

SỰ CHUYỂN PHA CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT QUANG – TỪ CỦA VẬT LIỆU BaTiO₃ PHA TẠP Mn

Nguyễn Chí Huy, Nguyễn Thị Ngọc Mai, Lại Thị Hải Hậu, Nguyễn Văn Đăng*
Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên

TÓM TẮT

Vật liệu đa pha điện từ BaTi_{1-x}Mn_xO₃ (0,0 ≤ x ≤ 0,1) được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Sự chuyển pha cấu trúc và tính chất quang-từ của vật liệu đã được khảo sát chi tiết. Kết quả cho thấy, khi Mn thay thế cho Ti, cấu trúc của vật liệu chuyển từ tứ giác (P4mm) sang lục giác (P6₃/mmc). Sự xuất hiện của các mức tạp chất Mn kết hợp với các mức tạp do sự khuyết thiếu oxy, sai hỏng mạng tạo nên sự chồng chập, mở rộng dải hấp thụ và làm dịch bờ hấp thụ về phía bước sóng dài. Chúng tôi cũng chỉ ra rằng, các ion Mn³⁺ và Mn⁴⁺ đã thay thế cho ion Ti⁴⁺ trong cấu trúc tứ giác và lục giác của vật liệu BaTiO₃, trong đó cấu trúc lục giác bắt đầu hình thành khi x = 0,01. Tất cả các mẫu đều thể hiện tính chất sắt từ yếu ở nhiệt độ phòng. Đặc trưng sắt từ của vật liệu tăng khi x tăng từ 0,0 tới 0,02 và giảm khi x ≥ 0,04. Chúng tôi cho rằng, tính chất sắt từ của vật liệu BaTi_{1-x}Mn_xO₃ có nguồn gốc từ những sai hỏng mạng và tương tác trao đổi giữa các ion Mn³⁺ và Mn⁴⁺.

Từ khóa: Vật liệu đa pha điện từ, Hấp thụ, Tính chất quang-từ

MỞ ĐẦU

Vật liệu đa pha điện từ (multiferroics) hiện đang thu hút sự quan tâm nghiên cứu vì chúng xuất hiện nhiều hiệu ứng vật lý phức tạp và hứa hẹn nhiều khả năng ứng dụng trong các thiết bị điện tử đa chức năng [1-2]. Sự tích hợp đa trạng thái trật tự trên cùng một pha của vật liệu có ý nghĩa quan trọng trong việc giảm thiểu kích thước các thiết bị linh kiện điện tử. Nhờ khả năng chuyển hóa giữa năng lượng điện và năng lượng từ nên vật liệu multiferroics có khả năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như: chế tạo cảm biến điện từ có độ nhạy cao, bộ chuyển đổi cực nhanh, bộ lọc, phần tử nhớ nhiều trạng thái, sensor điện từ hoạt động ở nhiệt độ phòng, các ăng-ten, bộ lưu dữ liệu, DRAM, MRAMs, FeRAMs... [1,2]. Một trong những phương pháp có thể tạo ra vật liệu multiferroics dạng đơn chất là pha tạp các ion kim loại chuyển tiếp 3d (Mn, Fe, Ni, Co...) vào các vật liệu sắt điện điển hình như BaTiO₃, SrTiO₃...[3-5]. BaTiO₃ là vật liệu điện môi, sắt điện và áp điện điển hình với nhiều tính chất thú vị và sự chuyển pha cấu trúc rất phức tạp. Khi thay thế một phần Mn cho Ti thì hợp chất BaTi_{1-x}Mn_xO₃ có

sự chuyển pha cấu trúc từ tứ giác sang lục giác và vật liệu có thể đồng tồn tại cả tính chất sắt điện và sắt từ [3]. Gần đây, nhiều nghiên cứu cũng đặc biệt quan tâm đến tính chất quang của vật liệu này. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày một số kết quả nghiên cứu về sự chuyển pha cấu trúc và tính chất quang-từ của vật liệu BaTiO₃ pha tạp Mn.

