhau, ép viên và nung sơ bộ ở 600°C trong thời gian 6 giờ. Tiếp theo, các mẫu được nghiền trộn, ép viên lại và nung thiêu kết ở 820°C trong thời gian 8 giờ. Mẫu thành phẩm có dạng các viên nén tròn dẹt có đường kính 0,5cm. Giản đồ nhiễu xạ tia X được thực hiện trên nhiễu xạ kế D8-Advanced của Đức, với bức xạ $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$). Phổ hấp thụ được thực hiện trên hệ đo Jasco. Phép đo phổ trở kháng được thực hiện trên hệ đo Lecroy ware Jet 332 tại trung tâm Khoa học và Công nghệ nano, trường Đại học Sư phạm Hà Nội. Phổ tán xạ Raman được thực hiện trên hệ đo Jobin Yvon T64000 với nguồn kích thích laser Ar có bước sóng 514nm, phép đo từ hóa M(H) thực hiện trên hệ đo VSM tại viện Khoa học Vật liệu, Viện KH&CN Việt Nam.

3. Luận giải kết quả

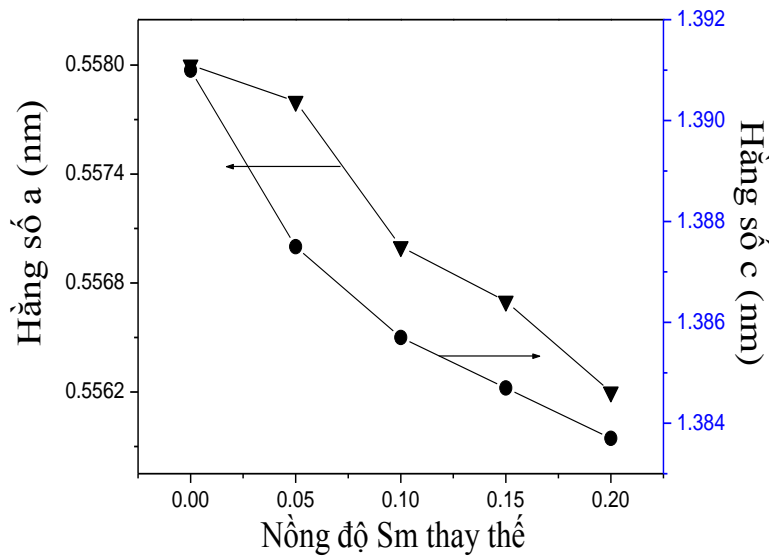
Hình 1 biểu diễn giản đồ nhiễu xạ tia X của hệ mẫu $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0,00 \div 0,20$). Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X cho thấy có sự phù hợp của các đỉnh nhiễu xạ với mẫu chuẩn của vật liệu BiFeO_3 . Các mẫu ứng với $x = 0,00 \div 0,20$ đều có cấu trúc lục giác (hexagonal) thuộc nhóm đối xứng không gian R_{3c} [3].

Căn cứ vào bán kính các ion và độ âm điện của các nguyên tử chúng tôi dự đoán rằng Sm^{3+} có thể thay thế vào vị trí của Bi^{3+} , để lại các vị trí khuyết Bi^{3+} , dẫn tới sự thay đổi của hằng số mạng. Tiến hành tính toán hằng số mạng chúng tôi thu được giá trị của hằng số a vào khoảng 0,5578nm và giá trị của hằng số c vào khoảng 1,3891nm khi $x = 0$, như được vẽ trên hình 2. Kết quả tính toán còn cho thấy trong bát diện FeO_6 độ dài liên kết Fe - O_1 , Fe - O_2 giảm khi giá trị của x tăng lên, dẫn đến sự giảm của hằng số mạng. Nguyên nhân liên quan tới sự thay đổi này là do: (i) thừa số dung hạn $t = 0,96$ dẫn đến

