

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN

CAO HUY PHƯƠNG

NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT NHIỆT ĐỘNG
CỦA VẬT LIỆU CẤU TRÚC PEROVSKITE
BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỐNG KÊ MÔ MEN

Chuyên ngành: Vật lí lý thuyết và vật lí toán

Mã số: 9440130.01

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LÝ HỌC

Hà Nội – 2023

Công trình được hoàn thành tại: Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà nội

Người hướng dẫn khoa học: GS.TS. Vũ Văn Hùng

Phản biện 1: GS.TS. Đặng Văn Soa – Trường Đại học Thủ Đô Hà Nội.

Phản biện 2: PGS.TS. Bùi Đình Hợi – Trường Đại học Sư phạm – Đại học Huế.

Phản biện 3: PGS.TS. Mai Thị Lan – Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội.

Luận án đã được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ họp tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – ĐHQGHN.

Vào hồi 9 giờ 00 phút, ngày 24 tháng 5 năm 2023

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Quốc gia Việt Nam;
- Trung tâm thư viện và tri thức số, Đại học Quốc gia Hà nội.

PHẦN MỞ ĐẦU

1. Lí do chọn đề tài

Vật liệu perovskite ABO_3 có cấu trúc tinh thể đặc trưng với sự tồn tại các bát diện BO_6 nội tiếp trong ô mạng cơ sở, các bát diện BO_6 này sắp xếp cạnh nhau được tạo thành từ 6 iôn âm oxi tại đỉnh của bát diện và một ion dương B nằm tại tâm bát diện. Sự thay đổi cấu trúc tinh thể hay thay đổi cấu trúc bát diện quyết định sự thay đổi nhiều tính chất vật lý của vật liệu perovskite. Một trong những nguyên nhân quan trọng kể đó là yếu tố nhiệt độ và áp suất.

Một số phương pháp được sử dụng để nghiên cứu tính chất nhiệt động của vật liệu. Như phương pháp động lực học phân tử [35], [59], [108], phương pháp ab initio [73], [88], [122] cũng đã được sử dụng nghiên cứu tính chất của một số perovskite và đạt được một số kết quả nhất định. Tuy vậy, trong một số nghiên cứu, như [14], [15], [73], [122] chưa xem xét đầy đủ đến hiệu ứng phi điều hòa của dao động mạng. Hơn nữa, sự phụ thuộc nhiệt độ và áp suất của các đại lượng nhiệt động đối với các vật liệu cấu trúc perovskite chưa được nghiên cứu một cách đầy đủ, chi tiết và có hệ thống.

Phương pháp thống kê mô men đã thành công trong nghiên cứu các tính chất nhiệt động và đàn hồi của tinh thể kim loại, hợp kim, bán dẫn ... cho kết quả phù hợp tốt với thực nghiệm khi tính đến ảnh hưởng phi điều hòa của dao động mạng ở các vùng nhiệt độ và áp suất khác nhau.

Với những lí do như đã trình bày ở trên, trong nghiên cứu của luận án, chúng tôi áp dụng phương pháp thống kê mô men để nghiên cứu tính chất nhiệt động của vật liệu perovskite với đề tài

là “*Nghiên cứu tính chất nhiệt động của vật liệu cấu trúc perovskite bằng phương pháp thống kê mô men*”.

2. Mục đích

Mục đích của luận án là áp dụng phương pháp thống kê mô men để nghiên cứu tính chất nhiệt động vật liệu cấu trúc perovskite. Cụ thể là, phương pháp thống kê mô men sẽ được áp dụng để xây dựng biểu thức giải tích của năng lượng tự do và các đại lượng nhiệt động ở nhiệt độ T và áp suất P của các vật liệu cấu trúc perovskite có pha tinh thể lập phương. Các kết quả lý thuyết được áp dụng tính số cho vật liệu perovskite SrTiO_3 và BaTiO_3 pha tinh thể lập phương, rồi so sánh với thực nghiệm và một số kết quả tính toán khác.

3. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu là vật liệu cấu trúc perovskite.

Phạm vi nghiên cứu: Luận án tập trung nghiên cứu tính chất nhiệt động của vật liệu cấu trúc perovskite pha tinh thể lập phương trong các vùng nhiệt độ và áp suất khác nhau.

4. Phương pháp nghiên cứu

Trong luận án này, chúng tôi sử dụng phương pháp thống kê mô men để nghiên cứu tính chất nhiệt động của vật liệu cấu trúc perovskite.

5. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án

Các kết quả nghiên cứu của luận án về tính chất nhiệt động của các vật liệu cấu trúc perovskite sẽ cung cấp các thông tin về tính chất nhiệt động của vật liệu đó ở pha lập phương.

Kết quả thu được trong luận án minh chứng bằng bài báo khoa học uy tín sẽ khẳng định sự đúng đắn, phù hợp của mô hình nghiên cứu đã xây dựng và phương pháp mô men trong nghiên

cứ tính chất nhiệt động của vật liệu cấu trúc perovskite ở pha tinh thể lập phương. Các phương trình và biểu thức giải tích được xây dựng có thể áp dụng cho lớp các vật liệu cấu trúc perovskite pha tinh thể lập phương.

Hơn nữa, biểu thức thế năng tương tác cặp, cùng với bộ tham số tương ứng, phù hợp trong nghiên cứu vật liệu cấu trúc perovskite SrTiO_3 và BaTiO_3 đã được đưa ra. Kết quả trong luận án cho thấy phương pháp thống kê mô men hoàn toàn có thể được mở rộng, phát triển và áp dụng để nghiên cứu lớp vật liệu cấu trúc perovskite pha tinh thể lập phương khác. Nó cũng có thể dự đoán tính chất nhiệt động của vật liệu cấu trúc perovskite SrTiO_3 và BaTiO_3 pha tinh thể lập phương trong vùng áp suất cao hoặc nhiệt độ cao. Các kết quả tính số của các đại lượng nhiệt động là nguồn tham khảo có giá trị khoa học cho những nghiên cứu tiếp theo.

6. Những đóng góp mới của luận án

Luận án sử dụng phương pháp thống kê mô men đối với vật liệu cấu trúc perovskite pha tinh thể lập phương. Phương pháp này cho kết quả có giá trị khoa học và phù hợp thực nghiệm và tính toán khác. Điều này được minh chứng qua các bài báo khoa học đăng trên tạp chí uy tín. Trên cơ sở này, luận án cung cấp phương pháp lý thuyết hiệu quả trong nghiên cứu tính chất nhiệt động lớp vật liệu cấu trúc perovskite pha tinh thể lập phương.

Tim được biểu thức thế năng tương tác cặp, cùng với bộ tham số tương ứng, phù hợp trong nghiên cứu vật liệu cấu trúc perovskite SrTiO_3 và BaTiO_3 . Biểu thức thế năng tương tác này phù hợp cho nghiên cứu hệ có tương tác bao gồm kết hợp cả

tương tác cộng hóa trị và tương tác Coulomb giữa các ion tích điện.

Xây dựng được các biểu thức giải tích tính năng lượng và các đại lượng nhiệt động của lớp vật liệu cấu trúc perovskite pha tinh thể lập phương có kể đến hiệu ứng phi điều hòa của dao động mạng tinh thể. Dựa vào các biểu thức đó, các đại lượng nhiệt động của vật liệu cấu trúc perovskite ở nhiều vùng nhiệt độ và áp suất khác nhau được tính số. Kết quả tính số một số đại lượng nhiệt động của SrTiO_3 cho sự phù hợp với thực nghiệm tốt hơn kết quả về bài toán tương tự theo phương pháp lí thuyết ab initio. Quy luật biến đổi của một số đại lượng nhiệt động của SrTiO_3 có sự phù hợp với thực nghiệm tốt hơn một số nghiên cứu tính toán bằng phương pháp động lực học phân tử.

