

Mở đầu

Do có nhiều đặc tính điện - từ - hóa khác nhau nên perovskite có mặt trong rất nhiều ứng dụng [1] và được coi là một trong những vật liệu rất lý thú. Sự lý thú trong tính chất của perovskite là nó có thể tạo ra rất nhiều tính chất trong một vật liệu ở các nhiệt độ khác nhau. Nhà vật lý người Ấn Độ C.N.R. Rao từng phát biểu rằng *perovskite là trái tim của vật lý chất rắn* [2]. Với tính chất từ điện trở khổng lồ, perovskite rất hứa hẹn cho các linh kiện spintronics và các cảm biến từ siêu nhạy. Với nhiều tính chất đặc biệt như siêu dẫn nhiệt độ cao, sắt điện... perovskite rất hữu ích cho nhiều linh kiện điện tử. Ngoài ra, perovskite với các tính chất hấp phụ một số loại khí hoặc tính chất xúc tác hóa học nên còn được sử dụng trong các pin nhiên liệu, xúc tác trong các quá trình chuyển hóa các hợp chất hữu cơ, xúc tác dehydro hóa.

Các perovskite được ứng dụng rộng rãi không chỉ bởi các tính chất đã nêu trên mà còn vì vật liệu này dễ chế tạo và có thể chế tạo với lượng lớn, giá thành rẻ. Bên cạnh đó bằng các phương pháp xử lý đặc biệt, vật liệu có tính ổn định cao, không gây độc hại với cơ thể và rất thân thiện với môi trường. Xu hướng chế tạo vật liệu gần đây là các vật liệu có cấu trúc nano, đặc biệt là cấu trúc nano một chiều vì đặc tính và phạm vi ứng dụng rộng rãi của nó trong các thiết bị ở kích thước nano.

Đã có nhiều hội nghị quốc tế chuyên ngành về perovskite được tổ chức, nhằm trao đổi các kết quả nghiên cứu của giới khoa học về các tính chất điện, từ và nhiệt của các hệ perovskite [1]. Nhiều kết quả lý thú từ các phòng thí nghiệm trên thế giới được công bố đã gây ra sự phát triển đột biến trong việc nghiên cứu loại vật liệu này [1]. Các tính chất điện-quang-từ của các hệ này ở trạng thái rắn đã được nghiên cứu kỹ và các kết quả đều được công bố trên các tạp chí quốc tế có hệ số ảnh hưởng cao. Tuy nhiên tính chất của các chất lỏng nano từ các hệ này lại chưa được đề cập đến, đặc biệt là các kết quả nghiên cứu cũng cho thấy bản thân hiện tượng phát xạ huỳnh quang trên các vật liệu trong trạng thái rắn là chưa hề quan sát được và người ta cũng không mong đợi sự phát xạ trên các vật liệu này, hơn nữa ở trạng thái rắn chúng gần như hấp thụ hoàn toàn.

Một số hệ sắt từ trong trạng thái dung dịch đã cho thấy các tính chất rất đặc biệt hàm chứa nhiều khả năng khai thác ứng dụng như hiện tượng tăng cường cường độ hấp thụ của dung dịch hạt nano trong từ trường ngoài [3]. Khi đặt trong từ trường ngoài dung dịch hạt nano Fe_3O_4 trong suốt trở nên tối dần và chuyển sang trạng thái hấp thụ toàn phần tại một từ trường đủ lớn [4]. Trong những hệ chất rắn sắt từ như trên, các biểu hiện quang học (hấp thụ, huỳnh quang, tán xạ, nhiễu xạ ...) thường không được nghiên cứu, chưa quan sát thấy. Hiện nay có rất ít tài liệu về tính chất quang của các hệ gốm từ, đặc biệt các nghiên cứu chỉ tập trung vào hiệu ứng hấp thụ chứ chưa có nghiên cứu về hiện tượng huỳnh quang của dung dịch hạt nano.

Tác giả luận văn này trong phạm vi khóa luận tốt nghiệp cử nhân năm 2009 đã nghiên cứu hiện tượng tăng cường cường độ huỳnh quang của dung dịch hạt nano chứa ZnO và đã cho thấy khả năng tăng cường phát xạ hơn nhiều cấp của dung dịch nano[5].