THỰC NGHIỆM

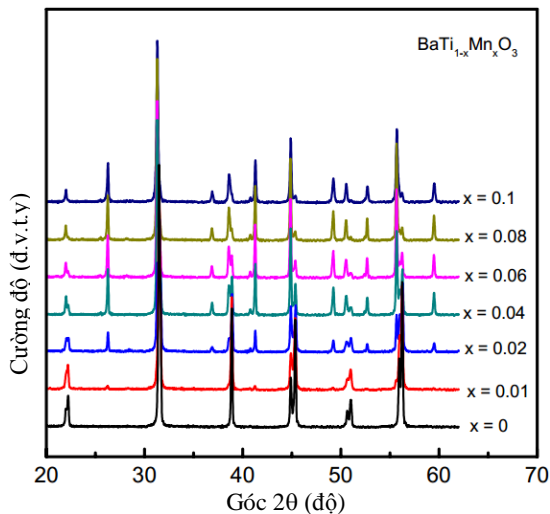
Các mẫu đa tinh thể BaTi_{1-x}Mn_xO₃ (0,0 ≤ x ≤ 0,1) được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Các hóa chất ban đầu là: MnO₂, BaCO₃, TiO₂ với độ sạch trên 99,99%. Sau khi cân theo đúng hợp thức danh định, hỗn hợp sẽ được nghiền trộn bằng cối mã não, ép viên và nung sơ bộ ở nhiệt độ 1050⁰C trong 24 giờ. Sản phẩm sau đó được nghiền trộn và ép viên lần hai, cuối cùng được ép viên và nung thiêu kết ở nhiệt độ 1300⁰C trong thời gian 5 giờ. Độ sạch pha và cấu trúc tinh thể của mẫu được kiểm tra bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Phép đo phổ hấp thụ (UV-Vis) được thực hiện trên hệ đo JACO V-670. Phép đo đường cong từ trễ được thực hiện trên hệ đo các tính chất vật lý PPMS 6000. Các kết quả đo phổ hấp thụ tia X (X-ray Absorption Spectroscopy) được đo tại beamline BL07A của Trung tâm Quốc gia về Nghiên cứu đồng bộ

* Tel: 0983 009975, Email: nvdkhtn@gmail.com

phóng xạ Quốc gia Đà Loan (NSRRC). Tất cả các phép đo đều thực hiện ở nhiệt độ phòng.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

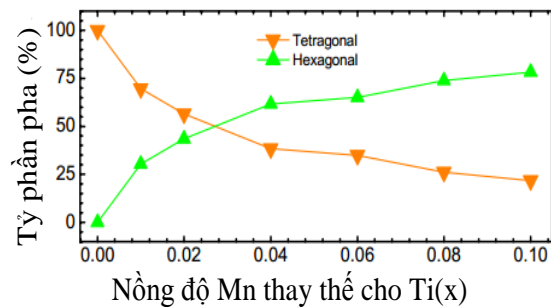
Hình 1 là kết quả phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu trong khoảng góc 2θ từ 20° đến 63° , với bước quét $0,02^\circ$. Kết quả cho thấy, các đỉnh phổ có cường độ mạnh và rất sắc nét chứng tỏ các mẫu hoàn toàn sạch pha, kết tinh tốt và ít sai hỏng. Khi chưa pha tạp ($x = 0,0$) vật liệu BaTiO_3 có cấu trúc tứ giác thuộc nhóm không gian P_{4mm} . Khi thay thế Mn cho Ti với nồng độ rất nhỏ ($x = 0,01$), trên XRD bắt đầu đã quan sát thấy các vạch nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc lục giác, nhóm đối xứng không gian $P63/mmc$. Khi x tăng, cường độ các vạch nhiễu xạ đặc trưng cho pha lục giác tăng dần, cường độ các vạch nhiễu xạ đặc trưng cho pha tứ giác giảm dần, chứng tỏ tỷ phần pha tinh thể lục giác trong mẫu tăng dần khi x tăng.