Các kết quả có được từ luận án đã có những đóng góp mới cho các nghiên cứu lí thuyết và thực nghiệm về ảnh hưởng của nhiệt độ và áp suất lên tính chất nhiệt động của một số perovskite như SrTiO_3 , BaTiO_3 . Lí thuyết mà chúng tôi xây dựng cho tính chất nhiệt động của vật liệu perovskite đã góp phần hoàn thiện và phát triển phương pháp thống kê mô men trong nghiên cứu tính chất nhiệt động của vật liệu tinh thể.

7. Bố cục của luận án

Bố cục của luận án gồm Mở đầu, Kết luận, Tài liệu tham khảo, Phụ lục và nội dung luận án được trình bày trong 3 chương.

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU CẤU TRÚC PEROVSKITE VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.

1.1. Vật liệu cấu trúc perovskite và ứng dụng

1.1.1. Cấu trúc tinh thể của vật liệu cấu trúc perovskite

Trong phần này, đặc trưng cấu trúc tinh thể của vật liệu perovskite được tóm tắt và trình bày với 6 hình vẽ Hình 1.1 – 1.6. Vật liệu cấu trúc perovskite có công thức hóa học ABX_3 , trong đó A và B là ion dương và X là ion âm của nguyên tử nguyên tố thường gặp trong Hình 1.2. X thường gặp là oxi nên vật liệu perovskite thường có công thức ABO_3 . Trong mạng tinh thể perovskite ABO_3 tồn tại các bát diện BO_6 và khối 12 mặt AO_{12} . Sự ổn định cấu trúc được xác định theo số hạng cấu trúc Goldschmidt t. Tinh thể perovskite có tính đối xứng cao là đối xứng lập phương với nhóm không gian $Pm\bar{3}m$ và các đối xứng thấp hơn như hệ tứ diện (tetragonal), hệ thoi (orthorhombic) hoặc hệ mặt thoi (rhombohedral).

1.1.2. Một số ứng dụng của vật liệu cấu trúc perovskite

Một số ứng dụng được kể đến hiện nay của vật liệu cấu trúc perovskite là ứng dụng làm vật liệu thuận điện lưỡng từ, làm đế chế tạo siêu dẫn nhiệt độ cao, làm điốt điện dung, làm thiết bị chuyển đổi năng lượng mặt trời và máy dò quang, làm bộ nhớ.

1.2. Tổng quan một số phương pháp nghiên cứu

Một số phương pháp nghiên cứu lí thuyết về tính chất nhiệt động của vật liệu perovskite như phương pháp động lực học phân tử, phương pháp ab initio đã cho kết quả trong một số vùng nhiệt độ và áp suất nhất định. Tuy nhiên, một số nghiên cứu bằng phương pháp động lực học phân tử cũng thể hiện sự thiếu ổn định khi lặp lại tính toán trên cùng loại vật liệu perovskite như $SrTiO_3$. Phương pháp ab initio đã sử dụng mô hình giả điều hòa Debye để tính toán đại lượng nhiệt động của vật liệu cấu trúc perovskite như $SrTiO_3$. Một số nghiên cứu sử dụng hai phương pháp nghiên cứu lí thuyết trên đều chưa thể hiện rõ và đầy đủ ảnh hưởng của

dao động phi điều hòa trong mạng tinh thể vật liệu cấu trúc perovskite lên tính chất nhiệt động của vật liệu đó.

Thêm vào đó, trong một số nghiên cứu mô phỏng động lực học phân tử đã có thể chưa sử dụng mô hình thế năng tương tác phù hợp cho nghiên cứu tính chất nhiệt động của vật liệu cấu trúc perovskite. Điều đó chỉ ra sự cần có thêm những biểu thức thế tương tác phù hợp trong mô phỏng tính chất nhiệt động của vật liệu cấu trúc perovskite, để có thể đưa ra kết quả nghiên cứu phù hợp với cả lý thuyết và thực nghiệm.

1.3. Tổng quan về phương pháp thống kê mô men

Trong phần này chúng tôi trình bày kết quả tổng quát về phương pháp thống kê mô men và những thành công của nó trong nghiên cứu tính chất nhiệt động của vật liệu tinh thể cho nhiều kiểu vật liệu với nhiều cấu trúc khác nhau. Tuy vậy, phương pháp thống kê mô men chưa được áp dụng nghiên cứu tính chất nhiệt động của vật liệu cấu trúc perovskite.

Từ cơ sở tổng quan, phương pháp thống kê mô men sẽ được áp dụng để nghiên cứu tính chất nhiệt động của vật liệu perovskite với đề tài là *“Nghiên cứu tính chất nhiệt động của vật liệu cấu trúc perovskite bằng phương pháp thống kê mô men”*.

CHƯƠNG 2. NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT NHIỆT ĐỘNG CỦA VẬT LIỆU CẤU TRÚC PEROVSKITE Ở ÁP SUẤT $P = 0$ GPa BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỐNG KÊ MÔ MEN

Trong chương này, sử dụng các kết quả của phương pháp thống kê mô men, chúng tôi xây dựng các biểu thức giải tích của đại lượng nhiệt động của vật liệu perovskite cấu trúc tinh thể lập phương có kể đến dao động phi điều hòa của nguyên tử khỏi vị

trí cân bằng nút mạng. Lựa chọn và tối ưu tham số thể năng phù hợp cho các loại tương tác trong vật liệu perovskite SrTiO₃ và BaTiO₃, chúng tôi tính số các đại lượng nhiệt động của các vật liệu đó. Kết quả tính được phân tích và so sánh với các kết quả nghiên cứu lí thuyết và thực nghiệm khác. Kết quả chính của chương được công bố trên tạp chí WoS (2022), VNU Journal of Science: Mathematics – Physics (2022) và trình bày trong báo cáo tại Hội nghị Vật lí Việt Nam lần thứ 46 (2021) và 47 (2022).

2.1. Độ dôi của nguyên tử khối nút mạng

Trong hệ tinh thể cấu trúc lập phương của vật liệu perovskite với N ô cơ sở, thể năng tương tác có thể viết dưới dạng

$$U^p = \frac{N^A}{2} \sum_i \varphi_{i0}^A(|\vec{a}_i + \vec{u}_i|) + \frac{N^B}{2} \sum_i \varphi_{i0}^B(|\vec{a}_i + \vec{u}_i|) + \frac{N^X}{2} \sum_i \varphi_{i0}^X(|\vec{a}_i + \vec{u}_i|) \quad (2.2)$$

Trong đó: \vec{u}_i là độ dôi của hạt thứ i, \vec{a}_i là vị trí cân bằng của hạt thứ i, φ_{i0}^b (b = A, B, X) là thể năng tương tác giữa hạt b thứ 0 (được chọn làm gốc) và hạt thứ i. Trong N ô cơ sở có số nguyên tử của các nguyên tử A, B và X tương ứng sẽ là $N^A = N$, $N^B = N$ và $N^X = 3N$.

Khai triển Taylor thể tương tác $\varphi_{i0}^b(|\vec{a}_i + \vec{u}_i|)$ theo độ dôi nhỏ của các hạt quanh vị trí cân bằng của nó, ta có được:

$$\begin{aligned} \varphi_{i0}^b(|\vec{a}_i + \vec{u}_i|) = & \varphi_{i0}^b(|\vec{a}_i|) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \left(\frac{\partial^2 \varphi_{i0}^b}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\beta}} \right)_{eq} u_{i\alpha} u_{i\beta} + \frac{1}{6} \sum_{\alpha,\beta,\gamma} \left(\frac{\partial^3 \varphi_{i0}^b}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\beta} \partial u_{i\gamma}} \right)_{eq} u_{i\alpha} u_{i\beta} u_{i\gamma} \\ & + \frac{1}{24} \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\eta} \left(\frac{\partial^4 \varphi_{i0}^b}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\beta} \partial u_{i\gamma} \partial u_{i\eta}} \right)_{eq} u_{i\alpha} u_{i\beta} u_{i\gamma} u_{i\eta} + \dots \end{aligned} \quad (2.3)$$

với: $\alpha, \beta, \gamma, \eta = x, y, z$.