Do các dung dịch hạt nano đang được quan tâm vì nhiều ứng dụng khác nhau trong công nghệ và y học ứng dụng nên trong luận văn này chúng tôi đặt vấn đề nghiên cứu về tính chất quang của các chất lỏng nano được chế tạo từ các hệ gốm từ mà cụ thể là thử nghiệm khảo sát trên hai hệ gốm perovskite gốc CaMnO_3 , nhưng một hệ là pha tạp đơn sắt $\text{Ca}(\text{FeMn})\text{O}_3$ (tổ hợp sắt từ - phản sắt từ) và một hệ là pha tạp kép ruthenium và praseodym $(\text{CaPr})(\text{MnRu})\text{O}_3$ (chủ yếu là hệ sắt từ).

Trên cơ sở như vậy mà Luận văn của tôi có tiêu đề : “**Tính chất quang của hạt gốm từ chứa Mn trong dung môi hữu cơ**”, bao gồm các nội dung chính như sau:

Mở đầu

Chương 1: Tổng quan về các hạt nano trong dung dịch và vật liệu perovskite.

Chương 2: Các phương pháp thực nghiệm.

Chương 3: Kết quả và thảo luận.

Kết luận

Danh mục các công trình nghiên cứu đã được công bố.

Tài liệu tham khảo

Như vậy luận văn đề cập đến một vấn đề chưa được nghiên cứu nhiều cả trong nước và trên thế giới là tính chất quang (hấp thụ, huỳnh quang) của các dung dịch nano chứa hạt

gồm từ nền Mn. Trong trạng thái rắn các tính chất quang của các hệ này thể hiện không đáng kể và trong dung dịch nano, ở nhiệt độ phòng, các dung dịch này là trong suốt. Thông thường chúng có tính kháng khuẩn, có huỳnh quang thay đổi từ yếu đến mạnh và rất mạnh. Chúng cũng thể hiện khả năng hấp thụ từ yếu đến 100%. Đây là các đóng góp chính của luận văn.

Việc nghiên cứu các dung dịch nano có một số khó khăn đáng kể là công nghệ chế tạo đòi hỏi phải sử dụng chất hoạt hóa bề mặt hợp lý và các công đoạn chế tạo đòi hỏi rất nhiều thời gian, từ chế tạo chất rắn, dung dịch rắn, tách chiết dung dịch nano ... Chúng tôi hy vọng đề tài mới đặt ra cho luận văn đã đạt được một số kết quả mới có ý nghĩa lý luận và ứng dụng.

CHƯƠNG 1

TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU PEROVSKITE VÀ CÁC HẠT NANO TRONG DUNG DỊCH.

1.1 Tổng quan về các vật liệu perovskite.

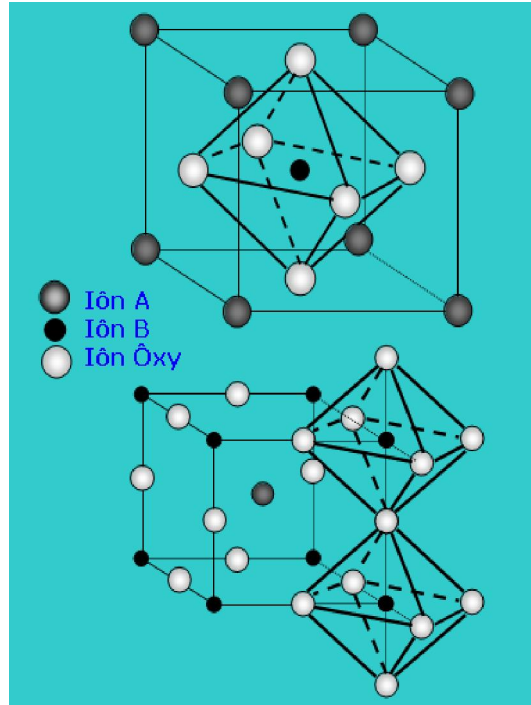
1.1.1 Cấu trúc vật liệu perovskite ABO_3 .

