

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Mai Thị Đào

**CẤU TRÚC TINH THỂ VÀ CẤU TRÚC TỪ CỦA VẬT LIỆU
 Mn_3O_4 PHA TẠP CÁC KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP: NGHIÊN CỨU
SỬ DỤNG PHƯƠNG PHÁP NHIỄU XẠ NƠTRON**

LUẬN VĂN THẠC SĨ NGÀNH VẬT LÝ

Nha Trang - 2022

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Mai Thị Đào

**CẤU TRÚC TINH THỂ VÀ CẤU TRÚC TỪ CỦA VẬT LIỆU Mn_3O_4
PHA TẠP CÁC KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP: NGHIÊN CỨU SỬ
DỤNG PHƯƠNG PHÁP NHIỄU XẠ NƠTRON**

Chuyên ngành: Vật lý nguyên tử và hạt nhân

Mã số: 8440106

LUẬN VĂN THẠC SĨ NGÀNH VẬT LÝ

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

TS. Trần Tuấn Anh

Nha Trang - 2022

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là đề tài nghiên cứu do tôi thực hiện dưới sự hướng dẫn của thầy TS.Trần Tuấn Anh.

Các số liệu, kết quả nêu trong luận văn là trung thực và chưa từng được ai công bố trong bất kỳ công trình nào khác.

Nha Trang, ngày 30 tháng 9 năm 2022

Người thực hiện luận văn

Mai Thị Đào

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, tôi xin được bày tỏ lòng cảm ơn sâu sắc đến thầy **TS. TRẦN TUẤN ANH** - người thầy đã trực tiếp hướng dẫn, giúp đỡ và động viên tôi trong suốt quá trình thực hiện luận văn này. Với sự tận tình, chu đáo, thầy đã hỗ trợ kiến thức làm nền tảng, cung cấp tài liệu và hướng dẫn từng bước để tôi có thể tiếp cận với các phương pháp nghiên cứu khoa học và hoàn thành được luận văn.

Tôi cũng xin gửi lời cảm ơn đến thầy cô và cán bộ thuộc **Khoa Vật Lí, Học Viện Khoa Học và Công Nghệ** cũng như thầy cô thuộc **Viện Nghiên Cứu và Ứng Dụng Công Nghệ Nha Trang** đã tổ chức lớp học, tạo điều kiện thuận lợi nhất cho tôi được gặp gỡ, học tập thêm những kiến thức thú vị từ các thầy, cô có nhiều kinh nghiệm trong đào tạo, giúp tôi tích lũy và nâng cao kiến thức của bản thân. Một lần nữa tôi xin được cảm ơn quý thầy, cô đã nhiệt tình dạy dỗ tôi trong suốt hai năm học qua!

Luận văn thạc sĩ đã nhận được sự hỗ trợ một phần từ nhiệm vụ hợp tác quốc tế giữa Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam và quỹ Nghiên cứu Cơ bản Nga do các giáo sư Lê Hồng Khiêm và Tiên sĩ khoa học D.P.Kozlenko đồng chủ nhiệm với mã số: QTRU01.02/20-21. Ngoài ra, luận văn thạc sĩ được sự hỗ trợ từ đề tài của Bộ Giáo dục và Đào tạo với mã số B2022-SPK-07.

Cuối cùng, tôi xin bày tỏ lòng biết ơn đến gia đình, các bạn học viên lớp cao học đã cùng đồng hành, giúp đỡ và động viên tôi hoàn thành khóa học của mình.

Tôi xin chân thành cảm ơn!

Nha Trang, ngày 30 tháng 9 năm 2022

Học viên cao học

Mai Thị Đào

DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU VIẾT TẮT

AFM	Phản sắt từ (Antiferromagnetic)
ĐH	Đại học
KH&CN	Khoa học và Công nghệ
M_r	Từ dư
M_s	Từ độ bão hòa
M_c	Lực kháng từ
NPD	Nhiễu xạ neutron bột (Neutron powder diffraction)
SEM	Kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope)
VSM	Từ kế mẫu rung (Vibration sample magnetometer)
XRD	Nhiễu xạ tia X (X-Ray diffraction)

DANH MỤC CÁC BẢNG

STT	Bảng	Nội dung	Trang
1	2.1	Các thông số kỹ thuật của phổ kế nhiễu xạ neutron DN-12 vào năm 1997	29
2	3.1	Các thông số cấu trúc, độ dài và góc liên kết đặc trưng ở $T = 45$ K đối với các giá trị từ hình ảnh nhiễu xạ NPD	46
3	3.2	Tổng hóa trị liên kết được tính toán cho các cation Mn và T với các trạng thái oxy hóa có thể có của chúng tại các vị trí tứ diện A và bát diện B dựa trên dữ liệu NPD cấu trúc thu được ở 45 K.	47
4	3.3	Hằng số mạng tinh thể, $a = b, c$, thể tích ô đơn vị và tỉ lệ c/a của các vật liệu $Mn_{2,98}T_{0,02}O_4$ với $T = Mn, Fe, Ni$ và Co .	50
5	3.4	Vị trí đỉnh của các đỉnh đặc trưng của các mẫu Mn_3O_4 và Mn_3O_4 pha tạp	52
6	3.5	Các giá trị từ đặc trưng T_C, M_S, M_R và H_C ở $T = 5$ K đối với các mẫu $Mn_{2,98}T_{0,02}O_4$ ($T = Mn, Fe, Ni$ và Co)	54

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

STT	Hình	Nội dung	Trang
1	1.1	Cấu trúc tinh thể và cấu trúc từ của vật liệu Mn_3O_4 tại áp suất thường và nhiệt độ $T_{N3} \approx 33$ K.	6
2	2.1	Lò nung nhiệt độ 1800 °C tại phòng thí nghiệm Khoa học vật liệu của Khoa Vật lí, trường ĐH Sư Phạm-ĐH Đà Nẵng.	11
3	2.2	Sự ảnh hưởng của nhiệt độ máy điều tiết đối với bước sóng neutron	14
4	2.3	Sơ đồ nhiễu xạ neutron.	15
5	2.4	Sơ đồ minh họa sự khác biệt quỹ đạo đi giữa các mặt phẳng mạng liên tiếp.	16
6	2.5	Hình cầu Ewald trong mạng nghịch	18
7	2.6	Hình cầu Ewald trong nhiễu xạ bột	19
8	2.7	Các hình nón Debye – Scherrer và kết quả nhiễu xạ	19
9	2.8	Sơ đồ minh họa các dạng khác nhau của cấu trúc từ tính trong mảng một chiều sắp xếp bởi các nguyên tử.	21
10	2.9	Sơ đồ minh họa nhiễu xạ từ tính	22
11	2.10	Sơ đồ thí nghiệm theo phương pháp thời gian bay (TOF method)	24
12	2.11	Cấu trúc chung của hệ nhiễu xạ theo phương pháp thời	25

		gian bay	
13	2.12	Cấu trúc kênh nhiễu xạ DN-12	26
14	2.13	Mặt cắt dọc bộ phận chính của DN-12	27
15	2.14	Detector và buồng áp suất cao	28
16	2.15	Cấu tạo buồng áp suất cao	28
17	2.16	Sự nhiễu xạ tia X trên các mặt tinh thể.	31
18	2.17	Sơ đồ nhiễu xạ tia X vật liệu bột với ghi hình nhiễu xạ bằng phim.	33
19	2.18	(a) Cấu hình và (b) kết quả nhiễu xạ bột với ghi hình nhiễu xạ bằng đầu thu bức xạ (ống đếm photon)	33
20	2.19	Máy nhiễu xạ tia X tại phòng thí nghiệm Khoa học vật liệu, Khoa Vật lí, ĐH Sư Phạm - ĐH Đà Nẵng.	34
21	2.20	Thiết bị đo phổ tán xạ Raman tại phòng thí nghiệm Khoa học vật liệu, Khoa Vật lí, ĐH Sư Phạm-ĐH Đà Nẵng	36
22	2.21	Sơ đồ nguyên lí làm việc của SEM	39
23	2.22	Thiết bị SEM tại phòng thí nghiệm Khoa học vật liệu, Khoa Vật lí, ĐH Sư Phạm-ĐH Đà Nẵng	40
24	3.1	Phổ nhiễu xạ neutron của Mn_3O_4 tại nhiệt độ $T = 45$ K	41
25	3.2	Phổ nhiễu xạ của Mn_3O_4 tại các nhiệt độ khác nhau cho thấy rõ sự tăng cường rõ rệt của các đỉnh từ tính.	42

26	3.3	Phổ nhiễu xạ của Mn_3O_4 pha tạp 2% Ni tại các nhiệt độ khác nhau	44
27	3.4	Phổ nhiễu xạ của Mn_3O_4 pha tạp 2% Fe tại các nhiệt độ khác nhau	45
28	3.5	Ảnh SEM của các mẫu (a) Mn_3O_4 , (b) Mn_3O_4 pha tạp 2% Fe, (c) Mn_3O_4 pha tạp 2% Co và (d) Mn_3O_4 pha tạp 2% Ni	48
29	3.6	Mẫu XRD của $Mn_{2,98}T_{0,02}O_4$ (với T = Mn, Fe, Ni và Co) được đo ở nhiệt độ phòng và được xử lý bằng phương pháp Rietveld	49
30	3.7	Phổ Raman của nhóm vật liệu $Mn_{2,98}T_{0,02}O_4$ với T = Mn, Fe, Ni và Co tại nhiệt độ phòng	51
31	3.8	Đường cong tử trễ tại các nhiệt độ khác nhau	53
32	3.9	Đường cong từ nhiệt	55

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU.....	3
CHƯƠNG 1. VẬT LIỆU CÓ CẤU TRÚC BẤT THỎA TỪ Mn_3O_4	5
1.1. TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU TRÊN THẾ GIỚI.....	5
1.2. TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU TRONG NƯỚC	8
1.3. SỰ CẦN THIẾT PHẢI TIẾN HÀNH NGHIÊN CỨU.....	8
CHƯƠNG 2: CÁC PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO VÀ PHÂN TÍCH VẬT LIỆU	10
2.1. PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO	10
2.2. NHIỄU XẠ NƠTRON.....	11
2.2.1. Nơtron trong nhiễu xạ.....	12
2.2.2. Tóm tắt lý thuyết nhiễu xạ nơtron	15
2.2.3. Nhiễu xạ từ tính	20
2.2.4. Nhiễu xạ nơtron theo phương pháp thời gian bay (time of fly method - TOF method).....	23
2.2.5. Cấu tạo kênh nhiễu xạ DN-12	26
2.2.6. Phương pháp xử lí số liệu nhiễu xạ (phương pháp Rietveld).....	30
2.3. NHIỄU XẠ TIA X.....	31
2.3.1. Nhiễu xạ tia X (XRD).....	31
2.3.2. Phương pháp nhiễu xạ bột	32
2.4. TÁN XẠ RAMAN.....	34
2.5. PHÉP ĐO TỪ NHIỆT VÀ ĐƯỜNG CONG TỬ HÓA	37
2.6. CHỤP ẢNH BẰNG KÍNH HIỂN VI ĐIỆN TỬ QUÉT (SEM).....	37

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	41
3.1. KẾT QUẢ NHIỄU XẠ NƠTRON.....	41
3.2 KẾT QUẢ SEM.....	48
3.3. KẾT QUẢ NHIỄU XẠ TIA X.....	49
3.3. KẾT QUẢ PHÉP ĐO RAMAN.....	51
3.8. KẾT QUẢ ĐO TỪ KẾ MẪU RUNG.....	53
CHƯƠNG 4. KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....	56
4.1. KẾT LUẬN.....	56
4.2. KIẾN NGHỊ.....	57
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	58

MỞ ĐẦU

Vật liệu có cấu trúc spinel với công thức hóa học chung AB_2O_4 (với A và B là các kim loại chuyển tiếp) đã là một chủ đề được quan tâm nhiều vì các ứng dụng công nghệ tiềm năng của chúng cũng như nhiều hiện tượng từ tính hấp dẫn do sự bất thỏa từ, có thể kể ra các tính chất từ thú vị bao gồm: tính đa pha điện từ, sự chuyển tiếp spin-Peierls, trạng thái từ tính kỳ lạ (exotic magnetic states), chất lỏng spin quỹ đạo (spin-orbital liquids)... [1–6]. Trên thế giới, các nghiên cứu về nhóm vật liệu spinel này thu hút được rất nhiều sự quan tâm, đặc biệt là nhóm vật liệu Mn_3O_4 .

Các tinh thể oxit mangan có tầm quan trọng do các đặc tính cấu trúc, vi cấu trúc, điện môi và từ tính hấp dẫn của chúng [1-6]. Các ứng dụng của chúng bao gồm từ xúc tác [7], cảm biến sinh học [8], lưu trữ dữ liệu năng lượng và từ tính [9], bảo vệ môi trường [10], hấp phụ khí [11], xúc tác [12], xúc tác quang [13] và chụp cộng hưởng từ [14]. Các oxit của mangan có nhiều trạng thái oxy hóa khác nhau (2+, 3+, 4+, 5+, 6+, 7+). Các oxit phổ biến nhất là MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_2O_5 , MnO_3 , Mn_2O_7 và nhiều pha không cân bằng hóa học của Mn_3O_4 .

Mn_3O_4 là một trong những oxit ổn định nhất và có cấu trúc spinel bình thường. Nó là một oxit hỗn hợp chứa cả hóa trị hai và ba của Mn. Có 32 oxy và 24 cation có sẵn trong ô đơn vị. Do đó, nó thu hút sự quan tâm đặc biệt do hành vi oxy hóa độc đáo của nó. Nó cũng được sử dụng làm nguyên liệu thô để điều chế điện cực (Li–Mn–O) cho pin lithium có thể sạc lại và các vật liệu từ tính mềm như ferit Mn-Zn cho lõi biến áp [17]. Để khai thác các tính chất hóa lý trong nhiều ứng dụng công nghệ, cần khám phá các phương pháp mới để tổng hợp. Có nhiều phương pháp để tổng hợp hạt nano mangan oxit như phương pháp kết tủa [20], trạng thái rắn [21], tổng hợp thủy nhiệt [22], hồi lưu [23], sol gel [24] và phương pháp phân hủy nhiệt [25] nhưng các báo cáo hạn chế về sự chuyển pha của oxit mangan [26, 27]. Trong số tất cả các phương pháp, quá trình tổng hợp đốt cháy dung dịch là đơn giản và khả thi về mặt kinh tế, cho phép sản xuất các hạt nano tinh thể mịn, đồng nhất.

Vật liệu khối của Mn_3O_4 thể hiện tính chất sắt từ dưới 42 K, trong khi nó là chất thuận từ ở nhiệt độ phòng [4]. Nó được báo cáo là thể hiện các tính chất từ tính thú vị [5]. Cụ thể, nó hoạt động như một nam châm sắt nghiêng, do sự sắp xếp tam giác của các mômen từ [6]. Do các tính chất vật lý của cấu trúc nano vô cơ có liên quan cơ bản đến thành phần hóa học, kích thước, cấu trúc tinh thể và hình thái học của chúng, một số nghiên cứu có hệ thống về mối quan hệ giữa kích thước hạt Mn_3O_4 và tính chất từ tính đã được thực hiện gần đây. Lấy lực kháng từ ở 5 K chẳng hạn; các giá trị là 2800 Oe đối với mẫu số lượng lớn [4] và 3500 Oe đối với màng mỏng [7] được đo dọc theo trục từ dễ.

Khi quan sát vào cấu trúc tinh thể và cấu trúc từ của Mn_3O_4 , có thể thấy rõ sự suy biến giữa sáu liên kết B-B trong tứ diện B4 cũng như sự bất thỏa về hình học được tăng cường bởi sự biến dạng mạng tinh thể, như nó xảy ra trong cấu trúc spinel của Mn_3O_4 thông thường. Vì vậy, hướng nghiên cứu về vật liệu Mn_3O_4 có pha tạp các kim loại chuyển tiếp thể hiện được tính cấp thiết và ý nghĩa khoa học to lớn.

Mục đích của đề tài là khảo sát sự ảnh hưởng của pha tạp các kim loại chuyển tiếp (Fe, Co, Ni) lên cấu trúc từ của vật liệu Mn_3O_4 bằng phương pháp nhiễu xạ neutron. Phương pháp nhiễu xạ neutron là phương pháp đáng tin cậy trong việc vừa khảo sát cấu trúc tinh thể vừa khảo sát cấu trúc từ của vật liệu.

Đối tượng nghiên cứu chính của đề tài chính là nhóm vật liệu Mn_3O_4 pha tạp các kim loại chuyển tiếp.

Với mục tiêu đã đề ra, nội dung bài luận được trình bày với cấu trúc gồm có 4 chương như sau:

Chương 1: Vật liệu có cấu trúc bất thỏa từ Mn_3O_4 ;

Chương 2: Các phương pháp chế tạo và phân tích vật liệu;

Chương 3: Kết quả và thảo luận;

Chương 4: Kết luận và kiến nghị.