BiFeO_3 không bền trong cấu trúc lập phương; bát diện FeO_6 quay theo phương $[111]$ làm góc liên kết Fe-O-Fe nhỏ hơn 180° [1]; (ii) sự dao động của cation Fe^{3+} xung quanh tâm của bát diện FeO_6 dẫn tới sự méo mạng và làm thay đổi hằng số mạng [4]; (iii) ảnh hưởng của trạng thái spin của ion Fe^{3+} : vì trong trường mạnh ion Fe^{3+} tồn tại trạng thái spin thấp, còn trong trường yếu ion Fe^{3+} tồn tại ở trạng thái spin cao. Sự tồn tại của các trạng thái spin khác nhau của ion Fe^{3+} làm thay đổi độ dài liên kết kéo theo sự thay đổi của hằng số mạng.



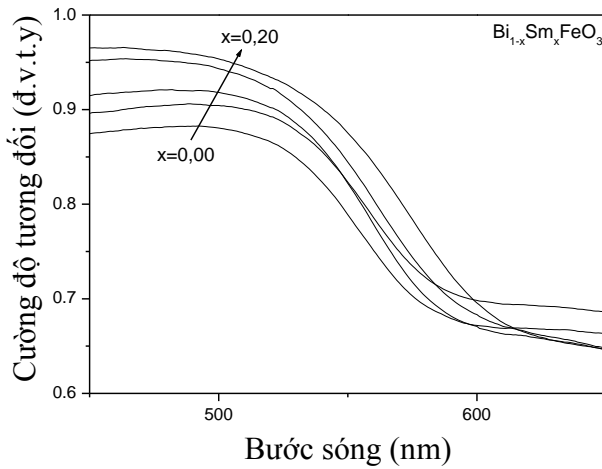
Hình 1. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ (với $x = 0,00 \div 0,20$)



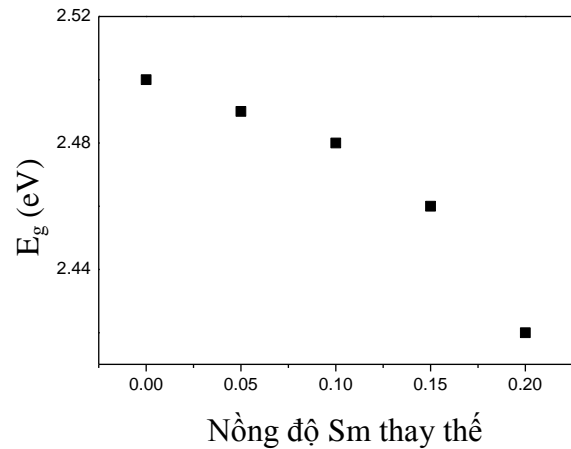
Hình 2. Hằng số mạng thay đổi theo nồng độ thay thế

Báo cáo của Gao và các đồng nghiệp [5] cho thấy hạt nano BiFeO_3 có bề rộng vùng cấm quang khoảng 2,5 eV. Phổ hấp thụ của $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ được chỉ ra trên hình 3a. Các báo cáo trước đây [1, 6] đã chỉ ra rằng tính chất điện của vật liệu BiFeO_3 phụ thuộc mạnh vào các điện tử lớp ngoài của ion O^{2-} ($2p^6$), ion Bi^{3+} ($6s^2 6p^0$) và ion Fe^{3+} ($3d^5$). Điện tử từ trạng thái 2p của ôxy có thể chuyển mức thẳng lên mức 6s, 6p của Bi^{3+} hoặc lên mức 3d của Fe^{3+} và độ hấp thụ $\alpha \sim \sqrt{\hbar\omega - E_g}$. Bề rộng vùng cấm của

vật liệu được tính toán từ phổ hấp thụ, thay đổi theo nồng độ thay thế như được chỉ ra trên hình 3b. Giá trị bề rộng vùng cấm vào khoảng 2,5 eV khi $x = 0$ và giảm xuống 2,42eV khi nồng độ Sm^{3+} thay thế tăng lên 0,20. Nguyên nhân thay đổi này là do sự thế Sm^{3+} ($4f^5$) cho Bi^{3+} ($6s^2 6p^0$) làm cho cấu trúc vùng năng lượng của $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ thay đổi. Ngoài ra, bề rộng dải cấm giảm có thể còn liên quan với các tâm tạp chất.