Vật liệu perovskite có công thức hóa học chung là ABO_3 , trong đó A là kim loại đất hiếm hoặc kiềm thổ và B là kim loại chuyển tiếp. Các perovskite lý tưởng có cấu trúc lập phương, thuộc nhóm không gian $Pm3m$. Trong ô cơ sở, các cation A^{2+} chiếm vị trí đỉnh (các cation vị trí A, $(xyz) = (1/2, 1/2, 1/2)$) và các cation B^{4+} ở tâm (các cation vị trí B, $(xyz) = (0,0,0)$); các anion O^{2-} giữ vị trí ở tâm các mặt của hình lập phương (tức là ba vị trí $(0, 1/2, 1/2)$, $(1/2, 0, 1/2)$ và $(1/2,1/2,0)$)[11].

1.1.2 Tổng quan về vật liệu $CaMnO_3$ pha Fe.

Trong $CaMnO_3$, các nguyên tố thường được pha tạp bao gồm đất hiếm (La, Pr, Ru, Nd,...) hoặc kim loại chuyển tiếp như Co, Ni, Cr... Có hai khả năng pha tạp chính là pha tạp vị trí A (La, Pr, Ru,...) hoặc pha tạp vị trí B (Co, Ni, Fe,...).

Nguyên tố sắt có có điện tích hạt nhân, khối lượng nguyên tử và bán kính ion rất gần với Mn. Sắt có hai số oxi hóa là Fe^{2+} và Fe^{3+} . Tuy nhiên trong thực tế vẫn tồn tại một số ít các perovskite chứa ion Fe^{4+} . Cấu hình điện tử của Fe^{4+} là $t_{2g}^3e_g^1$, khác xa với cấu hình của ion cùng hóa trị Mn^{4+} (t_{2g}^3) [6]. Sự thay thế của Fe cho Mn trong $CaMnO_3$ đã tạo ra các tính chất từ lý thú [6].



Hình 1.1: Cấu trúc Perovskite lý tưởng

1.2 Tổng quan về các hạt nano trong dung dịch.

1.2.1 Giới thiệu chung về chất lỏng nano.

Các chất lỏng nano có tính chất vật lý riêng của chúng, khác biệt với tính chất của các hạt nano. Trước hết phải nói đến tính chất quang. Tương tác bề mặt giữa hạt nano và dung môi làm xuất hiện các hiệu ứng liên quan đến plasmon bề mặt, tương tác electron-dipol, dipol-dipol, sự thay đổi trạng thái phân cực, tensor phân cực tinh tế, sự xuất hiện hay dập tắt các giam cầm phonon vv... Mặc dù các hiệu ứng là những vấn đề được quan tâm và đôi khi được quan sát thấy chỉ bằng mắt thường nhưng cho đến nay có rất ít nghiên cứu sâu đề cập đến các vấn đề này.

1.2.2 Tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước.

Trước năm 1997 số lượng công trình về chất lỏng nano chỉ đếm được trên đầu ngón tay. Tình hình đã thay đổi từ năm 1998 khi số lượng công trình đề cập đến vấn đề này tăng gấp đôi hàng năm. Trong năm 2003 có khoảng 300 công trình xuất hiện trên 10 tạp chí chuyên ngành khác nhau, từ vật lý, hoá học đến sinh học và kỹ thuật. Năm 2004 xuất hiện cả một tạp chí chuyên ngành về chất lỏng micro và nano: *Microfluidics and nanofluidics* (Springer Verlag, 2004) [5].

1.2.3 Một số ứng dụng của các hạt nano trong dung dịch.

➤ Trong công nghệ y-sinh học: Các bio-sensor từ chất lỏng nano dựa trên các tương tác quang-từ đặc thù của chúng với các môi trường hữu cơ, ADN, pathogen khác nhau.

➤ Trong công nghệ môi trường, công nghệ thực phẩm: Xử lý bề mặt dựa trên tính kháng khuẩn, độc tố cao của chất lỏng nano đối với nhiều loại nấm, mốc, vi khuẩn.