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu $\text{BaTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,1$)

Để đánh giá một cách định lượng sự chuyển pha cấu trúc từ tứ giác sang lục giác chúng tôi sử dụng chương trình profile để phân tích tỷ lệ diện tích vạch nhiễu xạ trong vùng góc 2θ tương ứng là $44^\circ \div 46^\circ$. Hình 2 biểu diễn tỷ phần của 2 pha cấu trúc theo nồng độ tạp Mn (x). Kết quả cho thấy, khi Mn thay thế cho Ti tỷ phần pha cấu trúc tứ giác trong vật liệu giảm rất nhanh và chỉ cần một tỷ lệ Mn rất

nhỏ ($x \sim 0,02$), 50% cấu trúc tứ giác đã chuyển sang cấu trúc lục giác. Khi $x > 0,04$ tỷ phần pha cấu trúc tứ giác giảm chậm và khi $x = 0,1$ cấu trúc tứ giác vẫn chưa chuyển hoàn toàn thành cấu trúc lục giác. Tuy nhiên, khi $x = 0,1$ tỷ phần pha tứ giác tồn tại trong mẫu là rất nhỏ còn tỷ phần pha lục giác chiếm đa số. Kết quả này phù hợp với các công bố của Neungreuthai [4] và Andrei [5] khi họ cho rằng khi Mn thay thế cho Ti tỷ phần pha cấu trúc tứ giác trong vật liệu giảm rất nhanh và chỉ cần một tỷ lệ Mn rất nhỏ ($x \sim 0,05$) cấu trúc tứ giác đã chuyển hoàn toàn sang cấu trúc lục giác.



Hình 2. Tỷ lệ hai pha cấu trúc của vật liệu $\text{BaTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ thay đổi theo nồng độ thay thế Mn (x)

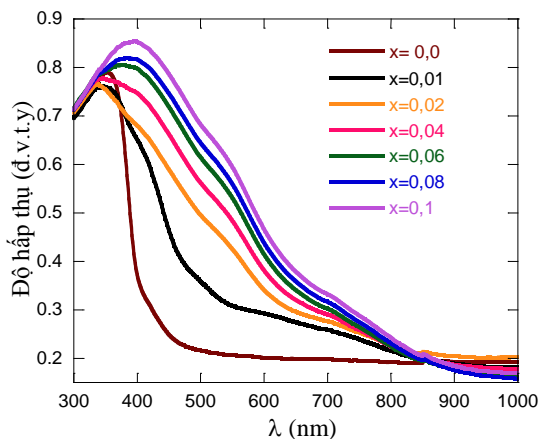
Hình 3 là kết quả đo phổ hấp thụ của các mẫu trong khoảng bước sóng từ 300 đến 1000 nm. Chúng ta dễ dàng nhận thấy, mẫu không pha tạp biểu hiện hấp thụ chuyển mức thẳng cho phép với bờ hấp thụ tại bước sóng khoảng 400 nm. Độ rộng vùng cấm của vật liệu BaTiO_3 có thể được xác định gần đúng theo công thức:

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,625 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{\lambda} \approx \frac{1242,19}{\lambda(\text{nm})} \approx 3,1(\text{eV})$$

trong đó λ là bước sóng hấp thụ. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các công bố về độ rộng vùng cấm của vật liệu BaTiO_3 [3, 6].

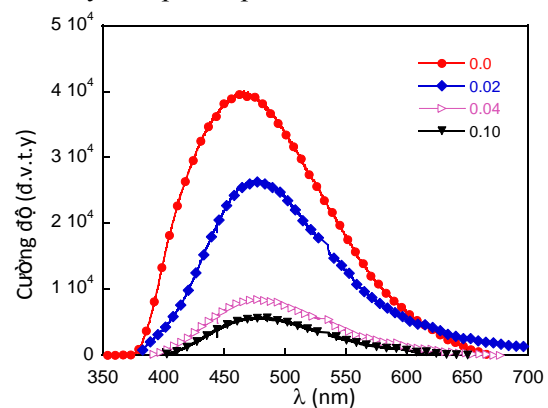
Từ Hình 3 ta thấy, bờ hấp thụ của các mẫu pha tạp không còn sắc nét và có xu hướng dịch về phía bước sóng dài, vùng hấp thụ mở rộng về phía năng lượng thấp. Với các mẫu pha tạp, trong vùng năng lượng nhỏ hơn bờ hấp thụ còn xuất hiện đuôi hấp thụ khá dài. Các kết quả này cũng đưa đến câu hỏi là: khi