CHƯƠNG 1. VẬT LIỆU CÓ CẤU TRÚC BẤT THỎA TỪ Mn_3O_4

1.1. TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU TRÊN THẾ GIỚI

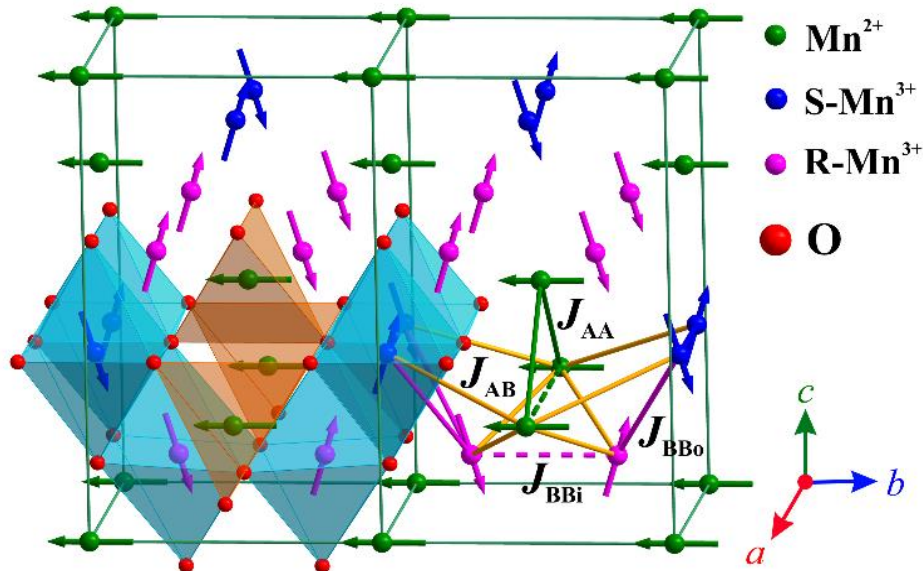
Các vật liệu có cấu trúc spinel có các ứng dụng công nghệ quan trọng, chẳng hạn như cảm biến khí, vật liệu điện và từ, và các thiết bị điện tử khác. Cấu trúc spinel thể hiện công thức AB_2O_4 trong đó các cation A^{2+} và B^{3+} lần lượt chiếm các vị trí tứ diện và bát diện. Các cation như vậy (A, B) có thể được trộn lẫn, như đối với các spinel bậc ba ($MgAl_2O_4$), hoặc tương ứng với cùng một kim loại với các hóa trị khác nhau ($2+$ và $3+$), chẳng hạn như Mn_3O_4 [1–4].

Những vật liệu này có lợi ích khoa học và công nghệ cao do tính chất cấu trúc và từ tính của chúng, cho phép phát triển các nghiên cứu lý thuyết và thực nghiệm [5–7]. Trong những năm gần đây, nhiều nghiên cứu lý thuyết đã được triển khai để khảo sát cấu trúc, tính chất điện tử và tính chất từ của các vật liệu có cấu trúc spinel như Co_3O_4 , Fe_3O_4 , Fe_3S_4 , Mn_3O_4 , cho thấy kết quả thực nghiệm rất phù hợp [8-11].

Mn_3O_4 là một vật liệu có cấu trúc spinel bình thường có các vị trí tứ diện do cation Mn^{2+} chiếm giữ và các vị trí bát diện do cation Mn^{3+} chiếm giữ. Cấu trúc này có các tham số mạng $a=b=5,7474 \text{ \AA}$ và $c=9,457 \text{ \AA}$ theo cách sắp xếp tứ giác với nhóm không gian $I41/amd$ (Hình 1.1). Hình vẽ đã trình bày các vị trí bát diện bị biến dạng bởi hiệu ứng Jahn–Teller do cấu hình điện tử của cation Mn^{3+} (d^4) cho phép chiếm một phần mức e_g và t_{2g} . Trong những năm gần đây, vật liệu Mn_3O_4 này đã thu hút sự quan tâm đối với các ứng dụng công nghệ của nó như đưa thêm vào pin lithium ion, quy trình điện hóa, siêu tụ điện, chất xúc tác cho các ứng dụng môi trường và các ứng dụng khác [12–18].

Sự suy biến giữa sáu liên kết B-B trong tứ diện B4 cũng như sự bất thỏa về hình học được tăng cường bởi sự biến dạng mạng tinh thể, như nó xảy ra trong cấu trúc spinel của Mn_3O_4 thông thường. Trong cấu trúc của Mn_3O_4 này, các ion Mn^{2+} và Mn^{3+} lần lượt nằm ở các vị trí tứ diện (A) và bát diện (B). Hiệu ứng Jahn-Teller liên quan đến sự thoái hóa các orbital ví dụ của ion Mn^{3+} , gây ra

sự kéo dài của khối bát diện MnO_6 dọc theo trục c , dẫn đến hạ thấp tính đối xứng của tinh thể xuống thành một cấu trúc méo mó tứ giác với nhóm không gian $I41/amd$ như trong hình 1.1.



Hình 1.1. Cấu trúc tinh thể và cấu trúc từ của vật liệu Mn_3O_4 tại áp suất thường và nhiệt độ $T_{N3} \approx 33\text{K}$. [28]

Sự biến dạng tứ giác dẫn đến tồn tại hai tương tác trao đổi B-B không tương đương với các khoảng cách Mn-Mn liên kết khác nhau, J_{BBi} trong mặt phẳng và J_{BB0} ngoài mặt phẳng. Tương tác J_{BBi} trong mặt phẳng liên quan đến khoảng cách ngắn giữa các ion Mn^{3+} ($\sim 2,85 \text{ \AA}$) và sự xen phủ mạnh giữa các orbital t_{2g} được lấp đầy một nửa dẫn đến trao đổi trực tiếp AFM chiếm ưu thế so với siêu trao đổi qua oxy. Sự gia tăng rõ rệt của khoảng cách Mn-Mn ngoài mặt phẳng ($\sim 3,11 \text{ \AA}$) và tính chất cạnh tranh của các tương tác trực tiếp và siêu trao đổi dẫn đến sự suy yếu đáng kể của J_{BB0} . Đáng chú ý, tính dị hướng trao đổi rất lớn $J_{\text{BB0}} / J_{\text{BBi}}$ ($\sim 0,06$ đối với Mn_3O_4) đóng một vai trò quan trọng trong việc hình thành các trạng thái từ cơ bản của vật liệu spinel [9-11].

Tương tác siêu trao đổi A-B bổ sung cũng tương đối yếu, $J_{\text{AB}} / J_{\text{BBi}} \sim 0,11$ [11]. Sự cạnh tranh giữa tương tác từ A-B và B-B dẫn đến trạng thái từ cơ bản

phức tạp của Mn_3O_4 [12–15]. Người ta đã báo cáo rằng hợp chất này trải qua ba sự biến đổi từ tính tại các nhiệt độ $T_{N1} \sim 43$ K, $T_{N2} \sim 39$ K và $T_{N3} \sim 33$ K [12–15], đi kèm với các cấu trúc từ mạng bước sóng dài, chứng tỏ sự liên kết mạng spin-tinh thể mạnh mẽ [16].

Dưới nhiệt độ T_{N1} , người ta đã quan sát thấy sự hình thành trật tự từ tính kiểu Yafet- Kittel (YK- FiM) tầm xa. Theo thứ tự từ tính này, các spin Mn^{3+} tại các vị trí bát diện nằm trong mặt phẳng bc bị xoay đối xứng theo trục b và kết quả từ hóa của các spin Mn^{3+} là đối song với từ hóa của các spin Mn^{2+} , hình thành nên mạng con sắt từ (FM) tại các vị trí tứ diện [12-15]. Sự chuyển tiếp thứ hai tại $T_{N2} \approx 39$ K được liên kết với sự chia nhỏ của các spin Mn^{3+} thành hai mạng con độc lập với các thứ tự spin khác nhau, được đặt tên là R và S [14,15]. Các spin R và Mn^{2+} vẫn giữ nguyên trật tự như trong pha YK- FiM, trong khi trật tự của các spin S quay theo một cấu trúc hình nón không cân xứng quanh trục b với một vector lan truyền $k = (0, \sim 0,47, 0)$ [14,15]. Tại $T_{N3} \sim 33$ K, trật tự spin S trở nên cân xứng với $k = (0, 0,5, 0)$ phục hồi cấu trúc đồng phẳng như trong pha YK- FiM (xem Hình 1.1) [14,15]. Tuy nhiên, nguồn gốc của quá trình chuyển pha từ tính ở nhiệt độ thấp nhất vẫn còn là điều khó nắm bắt. Trong khi các công trình trước đây về đơn tinh thể Mn_3O_4 , cho thấy sự biến dạng mạng trục thoi yếu tại T_{N3} và cho rằng điều này là do sự xuất hiện của pha tương xứng [16,17] do gia tăng sự bất thỏa về hình học, gần đây Lee *et al.* đã cho rằng sự gia tăng biến dạng trục thoi, gây ra bởi sự pha tạp Co^{2+} và Cu^{2+} vào Mn_3O_4 đã phá vỡ pha cân xứng trong vật liệu này [7,18].

Các cơ chế hình thành của các trật tự từ trong Mn_3O_4 có thể được hiểu thông qua các nghiên cứu ở áp suất cao, khám phá phản ứng của các đặc tính từ tính trên sự thay đổi có thể kiểm soát của các thông số cấu trúc, điều chỉnh các tương tác từ liên quan. Theo như chúng tôi biết, chúng ta vẫn còn thiếu sự hiểu biết rõ ràng về đặc tính áp suất cao của các pha từ kết hợp cấu trúc trong Mn_3O_4 , vì các nghiên cứu trước đây chủ yếu tập trung vào các khía cạnh của quá trình chuyển pha cấu trúc gây ra bởi áp suất [19-22]. Theo báo cáo, khi nén, số lượng

lớn Mn_3O_4 chuyển thành cấu trúc marokite $CaMn_2O_4$ - loại Pbcm ở 11,5 GPa có kích thước lên đến 47,3 GPa, trong khi các mẫu nano của nó trải qua giai đoạn trung gian chuyển đổi thành cấu trúc Bbmm loại $CaTi_2O_4$ ở 14,5 GPa trước khi chuyển sang cấu trúc marokitelike ổn định ở áp suất cao hơn [19-22].

Để làm sáng tỏ hơn về cơ chế cơ bản của quá trình chuyển pha từ trong Mn_3O_4 , chúng tôi đã thực hiện nghiên cứu cấu trúc tinh thể và tính chất từ của vật liệu Mn_3O_4 có pha tạp Fe, Co, Ni với nồng độ thấp 2% để kiểm tra xem khi pha tạp các kim loại chuyển tiếp với nồng độ thấp như thế thì cấu trúc tinh thể và cấu trúc từ tính sẽ thay đổi như thế nào.

1.2. TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU TRONG NƯỚC

Tại Việt Nam, vật liệu từ có cấu trúc spinel được quan tâm nghiên cứu rộng rãi và được tiến hành tại một số trung tâm nghiên cứu như Viện Khoa học Vật liệu – Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam, Đại học Quốc gia Hà Nội, Đại học Sư phạm Hà Nội, Đại học Bách khoa Hà Nội, Đại học Huế và Đại học Hồng Đức. Các nhóm nghiên cứu này chủ yếu tập trung khảo sát cơ chế vĩ mô các hiện tượng từ cũng như cơ chế truyền dẫn trong các vật liệu oxit phức hợp. Bên cạnh đó, nhóm nghiên cứu của chúng tôi đã tiến hành các nghiên cứu chuyên sâu về cơ chế vi mô của các tính chất vật lý bên trong các vật liệu này sử dụng phương pháp nhiễu xạ neutron.

1.3. SỰ CẦN THIẾT PHẢI TIẾN HÀNH NGHIÊN CỨU

Như đã trình bày ở phần trên, tính chất từ của vật liệu Mn_3O_4 vô cùng phức tạp và thú vị vì phụ thuộc rất nhiều vào độ dài liên kết giữa các Mn^{3+} - Mn^{3+} cũng như của Mn^{2+} - Mn^{3+} . Như đã thấy, các khảo sát chủ yếu trên vật liệu Mn_3O_4 , các nghiên cứu về vật liệu Mn_3O_4 pha tạp thêm các kim loại chuyển tiếp như Fe, Ni, Co chưa được khảo sát nhiều, chính sự thay đổi bán kính của các kim loại chuyển tiếp và sự thay đổi của orbital các kim loại chuyển tiếp được pha tạp vào sẽ tạo nên các hợp chất có từ tính đang mong chờ.

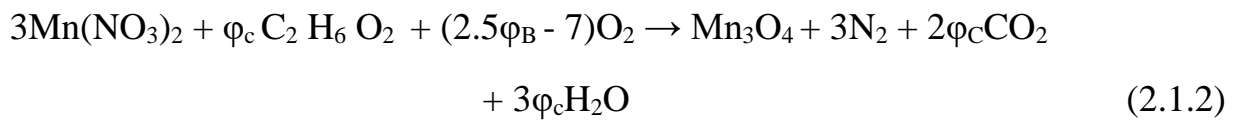
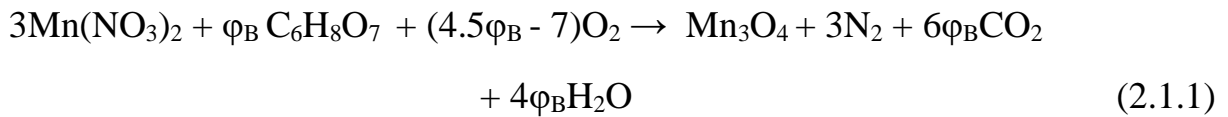
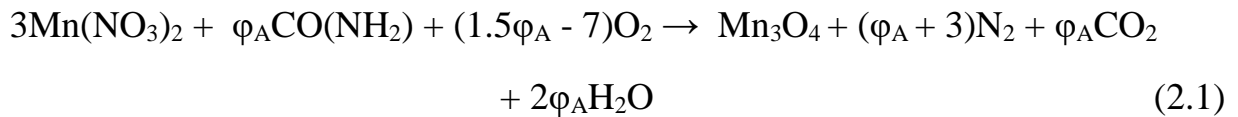
Chính vì thế, trong luận văn này chúng tôi đề xuất làm rõ tính chất vật lý của nhóm vật liệu Mn_3O_4 pha tạp kim loại chuyển tiếp như Fe, Co, Ni để khảo sát ảnh hưởng của các kim loại chuyển tiếp này lên tính chất điện – từ của vật liệu cũng như tìm ra cơ chế, mối liên hệ giữa tính chất từ với cấu trúc tinh thể của nhóm vật liệu trên.

Kỹ thuật nhiễu xạ neutron được sử dụng trong đề tài là phương pháp tốt nhất để khảo sát các tính chất của nhóm vật liệu trên. Với khả năng khảo sát đồng thời và trực tiếp sự thay đổi của cấu trúc pha trật tự từ và pha trật tự điện của vật liệu khi thay đổi các thông số cấu trúc (khoảng cách giữa các ion, góc liên kết, cấu trúc từ tính...), phương pháp nhiễu xạ neutron có thể cho ta bức tranh cụ thể về cấu trúc tinh thể cũng như cấu trúc từ tính. Từ các thông tin thu được, ta có thể thiết lập cơ chế hình thành các tính chất từ bất thỏa và đáp ứng được nhiều ứng dụng cho các linh kiện điện từ đang có xu hướng ngày càng tích hợp.

CHƯƠNG 2: CÁC PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO VÀ PHÂN TÍCH VẬT LIỆU

2.1. PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO

Mn_3O_4 được tổng hợp bằng phương pháp tự đốt. Nitrat kim loại của Mn ($Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), và nhiên liệu (urê $CO(NH_2)_2$, hoặc axit xitric $C_6H_8O_7$, hoặc etylen glycol $C_2H_6O_2$) được hòa tan trong nước khử ion và trộn theo tỷ lệ thích hợp để tạo thành các tiền chất. Dung dịch hỗn hợp tiền chất được cô đặc bằng cách đun nóng cho đến khi bay hơi hết lượng nước tự do dư thừa và xảy ra hiện tượng bốc cháy tự phát. Quá trình đốt kết thúc trong vòng vài giây và tro kết quả được thu thập. Các phản ứng tỏa nhiệt có thể được biểu thị phương trình sau:



Khí urê, axit xitric và etylen glycol được sử dụng làm nhiên liệu tương ứng. Đối với mỗi phản ứng, tỷ lệ mol của nhiên liệu so với nitrat kim loại được xác định là $\Phi_i = \varphi_i / 3$ ($i=A, B$ và C). Các hạt được hình thành theo các phản ứng, sử dụng các nhiên liệu khác nhau, sau đây được gọi là bột A, bột B và bột C, tương ứng.

Trên thực tế, Nitrit kim loại của Mn ($Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, urê $CO(NH_2)_2$, và sucrose $C_{12}H_{22}O_{11}$) được sử dụng làm nhiên liệu ban đầu được hòa tan trong nước khử ion và trộn theo tỷ lệ thích hợp để tạo thành dung dịch tiền chất. Dung dịch hỗn hợp tiền chất được cô đặc bằng cách đun nóng cho đến khi bay hơi hết lượng nước tự do dư thừa và xuất hiện hiện tượng bốc cháy tự phát. Quá trình đốt cháy

xảy ra trong vòng vài giây và tro kết quả được thu thập. Để tăng độ kết tinh, mẫu đã chuẩn bị được ủ ở 1000 °C trong 3 giờ trong lò hộp.



Hình 2.1. Lò nung nhiệt độ 1800°C tại phòng thí nghiệm Khoa học vật liệu của Khoa Vật lí, trường ĐH Sư Phạm-ĐH Đà Nẵng.

2.2. NHIỄU XẠ NƠTRON

Khoa học vật liệu là ngành khoa học quan trọng với mục tiêu là tạo ra các vật liệu mới với các tính năng nổi trội nhằm đáp ứng những ứng dụng cụ thể của con người. Sau khi đã chế tạo ra vật liệu, việc xác định tính chất của chúng đặc biệt là cấu trúc tinh thể và cấu trúc từ là vô cùng cần thiết để đánh giá các đặc tính mới của vật liệu.

Nhiễu xạ neutron (hay tán xạ neutron đàn hồi) là ứng dụng tán xạ neutron để xác định cấu trúc tinh thể và cấu trúc từ của vật liệu. Mẫu cần nghiên cứu được

đặt trong chùm neutron nhiệt hoặc neutron lạnh và phổ nhiễu xạ của neutron trên các nguyên tử trong mẫu được ghi nhận bởi hệ các cảm biến (detector) neutron đặt quanh mẫu. Trong phổ nhiễu xạ sẽ xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ. Phân tích phổ nhiễu xạ cho phép thu nhận được thông tin về cấu trúc tinh thể và cấu trúc từ của vật liệu.

Nhiễu xạ neutron không thể thay thế hoàn toàn phép phân tích cấu trúc bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, vì độ phân giải của nó kém hơn. Tuy nhiên trong nhiều trường hợp, nhiễu xạ neutron cho phép nhận được nhiều thông tin quan trọng về đối tượng mẫu nghiên cứu mà những thông tin này không thể nhận được với phương pháp nhiễu xạ tia X. Do đó, nhiễu xạ neutron từ lâu đã chiếm một vị trí vững chắc trong số các phương pháp nghiên cứu cấu trúc tinh thể.