➤ Trong công nghệ năng lượng: Chất lỏng nano có hệ số dẫn nhiệt vượt trội hơn chất lỏng thông thường nên có thể dùng làm chất làm mát trong công nghiệp ô-tô và các ngành khác.

➤ Trong công nghệ điện tử hiện đại: Các hệ vật liệu từ thấp chiều phát tán trong dung dịch có thể dẫn tới các hệ multi-qubit và máy tính lượng tử NMR.

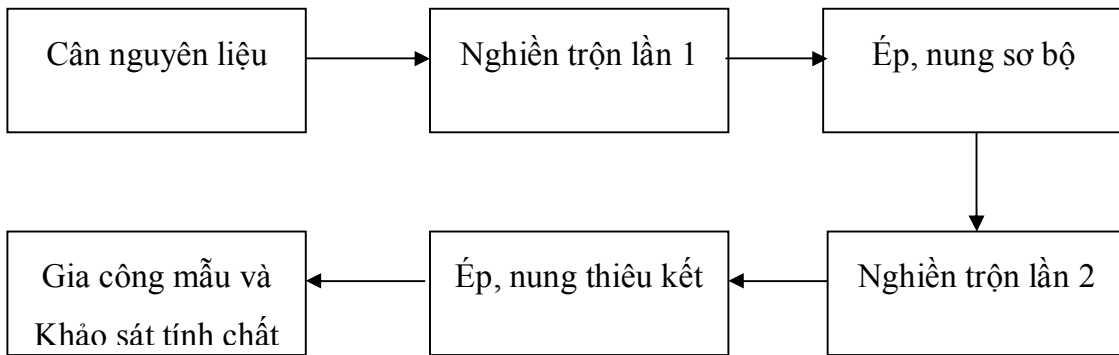
CHƯƠNG 2

CÁC PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

2.1 Các phương pháp chế tạo vật liệu.

2.1.1 Phương pháp phản ứng pha rắn thông thường [18].

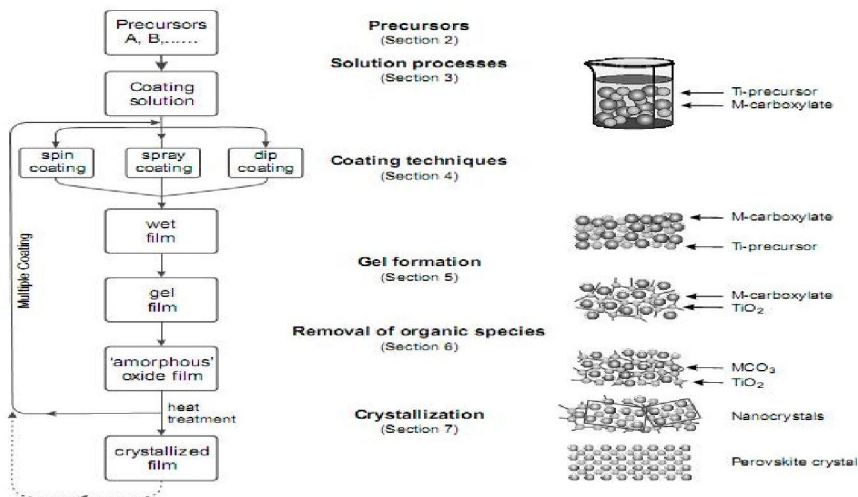
Quá trình chế tạo mẫu theo phương pháp này có thể được minh họa bằng sơ đồ hình 2.1.



Hình 2.1: Sơ đồ tạo mẫu bằng phương pháp gốm.

2.1.2 Phương pháp lắng đọng hóa học CSD[19]

Phương pháp này tiến hành theo sơ đồ minh họa dưới đây.