Trong gần đúng cấp 4, thể năng tương tác giữa hạt thứ i và hạt 0 có dạng:

$$\begin{aligned} \varphi_{i0}^b(|\vec{a}_i + \vec{u}_i|) = & \varphi_{i0}^b(|\vec{a}_i|) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \left(\frac{\partial^2 \varphi_{i0}^b}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\beta}} \right)_{eq} u_{i\alpha} u_{i\beta} + \frac{1}{6} \sum_{\alpha,\beta,\gamma} \left(\frac{\partial^3 \varphi_{i0}^b}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\beta} \partial u_{i\gamma}} \right)_{eq} u_{i\alpha} u_{i\beta} u_{i\gamma} \\ & + \frac{1}{24} \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\eta} \left(\frac{\partial^4 \varphi_{i0}^b}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\beta} \partial u_{i\gamma} \partial u_{i\eta}} \right)_{eq} u_{i\alpha} u_{i\beta} u_{i\gamma} u_{i\eta}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Nếu hạt thứ 0 chịu tác dụng bởi lực phụ \bar{a} thì ở trạng thái cân bằng nhiệt động, tổng lực tác dụng lên hạt đó bằng không, ta thu được:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \left(\frac{\partial^2 \phi_{i0}^b}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\beta}} \right)_{eq} \langle u_{i\alpha} \rangle_a + \frac{1}{4} \sum_{i,\alpha,\gamma} \left(\frac{\partial^3 \phi_{i0}^b}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\beta} \partial u_{i\gamma}} \right)_{eq} \langle u_{i\alpha} u_{i\gamma} \rangle_a + \quad (2.9) \\ & + \frac{1}{12} \sum_{i,\alpha,\gamma,\eta} \left(\frac{\partial^4 \phi_{i0}^b}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\beta} \partial u_{i\gamma} \partial u_{i\eta}} \right)_{eq} \langle u_{i\alpha} u_{i\gamma} u_{i\eta} \rangle_a - a_\beta = 0. \end{aligned}$$

Trong cấu trúc lập phương của tinh thể cấu trúc perovskite, độ dời trung bình theo 3 phương của 1 nguyên tử có giá trị không khác nhau đáng kể nên có thể lấy gần đúng $\langle u_{i\alpha} \rangle_a \approx \langle u_{i\beta} \rangle_a \approx \langle u_{i\gamma} \rangle_a = y^b$

. Khi đó phương trình (2.9) chuyển về dạng:

$$\gamma^b \theta^2 \frac{d^2 y^b}{da^2} + 3\gamma^b \theta y^b \frac{dy^b}{da} + \gamma^b (y^b)^3 + k^b y^b + \frac{\gamma^b \theta}{k^b} (x^b \coth x^b - 1) y^b - a = 0. \quad (2.14)$$

Khi không có ngoại lực, tương ứng $a=0$ thì độ dời của nguyên tử b khỏi vị trí cân bằng nút mạng $y^b = y_0^b$ và có giá trị gần đúng được xác định dưới dạng:

$$y_0^b = \sqrt{\frac{2\gamma^b \theta^2}{3(k^b)^3} A^b}. \quad (2.16)$$

Do vật liệu cấu trúc perovskite ABX_3 , được cấu thành từ 3 loại nguyên tử A, B và X, nên mỗi loại nguyên tử đóng góp vào độ dời trung bình \bar{y}_0 của các nguyên tử trong tinh thể perovskite khi không có ngoại lực tác dụng theo phân bố nồng độ hạt dưới dạng:

$$\bar{y}_0^p = C^A \cdot y_0^A + C^B \cdot y_0^B + C^X \cdot y_0^X. \quad (2.25)$$

Ta có thể xác định khoảng lân cận gần nhất giữa hai nguyên tử ở nhiệt độ T trong tinh thể perovskite:

$$r_1^p(T) = r_1^p(0) + y_0^p. \quad (2.26)$$

Hằng số mạng liên hệ với khoảng lân cận gần nhất bởi hệ thức

$$a_c^p(T) = 2r_1^p(T). \quad (2.27)$$

2.2. Năng lượng tự do

Dạng khai triển thế năng trung bình của tinh thể perovskite ABX_3 đến gần đúng lũy thừa bậc 4 của độ dời được xác định bởi:

$$\begin{aligned}
\langle U^p \rangle = & \frac{N^A}{2} \left[\sum_i \varphi_{i0}^A (|\bar{a}_i|) + \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha,\beta} \left(\frac{\partial^2 \varphi_{i0}^A}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\beta}} \right)_{eq} \langle u_{i\alpha} u_{i\beta} \rangle + \frac{1}{6} \sum_{i,\alpha,\beta,\gamma} \left(\frac{\partial^3 \varphi_{i0}^A}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\beta} \partial u_{i\gamma}} \right)_{eq} \langle u_{i\alpha} u_{i\beta} u_{i\gamma} \rangle \right] \\
& + \frac{1}{24} \sum_{i,\alpha,\beta,\gamma,\eta} \left(\frac{\partial^4 \varphi_{i0}^A}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\beta} \partial u_{i\gamma} \partial u_{i\eta}} \right)_{eq} \langle u_{i\alpha} u_{i\beta} u_{i\gamma} u_{i\eta} \rangle \\
& + \frac{N^B}{2} \left[\sum_i \varphi_{i0}^B (|\bar{a}_i|) + \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha,\beta} \left(\frac{\partial^2 \varphi_{i0}^B}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\beta}} \right)_{eq} \langle u_{i\alpha} u_{i\beta} \rangle + \frac{1}{6} \sum_{i,\alpha,\beta,\gamma} \left(\frac{\partial^3 \varphi_{i0}^B}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\beta} \partial u_{i\gamma}} \right)_{eq} \langle u_{i\alpha} u_{i\beta} u_{i\gamma} \rangle \right] \\
& + \frac{1}{24} \sum_{i,\alpha,\beta,\gamma,\eta} \left(\frac{\partial^4 \varphi_{i0}^B}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\beta} \partial u_{i\gamma} \partial u_{i\eta}} \right)_{eq} \langle u_{i\alpha} u_{i\beta} u_{i\gamma} u_{i\eta} \rangle \\
& + \frac{N^X}{2} \left[\sum_i \varphi_{i0}^X (|\bar{a}_i|) + \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha,\beta} \left(\frac{\partial^2 \varphi_{i0}^X}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\beta}} \right)_{eq} \langle u_{i\alpha} u_{i\beta} \rangle + \frac{1}{6} \sum_{i,\alpha,\beta,\gamma} \left(\frac{\partial^3 \varphi_{i0}^X}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\beta} \partial u_{i\gamma}} \right)_{eq} \langle u_{i\alpha} u_{i\beta} u_{i\gamma} \rangle \right] \\
& + \frac{1}{24} \sum_{i,\alpha,\beta,\gamma,\eta} \left(\frac{\partial^4 \varphi_{i0}^X}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\beta} \partial u_{i\gamma} \partial u_{i\eta}} \right)_{eq} \langle u_{i\alpha} u_{i\beta} u_{i\gamma} u_{i\eta} \rangle
\end{aligned} \tag{2.33}$$

Thế năng trung bình (2.33) được biến đổi về kết quả như sau:

$$\begin{aligned}
\langle U^p \rangle = & U_0^A + 3N^A \left[\frac{k^A}{2} \langle u_A^2 \rangle + \gamma_1^A \langle u_A^4 \rangle + \gamma_2^A \langle u_A^2 \rangle^2 \right] \\
& + U_0^B + 3N^B \left[\frac{k^B}{2} \langle u_B^2 \rangle + \gamma_1^B \langle u_B^4 \rangle + \gamma_2^B \langle u_B^2 \rangle^2 \right] \\
& + U_0^X + 3N^X \left[\frac{k^X}{2} \langle u_X^2 \rangle + \gamma_1^X \langle u_X^4 \rangle + \gamma_2^X \langle u_X^2 \rangle^2 \right].
\end{aligned} \tag{2.34}$$