2.2.1. Neutron trong nhiễu xạ

Neutron có khối lượng cỡ 1839 lần khối lượng của electron. Khi liên kết bên trong hạt nhân, neutron là hạt bền. Neutron ở trạng thái tự do là không bền với thời gian sống 885 giây. Neutron cùng với proton tạo thành hạt nhân nguyên tử và được gọi chung là các nucleon. Tương tác của neutron với vật chất về bản chất khác với tương tác của tia X với vật chất. Khi tương tác với vật chất, neutron chủ yếu tương tác với hạt nhân của nguyên tử và tương tác không đáng kể với lớp vỏ electron. Điều này có nghĩa khả năng tán xạ (hay nói cách khác là tiết diện tán xạ) của nguyên tử với neutron sẽ không chỉ phụ thuộc vào nguyên tử mà còn cả số neutron hay nói cách khác là số nucleon trong hạt nhân.

Neutron là hạt không mang điện nên có khả năng đâm xuyên tốt hơn so với các hạt mang điện khác như proton hay electron. Ngoài ra, chúng lại có spin bằng $\frac{1}{2} \hbar$ nên có momen từ và do đó sẽ tương tác với các mômen từ của hạt nhân, bao gồm cả những mômen phát sinh từ đám mây điện tử xung quanh nguyên tử. Vì vậy, khác với các phương pháp nhiễu xạ khác, nhiễu xạ neutron là công cụ tốt để nghiên cứu cả cấu trúc tinh thể lẫn cấu trúc từ của vật liệu. Đây là ưu điểm nổi trội của phương pháp nhiễu xạ neutron.

Tương tác của neutron với hạt nhân nguyên tử là khá yếu (nhưng không thể bỏ qua) nên chúng có thể đi sâu vào khối vật liệu cần nghiên cứu. Điều này cho phép ta có thể nghiên cứu cấu trúc bên trong của vật. Tính chất này cũng cho phép ta dùng neutron để nghiên cứu các mẫu trong điều kiện thực tế với các dạng mẫu phức tạp như dạng tinh thể, mẫu đang nung trong lò với nhiệt độ cao và mẫu được đặt trong các hộp đựng mẫu có áp suất cao....

Theo giả thuyết de Broglie, neutron có mang bản chất sóng, tính chất này được sử dụng trong việc khảo sát vật rắn. Bước sóng của neutron phụ thuộc và vận tốc của neutron, từ đây liên quan trực tiếp đến năng lượng.

Biểu thức De Broglie thể hiện mối quan hệ giữa vận tốc của neutron và bước sóng. Trong đó h là hằng số Planck.

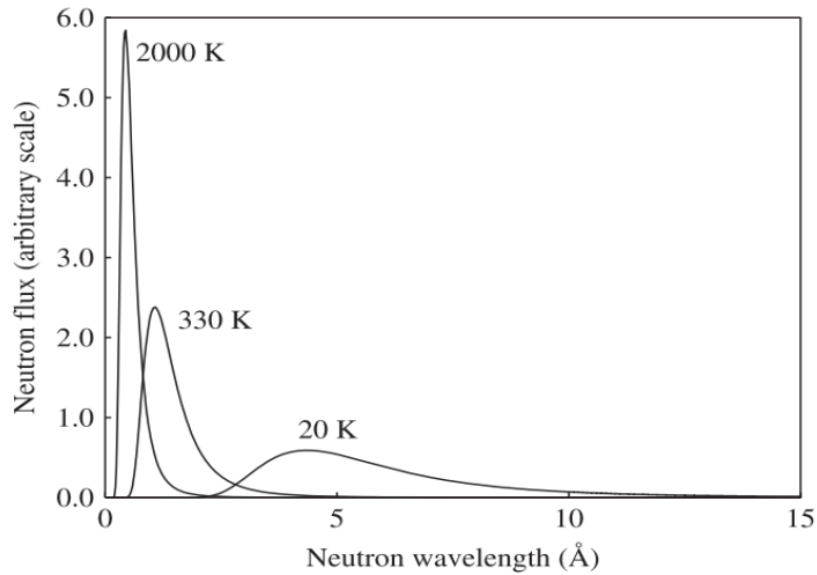
$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (2.2)$$

Các nguồn neutron tạo ra neutron với phổ năng lượng rất rộng, ví dụ như trong các lò phản ứng cho ra neutron tuân theo phân bố Maxwell:

$$\Phi(\lambda) = \frac{1}{\lambda^5} \exp\left(\frac{-h^2}{2m\kappa_B T \lambda^2}\right) \quad (2.3)$$

Trong đó, $\Phi(\lambda)$ là thông lượng neutron (neutron/giây) đi qua một đơn vị diện tích với bước sóng λ đến $\lambda + d\lambda$, m là khối lượng neutron, κ_B là hằng số Boltzman, T là nhiệt độ tuyệt đối của máy điều tiết.

Như vậy sự phân bố bước sóng neutron có thể thay đổi bởi máy điều tiết bằng cách giữ máy điều tiết ở các nhiệt độ khác nhau



Hình 2.2. Sự ảnh hưởng của nhiệt độ máy điều tiết đối với bước sóng neutron.

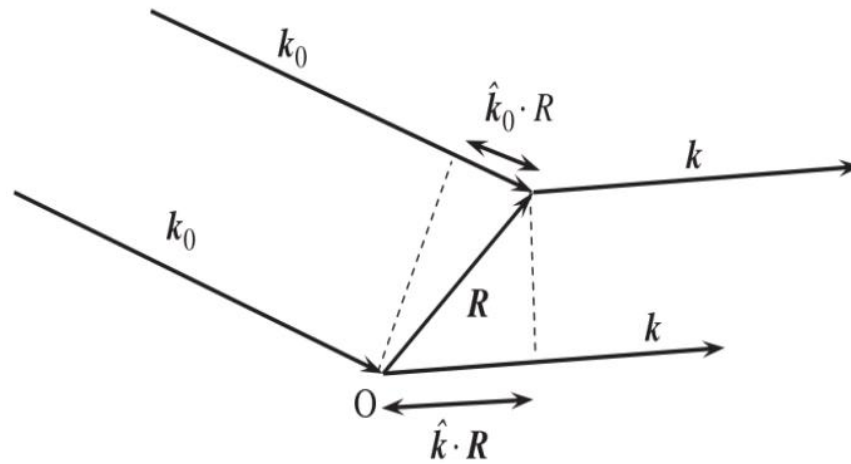
Đỉnh của phân bố Maxwell xảy ra tại vị trí

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{5m\kappa_B T}} \quad (2.4)$$

Trong Hình 2.2, tại các nhiệt độ 2000 K, 330 K, 20 K thì đỉnh của phân bố Maxwell lần lượt là 0,446 Å; 1,15 Å và 4,46 Å.

Neutron cũng trải qua một vài giai đoạn tối ưu hóa trước khi thực hiện thí nghiệm nhiễu xạ. Khoảng cách giữa các mặt phẳng mạng ở hầu hết vật liệu khoảng từ 0,5 - 5 Å. Do đó, bước sóng của neutron cũng phải nằm trong khoảng đó để có thể khảo sát vật liệu. Hay nói cách khác neutron dùng để nhiễu xạ thường nằm trong khoảng năng lượng tương ứng với năng lượng dao động nhiệt, nên neutron thường được sử dụng trong phương pháp tán xạ neutron là các neutron nhiệt.

2.2.2. Tóm tắt lý thuyết nhiễu xạ neutron



Hình 2.3. Sơ đồ nhiễu xạ neutron.

Trong Hình 2.3, chùm tia neutron tới với vectơ sóng tới k_0 tán xạ tại một điểm O và một điểm mạng khác được xác định bởi vectơ R theo hướng vectơ k (vectơ sóng tán xạ) trước khi đi vào bộ cảm biến (detector).

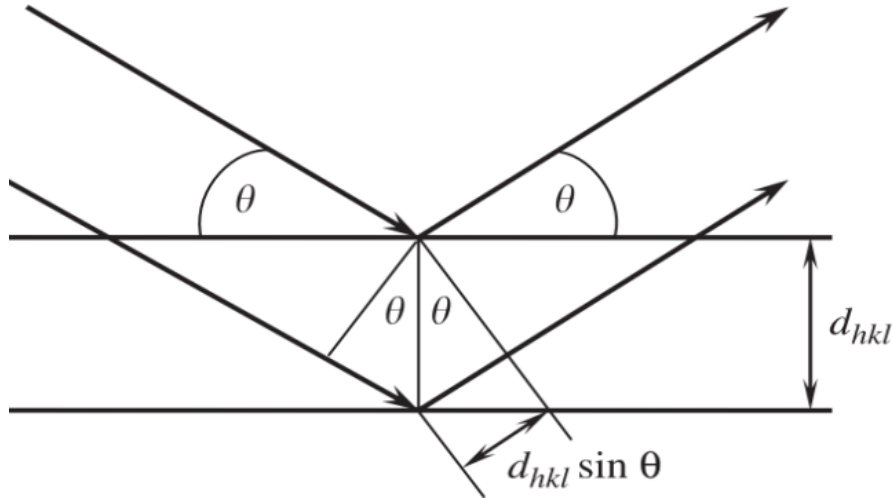
Quãng đường bị chênh lệch là $\frac{\lambda}{2\pi}(k - k_0)R$. Vectơ tán xạ κ được xác định bằng hiệu $(k - k_0)$. Độ lớn của vectơ tán xạ được xác định theo biểu thức:

$$\kappa = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \quad (2.5)$$

Mỗi tinh thể có cấu trúc trong đó các nguyên tử được sắp xếp một cách tuần hoàn và tạo thành một mạng tinh thể bao gồm nhiều ô mạng. Mỗi ô mạng khi đó được gọi là ô đơn vị. Ô đơn vị là một cách sắp xếp của các nguyên tử trong không gian ba chiều, nếu ta lặp lại nó thì nó sẽ chiếm đầy không gian và sẽ tạo nên tinh thể. Một trong những dạng tinh thể đơn giản nhất và phổ biến nhất của các tinh thể kim loại là hệ tinh thể lập phương. Hệ tinh thể lập phương là một hệ tinh thể có các ô đơn vị là hình lập phương có chiều dài các cạnh là a , b , c bằng nhau và các góc α , β , γ bằng nhau và bằng 90° . Mạng tinh thể của vật liệu rắn là những mặt mạng trong không gian ba chiều. Các chỉ số Miller (hkl) được dùng để mô tả họ các mặt phẳng mạng song song cắt các vectơ a , b , c (dọc theo

các mặt của ô đơn vị) tương ứng với các tỉ số $\frac{a}{j} : \frac{b}{k} : \frac{c}{l}$. Các mặt này cách nhau cùng một khoảng là d và được viết là d_{hkl} .

Có thể phân tích sự thay đổi của neutron tán xạ từ các mặt phẳng mạng liên tiếp như Hình 2.4



Hình 2.4. Sơ đồ minh họa sự khác biệt quãng đường đi giữa các mặt phẳng mạng liên tiếp.

Trong Hình 2.4, chiếu chùm bức xạ với bước sóng λ (tia X, điện tử, neutron) tới tinh thể và tạo với mặt phẳng tinh thể một góc θ , nếu khoảng chênh lệch đường đi bằng một số nguyên lần bước sóng λ , hiện tượng nhiễu xạ sẽ xảy ra giữa các chùm tia nhiễu xạ từ tất cả các mặt phẳng mạng. Các tia phản xạ giao thoa với nhau và tuân theo định luật Wulf-Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (2.6)$$

Trong đó $2d_{hkl}\sin\theta$ là độ chênh lệch về quãng đường đi của neutron; $n = 1; 2; 3; \dots$ là các bậc nhiễu xạ.

Từ công thức Bragg trên, đưa ra hai giả thiết xác định cấu trúc đơn tinh thể bằng thực nghiệm.

1. Detector sẽ được cố định góc (θ_D) (cố định hướng chiếu bức xạ) và thay đổi bước sóng λ của tia neutron chiếu vào.
2. Cố định bước sóng λ và các detector sẽ ghi nhận trong vùng thay đổi góc θ .

Có thể đơn giản hóa các vấn đề trong nhiễu xạ bằng cách sử dụng mạng đảo. Trong mạng thuận có các vectơ cơ sở a, b, c thì các vectơ cơ sở của ô mạng đảo được xác định như sau

$$a^* = \frac{2\pi}{V_c} (b \times c) \quad (2.7)$$

$$b^* = \frac{2\pi}{V_c} (c \times a) \quad (2.7.1)$$

$$c^* = \frac{2\pi}{V_c} (a \times b) \quad (2.7.2)$$

Trong đó V_c là thể tích của ô đơn vị:

$$V_c = a \times (b \times c) \quad (2.7.3)$$

Các vectơ sóng k, k_0 , và vectơ tán xạ κ là những vectơ trong mạng đảo. Các điểm trong mạng đảo được xác định theo vectơ mạng nghịch

$$H_{hkl} = ha^* + kb^* + lc^* \quad (2.8)$$

Trong đó h, k, l là những số nguyên.

Vectơ mạng đảo H_{hkl} luôn vuông góc với mặt phẳng mạng thuận (hkl) và có độ lớn:

$$|H_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \quad (2.9)$$

Điều kiện Bragg sẽ được thỏa mãn cho mạng ảo nếu vectơ tán xạ κ có độ lớn bằng vectơ mạng đảo:

$$\frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \quad (2.10)$$

Theo công thức xác định vectơ nhiễu xạ, ta có:

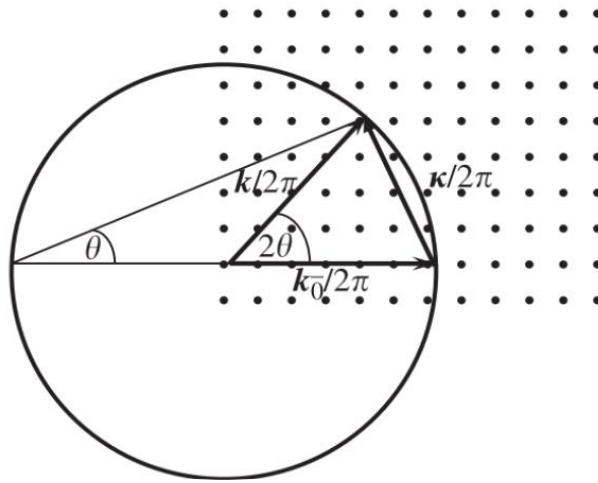
$$|\kappa| = 2\pi|H_{hkl}| \quad (2.11)$$

Từ công thức xác định vectơ tán xạ và vectơ mạng đảo, ta suy ra:

$$\frac{\kappa}{2\pi} = H_{hkl} \text{ hay } \frac{k-k_0}{2\pi} = ha^* + kb^* + lc^* \quad (2.12)$$

Như vậy, nhiễu xạ chỉ xảy ra khi vectơ tán xạ chia cho 2π bằng vectơ mạng đảo.

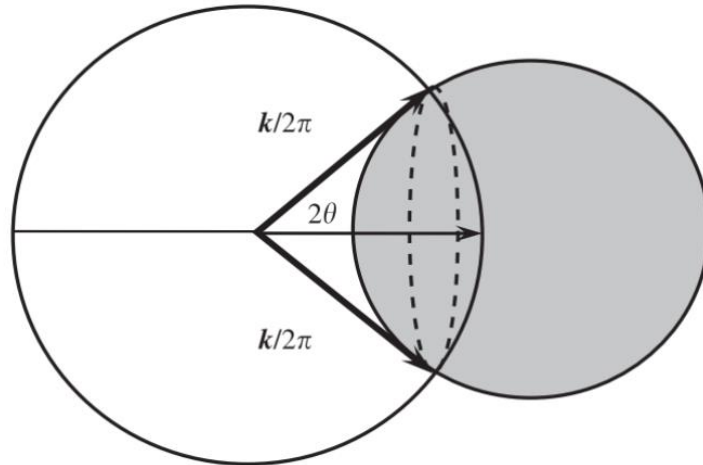
Để thuận tiện cho việc miêu tả thí nghiệm với bước sóng cố định là sử dụng hình cầu Ewald với bán kính $\frac{1}{\lambda}$ được đặt vào trong mạng đảo của tinh thể như Hình 2.5



Hình 2.5. Hình cầu Ewald trong mạng nghịch.

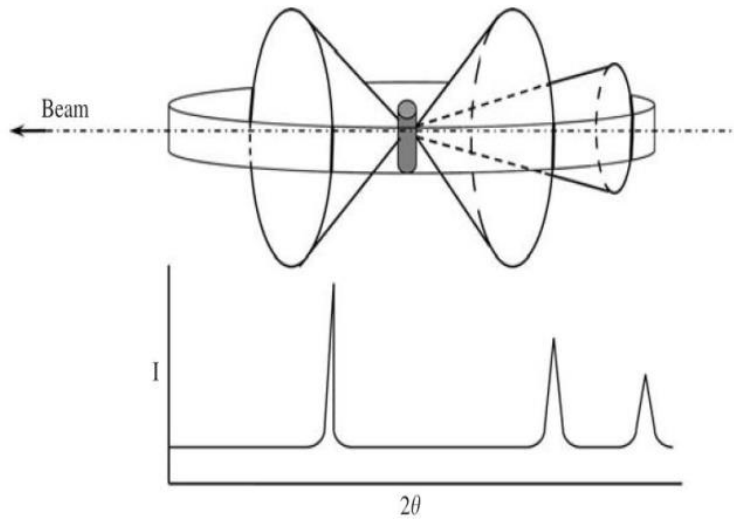
Trong Hình 2.5, khi cho một vectơ sóng tới k_0 , số lượng chùm tia nhiễu xạ được xác định bởi số lượng điểm nút mạng nghịch trên hình cầu.

Khi nhiễu xạ trên mẫu đa tinh thể, nếu có một giá trị d_{hkl} thì sẽ tạo ra các chùm tia nhiễu xạ tại góc Bragg với các chùm tia nhiễu xạ tạo thành dạng hình nón có tâm trên chùm tia tới như Hình 2.6



Hình 2.6. Hình cầu Ewald trong nhiễu xạ bột.

Sự định hướng ngẫu nhiên của các tinh thể trong mẫu vật làm xuất hiện các hình nón đồng tâm khác nhau như Hình 2.7.