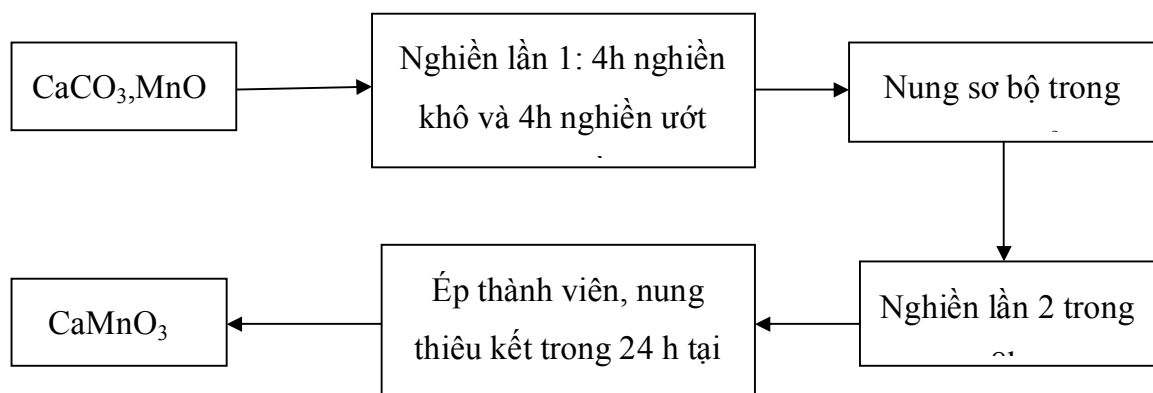
Hình 2.2: Minh họa quá trình CSD

2.1.3 Phương pháp hoá siêu âm [18].

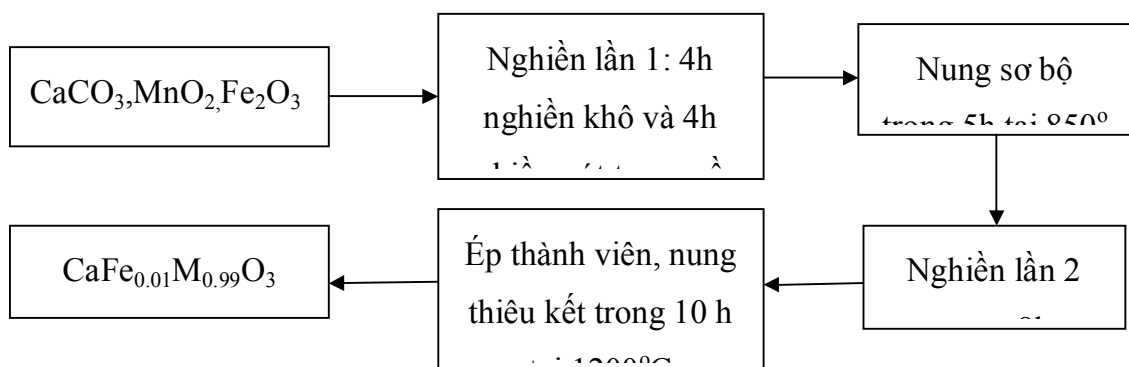
Hóa học ứng dụng siêu âm (sonochemistry) đã trở thành một lĩnh vực nghiên cứu mới trong thập kỷ qua. Siêu âm có thể làm tăng tốc độ phản ứng lên gấp nhiều lần. Sóng siêu âm có chiều dài bước sóng khoảng $10\text{cm} - 10^{-3}\text{cm}$, với chiều dài bước sóng này thì không tạo đủ năng lượng để tương tác trực tiếp lên liên kết hóa học (không thể làm đứt liên kết hóa học). Tuy nhiên, sự chiếu xạ siêu âm trong môi trường lỏng lại sản sinh ra một năng lượng lớn, do nó gây nên một hiện tượng vật lý đó là sự xuất hiện bong bóng gọi là cavitation.