Trong đó, các hệ số k^b , γ_1^b và $(b = A, B, X)$ có biểu thức:

$$k^b = \frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{\partial^2 \varphi_{i0}^b}{\partial u_{i\beta}^2} \right)_{eq}, \gamma_1^b = \frac{1}{48} \sum_i \left(\frac{\partial^4 \varphi_{i0}^b}{\partial u_{i\beta}^4} \right)_{eq}, \gamma_2^b = \frac{6}{48} \sum_i \left(\frac{\partial^4 \varphi_{i0}^b}{\partial u_{i\beta}^2 \partial u_{i\gamma}^2} \right)_{eq}. \tag{2.35}$$

Đại lượng U_0^b ($b = A, B, X$) có biểu thức: $\left(U_0^b = \frac{N^b}{2} \sum_i \varphi_{i0}^b (|\bar{a}_i|) \right)$. $\tag{2.36}$

Trong biểu thức (2.34), số hạng $3N^b \frac{k^b}{2} \langle u_b^2 \rangle$ ($b = A, B, X$) là phần năng lượng đóng góp của dao động điều hòa và các số hạng còn lại $3N^A \left[\gamma_1^A \langle u_A^4 \rangle + \gamma_2^A \langle u_A^2 \rangle^2 \right]$ là phần năng lượng đóng góp của các dao động phi điều hòa vào năng lượng thế năng trung bình của tinh thể perovskite pha lập phương.

Biểu thức năng lượng tự do Ψ_0^b của nguyên tử b trong tinh thể perovskite ABX_3 có dạng [98]:

$$\Psi^b = U_0^b + 3N^b \theta \left[x_b + \ln(1 - e^{-2x_b}) \right] + 3N^b \left\{ \begin{aligned} & \left(\frac{\theta^2}{(k^b)^2} \left[\gamma_2^b x_b^2 \coth^2 x_b - \frac{2\gamma_1^b}{3} \left(1 + \frac{x_b \coth x_b}{2} \right) \right] \right. \\ & \left. + \frac{2\theta^3}{(k^b)^4} \left[\frac{4}{3} (\gamma_2^b)^2 x_b \coth x_b \left(1 + \frac{x_b \coth x_b}{2} \right) - 2 \left((\gamma_1^b)^2 + 2\gamma_1^b \gamma_2^b \right) \left(1 + \frac{x_b \coth x_b}{2} \right) (1 + x_b \coth x_b) \right] \right\}. \end{aligned} \right. \quad (2.39)$$

Do cấu tạo từ 3 loại nguyên tử A, B và X, nên năng lượng tự do Ψ^p của tinh thể cấu trúc perovskite ABX_3 được xác định qua sự đóng góp của các năng lượng tự do Ψ^b của các nguyên tử b có kể đến entropy cấu hình S_c bởi hệ thức Boltzmann [45], [46], [49], [50]:

$$\Psi^p = C^A \Psi^A + C^B \Psi^B + C^X \Psi^X - TS_c. \quad (2.40)$$

Khi nhiệt độ T gần nhiệt độ 0K thì có thể xác định năng lượng tự do Ψ_0^b của nguyên tử b được xác định bởi:

$$\Psi_0^b = U_0^b + 3N^b \theta \left[x_b + \ln(1 - e^{-2x_b}) \right]. \quad (2.41)$$

với $x_b = \frac{\hbar \omega_b}{2\theta}$, $\omega_b = \sqrt{\frac{k^b}{m^*}}$ và $\theta = k_B T$.

Và năng lượng tự do của tinh thể perovskite ABX_3 có biểu thức:

$$\Psi^p = C^A \Psi_0^A + C^B \Psi_0^B + C^X \Psi_0^X - TS_c. \quad (2.42)$$

2.3. Các đại lượng nhiệt động

2.3.1. Hệ số nở dài

Biểu thức hệ số nở dài α_T^p tinh thể perovskite ABX_3 xác định qua sự đóng góp của các α_T^b của 3 loại nguyên tử A, B và X cấu thành bởi:

$$\alpha_T^p = C^A \alpha_T^A + C^B \alpha_T^B + C^X \alpha_T^X. \quad (2.46)$$

$$\text{Trong đó: } \alpha_T^b = \frac{y_0^b}{r_1(0) \cdot T} \cdot \left(1 + \frac{\theta}{2 \cdot A^b} \cdot \frac{dA^b}{d\theta} \right), \quad (b = A, B, X). \quad (2.48)$$

2.3.2. Năng lượng và nhiệt dung đẳng tích

Biểu thức tính năng lượng của tinh thể perovskite

$$E^p = C^A E^A + C^B E^B + C^X E^X. \quad (2.50)$$

Trong đó:

$$E^A = \Psi^A - \theta \left(\frac{\partial \Psi^A}{\partial \theta} \right), E^B = \Psi^B - \theta \left(\frac{\partial \Psi^B}{\partial \theta} \right), E^X = \Psi^X - \theta \left(\frac{\partial \Psi^X}{\partial \theta} \right). \quad (2.51)$$

Ta thu được biểu thức năng lượng:

$$E^b = U_0^b + 3 \cdot N^b \cdot x_b \cdot \coth x_b + \frac{3 \cdot N^b \cdot \theta^2}{(k^b)^2} \cdot \left[\gamma_2^b \cdot (x_b)^2 \cdot \coth^2 x_b + \frac{\gamma_1^b}{3} \cdot \left(2 + \frac{x_b^2}{\sinh^2 x_b} \right) - 2 \cdot \gamma_2^b \cdot \frac{x_b^3 \cdot \coth x_b}{\sinh^2 x_b} \right]. \quad (2.52)$$

Biểu thức nhiệt dung đẳng tích có dạng:

$$C_V^p = \left(\frac{\partial E^p}{\partial T} \right)_V = C^A \cdot C_V^A + C^B \cdot C_V^B + C^X \cdot C_V^X. \quad (2.54)$$

Trong đó:

$$C_V^b = 3 \cdot N^b \cdot k_B \cdot \left\{ \frac{x_b^2}{\sinh^2 x_b} + \frac{29}{(k^b)^2} \cdot \left[\begin{aligned} & \left(2 \cdot \gamma_2^b + \frac{\gamma_1^b}{3} \right) \cdot \frac{x_b^3 \cdot \coth x_b}{\sinh^2 x_b} + \frac{2 \cdot \gamma_1^b}{3} \\ & - \gamma_2^b \cdot \left(\frac{x_b^4}{\sinh^4 x_b} + 2 \cdot \frac{x_b^4 \cdot \coth^2 x_b}{\sinh^4 x_b} \right) \right] \right\}. \quad (2.56)$$

2.3.3. Hệ số nén đẳng nhiệt và nhiệt dung đẳng áp

Hệ số nén đẳng nhiệt của tinh thể cấu trúc perovskite có biểu thức:

$$\chi_T^p = \frac{3 \left(\frac{r_i^p(T)}{r_i^p(0)} \right)^3}{2P + \frac{(r_i^p(T))^3}{3V} \left(\frac{\partial^2 \Psi^p}{\partial r_i^2} \right)_T}. \quad (2.60)$$

Nhiệt dung đẳng áp C_p xác định qua biểu thức

$$C_p^p = C_V^p + \frac{9 \cdot T \cdot V \cdot (\alpha_T^p)^2}{\chi_T^p}. \quad (2.61)$$

2.4. Kết quả tính số cho một số vật liệu cấu trúc perovskite

2.4.1. Thế tương tác

Để tính toán cho vật liệu cấu trúc perovskite, chúng tôi chọn sử dụng thế tương tác cặp có dạng (2.63) với gần đúng (2.62) khi tính toán đóng góp của tương tác Culong trong (2.63), nghĩa là chúng tôi xét biểu thức thế tương tác cặp giữa các ion dưới dạng:

$$U(r_{ij}) = q_i q_j \cdot \left\{ \frac{\text{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} - \frac{\text{erfc}(\alpha R_c)}{R_c} + \left[\frac{\text{erfc}(\alpha R_c)}{R_c^2} + \frac{2\alpha}{\pi^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{\text{erfc}(-\alpha^2 R_c^2)}{R_c} \right] (r_{ij} - R_c) \right\} \\ + D_{ij} \left[\left\{ 1 - e^{-\beta_{ij}(r_{ij}-r_0)} \right\}^2 - 1 \right] + \frac{C_{ij}}{r_{ij}^{12}}. \quad (2.64)$$

Bảng 2.1. Tham số thể cho SrTiO₃.