Hình 2.7. Các hình nón Debye – Scherrer và kết quả nhiễu xạ.

Tinh thể với nhiều mặt phẳng mạng (hkl) với nhiều khoảng cách d khác nhau, một bước sóng trong nhiễu xạ bột sẽ cho ra nhiều hình nón (gọi là hình nón Debye – Scherrer). Kết quả của nhiễu xạ thu được là phân bố của các đỉnh nhiễu xạ và cường độ đỉnh nhiễu xạ theo góc tán xạ θ .

Cuối cùng là kiểm tra tính tương quan giữa cấu trúc tinh thể và khoảng cách giữa các mặt mạng d_{hkl} . Bởi vì khoảng cách mặt mạng d_{hkl} được xác định duy

nhất qua đối xứng hình học của ô sơ cấp (lập phương, tứ giác...) và chiều của ô mạng. Sự định hướng của chùm tia nhiễu xạ sẽ xác định được hình dạng và kích thước ô đơn vị. Ví dụ như đối với cấu trúc lập phương:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \quad (2.13)$$

Hay với cấu trúc tứ giác thì

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.14)$$

Thay biểu thức (2.14) vào định luật Bragg (2.6), ta có hệ thức

$$\sin^2 \theta = \left(\frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \cdot \frac{\lambda^2}{4} \quad (2.15)$$

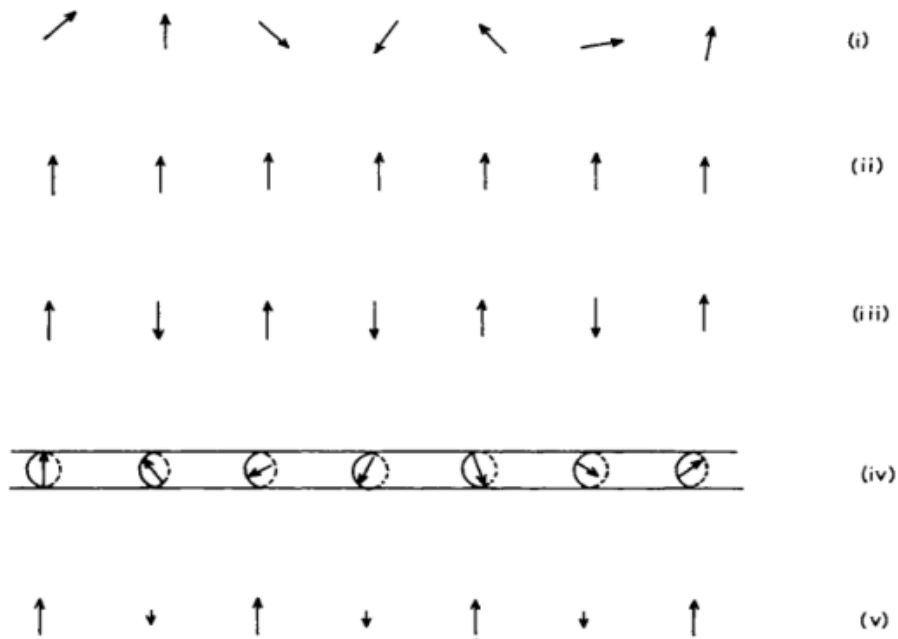
Thông qua việc xác định góc tán xạ và bước sóng, ta có thể xác định được các thông số mạng chưa biết. Tuy nhiên, để xác định được tính chất của các ô mạng, ta phải hiểu và phân tích được cường độ của các chùm tia nhiễu xạ. Việc phân tích phổ nhiễu xạ được thực hiện bằng phương pháp toán học do nhà khoa học Hugo Rietveld đề xuất và được gọi là phương pháp Rietveld [18]. Phần mềm FULLPROF dùng để phân tích phổ nhiễu xạ neutron sử dụng thuật toán này được cộng đồng các nhà khoa học thường xuyên áp dụng. Phần mềm được xem là khá tin cậy khi phân tích các phổ nhiễu xạ.

2.2.3. Nhiễu xạ từ tính

2.2.3.1. Cấu trúc từ tính của vật liệu

Từ tính là một thuộc tính của vật liệu. Tất cả các vật liệu, ở mọi trạng thái, dù ít hay nhiều đều biểu hiện tính chất từ. Các vật liệu từ có những ứng dụng quan trọng trong khoa học kỹ thuật và cuộc sống.

Đối với vật rắn, vấn đề không chỉ là tìm ô nguyên tố, vị trí các nguyên tử mà còn phải tìm được hướng, độ lớn của các mômen từ cũng như trật tự sắp xếp các mômen từ của các nguyên tử. Có thể minh họa bằng sơ đồ đơn giản các dạng cấu trúc từ tính ở vật rắn như trong Hình 2.8



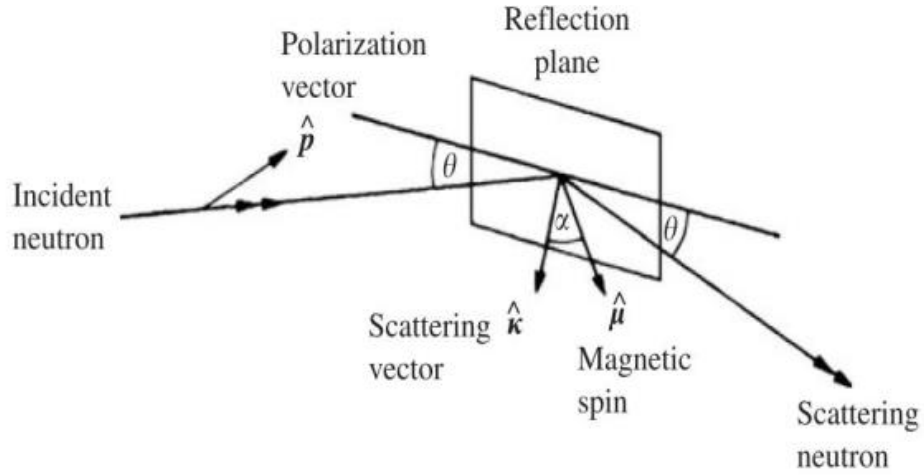
Hình 2.8. Sơ đồ minh họa các dạng khác nhau của cấu trúc từ tính trong mảng một chiều sắp xếp bởi các nguyên tử.

Trong Hình 2.8, các dạng cấu trúc từ tính được đưa ra bao gồm: thuận từ (i), sắt từ (ii), phản sắt từ đơn giản (iii), phản sắt từ dạng xoắn ốc (iv), ferri – từ (v). Trong vật liệu thuận từ (i), các mômen từ sắp xếp hỗn loạn và không theo một hướng xác định. Đối với vật liệu sắt từ (ii), các mômen từ sắp xếp thẳng hàng và có cùng hướng. Với cấu trúc phản sắt từ đơn giản (iii), các mômen từ sắp xếp luân phiên nhau giữa hướng lên và hướng xuống. Trong khi đó, cấu trúc phản sắt từ dạng xoắn ốc (iv) thì phức tạp hơn, các mômen từ xoay đều theo hình xoắn ốc từ nguyên tử này sang nguyên tử khác. Cuối cùng là cấu trúc ferri – từ (v), các mômen từ có độ lớn không bằng nhau và sắp xếp luân phiên hướng lên và hướng xuống.

2.2.3.2. Nhiễu xạ từ tính với neutron

Bản chất đặc trưng của nhiễu xạ từ tính của neutron là các hạt nhân nguyên tử có mômen từ tương tác với mômen từ của neutron. Với cường độ dòng neutron

từ các lò phản ứng hạt nhân hiện có, đây sẽ là điều kiện thuận lợi để tiến hành thí nghiệm nhằm xác định cấu trúc từ tính của vật rắn.



Hình 2.9. Sơ đồ minh họa nhiễu xạ từ tính.

Trong Hình 2.9, \hat{k} , $\hat{\mu}$, \hat{P} lần lượt là vectơ tán xạ, mômen từ của nguyên tử và vectơ phân cực. Chúng dùng để xác định vectơ tương tác từ q

$$q = \hat{k} \times (\hat{\mu} \times \hat{P}) = \hat{\mu} - (\hat{k} \times \hat{\mu}) \times \hat{k} \quad (2.16)$$

Biểu thức xác định thiết diện nhiễu xạ từ tính cho một nguyên tử trong một cấu trúc từ tính được viết như sau

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{mag} = q^2 S^2 \left(\frac{e^2 \gamma}{m_e c^2}\right)^2 f^2 \quad (2.17)$$

Trong đó S là số lượng tử spin của nguyên tử đang xét, e là điện tích của electron, m_e là khối lượng electron, c là vận tốc ánh sáng, γ là mômen từ của neutron và f là hệ số cấu trúc từ.

Trong khảo sát cấu trúc tinh thể, các thông tin về tinh thể nằm trong hệ số cấu trúc. Tương tự đối với nhiễu xạ từ tính, hệ số cấu trúc từ được viết

$$F_{hkl}^{mag} = \sum_n p_n q_n \exp\{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)\} \quad (2.18)$$

Trong đó q_n là vectơ tương tác từ, p_n là độ dài tán xạ từ của nguyên tử thứ n .

2.2.4. Nhiễu xạ neutron theo phương pháp thời gian bay (time of fly method - TOF method)

Trong vật chất, neutron không chỉ tương tác với hạt nhân mà còn tương tác với các hạt bằng tương tác mômen lưỡng cực từ. Khác với tia X và điện tử, độ dài tán xạ của neutron trên hạt nhân không phụ thuộc một cách có quy luật vào số khối của nguyên tố và nó sẽ không giảm khi véctơ tán xạ $\kappa = k - k_0$ tăng, cho phép thực hiện các nghiên cứu với κ lớn. Đặc biệt, những nguyên tố như H và O có cường độ tán xạ lớn cho phép xác định chính xác vị trí của chúng trong ô mạng cơ sở. Các ion nhẹ đó có vai trò quan trọng đối với sự hình thành các tính chất vật liệu. Bên cạnh đó, nhờ sự tồn tại mômen từ của neutron, phương pháp nhiễu xạ neutron cho phép nghiên cứu cấu trúc từ tính cũng như động học từ của vật liệu.

Ngoài ra, tương tác hạt nhân và tương tác từ của neutron nhiệt với vật chất rất yếu, chính vì thế chúng không làm phá vỡ cấu trúc cũng như không làm thay đổi thành phần hóa học của các vật liệu. Do tương tác yếu nên neutron có khả năng xuyên thấu cao, cho phép khảo sát vật liệu khối và các hiệu ứng động học khác. Như vậy, sử dụng phương pháp tán xạ neutron nhiệt cho phép giải quyết các vấn đề quan trọng của vật lý chất rắn ở cấp độ vi mô.

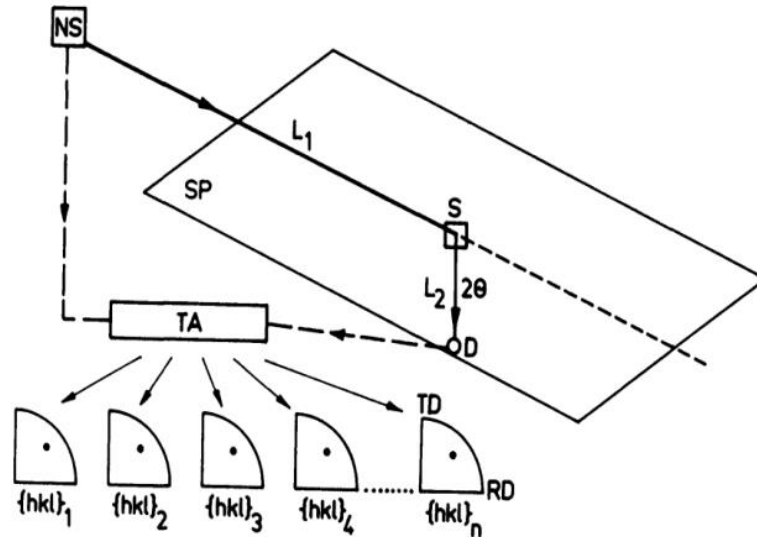
Phổ kế nhiễu xạ neutron của các vật liệu nghiên cứu được thực hiện trên phổ kế thời gian bay DN-12 trên lò phản ứng neutron xung IBR-2M, tại phòng thí nghiệm neutron.

Điều kiện Bragg có thể thỏa đối với nhiều mặt phẳng mạng khác nhau đối với một góc tán xạ định trước nếu chùm tia neutron tới là chùm neutron có bước sóng khác nhau. Vì vậy cần xác định chính xác bước sóng của neutron thực hiện nhiễu xạ. Theo hệ thức de Broglie, bước sóng neutron có liên hệ với vận tốc. Như vậy, thí nghiệm nhiễu xạ với góc tán xạ xác định có thể thực hiện được nếu biết thời gian bắt đầu bay của neutron. Cơ chế hoạt động của phổ kế TOF dựa theo nguyên tắc năng lượng E hay bước sóng λ của neutron được xác định bằng

khoảng thời gian bay của chúng từ nguồn tại thời điểm t_0 và thời điểm ghi nhận bởi detector t bởi công thức

$$t - t_0 = T = (L_1 + L_2)\sqrt{2m/E} \quad (2.19)$$

với L_1 là khoảng cách từ nguồn đến mẫu và L_2 khoảng cách từ mẫu đến detector.



Hình 2.10. Sơ đồ thí nghiệm theo phương pháp thời gian bay (TOF method).

Trong Hình 2.10, TA là hệ thống phân tích thời gian bay, NS là nguồn xung giải phóng neutron. Tín hiệu từ detector được lưu trữ ở kênh phân tích thời gian bay (TA). Do đó, phổ đếm ghi nhận được phụ thuộc vào thời gian bay của neutron.

Từ công thức và biểu thức De Broglie (2.2), bước sóng neutron và thời gian bay liên hệ qua biểu thức

$$T = L \cdot \frac{\lambda m}{h} \Rightarrow \lambda = \frac{T \cdot h}{mL} \quad (2.20)$$

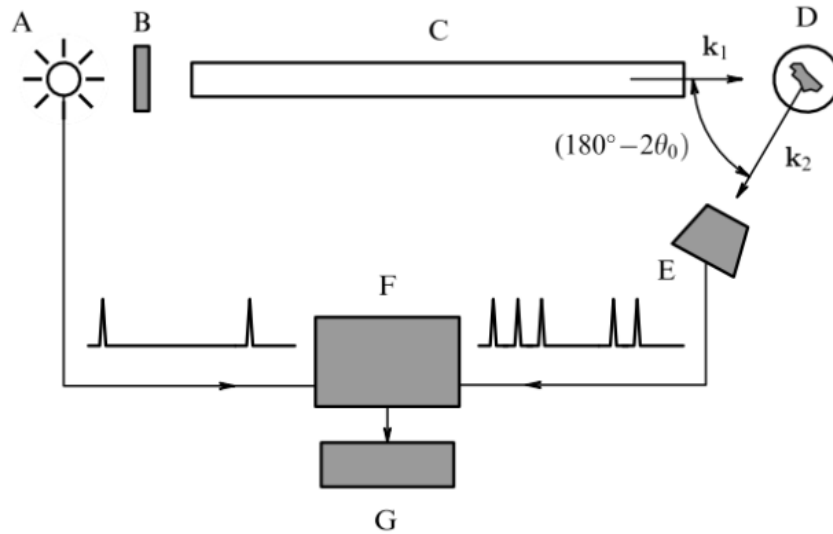
Trong đó h là hằng số Planck, T là tổng thời gian bay, m là khối lượng của neutron, $L = L_1 + L_2$ là tổng chiều dài đường bay của neutron.

Thay biểu thức (2.20) vào phương trình định luật Bragg (2.6), có thể xác định được khoảng cách giữa mặt phẳng mạng theo biểu thức

$$d_{hkl} = \frac{h.T}{2mL\sin\theta} = \frac{T}{505,554L\sin\theta} \quad (2.21)$$

Với T có đơn vị là micrô giây (μs), d có đơn vị là Å, L có đơn vị là mét (m).

Mô hình tổng quan của nhiễu xạ theo phương pháp thời gian bay được đưa ra như Hình 2.11.



Hình 2.11. Cấu trúc chung của hệ nhiễu xạ theo phương pháp thời gian bay.

Trong Hình 2.11, hệ nhiễu xạ theo phương pháp thời gian bay gồm có các phần chính sau: (A) nguồn xung, (B) bộ phận điều tiết, (C) ống dẫn neutron, (D) mẫu vật, (E) detector, (F) bộ phận phân tích, (G) bộ phận xử lý, k_1 và k_2 lần lượt là vectơ tới và vectơ tán xạ của neutron. Neutron sau khi đi ra từ nguồn xung sẽ lần lượt đi qua các bộ phận điều tiết và đường dẫn chuẩn trực, sau đó bị tán xạ trên mẫu vật và cuối cùng sẽ được ghi nhận trên các detector đã được cố định góc. Máy phân tích sẽ ghi nhận thời gian bay của neutron từ ống dẫn cho đến khi vào detector và cuối cùng được lưu lại vào bộ nhớ.