Mn thay thế cho Ti thì khe năng lượng (độ rộng vùng cấm) của vật liệu $BaTiO_3$ có bị thay đổi (giảm) như quan sát thấy trên Hình 3 hay không? Điều này rất quan trọng vì nếu đúng khe năng lượng giảm khi Mn thay thế cho Ti trong cấu trúc thì các đặc trưng điện, từ và quang của vật liệu $BaTiO_3$ sẽ thay đổi. Tuy nhiên, để trả lời câu hỏi này cần có những khảo sát kỹ hơn thông qua phép đo phổ huỳnh quang. Bởi vì qua kết quả XRD chúng ta thấy rằng, có sự đồng tồn tại của cấu trúc tứ giác và lục giác trong cùng một vật liệu. Theo [6], sự đồng tồn tại 2 cấu trúc này có thể dẫn đến nhờ bờ hấp thụ và giá trị khe năng lượng trung bình sẽ nằm giữa hai giá trị của pha tứ giác và lục giác. Mặt khác, ngoài trạng thái tạp đặc trưng của nút khuyết ôxy trong vật liệu $BaTi_{1-x}Mn_xO_3$ sẽ còn có thêm các trạng thái tạp đặc trưng của các điện tử $3d$ của ion Mn. Như vậy, các đặc điểm trên phổ hấp thụ của các mẫu pha tạp có thể được giải thích như sau: phổ hấp thụ thu được là sự trùng chập của các chuyển mức vùng - vùng, vùng - tạp, tạp - tạp và tạp - vùng. Khi nồng độ Mn thay thế cho Ti tăng, các mức tạp xuất hiện trong vùng cấm tăng nên mức độ trùng chập của các chuyển mức vùng - tạp và tạp - tạp tăng, dẫn đến sự mở rộng dải hấp thụ như quan sát thấy trên Hình 3. Chính sự trùng chập và mở rộng vùng hấp thụ khi có mặt của các mức tạp nên rất khó để xác định chính xác bờ hấp thụ cũng như độ rộng vùng cấm của các mẫu.



Hình 3. Phổ hấp thụ của vật liệu $BaTi_{1-x}Mn_xO_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,1$)

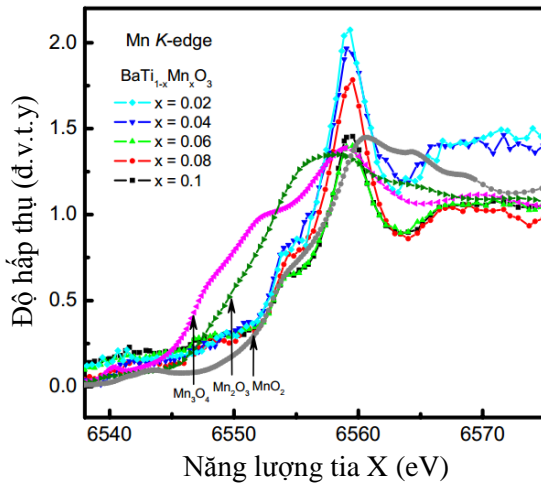
Kết quả đo phổ huỳnh quang (PL) ở nhiệt độ phòng, với nguồn kích thích laser bước sóng 266 nm, của một số mẫu đại diện được trình bày trên Hình 4. Kết quả cho thấy, phổ PL của vật liệu $BaTiO_3$ chỉ bao gồm một dải phát xạ rất rộng có cường độ lớn, đỉnh trung tâm đạt cực đại tại gần 466 nm (2.66 eV). Phổ PL của các mẫu pha tạp rất giống phổ PL của $BaTiO_3$, và cũng chỉ bao gồm một dải phát xạ rất rộng. Cường độ huỳnh quang của các mẫu pha tạp giảm mạnh, kết quả này cũng tương đồng với các công bố của nhóm [3,12]. Khi nồng độ pha tạp tăng cao, vị trí đỉnh cũng gần như không thay đổi chứng tỏ sự có mặt của tạp Mn chỉ gây ra hiệu ứng dập tắt huỳnh quang trong vật liệu $BaTiO_3$. Có thể khi Mn thay thế cho Ti trong mạng BTO đã làm cho cấu trúc tinh thể của $BaTiO_3$ kém hoàn hảo (sai hỏng mạng, nút khuyết ôxy và các mức tạp chất...) làm xuất hiện thêm các kênh tái hợp không bức xạ làm giảm cường độ huỳnh quang. Ngoài ra, sự có mặt của tạp chất Mn sẽ làm xuất hiện các mức tạp ngay dưới đáy vùng dẫn làm giảm độ rộng vùng cấm của vật liệu $BaTiO_3$ và làm bờ hấp thụ trên phổ hấp thụ dịch về phía bước sóng dài như đã quan sát thấy trên phổ hấp thụ.