2.2 Quá trình chế tạo mẫu.

2.1 Hệ CaMnO_3 chế tạo bằng phương pháp gốm.

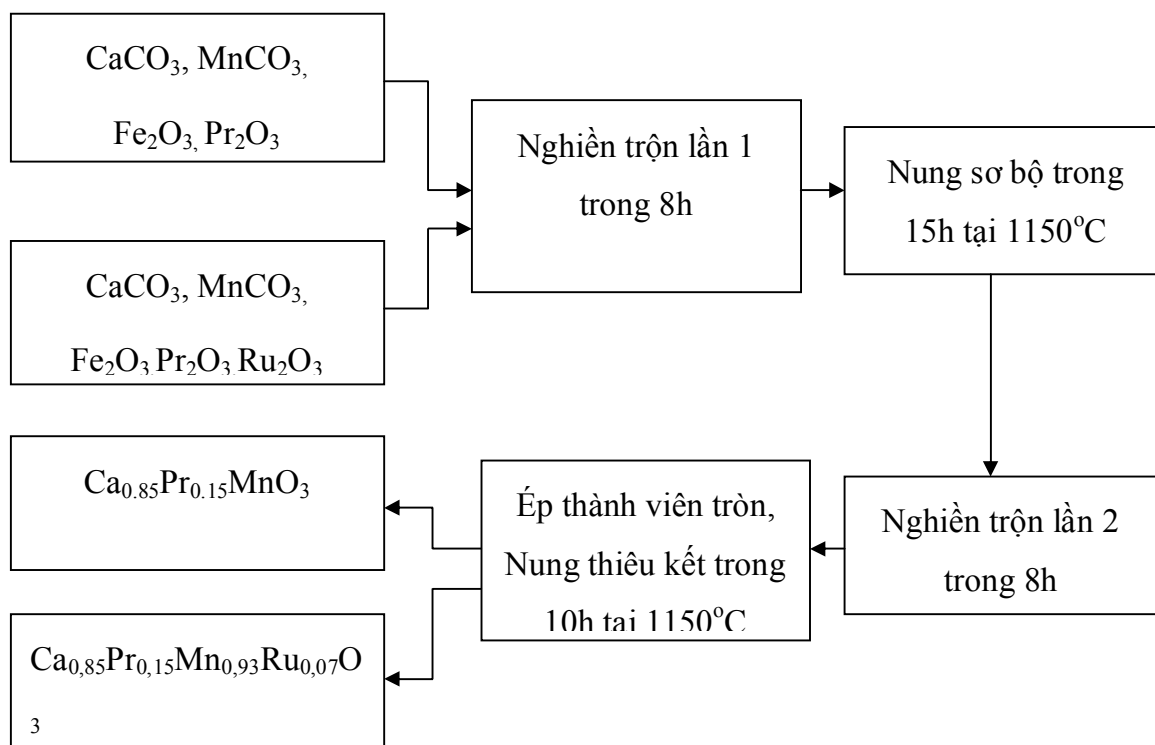


Hình 2.4a: Sơ đồ tạo hệ gốm CaMnO_3



Hình 2.4b: Sơ đồ tạo mẫu $\text{CaFe}_{0.01}\text{M}_{0.99}\text{O}_3$

2.2.2 Hệ $(CaPr)(MnRu)O_3$ chế tạo bằng phương pháp gốm.



Hình 2.4c: Sơ đồ tạo hệ gốm $(CaPr)(MnRu)O_3$

2.2.3 Hệ Hạt nano $\text{Ca}(\text{FeMn})\text{O}_3$ và $(\text{CaPr})\text{MnO}_3$ pha Ru khuếch tán trong dung dịch.

Các dung dịch hạt $\text{Ca}(\text{FeMn})\text{O}_3$ và $(\text{CaPr})\text{MnO}_3$ pha Ru được tạo ra theo quy trình chung như sau. Trước hết, các hóa chất được sử dụng phải có độ tinh khiết cao > 99.9 %. Nước tinh khiết cũng phải là nước cất RO hai lần, có điện trở suất lớn hơn $10^8 \Omega\text{cm}$. Các chất được sử dụng bao gồm: $\text{Ca}(\text{FeMn})\text{O}_3$ và $(\text{CaPr})\text{MnO}_3$ pha Ru được chế tạo bằng phương pháp được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn thông thường, nước cất RO 2 lần, chất hoạt hoá bề mặt span 80, aceton CH_3COCH_3 . Để tạo được các dung dịch cần nghiên cứu, chúng tôi đã thực hiện 3 bước chính sau đây. Bước thứ nhất, cần phải nghiền các bột $\text{Ca}(\text{FeMn})\text{O}_3$ và $(\text{CaPr})\text{MnO}_3$. Ru cùng có khối lượng 0.6 g trong nước tinh khiết để được các hạt ở dạng kích thước nano, sau đó bổ sung thêm 30 ml nước để tạo được các dung dịch $\text{Ca}(\text{FeMn})\text{O}_3$ và $(\text{CaPr})\text{MnO}_3$ pha Ru có nồng độ là 2% . Tiếp theo khuấy từ trong 1h và siêu âm các dung dịch lần lượt trong thời gian 20 phút (nguồn siêu âm công suất 30 W). Sau khi siêu âm các dung dịch được quay li tâm với tốc độ 3500 vòng/phút trong thời gian 30 phút.

