

NGHIÊN CỨU VI CẤU TRÚC HỆ VẬT LIỆU $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ (VỚI $0 \leq x \leq 1.0$)

Đỗ Thị Anh Thư, Nguyễn Xuân Nghĩa, Nguyễn Thị Anh Minh, Hồ Trường Giang,
Giang Hồng Thái, Nguyễn Sĩ Hiếu và Nguyễn Ngọc Toàn
Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam
18 Hoàng Quốc Việt, Q. Cầu giấy, Hà nội, Việt nam.
Email: thudta@ims.vast.ac.vn

TÓM TẮT

Vi cấu trúc của hệ vật liệu $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ (với $0 \leq x \leq 1.0$) đã được nghiên cứu bằng phương pháp quang phổ tán xạ Raman. Phổ tán xạ đo trên các mẫu LaFeO_3 thiêu kết ở các nhiệt độ 420, 500, 600 và 700°C trong 2 giờ cho thấy các đỉnh tán xạ ở vị trí 155-178, 265-331, 430 và 626-656 cm^{-1} . Cùng với sự tăng của kích thước hạt tinh thể cường độ các vạch tán xạ tăng lên và có sự tách pic rõ rệt ở vị trí 626-656 cm^{-1} của mẫu thiêu kết ở 700°C. Tuy nhiên, với các mẫu pha Co, vạch tán xạ ở vị trí ~650 cm^{-1} bị dịch chuyển về phía số sóng dài. Sự dịch chuyển càng rõ rệt khi nồng độ Co tăng. Cường độ các vạch tán xạ giảm khi nồng độ Co tăng và với mẫu LaCoO_3 pic tán xạ ở vị trí 650 cm^{-1} gần như biến mất. Sự thay đổi này cho thấy ảnh hưởng của ion kim loại chuyển tiếp trong các octahedral BO_6 đóng một vai trò quan trọng trong vi cấu trúc của vật liệu.

Từ khóa: $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$; ôxít perovskite, quang phổ tán xạ Raman.

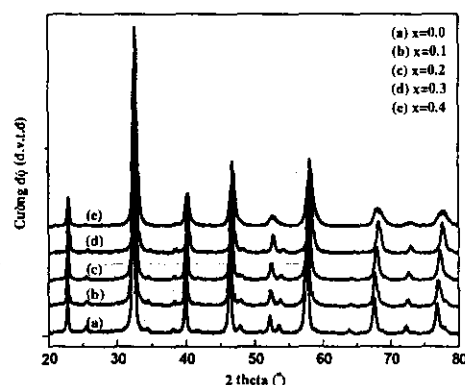
MỞ ĐẦU

Ôxít phức hợp đất hiếm-kim loại chuyển tiếp (ABO_3) thu hút rất nhiều nhà nghiên cứu trên thế giới cũng như trong cả nước bởi tính đa dạng trong tính chất vật lý, hóa học, ứng dụng... Đã có rất nhiều công trình sử dụng quang phổ tán xạ Raman để nghiên cứu cho các vật liệu LaCoO_3 [1], LaMnO_3 [2] và LaFeO_3 [3] nhưng rất ít công trình nghiên cứu phổ Raman cho các vật liệu pha tạp vị trí kim loại chuyển tiếp. Vật liệu LaFeO_3 được biết là có tính bền nhiệt, bền hóa học và hoạt tính xúc tác cao. Chúng tôi pha tạp Co vào vị trí Fe với mục đích làm tăng độ dẫn cho vật liệu, nhằm ứng dụng cho cảm biến khí. Việc pha tạp Co sẽ làm ảnh hưởng đến các bát diện FeO_6 . Trong bài này, chúng tôi nghiên cứu hiệu ứng pha tạp Co lên vi cấu trúc bằng phương pháp nhiễu xạ tia X và quang phổ tán xạ Raman.

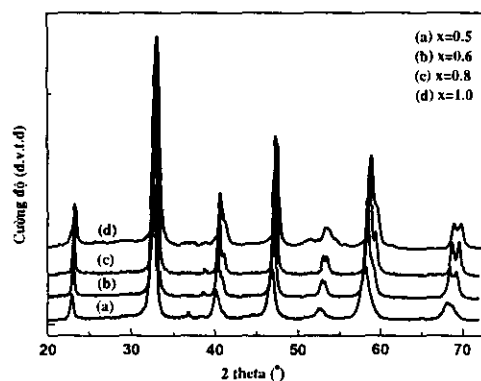
THỰC NGHIỆM

Hệ vật liệu $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ (với $0 \leq x \leq 1.0$) được chế tạo bằng phương pháp sol-gel citrat, thu được bột với các hạt kích thước nanô mét. Màng dày