Hình 4. Phổ huỳnh quang của một số mẫu đại diện cho hệ vật liệu $BaTi_{1-x}Mn_xO_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,1$)

Để có thêm những thông tin về trường địa phương, hóa trị cũng như vị trí của Ti được Mn thay thế trong ô mạng... chúng tôi sử dụng phương pháp đo phổ hấp thụ tia X. Ta biết rằng, để kích thích được điện tử lớp K của Mn lên lớp vỏ ngoài cùng thì nguồn tia X

dùng để kích thích cần có năng lượng cỡ năng lượng lớp K. Phổ hấp thụ tia X khi đó được ký hiệu là Mn K-edge XAS (Mn K-edge X-ray absorption spectroscopy). Từ Hình 5 cho thấy phổ Mn K-edge XAS của bột Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 và vật liệu $BaTi_{1-x}Mn_xO_3$ ($0,02 \leq x \leq 0,1$) rất khác nhau về dạng trong cả 2 vùng lân cận bờ hấp thụ, điều đó chứng tỏ trường địa phương của Mn trong các mẫu là khác nhau. Kết quả này một lần nữa khẳng định các mẫu chế tạo là sạch pha, trong mẫu không tồn tại Mn kim loại hoặc oxit của chúng.



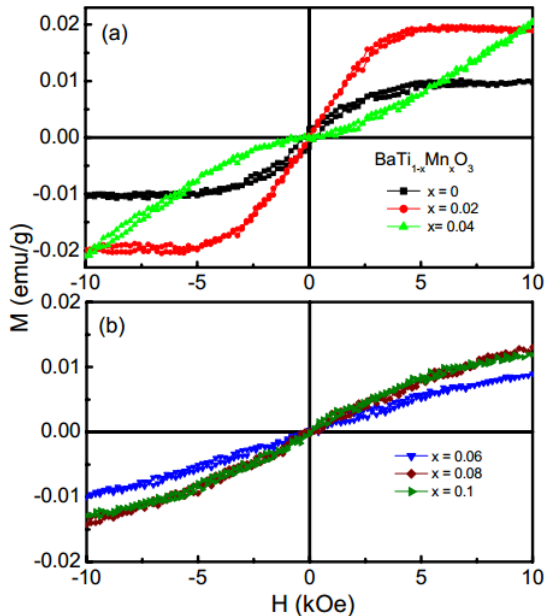
Hình 5. Phổ hấp thụ tia X của vật liệu $BaTi_{1-x}Mn_xO_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,1$)

Lý thuyết và thực nghiệm cho thấy, giá trị năng lượng bờ hấp thụ có liên quan đến số oxy hóa của nguyên tử hấp thụ. Trong các hợp chất chứa Mn thì Mn kim loại có năng lượng hấp thụ nhỏ nhất. Khi số oxy hóa của Mn tăng (tức là nếu hóa trị của Mn là 2+, 3+ và 4+), thì năng lượng bờ hấp thụ dịch về năng lượng cao và số oxy hóa tăng tỉ lệ thuận với năng lượng bờ hấp thụ. Như vậy, để xác định số oxy hóa trung bình của một mẫu chứa Mn thì chỉ cần đo Mn K-edge XAS của các bột Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 và các mẫu có chứa Mn cần nghiên cứu. Sau khi xác định giá trị năng lượng bờ hấp thụ (E_0) của các mẫu và ngoại suy từ các kết quả thu được cho bột Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 ta sẽ xác định được hóa trị trung bình của Mn trong vật liệu. Từ kết quả thu được trên Hình 5 chúng ta thấy, giá trị