Lọc phần cặn, lấy phần trong bên trên tách ra 10 ml các dung dịch trong suốt (ống nghiệm 1 đựng 10ml dung dịch $\text{Ca}(\text{FeMn})\text{O}_3$ và ống nghiệm 2 đựng 10ml dung dịch $(\text{CaPr})\text{MnO}_3$ pha Ru). Bước thứ hai, hoà tan 40 ml aceton có khối lượng 31.7 g với 0.15 ml span có khối lượng 0.15 g để được dung dịch span + aceton 0.5 %, mặc dù chúng đã hoà tan vào nhau nhưng vẫn cần phải siêu âm dung dịch này trong thời gian 15 phút (ống nghiệm 3), tỷ lệ pha giữa aceton với span quyết định nhiều đến chất lượng mẫu tạo ra. Bước sau cùng là lần lượt pha dung dịch aceton + span trong ống nghiệm 3 với các dung dịch $\text{Ca}(\text{FeMn})\text{O}_3$ và $(\text{CaPr})\text{MnO}_3$ pha Ru trong 2 ống nghiệm 1 và 2 theo 5 tỷ lệ khác nhau là :1:1 (mẫu 1), 1:3 (mẫu 2), 1:5 (mẫu 3), 5:1 (mẫu 4), 3:1 (mẫu 5) vào từng ống nghiệm có đánh dấu, chúng tôi thu được tổng cộng 10 mẫu dung dịch từ trong suốt đến dạng keo đục.

2.3 Các phương pháp nghiên cứu vật liệu.

2.3.1 Phương pháp phổ hấp thụ UV-VI [21].

2.3.2 Phương pháp phổ huỳnh quang [21].

2.3.3 Đo phổ X-ray.

2.3.4 Kính hiển vi điện tử quét (SEM) [22].

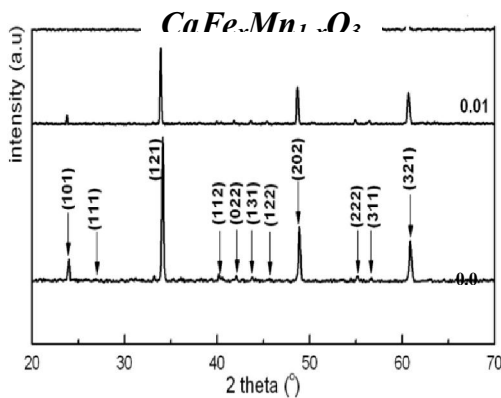
2.3.5 Phương pháp từ kế mẫu rung VSM [23]

CHƯƠNG 3

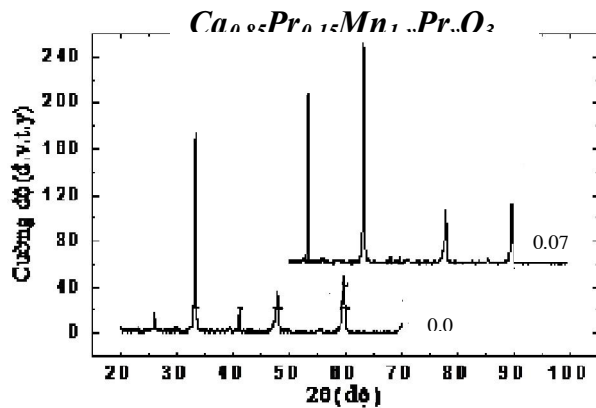
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Cấu trúc tinh thể của các mẫu khối.