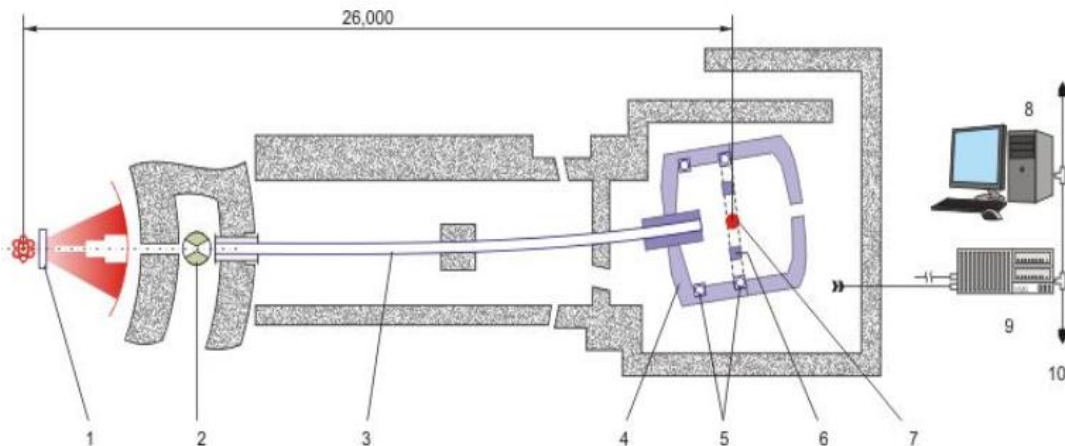
Hiện tại, chức năng chính của nhiễu xạ theo phương pháp thời gian bay là dùng trong các thí nghiệm trên đa tinh thể. Kênh nhiễu xạ DN-12 ở lò phản ứng IBR-2 có nguồn xung neutron đến vật mẫu lớn nhất (lên đến $2 \times 10^7 n.cm^{-2}.s^{-1}$). Trên thế giới có khoảng mười nơi có thiết bị nhiễu xạ

notron theo phương pháp này nhằm mục đích thực hiện thí nghiệm nghiên cứu về đơn tinh thể, để nghiên cứu cấu trúc đơn tinh thể yêu cầu cần có mật độ dòng notron khoảng $10^6 \text{ n. cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ và có độ phân giải 10^{-2}

2.2.5. Cấu tạo kênh nhiễu xạ DN-12

Phổ nhiễu xạ notron của các vật liệu nghiên cứu được thực hiện trên phổ kế thời gian bay DN-12 trên lò phản ứng notron xung IBR-2M tại Phòng thí nghiệm notron, thuộc Viện Nghiên cứu hạt nhân ở Dubna, Liên bang Nga. Viện được thành lập năm 1956, là một trong những viện nghiên cứu khoa học hàng đầu trong lĩnh vực hạt nhân, hạt cơ bản không chỉ của Liên bang Nga mà còn là một trong những viện nghiên cứu có uy tín khoa học cao của thế giới.

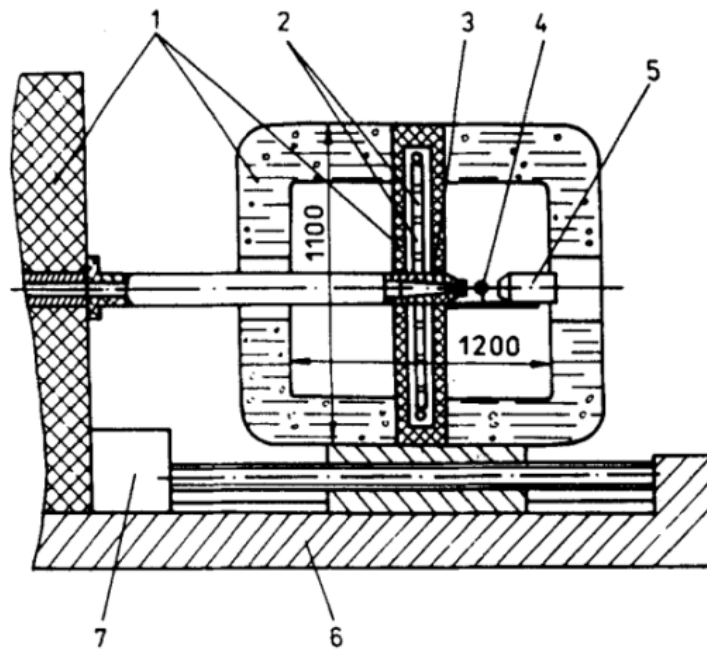
Nhiễu xạ notron là công cụ đắc lực để nghiên cứu cấu trúc vật rắn như sự chuyển pha từ tính, sự chuyển pha cấu trúc, nghiên cứu sự chuyển động của các nguyên tử. Trước đây, thí nghiệm nhiễu xạ notron chỉ thực hiện được đến áp suất khoảng 2-3 GPa, sử dụng đe áp suất cao Alumina. Kênh nhiễu xạ DN-12 được xây dựng để có thể thực hiện nhiễu xạ notron ở áp suất cao với đe sapphire hoặc đe kim cương, áp suất có thể lên đến hàng chục GPa. Thiết kế của kênh nhiễu xạ DN-12 được thể hiện trong Hình 2.12



Hình 2.12. Cấu trúc kênh nhiễu xạ DN-12.

Trong hình 2.12, kênh nhiễu xạ DN-12 bao gồm các phần chính sau: lò phản ứng hạt nhân, máy điều tiết (1), cấu trúc chắn neutron (2), ống dẫn neutron (3), lớp bê tông bảo vệ (4), hệ thống detector (5) (6), vị trí đặt mẫu đo (7), bộ phận xử lí tín hiệu (8) (9). Ngoài ra, còn có bộ phận làm mát bằng dung dịch Bery và hệ thống đe giúp cho kênh DN-12 thực hiện thí nghiệm ở áp suất cao.

Cấu trúc chắn neutron nằm cách bộ phận điều tiết 8,9 m. Tấm chắn tia neutron gồm có hai phần: một phần có thể chuyển động và một phần đứng yên. Bộ phận chắn neutron quay với tần số 12,5 Hz và cho chùm tia neutron đi qua hai lần trong một chu kỳ quay. Đường kính rôto quay xấp xỉ 50 cm, cửa sổ cho neutron đi qua là $14 \times 17 \text{ cm}^2$. Bộ phận điều tiết nằm trước đe áp suất cao và được tinh chỉnh sao cho phù hợp với kích thước mẫu. Hình minh họa mặt cắt dọc phần chính của nhiễu xạ kế và hệ thống detector:



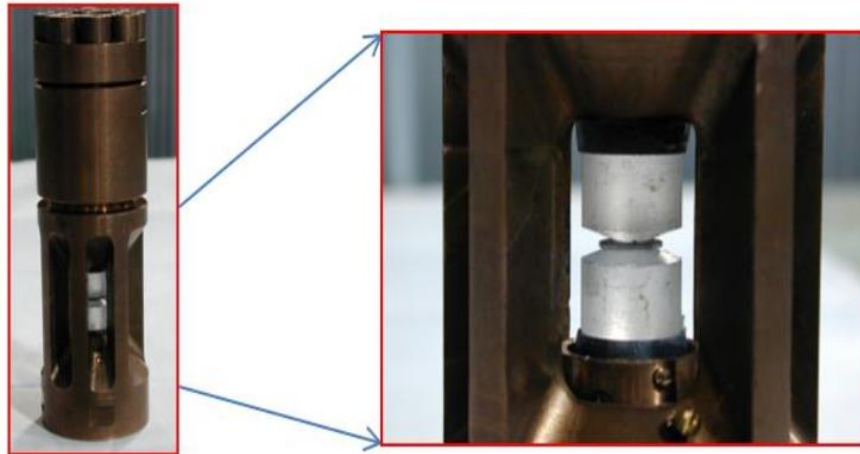
Hình 2.13. Mặt cắt dọc bộ phận chính của DN-12.

Từ Hình 2.13, các bộ phận chính của DN-12 gồm có: hệ thống lưới chắn (1), hệ thống vòng detector (2), ống chuẩn trục chùm tia (3), nơi đặt mẫu (4), bẫy neutron (5), đe đặt (6), hệ thống di chuyển detector (7).

Hệ thống tạo áp suất gồm các ô áp suất với đe kim cương và sapphire. Vật mẫu được đặt trong ô áp suất với sự giúp đỡ của kính hiển vi quang học BMS-9 và MMI-2 với khoảng tiêu cự 70 mm.



Hình 2.14. Detector và buồng áp suất cao.



Hình 2.15. Cấu tạo buồng áp suất cao.

Detector là dụng cụ để phát hiện, bắt các tín hiệu neutron. Neutron sau khi đập vào mẫu thì sẽ bị tán xạ theo nhiều hướng khác nhau, chúng ta chủ yếu thu kết quả từ hai vòng detector (vòng detector với góc nhiễu xạ 90° và vòng detector với góc nhiễu xạ 135°), mỗi vòng sẽ có 16 detector.

Các tham số của phổ kế nhiễu xạ neutron DN-12 đặt ở kênh ra của lò phản ứng hạt nhân IBR-2M tại phòng thí nghiệm Vật Lí Neutron của Viện Liên Hiệp Nghiên cứu hạt nhân Đubna, Liên Bang Nga, được trình bày ở Bảng 2.2.

Bảng 2.1. Các thông số kỹ thuật của phổ kế nhiễu xạ neutron DN-12 vào năm 1997.

1. Thông lượng neutron đến mẫu (n/cm ² /s)		2×10^6
2. Khoảng cách (m)	Vùng làm chậm – mẫu	26 m
	Mẫu - detector	0,4m hoặc 0,6 m
3. Giới hạn đo	Bước sóng	0,8 – 10 Å
	Góc tán xạ	45 ⁰ – 135 ⁰
	d_{hkl}	0,6 – 13 Å
4. Độ phân giải $\frac{\Delta d}{d}$ tại $d = 2$ Å	Tại $2\theta = 90^\circ$	0,022
	Tại $2\theta = 135^\circ$	0,012
5. Phạm vi áp suất	Đe sapphire	5-10 GPa
	Đe kim cương	15-20 GPa
6. Góc nhìn của detector		0.125 sr
7. Dải nhiệt độ		6 – 300 K
8. Thể tích mẫu		0,5-3 mm ³

2.2.6. Phương pháp xử lý số liệu nhiễu xạ (phương pháp Rietveld)

Phương pháp Rietveld là phương pháp chuẩn trong phân tích số liệu nhiễu xạ. Phương pháp này cho phép xây dựng các thông số của mô hình dựa trên cường độ các đỉnh nhiễu xạ như hàm của khoảng cách giữa các mặt phẳng d_{hkl} . Các thông số mô hình trong phương pháp phân tích Rietveld có thể mô tả được các khía cạnh khác nhau về cấu trúc tinh thể và có thể chia ra thành ba loại: loại thứ nhất là tập hợp các thông số nhằm xác định tính đối xứng của tinh thể (nhóm không gian), thông số ô mạng cơ sở, vị trí các nguyên tử, các vị trí chiếm đóng và thay thế của nguyên tử. Loại thứ hai là các thông số mô tả phong nền, môi trường tán xạ và các nguồn gây nhiễu không mong muốn khác gây ra phong nền trong số liệu thí nghiệm nhiễu xạ. Các đỉnh nhiễu xạ Bragg có thể tách ra khỏi nền bởi vì sự thay đổi chậm của nền tán xạ so với góc tán xạ. Loại thứ ba là tập hợp các thông số mô tả hình dạng của các đỉnh nhiễu xạ Bragg.

Sau đó, các thông số cấu trúc sẽ được xác định dựa trên phương pháp bình phương tối thiểu. Biểu thức hệ số bình phương tối thiểu được viết như sau

$$\chi^2 = \sum_i \omega_i (I_{exp,i} - I_{cal,i})^2$$

Trong đó: ω_i là trọng số tại vị trí i , I_{exp} là cường độ đo trên mẫu vật, I_{cal} là giá trị cường độ tính được.

Hệ số bình phương tối thiểu được xác định bằng cách lấy tổng trên tất cả các điểm của phổ đo đạc ở một khoảng cách d_i giữa hai mặt phẳng mạng. Giá trị I_{cal} được tính theo biểu thức sau:

$$I_{cal} = C \sum hkl J_{hkl} |F_{hkl}|^2 d_{hkl}^4 \phi(d_{hkl} - d_i) + I_b(d_i) \quad (2.22)$$

Trong đó: C là hệ số chuẩn hóa, d_{hkl}^4 là hệ số tỉ lệ với hệ số Lorentz, ϕ là hàm mô tả hình dạng đỉnh nhiễu xạ, I_b là cường độ phong nền. Tham số cấu trúc F_{hkl} được xác định theo công thức sau:

$$F_{hkl} = \sum_j^N b_j r_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp\left(-\frac{B_j}{8d_{hkl}^2}\right) \quad (2.23)$$

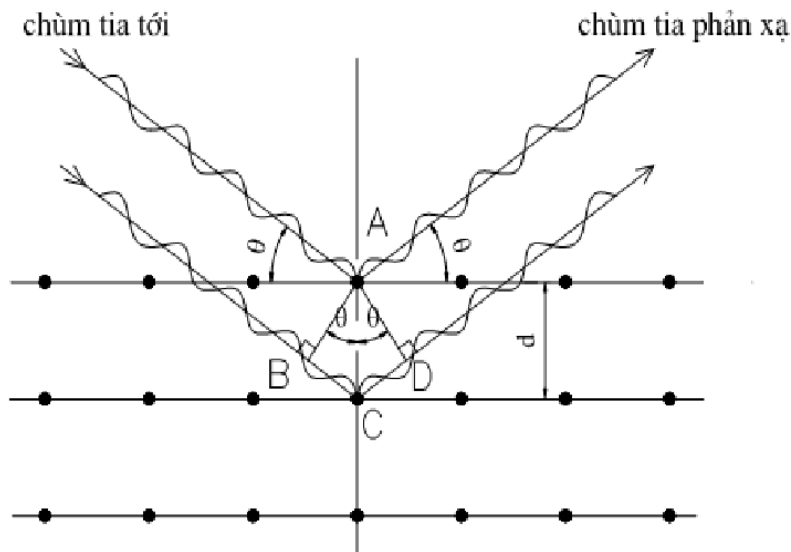
Trong đó x_j , y_j và z_j là các tọa độ của nguyên tử thứ j trong ô mạng cơ sở, B_j là thông số dao động nhiệt, r_j là số hạng xác định số loại nguyên tử trong ô nguyên tố.

Các thông số được xác định khi hàm tối thiểu đạt giá trị nhỏ nhất, gồm các thiết lập thông số r_j , x_j , y_j , z_j , B_j , cường độ phông nền, các thông số của ô sơ cấp.

2.3. NHIỄU XẠ TIA X

2.3.1. Nhiễu xạ tia X (XRD)

XRD là viết tắt của từ X-Ray diffraction, có nghĩa là nhiễu xạ tia X, là hiện tượng các chùm tia X nhiễu xạ trên các mặt tinh thể của chất rắn do tính tuần hoàn của cấu trúc tinh thể tạo nên các nhiễu xạ cực đại và cực tiểu. Nhiễu xạ tia X là kỹ thuật phân tích không phá hủy, được sử dụng để phân tích cấu trúc chất rắn, vật liệu... vì tia X có bước sóng (từ 0,2 đến 10 nm) khá tương đồng với khoảng cách giữa các nguyên tử của chất rắn kết tinh. Xét về tính chất vật lý, nhiễu xạ tia X khá giống với nhiễu xạ điện tử, sự khác nhau trong tính chất phổ nhiễu xạ là do sự khác nhau về tương tác giữa tia X với nguyên tử và sự tương tác giữa điện tử và nguyên tử.



Hình 2.16. Sự nhiễu xạ tia X trên các mặt tinh thể.

Chiếu một chùm tia X có bước sóng λ tới một tinh thể rắn dưới góc tới θ như Hình 2.16. Tinh thể có tính chất tuần hoàn nên các mặt tinh thể sẽ cách nhau những khoảng d bằng nhau, đóng vai trò giống như các cách tử nhiễu xạ và tạo ra hiện tượng nhiễu xạ của các tia X. Ngoài ra, các nguyên tử, ion này được phân bố trên các mặt phẳng song song nên hiệu quang đường của hai tia phản xạ bất kỳ trên hai mặt phẳng song song liên tiếp được tính như sau:

$$\delta = BC + CD = 2d\sin\theta \quad (2.24)$$

với d là khoảng cách giữa hai mặt phẳng mạng liên tiếp trong không gian, θ là góc giữa tia X và mặt phẳng mạng (góc phản xạ). Theo điều kiện giao thoa, để các sóng phản xạ trên hai mặt phẳng cùng pha thì hiệu quang trình phải bằng một số nguyên lần độ dài bước sóng.

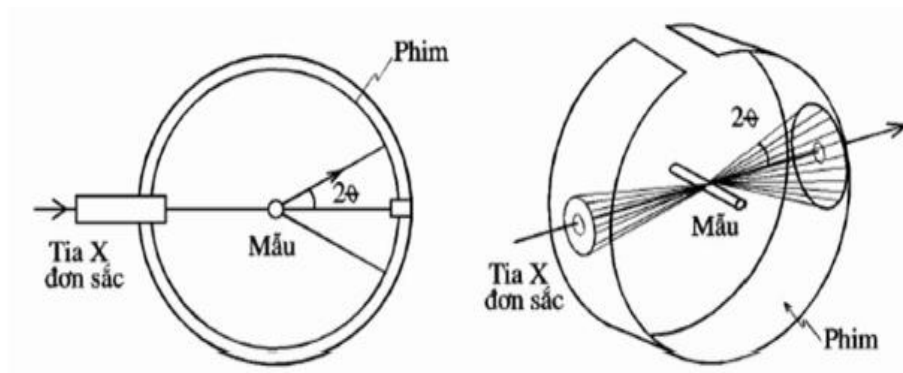
$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.25)$$

trong đó, λ là bước sóng của tia X tới, $n = 1, 2, 3, \dots$ là bậc phản xạ.