năng lượng bờ hấp thụ của tất cả các mẫu $BaTi_{1-x}Mn_xO_3$ ($0,02 \leq x \leq 0,1$) đều nằm trong khoảng giữa năng lượng bờ hấp thụ của Mn_2O_3 (Mn^{3+}) và MnO_2 (Mn^{4+}) và rất gần với năng lượng bờ hấp thụ của MnO_2 . Trong đó các mẫu $x = 0,02$ và $0,04$ có bờ hấp thụ nằm xa MnO_2 (Mn^{4+}) nhất còn các mẫu ($x = 0,06 - 0,1$) có bờ hấp thụ gần như trùng với bờ hấp thụ của MnO_2 . Điều này chứng tỏ các ion Mn^{3+} và Mn^{4+} cùng tồn tại trong các mẫu $x = 0,01 \div 0,04$ trong khi các ion Mn^{4+} gần như chiếm ưu thế trong các mẫu có $x = 0,06 \div 0,1$. Do hóa trị của Ba và Ti ổn định, nên sự hiện diện của Mn^{3+} trong các mẫu $x = 0,01 \div 0,04$ sẽ gây ra sự thiếu hụt oxy. Tức là, vị trí các nút khuyết oxy (V_O) chủ yếu tồn tại trong các mẫu $x = 0,01 \div 0,04$ và giảm mạnh gần như bằng không khi $x = 0,06$. Các nghiên cứu trước đây đều cho thấy, số oxy hóa của Mn trong $BaTiO_3$ rất nhạy với nồng độ tạp Mn và các điều kiện chế tạo mẫu. Theo [7], quá trình ủ trong môi trường oxy kích thích sự đồng tồn tại của các ion Mn^{3+} và Mn^{4+} . Các ion Mn^{2+} chỉ tồn tại trong các mẫu được ủ trong môi trường áp suất rất thấp. Zhang và cộng sự [8] cũng khẳng định các ion Mn^{4+} chiếm ưu thế trong các mẫu đa tinh thể $BaTi_{0,98}Mn_{0,02}O_3$. Trong kết quả nghiên cứu của chúng tôi thì ion Mn^{4+} chiếm ưu thế hoàn toàn trong các mẫu $BaTi_{1-x}Mn_xO_3$ khi $x \geq 0,06$.

Để đánh giá ảnh hưởng của tạp Mn cũng như hóa trị của tạp Mn lên tính chất từ của vật liệu $BaTi_{1-x}Mn_xO_3$ ($0,02 \leq x \leq 0,1$), chúng tôi đã tiến hành đo đường cong từ trễ $M(H)$ của các mẫu. Kết quả trên Hình 6 cho thấy, tất cả các mẫu đều thể hiện tính chất sắt từ yếu ở nhiệt độ phòng. Tính chất sắt từ và từ độ bão hòa có xu hướng tăng khi x tăng từ 0,0 đến 0,02 và giảm khi $x > 0,02$. Đặc biệt, với mẫu có $x = 0,04$, ta thu được đường cong từ trễ có dạng bất thường. Theo chúng tôi, dạng đường trễ bất thường của mẫu $x = 0,04$ có thể liên quan đến sự cạnh tranh trong tương tác từ giữa các ion Mn trong cấu trúc tứ giác và lục giác khi tỷ lệ hai pha cấu trúc xấp xỉ bằng nhau ($\sim 50\%$). Cụ thể là, đối với pha tứ giác, các ion

Mn^{3+} và Mn^{4+} sẽ thay thế một phần ion Ti^{4+} trong mạng tinh thể của octahedra TiO_6 và tương tác giữa các cặp ion $Mn^{3+}-Mn^{4+}$ là tương tác sắt từ (FM), tương tác giữa các cặp ion $Mn^{3+}-Mn^{3+}$ và $Mn^{4+}-Mn^{4+}$ là tương tác phản sắt từ giống như trong các vật liệu manganites cấu trúc perovskite [9].