$\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ được chế tạo bằng cách trộn bột với chất kết dính hữu cơ, in lên đế Al_2O_3 , kết tinh lại ở 700°C trong 30 phút. Cấu trúc tinh thể của mẫu được kiểm tra bằng phương pháp nhiễu xạ tia X mẫu bột với bức xạ Cu K α (1.5406 Å), thực hiện trên hệ nhiễu xạ kế Siemen D5000. Các phép đo tán xạ Raman được thực hiện trên máy Micro Raman LABRAM 1B - Viện Khoa học Vật liệu, với đầu thu CCD trong vùng 100-4000 cm^{-1} ở nhiệt độ phòng, nguồn kích thích là laser He-Ne với bước sóng 632.8nm.



Hình 1. Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) có cấu trúc trực giao



Hình 2. Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.5 \leq x \leq 1.0$) có cấu trúc trực thoi

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả phân tích cấu trúc

Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu cho thấy các mẫu hoàn toàn đơn pha. Các mẫu với hàm lượng coban thay thế $x=0.0\div 0.4$ có cấu trúc trực giao (orthorhombic), còn các mẫu với $x=0.5\div 1.0$ có cấu trúc trực thoi (rhombohedral). Mẫu tại $x=0.5$ đồng tồn tại cả hai loại cấu trúc trên. Sự chuyển cấu trúc của hệ khi hàm lượng coban tăng được thể hiện rõ trên phổ nhiễu xạ tia X, các vạch nhiễu xạ chính của các mẫu với $x=0.0\div 0.4$ là các vạch đơn (hình 1), trong khi các vạch ở vị trí tương ứng của các mẫu có $x=0.5\div 1.0$ lại là các vạch kép (hình 2).

Quan sát trên phổ nhiễu xạ, cho thấy khi hàm lượng coban pha tạp tăng, các đỉnh phổ có xu hướng dịch chuyển về phía 2 theta lớn, nghĩa là có sự giảm kích thước ô cơ sở. Điều này có thể được giải thích là do bán kính của ion Co^{3+} (0.61 Å) nhỏ hơn bán kính ion của Fe^{3+} (0.645 Å).

Đồng thời, khi hàm lượng coban tăng, độ rộng vạch phổ cũng thay đổi. Sử dụng công thức Scherrer ($D=0.9\lambda/\beta\cos\theta$) để tính kích thước hạt của hệ mẫu với đỉnh nhiễu xạ ở vị trí $2\theta=47^\circ$, kết quả cho thấy hệ mẫu có kích thước hạt nằm trong khoảng 9-24 nm, trong đó mẫu $x=0.4$ có kích thước hạt nhỏ nhất. Điều này phù hợp với ảnh nhiễu xạ tia X, cho thấy độ rộng các vạch của mẫu $x=0.4$ đều lớn nhất.

Kết quả đo tán xạ Raman

Quang phổ tán xạ Raman có một ưu điểm là rất nhạy với sự biến dạng cấu trúc và chuyển động ô xy. Do vậy việc nghiên cứu chi tiết kích thích điện tử là rất quan trọng cho việc hiểu rõ vật liệu cấu trúc perovskite. Như chúng ta đã biết, hợp chất $LaFeO_3$ có cấu trúc trực giao, với nhóm không gian D_{2h}^{16} ($Pbnm$), với bốn công thức trên một ô cơ sở. Cấu trúc này có hai ion ôxy O_1 và O_2 có vị trí đối xứng khác nhau, do đó chúng có điện tích khác nhau. Theo lý thuyết nhóm, ta có các mode dao động của nhóm D_{2h}^{16} như sau:

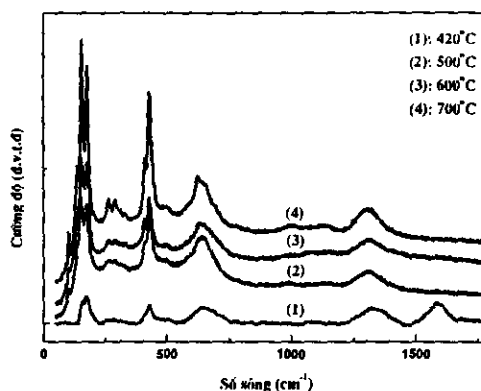
$$\Gamma = 7A_g \oplus 8A_u \oplus 5B_{1g} \oplus 10B_{1u} \oplus 7B_{2g} \oplus 8B_{2u} \oplus 5B_{3g} \oplus 10B_{3u}$$

Trong đó, $A_u \oplus 2B_{1u}$ chỉ ba mode dao động âm.