Ion	q_i (e) [96]			
Sr	1.87			
Ti	2.36			
O	-1.41			
Ion pair	D_{ij} (eV)	β_{ij} (Å ⁻¹)	r_{oij} (Å)	C_{ij} (eV.Å ¹²)
Sr - O	0.016561	2.191500	3.328330	3.0
Ti - O	0.021905	2.085525	2.708943	1.0
O - O	0.151000	1.081100	3.618701	22.0

Các tham số thể của thể năng tương tác (2.64) cho các ion trong SrTiO₃ và BaTiO₃ được xác định dựa trên sự so sánh kết quả tính toán hằng số mạng của SrTiO₃ và BaTiO₃ phù hợp với thực nghiệm.

Bảng 2.2. Tham số thể cho BaTiO₃.

Ion	q_i (e) [96]			
Ba	1.79			
Ti	2.38			
O	-1.39			
Ion pair	D_{ij} (eV)	β_{ij} (Å ⁻¹)	r_{oij} (Å)	C_{ij} (eV.Å ¹²)
Ba - O	0.019561	2.071500	3.393410	5.0
Ti - O	0.021905	2.085525	2.708943	1.0
O - O	0.181000	1.098500	3.618701	22.0

Khi tối ưu tham số thể cho SrTiO₃ chúng tôi thu được bán kính ngắt R_C cho Sr, Ti và O lần lượt là 9.9145 (Å), 9.7220 (Å) và 9.7220 (Å). Tham số ngắt α có giá trị là 0.01 (Å⁻¹). Đối với BaTiO₃, các tham số bán kính ngắt R_C cho Ba, Ti và O có giá trị lần lượt như sau: 10.1468 (Å) cho Ba, 9.9499 (Å) cho Ti và 9.9499 (Å) cho O.

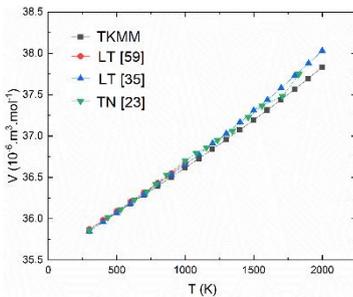
Sử dụng phương pháp quả cầu phối vị, năng lượng tương tác (2.36) của tinh thể perovskite có dạng:

$$U_0^b = \frac{N^b}{2} \sum_q \left[z_{bq}^A \cdot \varphi^{bA}(r_{bq}) + z_{bq}^B \cdot \varphi^{bB}(r_{bq}) + z_{bq}^X \cdot \varphi^{bX}(r_{bq}) \right] \quad (2.65)$$

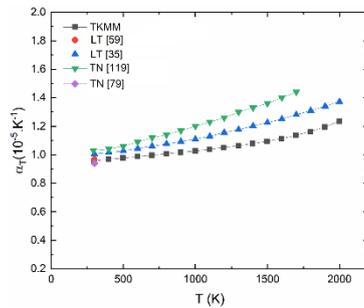
Trong đó: $z_{bq}^A, z_{bq}^B, z_{bq}^X$ lần lượt là số nguyên tử A, B và X trên quả cầu phối vị thứ q có tâm quả cầu là nguyên tử b (b = A, B, X). r_{bq} là bán kính quả cầu phối vị thứ q.

2.4.2. Tính chất nhiệt động của SrTiO₃ ở áp suất P = 0 GPa

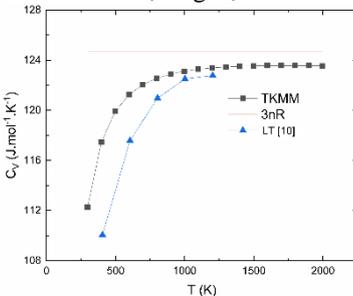
Trong phần này, chúng tôi tính số các đại lượng nhiệt động của SrTiO₃ pha lập phương ở áp suất P = 0 GPa từ nhiệt độ phòng tới 1998 K. Các kết quả được trình bày trong Bảng 2.4 và các Hình 2.2 – 2.5.



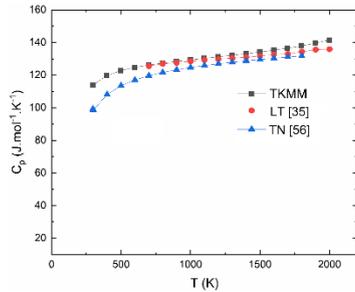
Hình 2.2. Sự thay đổi của thể tích của SrTiO₃ theo nhiệt độ từ tính toán và thực nghiệm.



Hình 2.3. Sự phụ thuộc nhiệt độ của hệ số nở dài của SrTiO₃.



Hình 2.4. Nhiệt dung đẳng tích của SrTiO₃ như là hàm của nhiệt độ.



Hình 2.5. Sự phụ thuộc nhiệt độ của nhiệt dung đẳng áp C_p của SrTiO₃.

Kết quả tính toán các đại lượng nhiệt động cho vật liệu cấu trúc perovskite SrTiO₃ bằng phương pháp thống kê mô men, như hằng số mạng, hệ số dẫn nở nhiệt, nhiệt dung đẳng áp, nhiệt dung

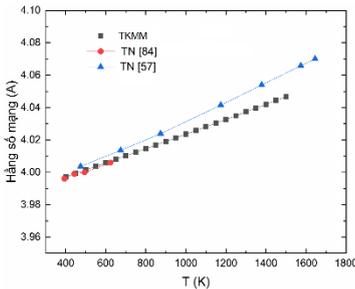
đẳng tích, phù hợp tốt với thực nghiệm và lí thuyết khác trong vùng rộng của nhiệt độ. Sự phù hợp đó đã khẳng định phương pháp thống kê mô men có thể áp dụng hiệu quả nghiên cứu tính chất nhiệt động của vật liệu perovskite SrTiO₃.

2.4.3. Tính chất nhiệt động của BaTiO₃ ở áp suất P = 0 GPa

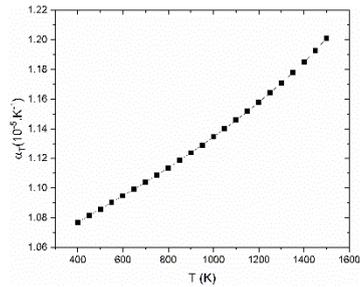
Kết quả tính toán các đại lượng nhiệt động của BaTiO₃ pha lập phương ở áp suất P = 0 GPa và nhiệt độ từ 400 K đến 1500 K, như hằng số mạng, hệ số nở về nhiệt α_T , nhiệt dung đẳng tích C_V và nhiệt dung đẳng áp C_P, được trình bày trong Bảng 2.5 và các Hình 2.7 – 2.10.

Bảng 2. 5. Hằng số mạng của BaTiO₃ ở 120 °C và áp suất P = 0 GPa.