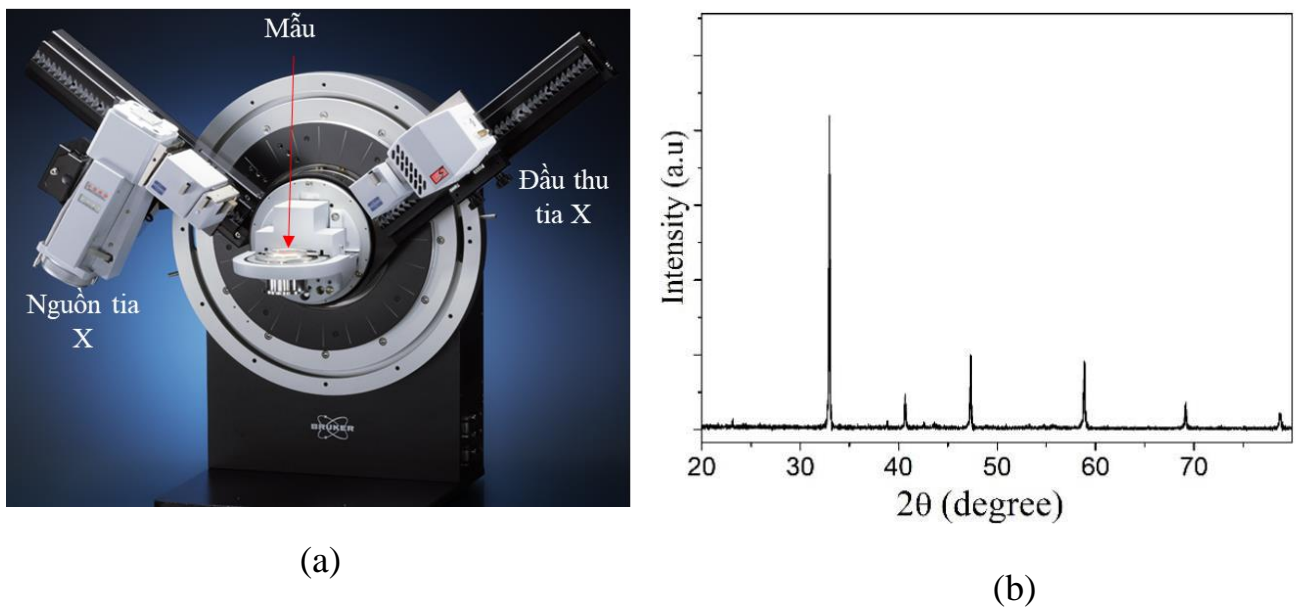
2.3.2. Phương pháp nhiễu xạ bột

Phương pháp nhiễu xạ bột là một trong những phương pháp được sử dụng rộng rãi nhất để đo phổ nhiễu xạ trên tinh thể. Trước tiên, mẫu có dạng bột, dưới dạng tinh thể nhỏ, sẽ được đem nén vào một ống thành mỏng đặt cố định tại một vị trí nào đó. Chùm tia X hoặc chùm tia neutron được dùng để chiếu vào mẫu.

Vì mẫu gồm vô số các hạt tinh thể nhỏ sắp xếp hỗn độn nên sẽ có rất nhiều mặt phản xạ ở các tinh thể nhỏ khác nhau và điều hợp với tia tới một góc θ như nhau, thỏa mãn điều kiện Bragg. Khi đó có tia nhiễu xạ đi ra khỏi mẫu dọc theo những đường sin của một hình nón. Trục của hình nón trùng với phương của chùm tia tới, và góc giữa trục và đường sin của hình nón bằng 2θ . Những mặt nón này tạo trên phim những vết có dạng những cung tròn đồng tâm như Hình 2.17.



Hình 2.17. Sơ đồ nhiễu xạ tia X vật liệu bột với ghi hình nhiễu xạ bằng phim.

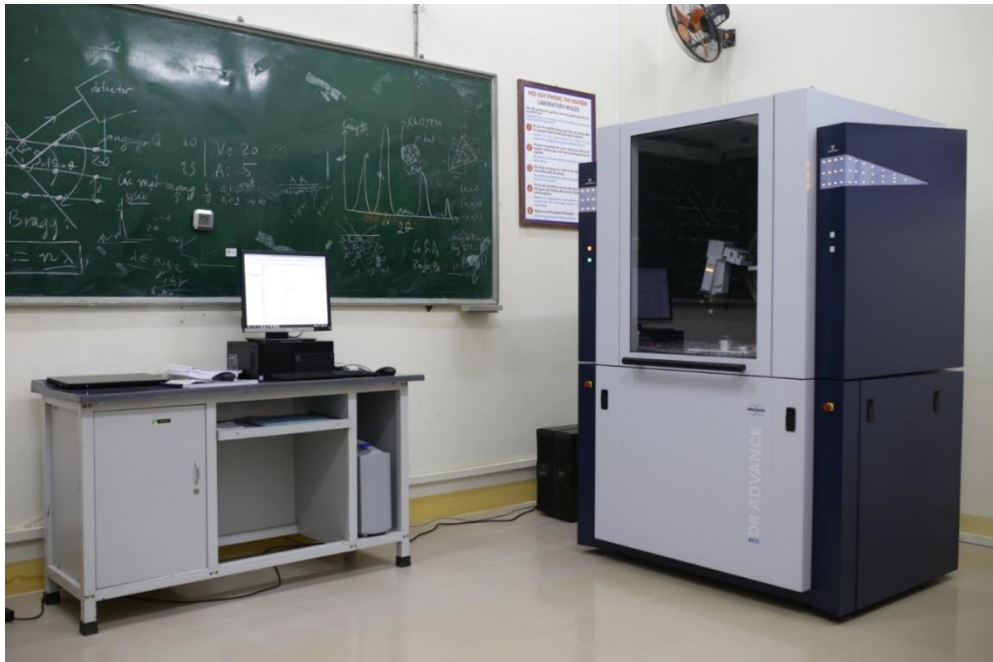


Hình 2.18. (a) Cấu hình và (b) kết quả nhiễu xạ bột với ghi hình nhiễu xạ bằng đầu thu bức xạ (ống đếm photon).

Ngày nay người ta dùng các đầu thu bức xạ (ống đếm photon) để ghi lại các hình ảnh nhiễu xạ. Đầu thu bức xạ di chuyển trên một cung tròn (Hình 2.18(a)). Tín hiệu từ đầu thu bức xạ được nối và xử lý trên máy tính điện tử sẽ cho biết sự phụ thuộc của cường độ tia nhiễu xạ và góc 2θ (Hình 2.18(b)). Dựa vào các cực đại nhiễu xạ trên giản đồ để tìm 2θ . Từ đó, tính được d theo hệ thức 2.25 Wulff- Bragg . Với các giá trị d vừa tìm được ta xác định các thông số mạng

của cấu trúc vật liệu. Do đó, phương pháp này được sử dụng phổ biến trong nghiên cứu cấu trúc tinh thể vật rắn.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng máy nhiễu xạ tia X cấu hình D8-Advance eco của Bruker (sử dụng nguồn phát tia X Cu- K_{α} với hai bước sóng $\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$ và $\lambda_2 = 1.5444 \text{ \AA}$ với tỉ lệ cường độ tương ứng là $I_2 / I_1 = 0.48$) để khảo sát cấu trúc tinh thể của các vật liệu phát quang đã được tổng hợp. Hình 2.19 là hình ảnh của máy nhiễu xạ tia X được dùng trong nghiên cứu.



Hình 2.19. Máy nhiễu xạ tia X tại phòng thí nghiệm Khoa học vật liệu của Khoa Vật lí, Trường ĐH Sư Phạm - ĐH Đà Nẵng.

2.4. TÁN XẠ RAMAN

Tán xạ Raman là quá trình tán xạ không đàn hồi giữa lượng tử ánh sáng (photon) và một lượng tử dao động của vật chất môi trường (phân tử, nguyên tử, ion) hay mạng tinh thể (phonon). Khi ánh sáng tương tác với các phân tử của môi trường vật chất trong chất khí, chất lỏng hoặc chất rắn, năng lượng giữa hai mức dao động của nguyên tử (hoặc mạng tinh thể) cùng với sự tạo thành (hoặc phá hủy) một hạt lượng tử dao động bằng phần năng lượng của photon tăng lên

hoặc giảm đi sau va chạm. Tùy vào trạng thái của photon sẽ tạo ra tán xạ đàn hồi (tán xạ Rayleigh) và tán xạ không đàn hồi (tán xạ Raman).

Theo thuyết lượng tử, năng lượng dao động của phân tử được lượng tử hoá theo hệ thức:

$$E_v = hv \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (2.26)$$

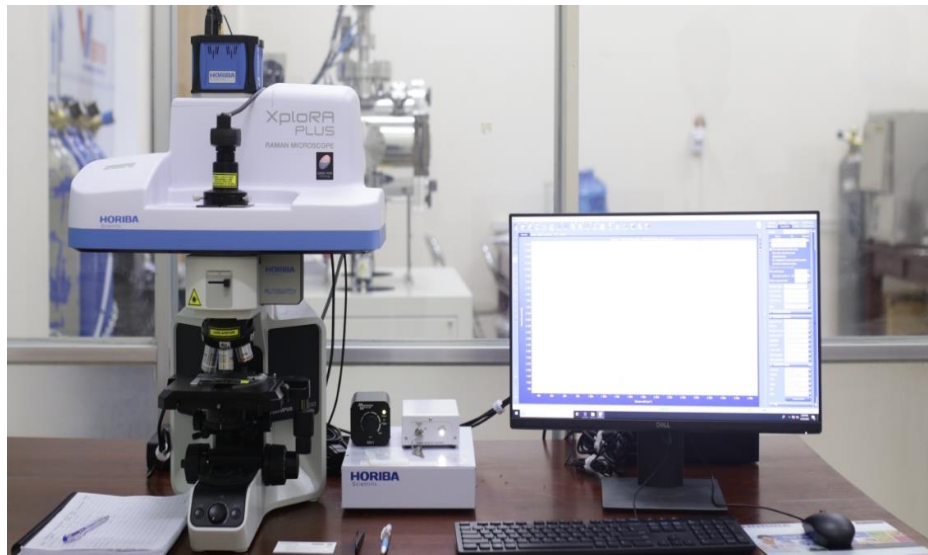
Khi chiếu một bức xạ có tần số ν_0 vào một phân tử, năng lượng có thể bị hấp thụ hoặc phát xạ. Nhờ vào phần năng lượng nhận được, phân tử sẽ bị kích thích từ trạng thái cơ bản lên mức năng lượng cao hơn, mức năng lượng này không bền, do đó phân tử lập tức mất năng và quay về mức dao động cơ bản đồng thời phát ra photon tán xạ. Photon này có năng lượng và tần số giống với photon tới. Quá trình này chiếm ưu thế gọi là tán xạ Rayleigh (tán xạ đàn hồi). Tán xạ Rayleigh là sự va chạm đàn hồi giữa phân tử và photon tới, kết quả của quá trình tán xạ là sự chuyển dời mà trong đó mức năng lượng cuối cùng của phân tử chính là trạng thái năng lượng ban đầu. Tuy nhiên, một phần nhỏ của các photon tán xạ (khoảng 1 trong 10 triệu) bị dịch chuyển do quá trình truyền năng lượng từ photon kích thích đến phân tử hoặc từ phân tử đến photon tán xạ có tần số và năng lượng cao hơn hoặc thấp hơn so với các photon tới. Tán xạ này gọi là tán xạ Raman (tán xạ không đàn hồi). Tán xạ Raman chia làm hai loại là tán xạ Stokes và anti - stokes tùy vào mức năng lượng cuối cùng của photon tán xạ.

Trong tán xạ Raman Stokes, khi hấp thụ năng lượng của photon tới phân tử ở trạng thái cơ bản ($n = 0$) sẽ chuyển lên trạng thái ảo sau đó chuyển về trạng thái có năng lượng cao hơn ($n = 1$). Ngoài ra một số phân tử khác do chuyển động nhiệt có thể chuyển từ trạng thái có năng lượng cao ($n = 1$) lên trạng thái ảo nhưng lại quay trở lại trạng thái có mức năng lượng thấp hơn ($n = 0$), tán xạ này gọi là tán xạ Raman Anti - Stokes.

Trên thực tế, trong quá trình tiến hành thực nghiệm chúng ta thường đo vạch Raman Stokes vì tán xạ Stokes mạnh hơn nhiều so với tán xạ Anti-stokes do hầu hết các phân tử dao động ở trạng thái cơ bản. Khi quan sát phổ Raman, ta

thấy các vạch Anti-stokes và Stokes đối xứng qua vạch Rayleigh nhưng cường độ của vạch Anti-Stokes yếu hơn nhiều so với Stokes. Do đó, trong quang phổ Raman, chúng ta đo tần số dao động (ν_m) như là sự dịch chuyển so với tần số chùm tia tới (ν_0). Khác với phổ hồng ngoại, phổ Raman được đo trong vùng tử ngoại - khả kiến mà ở đó các vạch kích thích (laser) cũng như các vạch Raman cùng xuất hiện. Từ việc xác định ν_m người ta xác định được các mode dao động của phân tử, xác định được kiểu liên kết phân tử, suy ra được cấu trúc phân tử. Xác suất xảy ra tán xạ không đàn hồi rất nhỏ so với tán xạ đàn hồi nên để quan sát được ta phải tăng cường độ của vạch Raman đồng thời tách nó ra khỏi vạch chính.

Trong nghiên cứu này, phổ tán xạ Raman của các mẫu vật liệu đo bằng thiết bị đo phổ tán xạ Raman XploRA PLUS của Horiba tại phòng thí nghiệm Khoa học vật liệu của Khoa Vật lý, Trường ĐH Sư Phạm - ĐH Đà Nẵng (Hình 2.20).



Hình 2.20. Thiết bị đo phổ tán xạ Raman tại phòng thí nghiệm Khoa học vật liệu của Khoa Vật lý, Trường ĐH Sư Phạm - ĐH Đà Nẵng.

2.5. PHÉP ĐO TỪ NHIỆT VÀ ĐƯỜNG CONG TỪ HÓA

Để tìm hiểu các tính chất đặc trưng của vật liệu thì phép đo từ tính là một cách hữu hiệu. Từ kế mẫu rung (Vibration sample magnetometer – VSM) là một trong các phương pháp đo từ tính để xác định độ từ hóa. VSM là một dụng cụ đo các tính chất từ (từ hóa bão hòa M_s , từ độ dư M_r , lực kháng từ M_c , chu trình từ trễ,...) của vật liệu từ, hoạt động trên nguyên tắc thu tín hiệu cảm ứng điện từ khi rung mẫu đo trong từ trường.

Từ kế mẫu rung hoạt động dựa trên nguyên tắc cảm ứng điện từ. Mẫu đo được gắn vào một thanh rung không có từ tính, và được đặt vào một vùng từ trường đều được tạo bởi hai cực của nam châm điện. Mẫu là vật liệu từ nên trong từ trường nó được từ hóa và tạo ra từ trường. Khi rung mẫu với một tần số không đổi, từ thông do mẫu tạo ra xuyên qua cuộn dây thu tín hiệu sẽ biến thiên và sinh ra suất điện động cảm ứng V , có giá trị tỉ lệ thuận với mômen từ M của mẫu theo công thức sau

$$V \sim 4\pi N S_m M \quad (2.27)$$

Trong đó: V là suất điện động cảm ứng, N là số vòng dây của cuộn dây thu tín hiệu, M là momen từ của mẫu, S_m là tiết diện vòng dây.

Các phép đo từ nhiệt và đường cong từ hóa được thực hiện trên hệ đo các tính chất vật lý PPMS (Physical Property Measurement System) do hãng Quantum Design sản xuất với độ nhạy rất cao tại khoa Vật lí, trường Đại học Nam Florida, Hoa Kỳ. Phép đo đường cong từ hóa được đo trong dải biến thiên của từ trường ngoài $H = 0 - 90$ kOe và trong dải nhiệt độ $T = 2 - 300$ K.

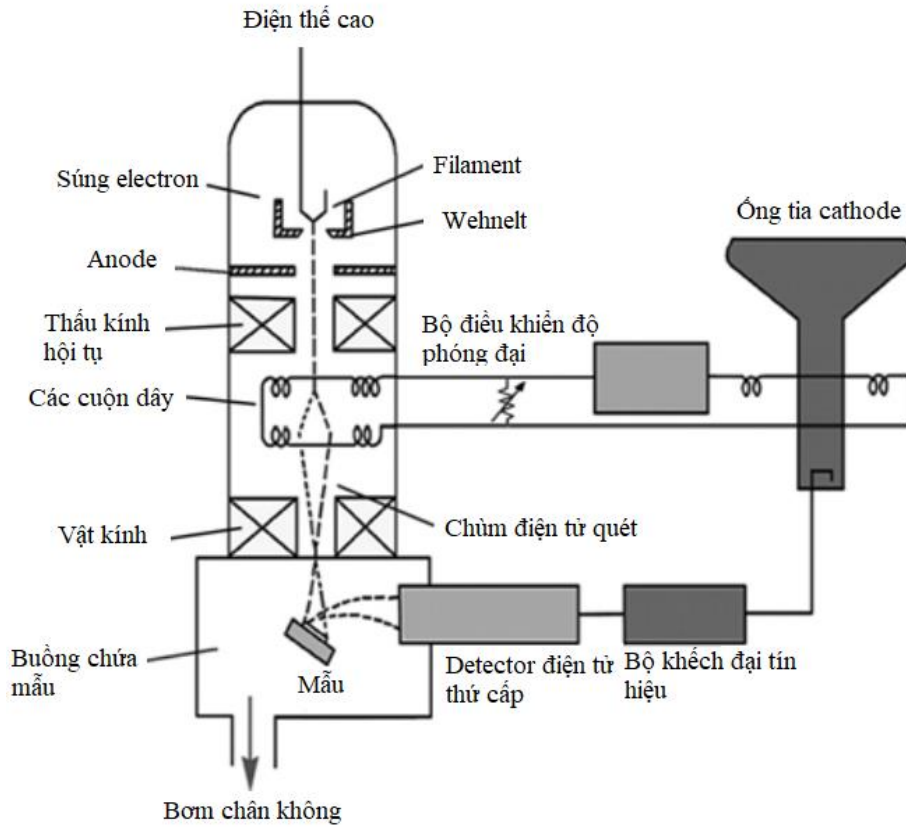
2.6. CHỤP ẢNH BẰNG KÍNH HIỂN VI ĐIỆN TỬ QUÉT (SEM)

Kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope – SEM) là một loại kính hiển vi điện tử, nằm trong nhóm các thiết bị phân tích vi cấu trúc bề mặt của vật rắn mẫu bằng chùm điện tử. Điểm mạnh nổi trội của kính hiển vi

điện tử quét là có thể phân tích mà không cần phá hủy vật mẫu và có thể hoạt động bình thường ở điều kiện chân không.