Để khẳng định mẫu chế tạo được chính là các vật liệu perovskite như mong muốn, đồng thời để xác định rõ cấu trúc và kích thước trung bình của tinh thể, chúng tôi đã tiến hành đo nhiễu xạ tia X của 4 mẫu rắn M1, M2, L1, L2. Quy trình đo được trình bày ở phần 2.2.3



Hình 3.1a: Phổ nhiễu xạ tia X của gôm $CaFe_xMn_{1-x}O_3$ tổng hợp theo



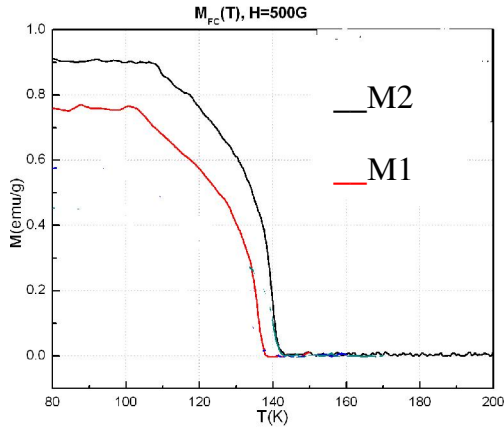
Hình 3.1b: Phổ nhiễu xạ tia X của gôm $Ca_{0.85}Pr_{0.15}Mn_{1-y}Pr_yO_3$ tổng hợp

Hình 3.1 minh họa giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu M1, M2 (hình 3.1a) và L1, L2 (hình 3.1b). Các chỉ số mặt nhiễu xạ (h,k,l) tương ứng cũng được chỉ ra trên hình. Giản đồ nhiễu xạ chỉ ra không có sự xuất hiện của pha lạ.

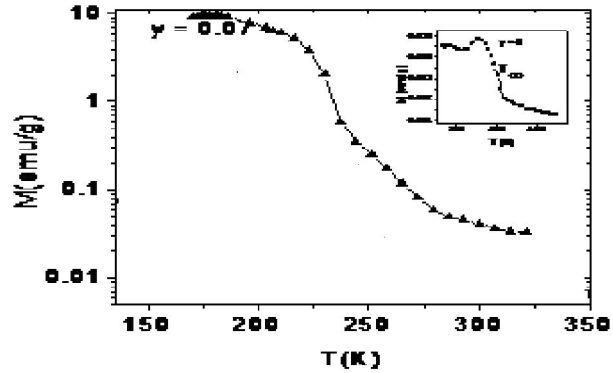
So sánh với kết quả đo phổ nhiễu xạ tia X các tác giả khác [2], có thể thấy rằng các đỉnh phổ rõ nét và có sự trùng khớp tốt so với các kết quả chỉ ra trước đó. Như vậy có thể nói chúng tôi đã chế tạo thành công các mẫu $Ca(FeMn)O_3$ và $(CaPr)MnO_3$ pha Ru bằng phương pháp phản ứng pha rắn có độ kết tinh tương đối tốt và đơn pha. Các mẫu M1, M2 có cấu trúc cubic còn các mẫu L1, L2 có cấu trúc Pnma.

3.2 Kết quả đo tính chất từ của các mẫu khối.

Các phép đo đường cong từ nhiệt FC đối với 4 mẫu khối M1, M2, L1, L2 được thực hiện trên hệ VSM – Viện Khoa học Vật liệu. Từ trường ngoài đặt vào là 500 Gauss



Hình3.2a: Đường cong từ nhiệt của các mẫu M1 và M2



Hình3.2b: Đường cong từ nhiệt của các mẫu L1 và L2

Hình 3.2 mô tả tính chất từ của các mẫu khối M1, M2, L1, L2. Từ trường tạo bởi hai cuộn cảm ứng đạt cực đại là 13 kOe. Với các đường cong từ nhiệt này cho thấy với một lượng nhỏ pha tạp mà chúng ta chọn đã làm tăng độ từ hoá bão hoà của hệ lên hàng trăm lần trong khoảng nhiệt độ đo, điều này cũng có nghĩa là 2 mẫu pha tạp M22 và L22 mà chúng tôi cần nghiên cứu đều có từ tính tốt.

3.3 Phổ hấp thụ hồng ngoại của các mẫu dung dịch nano.