(a)

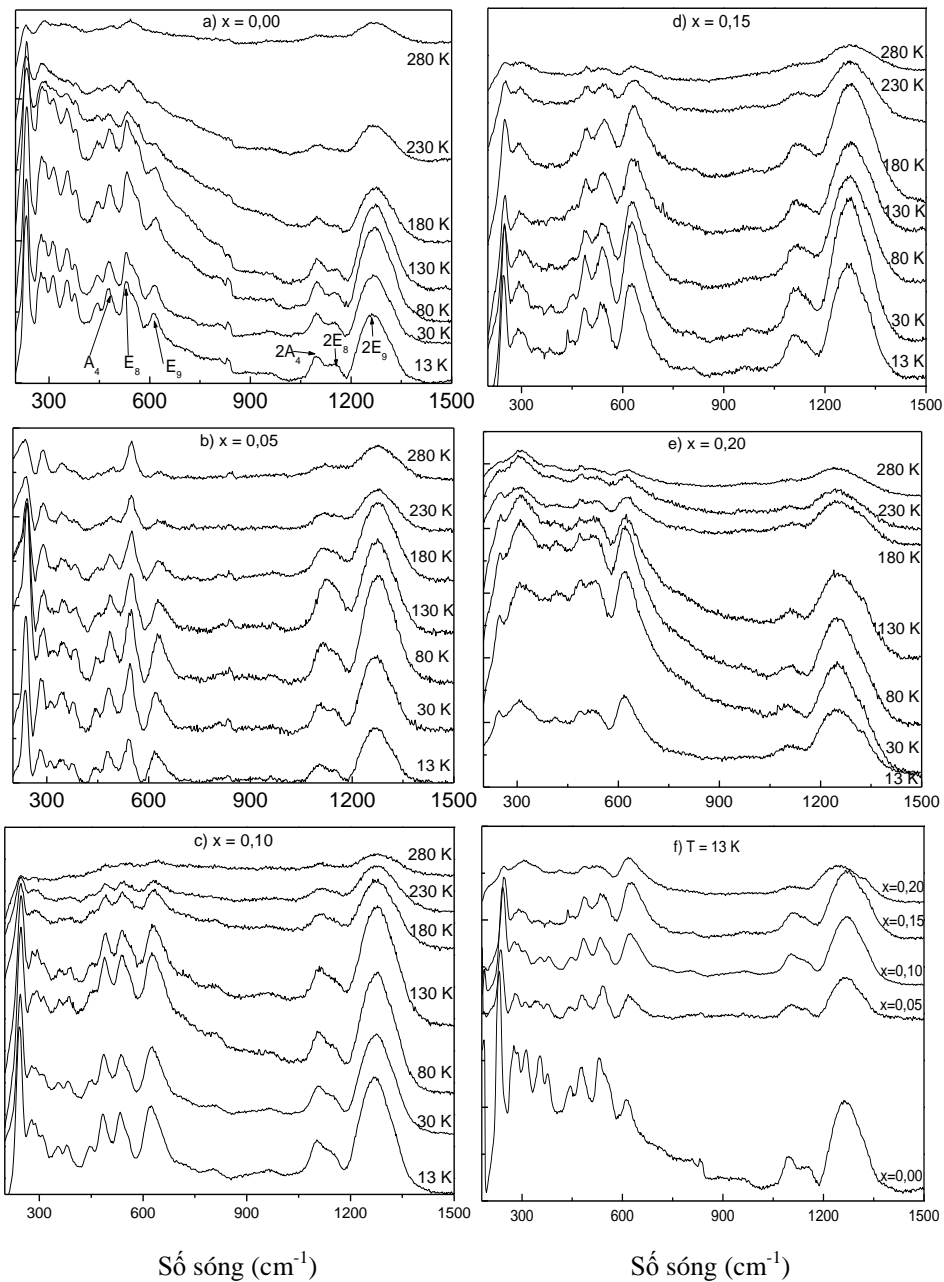


(b)