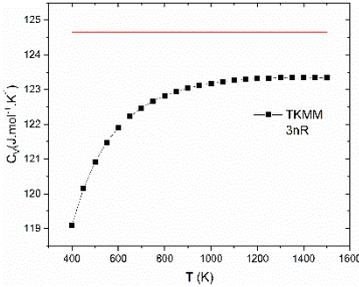
Hằng số mạng	TKMM	Thực nghiệm
a (Å)	3.996	3.996 [84]



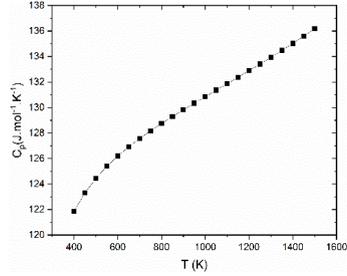
Hình 2. 7. Sự thay đổi hằng số mạng của BaTiO₃ theo nhiệt độ ở áp suất P = 0 GPa.



Hình 2. 8. Sự phụ thuộc nhiệt độ của hệ số nở dài của BaTiO₃ ở áp suất P = 0 GPa.



Hình 2. 9. Nhiệt dung đẳng tích C_V của BaTiO_3 ở áp suất $P = 0$ GPa.



Hình 2. 10. Sự phụ thuộc nhiệt độ của nhiệt dung đẳng áp C_P của BaTiO_3 ở áp suất $P = 0$ GPa.

Các bảng và hình vẽ cho thấy các kết quả tính toán bằng phương pháp thống kê mô men có sự phù hợp tốt với thực nghiệm và lí thuyết khác. Các đại lượng nhiệt động, như hằng số mạng, hệ số giãn nở nhiệt, nhiệt dung đẳng áp, nhiệt dung đẳng tích là hàm tăng của nhiệt độ, bởi sự gia tăng các dao động phi điều hòa khi nhiệt độ tăng.

Kết luận chương 2

Trong chương này, phương pháp thống kê mô men đã được áp dụng cho nghiên cứu tính chất nhiệt động của vật liệu cấu trúc perovskite trong vùng rộng của nhiệt độ. Các biểu thức giải tích của đại lượng nhiệt động như hằng số mạng, hệ số giãn nở nhiệt, nhiệt dung đẳng áp, nhiệt dung đẳng tích của vật liệu cấu trúc perovskite pha tinh thể lập phương đã thu được khi kể đến hiệu ứng dao động phi điều hòa trong gần đúng khai triển thế năng tương tác đến lũy thừa bậc bốn của độ dời của nguyên tử khỏi vị trí cân bằng nút mạng. Các biểu thức đó giúp tính số các đại lượng nhiệt động của vật liệu cấu trúc perovskite tại nhiệt độ T và áp suất $P = 0$ GPa.

Lựa chọn và tối ưu tham số thể phù hợp cho các loại tương tác trong vật liệu perovskite SrTiO_3 và BaTiO_3 , các đại lượng nhiệt động như hằng số mạng, hệ số giãn nở nhiệt, nhiệt dung đẳng áp, nhiệt dung đẳng tích của các vật liệu đó được tính số. Các kết quả tính toán bằng phương pháp thống kê mô men phù hợp với thực nghiệm và lý thuyết khác trong vùng rộng của nhiệt độ. Sự phù hợp đó đã khẳng định phương pháp thống kê mô men có thể áp dụng hiệu quả nghiên cứu tính chất nhiệt động của vật liệu perovskite SrTiO_3 và BaTiO_3 pha tinh thể lập phương.

CHƯƠNG 3. NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA ÁP SUẤT LÊN TÍNH CHẤT NHIỆT ĐỘNG CỦA VẬT LIỆU CẤU TRÚC PEROVSKITE BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỐNG KÊ MÔ MEN

Trong chương này, chúng tôi sẽ xây dựng các biểu thức giải tích cho đại lượng nhiệt động của vật liệu cấu trúc perovskite pha tinh thể lập phương ở áp suất khác nhau, có kể đến dao động phi điều hòa của nguyên tử khỏi vị trí cân bằng nút mạng. Chúng tôi tính số các đại lượng nhiệt động của các vật liệu SrTiO_3 và BaTiO_3 ở các khoảng áp suất khác nhau. Kết quả tính số được phân tích, so sánh với các kết quả lý thuyết và thực nghiệm khác và được công bố trên tạp chí WoS (2022), VNU Journal of Science: Mathematics – Physics (2022) và báo cáo tại Hội nghị Vật lý Việt Nam lần thứ 46 (2021) và 47 (2022).

3.1. Phương trình trạng thái

Phương trình trạng thái của vật liệu perovskite pha tinh thể lập phương ở $T = 0\text{K}$ và áp suất P được xây dựng từ (3.1) có dạng

$$\begin{aligned}
P &= -\frac{5}{24.r_1^2} \left(\frac{\partial \Psi^p}{\partial r_1} \right)_T \\
&= -\frac{5}{24.r_1^2} \left\{ C^A \left[\frac{1}{6} \frac{\partial U_0^A}{\partial r_1} + \frac{\hbar \omega_A}{4k^A} \cdot \frac{\partial k^A}{\partial r_1} \right] + C^B \left[\frac{1}{6} \frac{\partial U_0^B}{\partial r_1} + \frac{\hbar \omega_B}{4k^B} \cdot \frac{\partial k^B}{\partial r_1} \right] + C^X \left[\frac{1}{6} \frac{\partial U_0^X}{\partial r_1} + \frac{\hbar \omega_X}{4k^X} \cdot \frac{\partial k^X}{\partial r_1} \right] \right\}.
\end{aligned} \tag{3.2}$$

Nghiệm của phương trình (3.2) là giá trị khoảng lân cận gần nhất $r_1^p(P, 0)$ giữa hai nguyên tử trong tinh thể vật liệu cấu trúc perovskite ở áp suất P và nhiệt độ T = 0 K.

3.2. Các đại lượng nhiệt động của vật liệu cấu trúc perovskite ở áp suất khác nhau

Từ nghiệm $r_1^p(P, 0)$ của phương trình (3.2) và (2.35) sẽ giúp xác định các thông số $k^b(P, 0)$, $\gamma_1^b(P, 0)$, $\gamma_2^b(P, 0)$, $\gamma^b(P, 0)$ ở áp suất P. Từ đó xác định độ dời $y_0^b(P, T)$ của nguyên tử b khỏi vị trí cân bằng nút mạng ở áp suất P và nhiệt độ T trong tinh thể cấu trúc perovskite có dạng:

$$y_0^b(P, T) = \frac{\sqrt{2\gamma^b(P, 0)\theta^2}}{\sqrt[3]{3(k^b(P, 0))^3}} A^b(P, 0). \tag{3.3}$$

Từ (3.3) và (3.25) ta xác định được độ dời trung bình của nguyên tử khỏi vị trí cân bằng nút mạng trong tinh thể cấu trúc perovskite có dạng:

$$\overline{y_0^p(P, T)} = C^A \cdot y_0^A(P, T) + C^B \cdot y_0^B(P, T) + C^X \cdot y_0^X(P, T). \tag{3.4}$$

Khoảng lân cận gần nhất $r_1(P, T)$ ở áp suất P và nhiệt độ T giữa nguyên tử trong tinh thể vật liệu có biểu thức:

$$r_1^p(P, T) = r_1^p(P, 0) + \overline{y_0^p(P, T)}. \tag{3.5}$$

Hằng số mạng ở áp suất P và nhiệt độ T của tinh thể perovskite cấu trúc lập phương bởi liên hệ:

$$a_c^p(P, T) = 2r_1^p(P, T). \tag{3.6}$$

Từ biểu thức xác định độ dời $y^b(P, T)$ ở nhiệt độ T và áp suất P, biểu thức (3.7) có thể viết ở dạng:

$$\alpha_r^b(P, T) = \frac{y^b(P, T)}{r_1(P, 0)} \left(1 + \frac{\theta}{2A^b(P, T)} \cdot \frac{dA^b(P, T)}{d\theta} \right). \tag{3.8}$$

Kết hợp (3.7), (3.8), (3.4) và (2.46) để xác định hệ số nở vì nhiệt của của vật liệu perovskite ở nhiệt độ T và áp suất P:

$$\alpha_T^p(P,T) = C^A \alpha_T^A(P,T) + C^B \alpha_T^B(P,T) + C^X \alpha_T^X(P,T). \quad (3.9)$$