Kính hiển vi điện tử quét có thể tạo ra hình ảnh của mẫu với độ phân giải cao bằng cách dùng một chùm điện tử hẹp, hội tụ cao (chùm các electron) trong chân không quét trên bề mặt mẫu. Các điện tử này sẽ tương tác với các nguyên tử có trong mẫu, phát ra những tín hiệu khác nhau, mang những thông tin về hình thái cũng như thành phần của mẫu. Thông qua việc thu thập và phân tích thông tin (tín hiệu) từ mẫu phát ra, tái tạo thành một hình ảnh lớn hơn của bề mặt mẫu và hiển thị lên màn hình. Bên cạnh việc có thể quan sát những đặc trưng về hình thái bề mặt của mẫu vật, thiết bị còn được tích hợp thêm phép phân tích phổ tán sắc năng lượng tia X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy – EDXS). Tương tác giữa điện tử với bề mặt vật chất có thể sinh ra các phổ tia X mang năng lượng hoặc bước sóng đặc trưng cho từng nguyên tố, từ đó có thể phân tích thành phần hóa học của vật liệu.

Dòng điện tử thường được quét trong máy raster và vị trí của dòng điện tử kết hợp với các tín hiệu tạo ra hình ảnh. SEM có thể cho ảnh với độ phân giải cao (có thể đến một vài nm). Nguyên lý làm việc của máy SEM được trình bày chi tiết trong Hình 2.21. Các loại tín hiệu sinh ra do dòng điện tử quét là điện tử thứ cấp (secondary electrons - SE), điện tử tán xạ ngược (back-scattered electrons - BSE), tia X đặc trưng (characteristic X ray). Detector điện tử thứ cấp là phổ biến cho tất cả các loại máy SEM. Rất ít máy có detector dùng cho tất cả các tín hiệu. Do dòng điện tử hẹp, ảnh SEM có độ sâu trường (depth of field) lớn tạo ra bề mặt ba chiều rõ ràng rất hữu ích cho việc nghiên cứu bề mặt vật liệu.



Hình 2.21. Sơ đồ nguyên lí làm việc của SEM.

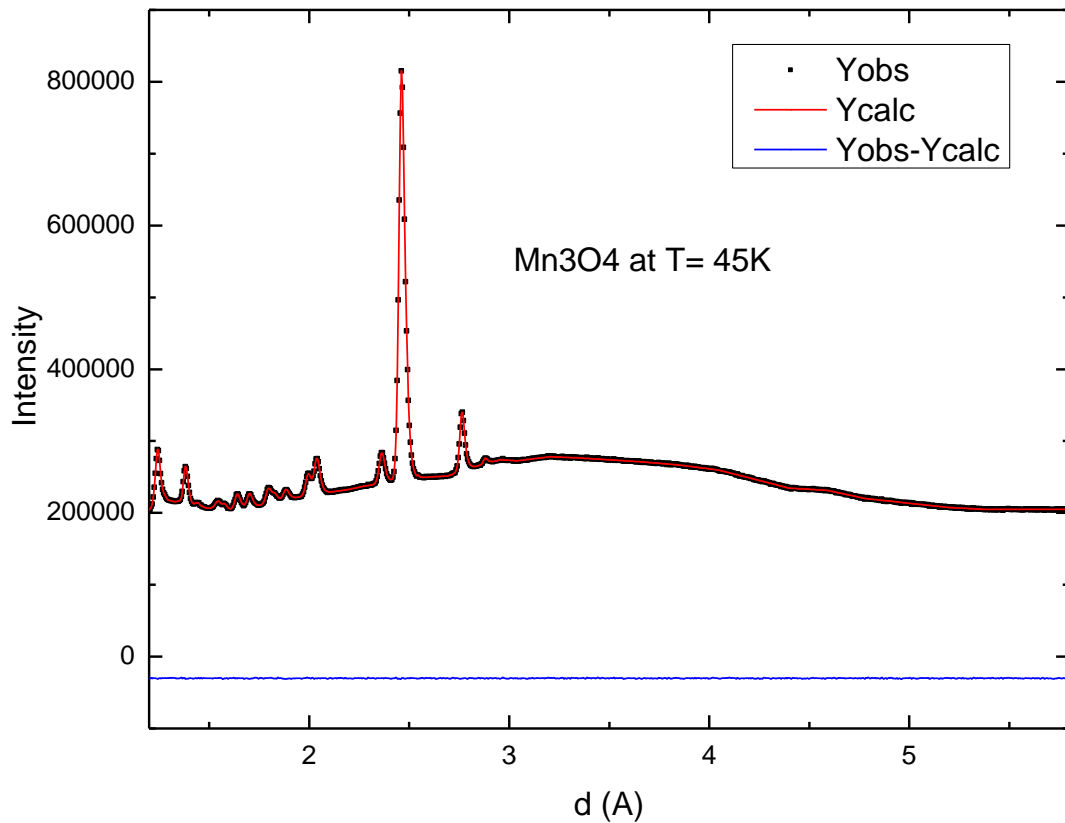
Hình thái bề mặt và các thành phần hóa học của các vật liệu $\text{Bi}_{0.84}\text{La}_{0.16}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ và 0.5) được phân tích bằng chụp ảnh kính hiển vi quét điện tử JSM-IT200 có trang bị tán xạ năng lượng tia X. Hình 2.22 mô tả hình ảnh thực của máy kính hiển vi quét điện tử JSM-IT200 dùng trong nghiên cứu này.



Hình 2.22. Thiết bị SEM tại phòng thí nghiệm Khoa học vật liệu của Khoa Vật lí, Trường ĐH Sư Phạm - ĐH Đà Nẵng.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN 3.1. KẾT QUẢ NHIỄU XẠ NƠTRON

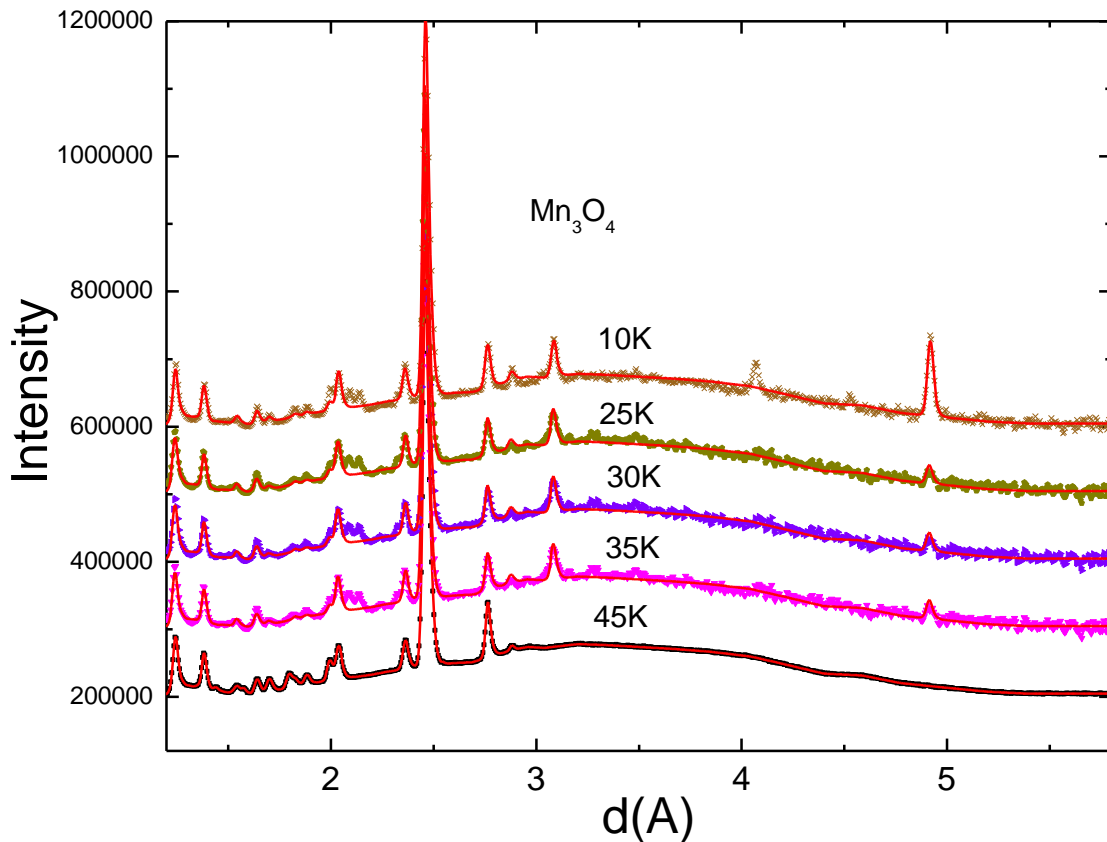
Để khảo sát được cùng một lúc cấu trúc tinh thể và cấu trúc từ của các vật liệu Mn_3O_4 pha tạp kim loại chuyển tiếp thì phương pháp nhiễu xạ neutron đã được thực hiện đầu tiên. Trên hình vẽ 3.1 thể hiện phổ neutron của vật liệu ban đầu Mn_3O_4 tại nhiệt độ 45 K, chấm đen thể hiện số liệu thực nghiệm nhiễu xạ neutron, đường liền màu đỏ thể hiện đường tính toán lý thuyết, đường màu xanh ở dưới thể hiện sự sai biệt giữa lý thuyết và thực nghiệm. Phương pháp Rietveld trên phần mềm Fullprof đã được sử dụng để xử lý phổ nhiễu xạ neutron.



Hình 3.1. Phổ nhiễu xạ neutron của Mn_3O_4 tại nhiệt độ $T = 45 K$, trục thẳng đứng là trục cường độ nhiễu xạ, trục nằm ngang là trục khoảng cách trong không gian hkl.

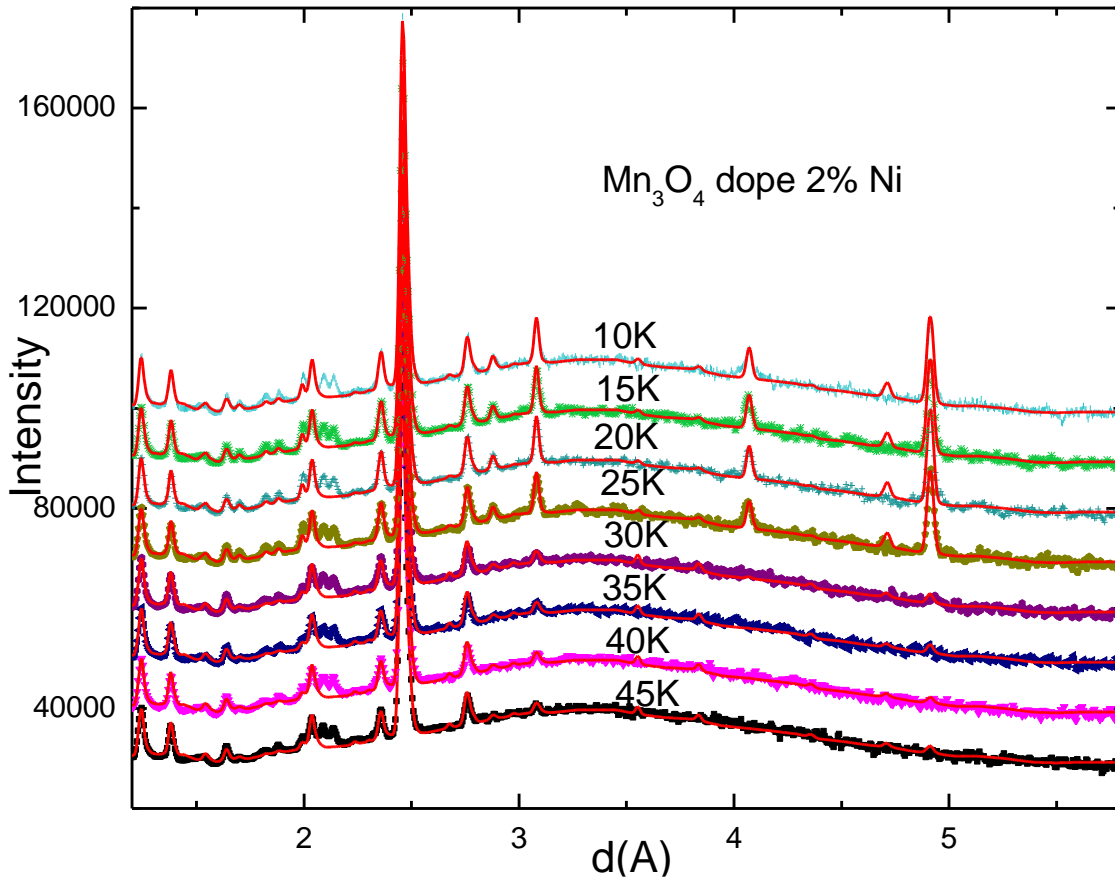
Kết quả đã chỉ ra rằng, tại 45 K cấu trúc tinh thể của vật liệu Mn_3O_4 vẫn thể hiện cấu trúc Spinel với nhóm không gian không đối là $I4/amd$ với các giá trị $a = b$ và c được thể hiện trong Bảng 3.1. Kết quả thu được này phù hợp với các nghiên cứu trước đây về cấu trúc tinh thể của Mn_3O_4 [1-6].

Trên Hình 3.2 thể hiện phổ nhiễu xạ của Mn_3O_4 tại các nhiệt độ thấp dần 45 K, 35 K, 30 K, 25 K và 10 K. Ta thấy sự xuất hiện của các đỉnh nhiễu xạ từ tính tại vị trí $d = 3,2$ Å tương ứng với đỉnh (003) và $d = 5$ Å tương ứng với đỉnh (101). Ngoài ra, tại 10 K xuất hiện thêm đỉnh tại $d \sim 4$ Å tương ứng với đỉnh từ tính (120), tương ứng với cấu trúc từ tính có dạng AFM của vật liệu Mn_3O_4 [1-6] tại nhiệt độ thấp này.



Hình 3.2. Phổ nhiễu xạ của Mn_3O_4 tại các nhiệt độ khác nhau cho thấy rõ sự tăng cường rõ rệt của các đỉnh từ tính.

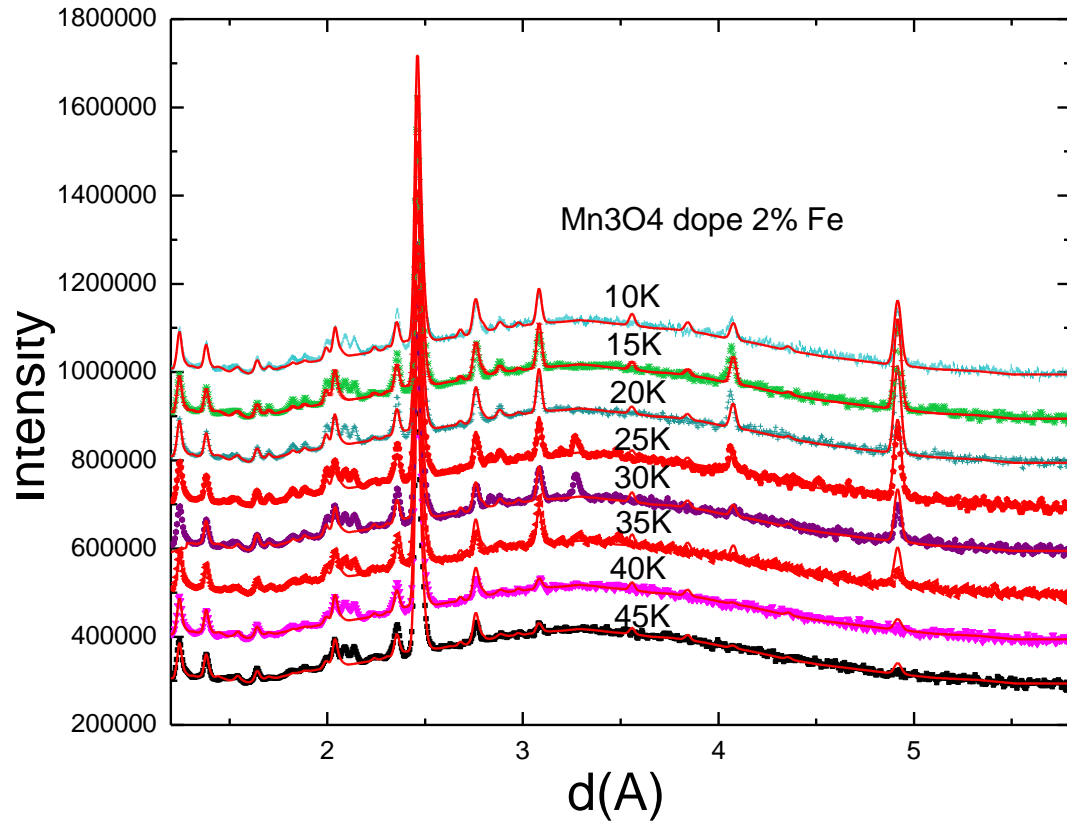
Đối tượng chính của luận văn là vật liệu Mn_3O_4 pha tạp các kim loại chuyển tiếp, vì vậy, đồ thị Hình 3.3 thể hiện phổ nhiễu xạ neutron của vật liệu Mn_3O_4 pha tạp 2% Ni. Bằng phương pháp xử lý Rietveld, kết quả đã cho ra tại các nhiệt độ khác nhau, cấu trúc tinh thể của vật liệu có pha tạp vẫn giữ nguyên cấu trúc tinh thể với nhóm không gian I41/amd, tuy nhiên kích thước của ô mạng có sự thay đổi, giá trị của hằng số mạng a, b và c đều giảm đi so với vật liệu không pha tạp. Ngoài ra, góc liên kết tại bát diện và tứ diện đều giảm, có thể điều này là nguyên nhân chính làm cho cấu trúc từ tính của vật liệu Mn_3O_4 pha tạp 2% Ni khác biệt so với vật liệu không pha tạp. Ba đỉnh từ tính đều xuất hiện từ rất sớm khi nhiệt độ được hạ dưới 30 K, điều này cho thấy cấu trúc từ của vật liệu có pha tạp Ni chỉ có dạng cấu trúc AFM giống như của vật liệu Mn_3O_4 không pha tạp chứ không thể hiện các cấu trúc từ tính phức tạp khác như ở các khoảng nhiệt độ từ 20-40 K.



Hình 3.3. Phổ nhiễu xạ của Mn_3O_4 pha tạp 2% Ni tại các nhiệt độ khác nhau, có thể thấy rõ sự tăng cường rõ rệt của các đỉnh từ tính khi nhiệt độ dưới 25 K.