Hình 6. Đường cong từ trễ của vật liệu $BaTi_{1-x}Mn_xO_3$ ($0, 0 \leq x \leq 0,1$)

Khi tỷ lệ $Mn^{3+}-Mn^{4+}$ đạt giá trị thích hợp ($x = 0,02$), tương tác sắt từ giữa các ion $Mn^{3+}-Mn^{4+}$ chiếm ưu thế và tăng cường độ từ hóa (M). Tại $x = 0,02$ cũng là nồng độ tối ưu cho tương tác sắt từ. Ngoài nồng độ tối ưu này, tương tác phản sắt từ giữa các cặp ion $Mn^{3+}-Mn^{3+}$ và $Mn^{4+}-Mn^{4+}$ sẽ chiếm ưu thế và cạnh tranh mạnh với tương tác sắt từ của cặp ion $Mn^{3+}-Mn^{4+}$ làm cho từ độ và tính chất sắt từ của mẫu giảm. Mặt khác, khi pha lục giác chiếm ưu thế thì trong vật liệu $BaTi_{1-x}Mn_xO_3$ tồn tại các mạng octahedral Ti_2O_9 và có hai vị trí của Ti là Ti1 và Ti2 mà ion Mn có thể thay thế [3, 10,11]. Khi đó tương tác giữa các ion Mn tại các vị trí Ti1 với nhau và các ion Mn tại vị trí Ti1 với các ion Mn tại vị trí Ti2 với nhau là yếu và chỉ đóng góp vào tính chất thuận từ. Các tương tác giữa các ion Mn tại vị trí Ti2 với nhau ($Mn(2)-Mn(2)$) có thể là sắt từ hoặc phản sắt từ. Theo [3], tương tác giữa

các ion $Mn^{3+}(2)-Mn^{4+}(2)$ là sắt từ, tương tác giữa các cặp ion $Mn^{3+}(2)-Mn^{3+}(2)$ và $Mn^{4+}(2)-Mn^{4+}(2)$ là phản sắt từ. Với dữ liệu thu được trên Hình 6 (a và b), chúng tôi cho rằng từ độ của mẫu tăng khi $x = 0,02$ chủ yếu là do tương tác sắt từ của cặp ion $Mn^{3+}-Mn^{4+}$ trong pha tứ giác vì khi đó tỷ phần pha tứ giác chiếm ưu thế và lớn hơn 50% (Hình 2). Khi $x > 0,02$ các ion Mn^{4+} chiếm ưu thế và tương tác phản sắt từ giữa các cặp ion $Mn^{4+}-Mn^{4+}$ trong pha lục giác chiếm ưu thế nên từ độ và tính chất sắt từ của vật liệu giảm.

KẾT LUẬN

Bằng phương pháp phản ứng pha rắn, chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu đa pha điện từ $BaTi_{1-x}Mn_xO_3$ (với $0, 0 \leq x \leq 0,1$) hoàn toàn sạch pha và đúng hợp thức danh định. Các phép đo XRD, phổ hấp thụ UV-Vis và phổ hấp thụ tia X và từ độ cho thấy các ion Mn đã thay thế cho Ti trong cấu trúc của vật liệu $BaTiO_3$ và gây ra sự biến đổi cấu trúc từ tứ giác sang lục giác. Sự xuất hiện của tạp chất Mn kết hợp với sự khuyết thiếu oxy, sai hỏng mạng... cũng ảnh hưởng mạnh lên tính chất quang và từ của vật liệu $BaTiO_3$.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi đề tài cấp Quốc gia thuộc Chương trình phát triển Vật lý đến năm 2020, mã số ĐTĐLCN.35/18.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. G Manfred Fiebig, Thomas Lottermoser, Dennis Meier and Morgan Trassin (2016), The evolution of multiferroics, *Nature Reviews* **1**, pp. 1-14.
2. Soumya Rajan, P.M. Mohammed Gazzali, G. Chandrasekaran (2017), Impact of Fe on structural modification and room temperature magnetic ordering in $BaTiO_3$, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **171**, pp. 80–89.
3. N. V. Dang, T. D. Thanh, V. D. Lam, L. V. Hong, and The-Long Phan (2012), Structural phase separation, optical and magnetic properties of $BaTi_{1-x}Mn_xO_3$ multiferroics, *Journal of Applied Physics* **111**, pp. 113913-113919.
4. Neungreuthai Phoosit and Sukon Phanichphant (2007), "Study on Electrical Properties of Mn-