Nhiệt dung đẳng tích của tinh thể perovskite pha lập phương phụ thuộc áp suất P và nhiệt độ T dưới dạng

$$C_V^p(P,T) = C^A \cdot C_V^A(P,T) + C^B \cdot C_V^B(P,T) + C^X \cdot C_V^X(P,T). \quad (3.11)$$

Hệ số nén đẳng nhiệt χ_T^p của vật liệu cấu trúc perovskite pha tinh thể lập phương ở áp suất P và nhiệt độ T được tính bởi

$$\chi_T^p(P,T) = \frac{3 \left(\frac{r_1^p(P,T)}{r_1^p(P,0)} \right)^3}{2P + \frac{(r_1^p(P,T))^3}{3V(P,T)} \left(\frac{\partial^2 \Psi^p}{\partial r_1^2} \right)_T}. \quad (3.14)$$

Hệ số nén đẳng nhiệt χ_T^p , nhiệt dung đẳng tích C_V^p và nhiệt dung đẳng áp C_P^p ở áp suất P và nhiệt độ T có mối liên hệ sau:

$$C_P^p(P,T) = C_V^p(P,T) + \frac{9TV(\alpha_T^p(P,T))^2}{\chi_T^p(P,T)}. \quad (3.15)$$

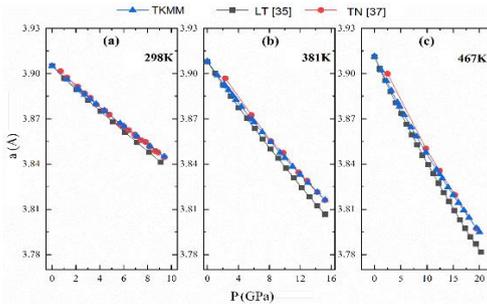
3.3. Kết quả tính số cho một số vật liệu cấu trúc perovskite

3.3.1. Ảnh hưởng của áp suất lên tính chất nhiệt động của SrTiO₃

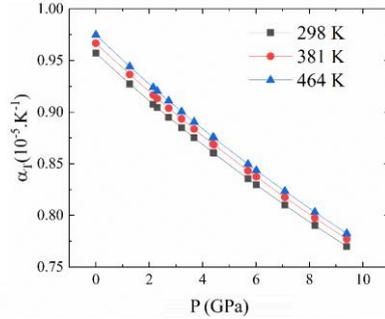
Áp dụng biểu thức thể tương tác cặp (2.64), các đại lượng nhiệt động của SrTiO₃ được tính số từ áp suất 0 GPa đến 9.4 GPa và được trình bày trong Bảng 3.1-3.2 và Hình 3.1-3.4.

Bảng 3.1. Hằng số mạng của SrTiO₃ cấu trúc lập phương ở áp suất $P = 1 \text{ atm}$ và nhiệt độ phòng.

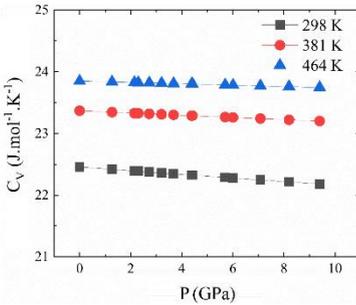
	TKMM	Thực nghiệm	Lí thuyết
a (Å)	3.90507	3.9051 [24]	3.90516 [35]



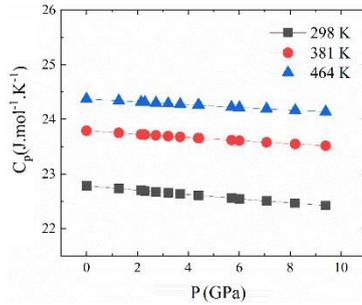
Hình 3. 1. Sự thay đổi hằng số mạng của SrTiO₃ theo áp suất ở các nhiệt độ 298 K (a), 381 K (b) và 467 K (c).



Hình 3. 2. Sự phụ thuộc áp suất của hệ số nở dài của SrTiO₃ ở nhiệt độ 298 K, 381 K và 464K.



Hình 3. 3. Sự phụ thuộc của nhiệt dung đẳng tích C_V của SrTiO₃ vào áp suất ở các nhiệt độ 298 K, 381 K và 464 K.



Hình 3. 4. Sự phụ thuộc áp suất của nhiệt dung đẳng áp C_P của SrTiO₃ ở nhiệt độ 298 K, 381 K và 464 K.

Bảng 3.2. Hệ số góc của đường cong nhiệt dung đẳng tích C_V và đẳng áp C_P của SrTiO₃ ở nhiệt độ 298 K, 381 K và 464 K.

	298 K	381 K	464 K
Hệ số $\left \frac{dC_V}{dP} \right $ ($J.mol^{-1}.K^{-1} / GPa$)	0.0288 - 0.0304	0.0175 - 0.0180	0.0109 - 0.0111
Hệ số $\left \frac{dC_P}{dP} \right $ ($J.mol^{-1}.K^{-1} / GPa$)	0.0361 - 0.0410	0.0271 - 0.0318	0.0230 - 0.0280

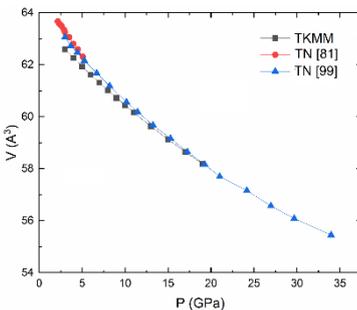
Các đồ thị Hình 3.1 và Bảng 3.1 chỉ ra kết quả tính toán bằng phương pháp thống kê mô men phù hợp tốt với kết quả lý thuyết và thực nghiệm khác. Khi áp suất tăng đã làm giảm các dao động của nguyên tử trong vật liệu perovskite SrTiO₃. Biểu

thức thể năng tương tác (2.64) cho kết quả tính số với SrTiO₃ phù hợp với thực nghiệm và lí thuyết khác.

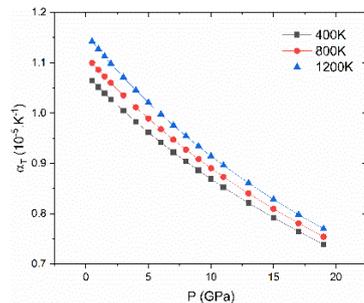
Các hình Hình 3.1 ÷ 3.4 và Bảng 3.2 đều cho thấy sự thay đổi hệ số góc của đường cong và sự phụ thuộc không tuyến tính. Sự thay đổi của hệ số góc này là kết quả của sự tồn tại các dao động phi điều hòa của nguyên tử trong tinh thể perovskite SrTiO₃ và các số hạng của dao động phi điều hòa được kể đến trong biểu thức giải tích của đại lượng nhiệt động của SrTiO₃. Các đại lượng nhiệt động của SrTiO₃ như hằng số mạng, hệ số nở dài α_T , nhiệt dung đẳng tích C_V và đẳng áp C_P , đều giảm khi áp suất tăng và tăng với sự tăng của nhiệt độ.

3.3.2. Ảnh hưởng của áp suất lên tính chất nhiệt động của BaTiO₃

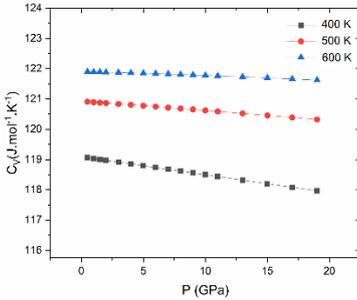
Các biểu thức thu được từ phương pháp thống kê mô men được sử dụng để tính số các đại lượng nhiệt động của BaTiO₃ từ 0.5 GPa đến áp suất 19 GPa và ở một số nhiệt độ 300K, 400K, 500K, 600K, 800 K và 1200 K. Các kết quả thu được được trình bày trong Bảng 3.3 và các Hình 3.5 – 3.8.