Các mode A_g, B_{1g}, B_{2g} và B_{3g} là tích cực Raman và các mode $A_u, B_{1u}, B_{2u}, B_{2u}, B_{3g}$ và B_{3u} là tích cực hồng ngoại [3].

Hình 3 giới thiệu phổ tán xạ Raman của mẫu màng dày $LaFeO_3$ chế tạo từ mẫu bột với nhiệt độ ủ 420, 500, 600 và 700°C trong 2 giờ. Kết quả đo nhiễu xạ tia X cho thấy ở 420°C, mẫu bắt đầu hình thành pha perovskite; đến 500°C, mẫu đã đơn pha nhưng mẫu kết tinh tốt ở 700°C. Kết quả tán xạ

Raman cũng rất phù hợp. Phổ tán xạ đều cho thấy các đỉnh tán xạ ở các vị trí 155-178, 265-331, 430 và 626-656 cm^{-1} , nhiệt độ thiêu kết càng tăng thì cường độ các vạch tán xạ cũng tăng lên và có sự tách pic rõ rệt ở vị trí 626-656 cm^{-1} của mẫu thiêu kết ở 700°C. Ở nhiệt độ thiêu kết 420°C xuất hiện thêm đỉnh ở 1590 cm^{-1} khẳng định sự tồn tại của chất hữu cơ chưa phân hủy hết.



Hình 3. Phổ Raman của các mẫu $LaFeO_3$ được thiêu kết ở các nhiệt độ khác nhau

Các đỉnh tán xạ được liệt kê trong bảng sau:

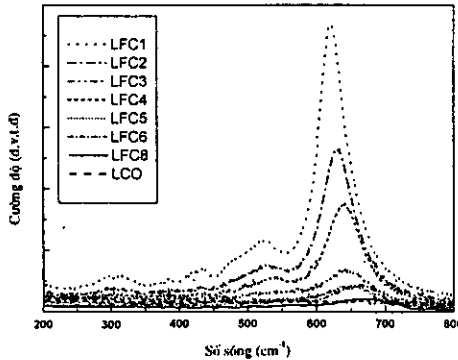
Bảng 1: Các mode dao động các đỉnh tán xạ

Đỉnh tán xạ (cm^{-1})	Nguyên nhân	
102	B_{1g} A_g	R(x)
138	A_g	R(z)
155	A_g	$B_{3g}, R(y)$
178	B_{1g}	$B_{3g}, R(y)$
265	A_g	Quay đồng pha của bát diện FeO_6 quanh trục y
331	$O1(x)$	
430	B_{3g}	A_g Quay ngược pha của bát diện FeO_6 quanh trục x
496	B_{2g}	Uốn đồng pha của bát diện FeO_6
626		tán xạ hai phonon hoặc tán xạ do tạp chất
656	B_{2g}	Kéo đồng pha của bát diện FeO_6 trong mặt phẳng xz
1307		tán xạ hai phonon hoặc tán xạ do tạp chất

Phổ Raman của các màng dày của hệ mẫu khi pha tạp Co (các mẫu đều được thiêu kết ở nhiệt độ 700°C) được đo trong không khí ở nhiệt độ phòng (hình 4) cho thấy hình dạng tương tự nhau và rất khác biệt so với phổ của $LaFeO_3$, đều có ba đỉnh tán xạ gần 300, 520 và 640 cm^{-1} . Quan sát trên hình 4, phổ Raman của các mẫu pha tạp coban bị dịch

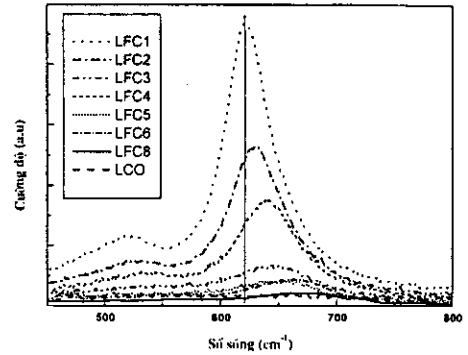
về phía số sóng ngắn hơn so với phổ Raman của mẫu LaFeO_3 , các đỉnh tán xạ trước 300 cm^{-1} bị triệt tiêu hoàn toàn trong khi cường độ vạch Raman tại số sóng gần 640 cm^{-1} lại tăng đột biến.