- doped 6h-BaTiO₃ Ceramics Using Impedance Spectroscopy", *Chiang Mai J. Sci.* **34** (3), pp. 297-308.
5. Andrei Kirianov, Nobutaka Ozaki, Hitoshi Ohsato, Noriyuki Kohzu and Hiroshi Kishi (2001), "Studies on the Solid Solution of Mn in BaTiO₃", *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, pp. 5619-5623
6. Yukikuni Akishige, Youichi Yamazaki and Nobuo Mōri (2004), "Pressure Induced Insulator-Metal Transition in Hexagonal BaTiO_{3-δ}", *Journal of the Physical Society of Japan* **73** (5), pp. 1267-1272.
7. H.T. Langhammer, T. Müller, A. Polity, K.-H. Felgner, H.-P. Abicht (2000), "Influence of strontium on manganese-doped barium titanate ceramics", *Mater. Lett.*, **42**, pp. 21-24
8. Zhang P., Phan T. L., Yu S. C. (2014), "Defect-induced ferromagnetism of mechanical-milled BaTi_{0.98}Mn_{0.02}O₃ nanoparticles", *J. Nanosci Nanotechnol.*, **14** (10), pp. 7865-7869.
9. A.P. Ramirez (1997), "Colossal magnetoresistance", *Journal of Physics: Condensed Matter*, **9**, pp. 8171.
10. Hidesada Natsui, Chikako Moriyoshi, Fumiko Yoshida, Yoshihiro Kuroiwa, Tatsuya Ishii, Osamu Odawara, Jianding Yu, and Shinichi Yoda (2011), Nanosized hexagonal Mn- and Ga-doped BaTiO₃ with reduced structural phase transition temperature, *Appl. Phys. Lett.* **98**, pp. 132909-132913.
11. Yao Shuai, Shengqiang Zhou and Heidemarie Schmidt (2010), Electrical and Magnetic Properties of Polycrystalline Mn-Doped BaTiO₃ Thin Films Grown on Pt/Sapphire Substrates by Pulsed Laser Deposition, *Advances in Science and Technology* **67**, pp. 212-217.
12. M. F. C. Gurgel, J. W. M. Espinosa, A. B. Campos, I. L. V. Rosa, M. R. Joya, A. G. Souza, M. A. Zaghete, P. S. Pizani, E. R. Leite, J. A. Varela, E. Longo (2007), "Photoluminescence of crystalline and disordered BTO:Mn powder: Experimental and theoretical modeling", *Journal of Luminescence* **126**, pp. 771-778.

SUMMARY

STRUCTURAL PHASE TRANSITION AND OPTO-MAGNETIC PROPERTIES OF MN-DOPED BaTiO₃

Nguyen Chi Huy, Nguyen Thi Ngoc Mai, Lai Thi Hai Hau, Nguyen Van Dang*
University of Sciences - TNU

Multiferroic BaTi_{1-x}Mn_xO₃ (0.0 ≤ x ≤ 0.1) materials were synthesized by the solid-state reaction method. The influence of Mn substitution for Ti on the crystalline structure and opto-magnetic property of BaTi_{1-x}Mn_xO₃ samples were investigated. The results revealed that the structure of the material sensitively depended on Mn dopant content, x, and transformed gradually from the tetragonal (P4mm) phase to the hexagonal (P6₃/mmc). The presence of Mn impurity levels combined with the complex levels due to lack of oxygen defects and lattice defects created overlapping lattice, expanded the absorption band and provided the absorption edge toward longer wavelength. We also point out that Mn³⁺ and Mn⁴⁺ ions substitute for Ti⁴⁺ and prefer locating in the tetragonal and hexagonal BaTiO₃ structures, respectively, in which the hexagonal phase constitutes soon as x = 0.01. Particularly, all the samples exhibit roomtemperature ferromagnetism. Ferromagnetic order increases with increasing x from 0.0 to 0.02, but decreases as x = 0.04. We think that ferromagnetism in BaTi_{1-x}Mn_xO₃ is related to lattice defects and/or exchange interactions between Mn³⁺ and Mn⁴⁺ ions.

Keywords: Multiferroics, Absorption, Opto-magnetic properties

Ngày nhận bài: 25/5/2018; Ngày phản biện: 11/6/2018; Ngày duyệt đăng: 31/8/2018

* Tel: 0983 009975, Email: nvdkhtn@gmail.com