Hình 3. (a) Phổ hấp thụ của $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0,00 \div 0,20$); (b) bề rộng vùng cấm thay đổi theo nồng độ thay thế

Phổ tán xạ Raman của hệ $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ở các nhiệt độ khác nhau được chỉ ra trên hình 4. Các nghiên cứu trước đây cho thấy vật liệu BiFeO_3 thuộc nhóm đối xứng không gian $R_{3c}(C_{3v}^6)$ có 13 mode tích cực Raman là $4A_1 + 9E$. Phần lớn các báo cáo trước đây đều nghiên cứu ở vùng số sóng thấp hơn 700 cm^{-1} và ở nhiệt độ cao. Kết quả nghiên cứu của chúng tôi trong vùng số sóng thấp cũng cho kết quả tương tự với kết quả của các tác giả trước [7, 8]. Cụ thể là các mode xuất hiện ở các vị trí tương ứng với các số sóng 238 $A_1(\text{LO})$, 275 $E(\text{TO})$, 312 $E(\text{TO})$, 355 $E(\text{TO})$, 377 $E(\text{TO})$, 443 $E(\text{TO})$, 477 $A_1(\text{LO}_4)$, 531 $E(\text{TO}_8)$, 615 $E(\text{TO}_9)$. Tương tự như vậy, đối với vùng số sóng cao ($> 700 \text{ cm}^{-1}$) chủ yếu là do đóng góp của hai phonon, đó là các mode 834 $E(\text{TO})$, 1096 $2A(\text{LO}_4)$, 1155 $2E(\text{TO}_8)$ và 1267 cm^{-1} $2E(\text{TO}_9)$

[8]. Trong đó, mode $2A(\text{LO}_4)$ liên quan với liên kết Bi - O; còn các mode $2E(\text{TO}_8)$ và $2E(\text{TO}_9)$ liên quan với liên kết Fe - O_1 và Fe - O_2 [8, 9]. Khảo sát đỉnh lân cận số sóng 1267 cm^{-1} ở cùng nhiệt độ cho thấy vị trí đỉnh dịch chuyển về phía số sóng thấp khi nồng độ thay thế tăng. Nguyên nhân là do Sm^{3+} thay thế vị trí Bi^{3+} đã làm thay đổi độ dài liên kết Fe - O, kết quả này cũng phù hợp với kết quả đo nhiễu xạ tia X đã đề cập ở trên. Phổ tán xạ Raman ở nhiệt độ 13 K được chỉ ra trên hình 4f cho thấy, trong vùng số sóng $200 \div 600 \text{ cm}^{-1}$ phổ tán xạ có sự thay đổi mạnh các đỉnh phổ, cụ thể là có sự giảm về số lượng đỉnh khi nồng độ thay thế tăng lên. Nguyên nhân của sự thay đổi này có thể là do trong vật liệu còn tồn tại một pha lạ, có sự mất trật tự và cũng không loại trừ có tồn tại một chuyển pha cấu trúc nào đó, cần được tiếp tục nghiên cứu sâu hơn để khẳng định.