Sự thay đổi rõ ràng về cường độ và vị trí các vạch phổ, thể hiện những thay đổi trong cấu trúc khi các vị trí của sắt được thay thế một phần bởi coban. Trong hợp chất $\text{LaFe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$, các ion Fe^{3+} và Co^{3+} nằm tại tâm của hệ đối xứng nên chúng không tham gia vào các tích cực Raman. Ta có thể cho rằng các mode tích cực Raman do các bát diện $\text{Fe}(\text{Co})\text{O}_6$ gây ra bởi chuyển động của các ion O^{2-} . Các mode quan sát được ở tần số thấp đặc trưng cho dao động của liên kết La-O, còn các mode ở tần số cao chủ yếu đặc trưng cho dao động của các ion ôxy.



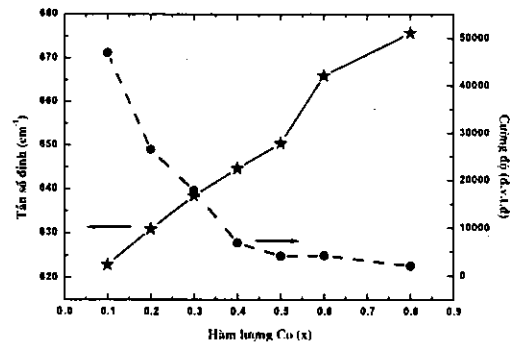
Hình 4. Phổ Raman của hệ $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 1.0$) được đo tại nhiệt độ phòng

Theo nghiên cứu của N.V. Minh cùng đồng nghiệp [4], các đỉnh tán xạ Raman gần số sóng 500 và 640 cm^{-1} có liên quan tới méo mạng Jahn-Teller của các bát diện. Trong hình 5, các vạch có số sóng gần 500 và 640 cm^{-1} dịch chuyển về phía số sóng dài khi hàm lượng coban tăng ($x > 0.1$), điều này có thể do sự thay đổi góc và khoảng cách liên kết trong bát diện $(\text{Fe, Co})\text{O}_6$ [5]. Ta có bán kính ion của Co^{2+} , Co^{3+} và Fe^{3+} lần lượt là 0.79 ; 0.61 và 0.645 \AA . Trong các mẫu có coban, có thể tồn tại của cả hai loại ion Co^{2+} và Co^{3+} , sự thay thế của ion Co^{3+} vào vị trí của ion Fe^{3+} có thể làm giảm khoảng cách Fe/Co-O, ngược lại ion Co^{2+} lại làm tăng khoảng cách Fe/Co-O. Có lẽ sự khác nhau về điện tích hóa trị của các ion vị trí B (Co^{2+} và Co^{3+} , Fe^{3+}) cũng góp phần làm biến dạng các bát diện $(\text{Fe, Co})\text{O}_6$.



Hình 5. Sự dịch chuyển vị trí và thay đổi cường độ đỉnh tán xạ Raman có số sóng gần 640 cm^{-1}

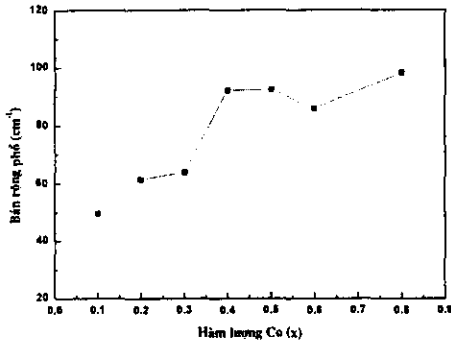
Các vạch Raman có số sóng gần 500 và 640 cm^{-1} được quy cho các dao động uốn và kéo [5], nên cường độ các vạch có lẽ sẽ phụ thuộc vào các dao động: dao động kéo của Fe(Co)-O trong cấu trúc Fe-O-Co và dao động kéo Co-O trong bát diện CoO_6 . Điều này có nghĩa là khi hàm lượng Coban tăng, thì cường độ các vạch này phải tăng. Tuy nhiên, chỉ mẫu $x=0.1$ là có cường độ các vạch có số sóng gần 500 và 640 cm^{-1} tăng so với mẫu LaFeO_3 ($x=0$), còn khi hàm lượng Coban tiếp tục tăng ($x > 0.1$) thì cường độ các vạch này giảm dần (hình 6), trong khi độ bán rộng của các vạch Raman này tăng (hình 7).