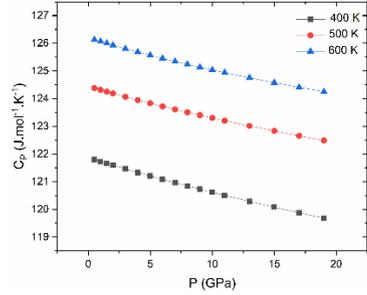
Hình 3.5. Sự phụ thuộc áp suất của thể tích của BaTiO₃ ở nhiệt độ 300 K.



Hình 3. 6. Sự phụ thuộc áp suất của hệ số nở dài của BaTiO₃ ở 400 K, 800 K và 1200 K.



Hình 3. 7. Sự phụ thuộc áp suất của nhiệt dung đẳng tích C_V của $BaTiO_3$ ở nhiệt độ 400 K, 500 K và 600 K.



Hình 3.8. Sự thay đổi của nhiệt dung đẳng áp của $BaTiO_3$ theo áp suất ở nhiệt độ 400 K, 500 K và 600 K.

Bảng 3.3. Hệ số góc của đường cong nhiệt dung đẳng tích C_V và đẳng áp C_P của $BaTiO_3$ ở nhiệt độ 400 K, 500 K và 600 K.

	400 K	500 K	600 K
Hệ số $ dC_V / dP $ ($J.mol^{-1}.K^{-1} / GPa$)	0.0583 – 0.0593	0.0279 - 0.0335	0.0084 - 0.0187
Hệ số $ dC_P / dP $ ($J.mol^{-1}.K^{-1} / GPa$)	0.0361 - 0.0410	0.0271- 0.0318	0.0230 - 0.0280

Trong đồ thị C_V và C_P trên Hình 3. 7 và Hình 3. 8 cho thấy rằng, khi nhiệt độ tăng từ 400 K tới 600 K cả nhiệt dung đẳng tích và đẳng áp của $BaTiO_3$ đều tăng. Kể đến ảnh hưởng của áp suất, các giá trị hệ số góc của đường cong trong bảng Bảng 3.3, cho thấy C_V và C_P đều giảm chậm khi áp suất tăng.

Các đồ thị trên Hình 3.5 ÷ 3.8 và Bảng 3.3 cho thấy sự thay đổi hệ số góc của đường cong và sự phụ thuộc không tuyến tính. Sự thay đổi của hệ số góc này là kết quả của các dao động phi điều hòa của nguyên tử trong tinh thể vật liệu perovskite $BaTiO_3$ và các số hạng của dao động phi điều hòa được kể đến trong biểu thức giải tích của đại lượng nhiệt động của $BaTiO_3$. Các đại lượng nhiệt động của $BaTiO_3$ như thể tích, hệ số nở dài α_T , nhiệt

dung đẳng tích C_V và đẳng áp C_P đều giảm khi áp suất tăng và tăng với sự tăng của nhiệt độ.

Kết luận chương 3

Phương pháp thống kê mô men đã được áp dụng để nghiên cứu sự phụ thuộc áp suất của các đại lượng nhiệt động của vật liệu cấu trúc perovskite. Các biểu thức giải tích cho các đại lượng nhiệt động của vật liệu perovskite pha tinh thể lập phương ở áp suất khác nhau được xây dựng khi kể đến hiệu ứng dao động phi điều hòa của các nguyên tử. Các biểu thức đó giúp tính số đại lượng nhiệt động của vật liệu tại áp suất khác nhau.

Kết quả tính số cho SrTiO_3 và BaTiO_3 được phân tích, so sánh với các kết quả nghiên cứu lí thuyết và thực nghiệm khác. Kết quả tính toán bằng phương pháp thống kê mô men có sự phù hợp với kết quả lí thuyết và thực nghiệm khác.

KẾT LUẬN

Luận án đã sử dụng phương pháp thông kê mô men để nghiên cứu tính chất nhiệt động của vật liệu cấu trúc perovskite. Kết quả thu được có tính mới và được công bố trên tạp chí khoa học trong và ngoài nước. Các kết quả chính của luận án gồm:

+ Đã thu được các biểu thức giải tích của năng lượng tự do Helmholtz, phương trình trạng thái, độ dời của nguyên tử khỏi vị trí cân bằng nút mạng, hằng số mạng, hệ số dẫn nở nhiệt, hệ số nén đẳng nhiệt, nhiệt dung đẳng tích, nhiệt dung đẳng áp của vật liệu cấu trúc perovskite pha tinh thể lập phương khi kể đến hiệu ứng dao động phi điều hòa của các nguyên tử nút mạng.

Để thực hiện tính số cho vật liệu perovskite SrTiO_3 và BaTiO_3 , luận án sử dụng biểu thức thế năng tương tác cặp (2.64)

giữa các ion, có tham số thế năng tương tác được lựa chọn và tối ưu phù hợp mô tả cho cả ba tương tác là tương tác Coulomb, tương tác cộng hóa trị và tương tác van der Waals trong hai vật liệu perovskite đó. Các đại lượng nhiệt động được tính số ở áp suất $P = 0$ GPa từ nhiệt độ phòng $\rightarrow 1998$ K cho SrTiO_3 và từ nhiệt độ 400 K $\rightarrow 1500$ K cho BaTiO_3 . Kết quả tính toán tham số mạng của BaTiO_3 và các đại lượng nhiệt động như hằng số mạng, hệ số dẫn nở nhiệt, nhiệt dung đẳng áp của SrTiO_3 phù hợp với thực nghiệm và tính toán lí thuyết khác.

+ Đã xây dựng được phương trình trạng thái cho phép xác định biểu thức giải tích của các đại lượng nhiệt động như độ dãn của nguyên tử khối vị trí cân bằng nút mạng, hằng số mạng, hệ số dẫn nở nhiệt, nhiệt dung đẳng tích, hệ số nén đẳng nhiệt, nhiệt dung đẳng áp của vật liệu cấu trúc perovskite pha tinh thể lập phương ở các áp suất khác nhau. Sử dụng thế năng tương tác cặp (2.64), luận án áp dụng tính số các đại lượng nhiệt động của SrTiO_3 trong vùng từ 0 GPa đến 9.4 GPa và cho BaTiO_3 từ 0 GPa đến 19 GPa. Kết quả tính toán tham số mạng cho SrTiO_3 và BaTiO_3 phù hợp với thực nghiệm và tính toán lí thuyết khác.

ĐỊNH HƯỚNG NGHIÊN CỨU TIẾP THEO

Trên cơ sở những kết quả đã đạt được của luận án, nghiên cứu sinh tiếp tục nghiên cứu theo định hướng của đề tài trong thời gian tới. Một số hướng nghiên cứu cụ thể như sau: phương pháp thống kê mô men và biểu thức thế năng tương tác cặp (2.64) có thể áp dụng nghiên cứu sự nóng chảy và các tính chất đàn hồi của vật liệu cấu trúc perovskite pha tinh thể lập phương.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. **Cao Huy Phuong** and Vu Van Hung (2022), Study of the thermodynamic properties of SrTiO₃ perovskite by the statistical moment method with improved interatomic potential, *Materials Today Communications*, Volume 31, pp. 103439 (1–7), doi: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103439>.

2. **Cao Huy Phuong** and Vu Van Hung (2022), Study of the thermodynamic properties of SrTiO₃ perovskite under pressure by the statistical moment method with the improved interatomic potential, *Computational Condensed Matter*, Volume 31, pp. e00683 (1-9), doi: <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2022.e00683>.

3. **Cao Huy Phuong** and Vu Van Hung (2022), Influence of Temperature and Pressure on the Lattice Constant of SrTiO₃ Perovskite by the Statistical Moment Method with Improved Interatomic Potential, *VNU Journal of Science: Mathematics – Physics*, Volume 38, No. 3, pp. 38-48, doi: <https://doi.org/10.25073/2588-1124/vnumap.4706>.