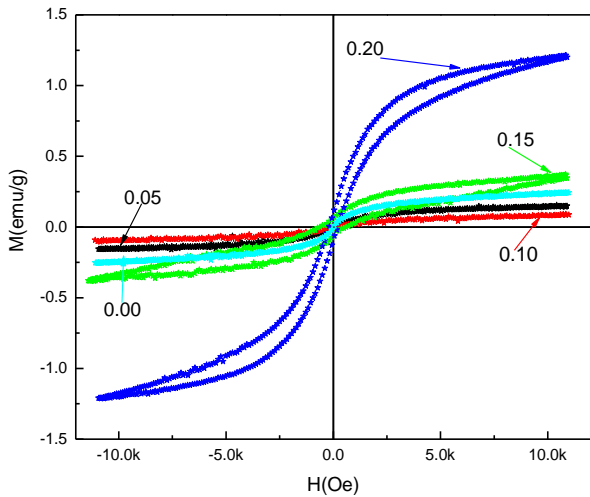
Hình 4. Phổ tán xạ Raman ở các nhiệt độ khác nhau của $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ với a) $x = 0,00$; b) $x = 0,05$; c) $x = 0,10$; d) $x = 0,15$; e) $x = 0,20$ và f) phổ tán xạ Raman thay đổi theo nồng độ thay thế ở nhiệt độ 13 K

Hình 5 biểu diễn đường cong từ hóa $M(H)$ của vật liệu $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$. Kết quả thể hiện rõ ràng tính chất sắt từ ở các mẫu khi đo ở nhiệt độ phòng. Tuy vậy, các mẫu có nồng độ thay thế $x \leq 0,10$ không có hiện tượng từ trễ; đối với các mẫu có nồng độ thay thế $x > 0,10$ đường cong từ hóa có hiện tượng trễ, chứng tỏ vật liệu thể hiện đặc trưng của sắt từ. Điều này cho ta thấy việc pha tạp ion kim loại thuộc nhóm đất hiếm $\text{Sm}^{3+}(4f^5)$ vào BiFeO_3 đã làm cải thiện tính chất

sắt từ của vật liệu này. Chúng tôi đã xác định được giá trị các đặc trưng từ (H_c , M_r , M_s) của mẫu $x = 0,15$ và $x = 0,20$ và trình bày trên bảng 1

Bảng 1: Giá trị H_c , M_r , M_s của các mẫu $x = 0,15$ và $x = 0,20$

x	H_c (Oe)	M_r (emu/g)	M_s (emu/g)	$H_c.M_r$
0,15	625	0,066	0,38	41,27
0,20	195	0,092	1,21	17,94

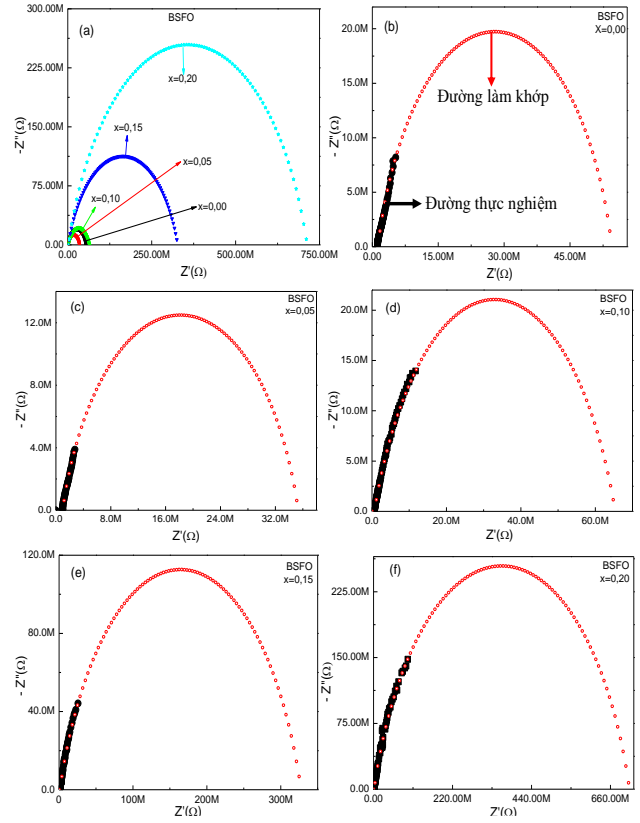


Hình 5. Đường cong $M(H)$ của $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ở nhiệt độ phòng