Hình 6. Sự thay đổi vị trí, cường độ đỉnh tán xạ Raman số sóng gần 640 cm^{-1}

Sự thay đổi bán rộng phổ của vạch Raman có thể do các hạt tải điện gây ra [4], các hạt tải điện ảnh hưởng tới các phonon thông qua tương tác điện tử-phonon làm tiêu tán năng lượng phonon, làm cho các mode phonon mở rộng. Cực tiểu bán rộng phổ các vạch gần 500 và 640 cm^{-1} có nghĩa là sự tiêu tán năng lượng là nhỏ nhất tại $x=0.1$. Cũng theo tài liệu [4], các hạt tải điện còn tạo ra hiệu ứng chắn phonon, làm giảm cường độ tán xạ Raman. Cường độ các vạch có số sóng gần 500 và 640 cm^{-1} đều đạt cực đại tại $x=0.1$, tức là hiệu ứng chắn phonon của các hạt tải là nhỏ nhất. Sự tiêu tán năng lượng và hiệu ứng chắn phonon này có thể do nồng độ hạt tải điện thấp

nhất tại $x=0.1$, điều này là thỏa mãn với $0.1 \leq x \leq 1.0$. Khi hàm lượng Coban tăng ($0.1 \leq x \leq 1.0$), nồng độ hạt tải tăng làm tăng hiệu ứng chấn phonon nên cường độ các vạch Raman giảm.



Hình 7. Bán rộng phổ của đỉnh tán xạ gần 640 cm^{-1} theo hàm lượng coban pha tạp

Như vậy, có lẽ khi hàm lượng Coban còn nhỏ ($x \leq 0.1$) thì các dao động kéo B-O chiếm ưu thế nên làm tăng cường độ vạch tán xạ, còn khi hàm lượng Coban tiếp tục tăng ($x > 0.1$) thì hiệu ứng chấn phonon chiếm ưu thế hơn đã làm giảm cường độ Raman.

KẾT LUẬN

Từ các kết quả phân tích vi cấu trúc bằng phổ nhiễu xạ tia X, phổ tán xạ Raman cho thấy:

1. Hệ mẫu $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ với $x=0 \div 0.4$ có cấu trúc trực giao, tại $x=0.5$ là sự pha trộn của hai cấu trúc, với $x=0.6 \div 1.0$ có cấu trúc trực thoi. Thể tích ô cơ sở giảm dần khi hàm lượng Coban tăng. Kết quả phân tích cấu trúc cho thấy kích thước hạt tinh thể của hệ mẫu nằm trong khoảng $9.5 \div 24 \text{ nm}$.
2. Phổ tán xạ Raman đo trên các mẫu LaFeO_3 thiêu kết ở các nhiệt độ 420, 500, 600 và 700°C trong 2 giờ cho thấy cùng với sự tăng của kích thước hạt tinh thể, cường độ các vạch tán xạ tăng lên.
3. Phổ tán xạ Raman của các mẫu LaFeO_3 pha tạp Co có sự thay đổi về cường độ và vị trí của đỉnh gần 640 cm^{-1} , có thể là do sự méo mạng và tăng độ dẫn của các mẫu $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ khi hàm lượng Coban tăng.

Lời cảm ơn

Xin chân thành cảm ơn Chương trình Nghiên cứu cơ bản 4 077 06 đã hỗ trợ kinh phí nghiên cứu cho công trình này.

Tài liệu tham khảo

- [1] Md.M.Seikh, L.Sudheendra, C.Narayana, C.N.R.Rao, *A Raman study of the temperature-induced low-to-intermediate-spin transition in LaCoO_3* , Journal of Molecular Structure 706 (2004) 121-126.
- [2] M.N.Iliev, M.V.Abrashev, H.-G.Lee, V.N.Popov, Y.Y.Sun, C.Thomsen, R.L.Meng and C.W.Chu, *Raman active phonons in orthorhombic YMnO_3 and LaMnO_3* , J.Phys.Chem. Solids Vol.59, 10-12 (1998) 1982-1984. [18]
- [3] M.Popa, J.Frantti, M.Kakihana, *Lanthanum ferrite $\text{LaFeO}_{3+\delta}$ nanopowders obtained by the polymerizable complex method*, Solid State Ionics 154-155 (2002) 437-445.
- [4] N.V.Minh, I.-S.Yang, *A Raman scattering study of structural changes in $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3+\delta}$ system*, Vibrational Spectroscopy 42 (2006) 353-356.
- [5] N.V. Minh, S.-J. Kim, I.-S. Yang, *Effect of Ni on structure and Raman scattering of $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3+\delta}$* , Physica B 327 (2003) 208 - 210.