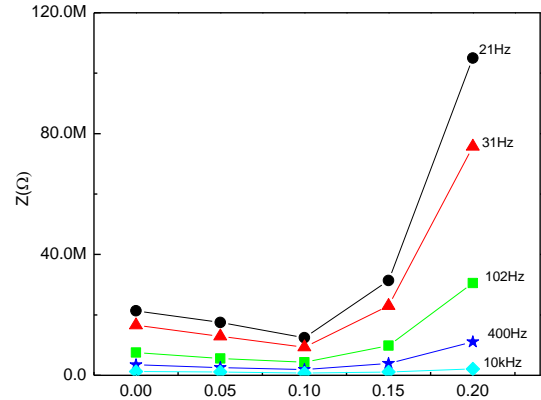
Kết quả trên cho thấy khi $x \geq 0,15$ vật liệu thể hiện tính từ mềm. Nguồn gốc sắt từ của vật liệu có thể do các nguyên nhân sau: (i) đóng góp chủ yếu vào tính sắt từ của vật liệu là do sự sắp xếp của các điện tử của $\text{Fe}^{3+}(t_{2g}^3 e_g^2)$ và $\text{Sm}^{3+}(4f^5)$. Theo lý thuyết đóng góp momen từ nguyên tử của Fe^{3+} là $5\mu_B$ và Sm^{3+} là $2,5\mu_B$. Hơn nữa, khi Sm^{3+} thay thế cho Bi^{3+} sẽ để lại các vị trí khuyết Bi^{3+} , vì vậy làm cho M_s và M_r tăng theo nồng độ thay thế; (ii) sự dao động của cation Fe^{3+} lệch khỏi tâm của bát diện FeO_6 dẫn đến sự méo mạng tinh thể. Kết quả làm thay đổi trật tự của hệ vật liệu [10]; (iii) do tương tác siêu trao đổi giữa các ion từ tính Fe^{3+} thông qua sự phủ nhau của các hàm sóng điện tử của ion không từ tính O^{2-} .

Khi liên hệ với kết quả tán xạ Raman ở nhiệt độ thấp, ta thấy có sự phù hợp với dự đoán trước đó. Tức là, khi $x \geq 0,15$ trong vật liệu tồn tại một pha lạ.

Trên hình 6 biểu diễn phổ trở kháng ở nhiệt độ phòng của vật liệu $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ trong vùng tần số thấp từ 10 Hz đến 5 MHz. Phân tích phổ trở kháng cho thấy trong vùng tần số này trở kháng có sự đóng góp của nội hạt và biên hạt. Đóng góp của biên hạt tăng, nội hạt giảm khi nồng độ thay thế tăng [11, 12]. Khi quan sát tính trở kháng của các mẫu ở cùng tần số, trở kháng thay đổi theo cùng quy luật khi nồng độ tăng, có sự thay đổi mạnh ở nồng độ $x \geq 0,15$ đặc biệt ở vùng tần số thấp. Kết quả được chỉ ra trên hình 7.



Hình 6. Phổ trở kháng của mẫu $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$



Hình 7. Trở kháng của $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ thay đổi theo nồng độ thay thế ở các tần số khác nhau

Như vậy, bằng việc thay thế một phần Bi^{3+} trong vật liệu BiFeO_3 bởi ion Sm^{3+} ở nồng độ $\geq 0,15$ có thể cải thiện tính chất từ đồng thời vẫn đảm bảo tính chất điện môi của vật liệu. Như đã xét trong phổ hấp thụ khi nồng độ thay thế tăng bề rộng dải cấm giảm. Thêm nữa dự đoán về tồn tại pha lạ khi nghiên cứu tán xạ Raman ở nhiệt độ thấp. Ở đây tính sắt từ của hệ vật liệu tăng khi nồng độ thay thế tăng. Kết quả này cho thấy có sự phù hợp với kết quả đo phổ hấp thụ và phổ tán xạ Raman.

4. Kết luận

Bằng phương pháp phản ứng trong pha rắn chúng tôi đã chế tạo được gốm đa pha $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0,00 \div 0,20$). Phân tích nhiễu xạ X đã cho thấy hằng số mạng của hệ vật liệu giảm khi nồng độ thay thế tăng. Phổ hấp thụ và phổ tán xạ Raman đã được khảo sát theo nồng độ thay thế, kết quả cho thấy ở nhiệt độ phòng $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ có cấu trúc tinh thể thuộc nhóm không gian R_{3C} . Bề rộng vùng cấm giảm khi nồng độ thay thế tăng. Sự thay đổi này dẫn tới sự thay đổi tính chất từ của vật liệu. Dựa vào kết quả đo tính chất từ chúng tôi cho rằng ở nồng độ thay thế $x \geq 0,15$ có thể cải thiện được tính chất từ của hệ vật liệu. Trở kháng của vật liệu có sự đóng góp của nội hạt, biên hạt và phụ thuộc mạnh vào vùng tần số, đặc biệt ở tần số thấp. Dựa theo các kết quả thu được ở trên, chúng tôi dự đoán tồn tại một pha lạ khi nồng độ thay thế $x \geq 0,15$, tuy nhiên vấn đề này cần tiếp tục được nghiên cứu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. P. Ravindran et.al, Physical Review B 74, (2006) 224412.

[2]. K.S. Nalwa et.al, Materials Letters 62, (2008) 878 – 881.

[3]. Ja. Dhahri et.al, Journal of Solid State Chemistry 181, (2008) 802-811.

[4]. P.rovillain et.al, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 11, (2009)1699-1701.

[5]. F. Gao et.al, Applied Physics Letters 89, (2006) 102506.

[6]. Jie Wei et.al, Journal of Alloys and Compounds 453, (2008) 20 – 23.

[7]. H. Fukumuraa et.al, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 310, (2007) 367– 369.

[8]. M. Krishnamurthi et.al, Department of Materials Science and Engineering and Materials Research Institute, Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania 16802.

[9]. Mariola O et.al, Applied Physics Letters 92, (2008) 022511 – 022513.

[10]. Weimin zhu, Doctor of philosophy in the department of chemistry Shanghai university, (2001) 153-178.

[11]. Jin-Ha Hwang et.al, Applied Physics Letters 18, 2621 (2000).

[12]. Y.K. Vayunandana Reddy et.al, Materials science and Engineering B 130, (2006) 237-245.

SUMMARY

Study the effect of rare earths Sm over physical $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ of materials

Dao Viet Thang, Du Thi xuan Thao, *University of Mining and Geology*

Multiferroic $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x=0.00, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) ceramics were prepared by conventional solid state reaction method. X-ray diffraction measurement was carried out to characterize the crystal structure and to detect the impurities existing in these ceramics. The substitution of rare earth Sm for Bi was found to decrease the impurity phase in BiFeO_3 ceramics. There is strong evidence that both lattice constants a and c of the unit cell become smaller as the Sm^{3+} content is increased. The effect of introducing Sm^{3+} is shown to decrease the optical band gap for doped sample $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$. Additionally, the temperature-dependent Raman measurement performed for the lattice dynamics study of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ samples reveals a strong band centered at around $1000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ which is associated with the resonant enhancement of two-phonon Raman scattering in the multiferroic $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ samples. This two-phonon signal is shown to broaden with increasing x . Sm^{3+} doping has changed the impedance spectroscopy of BiFeO_3 . Magnetization measurements at room temperature show a significant effect of Sm^{3+} on the magnetic properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ samples. The origin of weak ferromagnetism was discussed in this report.