Đối với vật liệu Mn_3O_4 pha tạp 2% Fe thì cấu trúc tinh thể tại các nhiệt độ thấp vẫn duy trì cấu trúc không đổi với cùng nhóm đối xứng $I41/amd$ với các hằng số mạng đều nhỏ hơn vật liệu Mn_3O_4 thuần. Tuy nhiên giá trị của hằng số mạng $a = b$ khi pha tạp Fe lại lớn hơn khi pha tạp Ni, còn trục c lại nhỏ hơn. Chính điều này làm dẫn đến sự tăng lên của các góc liên kết α_A , β_A và α_B , tuy nhiên lại giảm đi một chút góc liên kết β_B . Chính sự thay đổi các góc liên kết này và tính chất từ của Fe đã làm xuất hiện cả 3 đỉnh từ tính tại vị trí 3,1 Å, 4 Å và 5 Å ở nhiệt độ tương đối sớm khoảng 35 K. Điều này cho thấy sự tăng lên của nhiệt độ chuyển pha Neel khi pha tạp vật liệu Fe, và kết quả cũng cho thấy khi pha tạp Fe với tỉ lệ rất nhỏ chỉ 2%, cấu trúc từ tính cũng thay đổi hoàn toàn. Vật

liệu Mn_3O_4 khi pha tạp Fe 2% dưới nhiệt độ thấp chỉ thể hiện cấu trúc từ tính AFM giống vật liệu Mn_3O_4 thuần tại nhiệt độ 10K.



Hình 3.4. Phổ nhiễu xạ của Mn_3O_4 pha tạp 2% Fe tại các nhiệt độ khác nhau, có thể thấy rõ sự tăng cường rõ rệt của các đỉnh từ tính khi nhiệt độ dưới 35 K.

Từ các kết quả ở trên, cấu trúc tinh thể của các loại vật liệu được đưa ra ở Bảng 3.1 và từ đó có thể tính toán ra được hóa trị liên kết của các cation tại các vị trí khác nhau được đưa ra tại Bảng 3.1

Bảng 3.1. Các thông số cấu trúc, độ dài và góc liên kết đặc trưng ở $T = 45$ K đối với các giá trị từ hình ảnh nhiễu xạ NPD.

$\text{Mn}_{2.98}\text{T}_{0.02}\text{O}_4$	Mn	Fe	Ni	Co
a (Å)	5,757(2)	5,756(3)	5,752(3)	5,752(2)
c (Å)	9,435(4)	9,400(9)	9,413(7)	9,408(6)
O x	0,2225(14)	0,2222(19)	0,2239(16)	0,2235(13)
z	0,3870(7)	0,3867(9)	0,3868(8)	0,3861(6)
A-O	2,055(4)	2,051(10)	2,045(5)	2,042(7)
α_A	102,1(6)	102,4(8)	101,9(7)	102,3(5)
β_A	113,3(5)	113,1(6)	113,4(6)	113,2(4)
B-O _a	2,251(7)	2,246(9)	2,247(8)	2,253(6)
B-O _e	1,930(6)	1,928(8)	1,933(7)	1,932(6)
α_B	96,9(5)	96,9(8)	96,6(6)	96,0(4)
β_B	96,4(4)	96,3(6)	96,2(5)	96,6(5)

Trong thiết lập đầu tiên của đối xứng $I41/amd$, các nguyên tử kim loại chuyển tiếp nằm ở vị trí 4a (0, 0, 0) và 8d (0, 1/4, 5/8) và nguyên tử oxy nằm ở 16d (0, x , z) của ô cơ sở. A, B, a và e ghi nhãn các cation tứ diện và bát diện và khoảng cách B-O ở đỉnh và xích đạo tương ứng. α_A và β_A là hai góc của tứ diện. α_B và β_B lần lượt là góc lớn nhất của $\text{O}_1\text{-Mn-O}_1$ và $\text{O}_e\text{-Mn-O}_e$.

Dựa trên khoảng cách liên kết M-O thu được bằng cách sử dụng phương pháp nội suy tiêu chuẩn [26] tổng hóa trị liên kết (BVS) [27] được tính toán cho hai vị trí kim loại chuyển tiếp M1 và M2, như thể hiện trong Bảng 3.2.

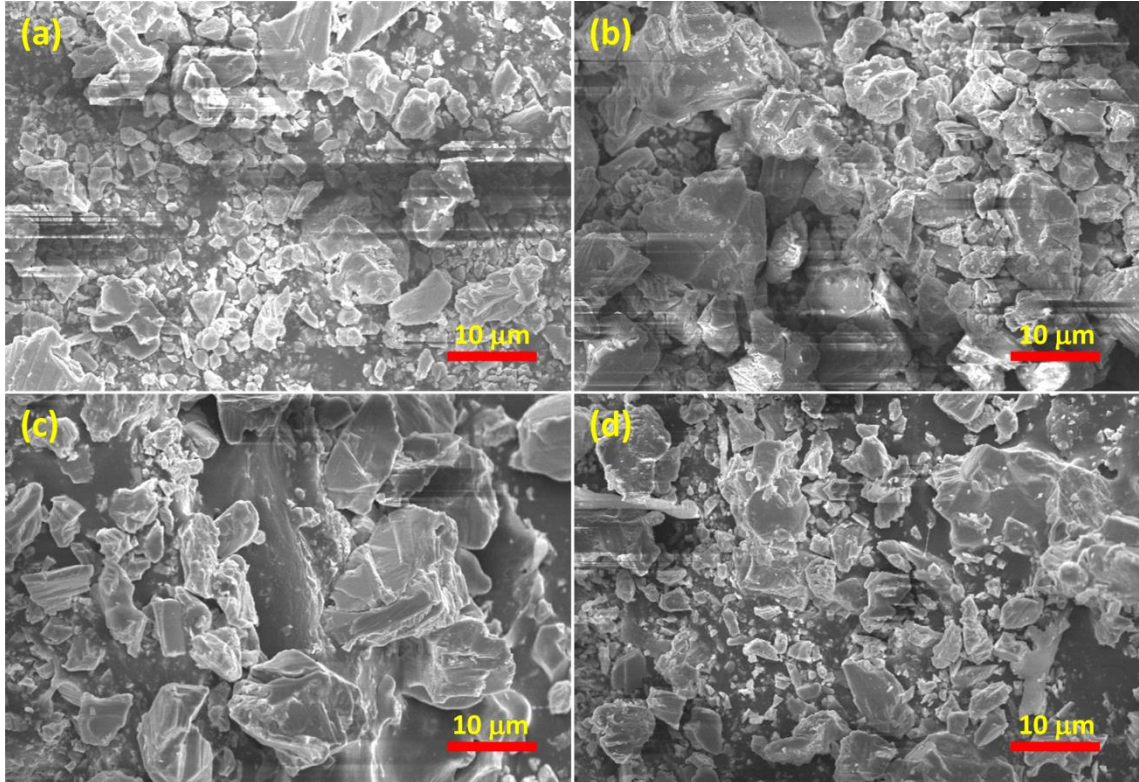
Bảng 3.2. Tổng hóa trị liên kết được tính toán cho các cation Mn và T với các trạng thái oxy hóa có thể có của chúng tại các vị trí tứ diện A và bát diện B dựa trên dữ liệu NPD cấu trúc thu được ở 45 K.

	$\text{Mn}_{2.98}\text{T}_{0.02}\text{O}_4$	Mn	Fe	Ni	Co
A	Mn^{2+}	2,033	2,047	2,014	2,047
	T^{2+}	-	1,708	1,394	1,571
B	Mn^{3+}	3,002	3,057	3,069	3,057
	T^{3+}	-	3,088	2,512	2,193
	T^{2+}	-	2,886	2,304	2,544

Kết quả nhiễu xạ neutron đã chỉ ra rằng vật liệu Mn_3O_4 thuần và các vật liệu Mn_3O_4 có pha tạp kim loại chuyển tiếp đều giữ vững cấu trúc tinh thể với cùng nhóm không gian I41/amd. Khi pha tạp các kim loại chuyển tiếp vào thì các hằng số mạng đều giảm, dẫn đến sự thay đổi các khoảng cách liên kết và góc liên kết giữa các cation và Oxy. Chính điều này đã làm thay đổi hoàn toàn cấu trúc từ tính của vật liệu Mn_3O_4 pha tạp kim loại chuyển tiếp so với vật liệu Mn_3O_4 thuần, vật liệu có pha tạp kim loại chuyển tiếp đều thể hiện chỉ một cấu trúc từ dạng AFM dọc theo trục c khi nhiệt độ hạ thấp dưới nhiệt độ Neel.

3.2 KẾT QUẢ SEM

Để khảo sát cấu trúc bề mặt của vật liệu Mn_3O_4 pha tạp và vật liệu Mn_3O_4 thuần, mẫu khảo sát SEM đã được thực hiện.



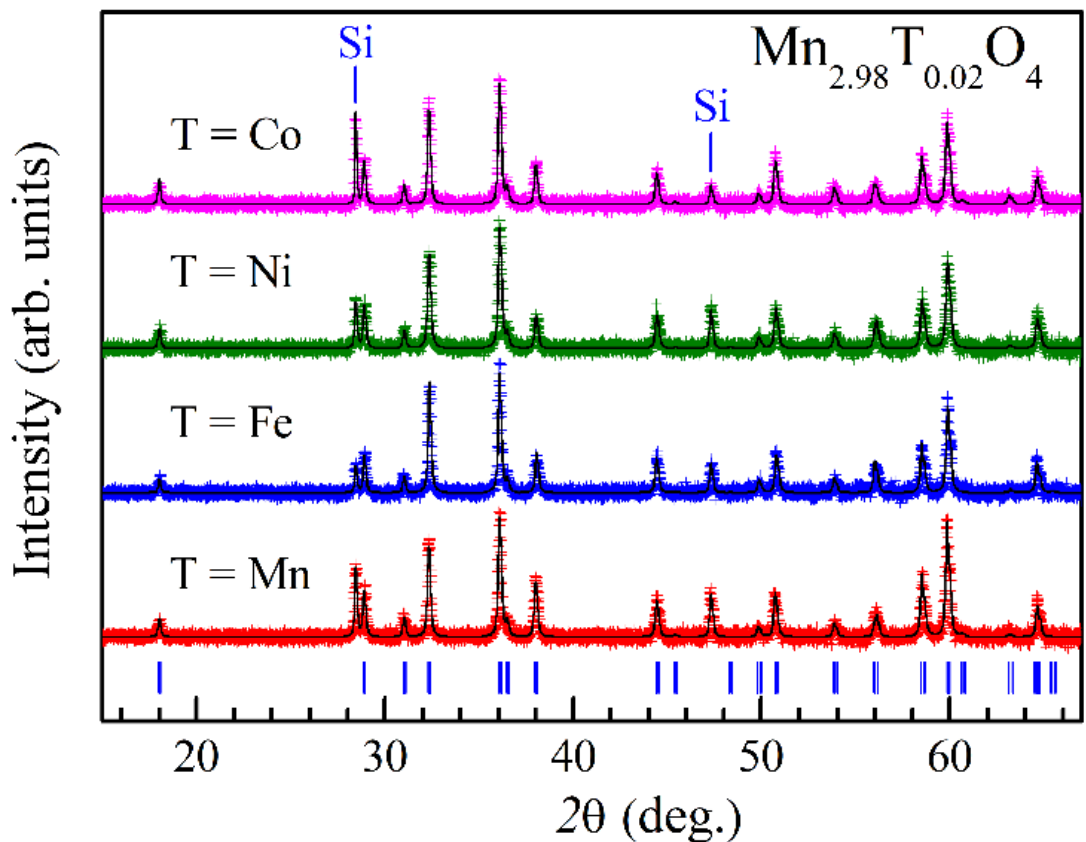
Hình 3.5. Ảnh SEM của các mẫu (a) Mn_3O_4 , (b) Mn_3O_4 pha tạp 2% Fe, (c) Mn_3O_4 pha tạp 2% Co và (d) Mn_3O_4 pha tạp 2% Ni

Hình 3.5 cho thấy ảnh SEM của Mn_3O_4 và các mẫu Mn_3O_4 pha tạp. Chúng ta có thể thấy rằng vật liệu spinel Mn_3O_4 được cấu tạo từ các hạt với nhiều kích thước và hình dạng vi mô khác nhau. Hợp chất Mn_3O_4 thuần bao gồm các hạt có đường kính $d = 1-8 \mu m$, khá nhỏ so với kích thước hạt của các hợp chất Mn_3O_4 pha tạp với $d = 3-15 \mu m$. Điều này chứng tỏ sự pha tạp kim loại chuyển tiếp trong Mn_3O_4 có xu hướng làm giảm ranh giới hạt và tăng cường kích thước hạt d. Điều này có thể giải thích rằng chính sự thay đổi liên kết của các vật liệu pha

tạp làm các liên kết này mạnh hơn và tạo ra các hạt có kích thước lớn hơn so với vật liệu thuần.

3.3. KẾT QUẢ NHIỀU XẠ TIA X

Để kiểm chứng lại một lần nữa cấu trúc tinh thể của các vật liệu, phương pháp nhiễu xạ XRD đã được thực hiện. Trên hình 3.6 thể hiện phổ nhiễu xạ XRD đo tại nhiệt độ phòng và áp suất thường của Mn_3O_4 thuần và các vật liệu Mn_3O_4 pha tạp kim loại chuyển tiếp. Những gạch dọc màu xanh thể hiện vị trí đỉnh của của cấu trúc tứ giác với đối xứng I41/amd. Các đỉnh cường độ cao nhất của Si sử dụng làm chất hiệu chuẩn được đánh dấu bằng ký hiệu Si.



Hình 3.6. Mẫu XRD của $Mn_{2.98}T_{0.02}O_4$ (với $T = Mn, Fe, Ni$ và Co) được đo ở nhiệt độ phòng và được xử lý bằng phương pháp Rietveld.

Giản đồ nhiễu xạ XRD được xử lý bằng phương pháp Rietveld chỉ ra rằng việc sử dụng cấu trúc tinh thể Spinel tứ giác I41/amd với các tham số mạng $a = b = 5,76 \text{ \AA}$ và $c = 9,46 \text{ \AA}$ phù hợp nhất với phổ nhiễu xạ XRD thu được của tất cả các mẫu. Không quan sát thấy sự hiện diện của pha thứ cấp, cho thấy pha tứ giác trong các mẫu này. Các hằng số mạng tinh thể a và c và thể tích ô đơn vị V được liệt kê trong Bảng 3.3.

Trong Bảng 3.3 chỉ ra rằng sự thay thế của Fe, Ni hoặc Co vào vật liệu Mn_3O_4 gây ra sự giảm cả hai thông số mạng với sự thay đổi lớn hơn trong thông số c . Nó dẫn đến sự giảm của thể tích ô mạng V và tỷ lệ c/a khi so sánh vật liệu pha tạp kim loại chuyển tiếp với vật liệu chưa pha tạp.

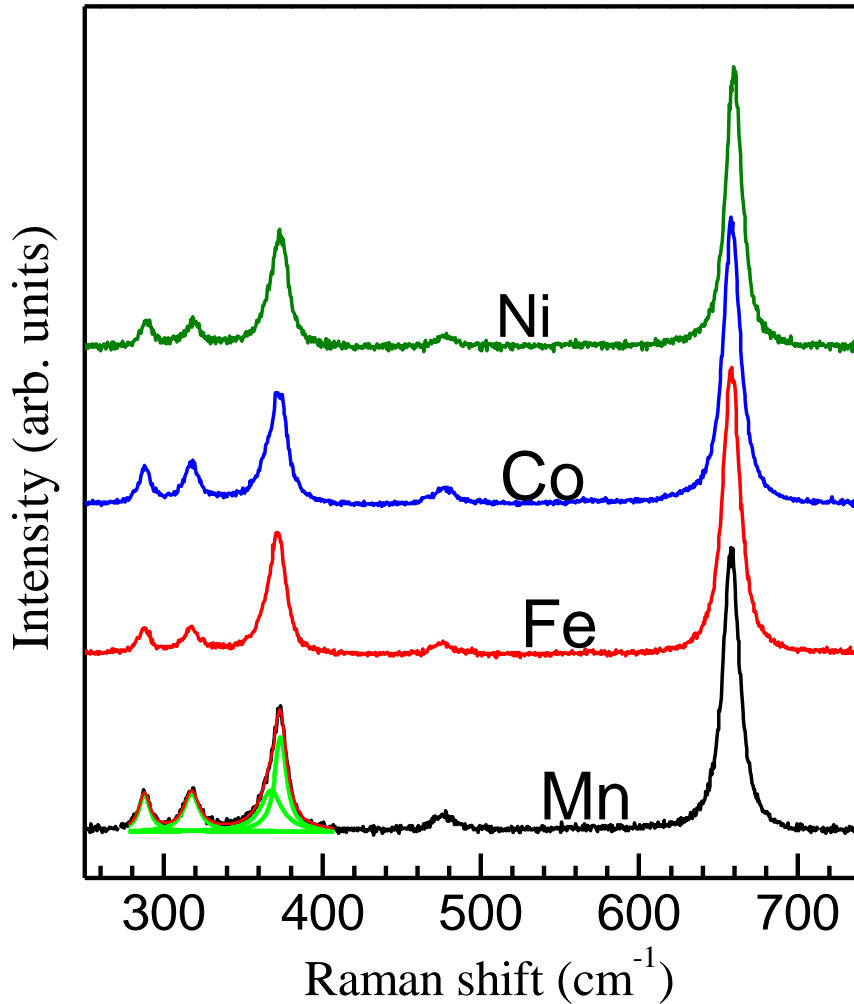
Bảng 3.3. Hằng số mạng tinh thể, $a = b$, c , thể tích ô đơn vị và tỉ lệ c/a của các vật liệu $\text{Mn}_{2.98}\text{T}_{0.02}\text{O}_4$ với $T = \text{Mn, Fe, Ni}$ và Co .

$\text{Mn}_{2.98}\text{T}_{0.02}\text{O}_4$	Mn	Fe	Ni	Co
$a=b$ (Å)	5,757(2)	5,756(3)	5,752(3)	5,752(2)
c (Å)	9,435(4)	9,400(9)	9,413(7)	9,408(6)
V (Å ³)	312,705	311,436	311,003	311,268
Tỉ lệ c/a	1,639	1,633	1,636	1,635

Với kết quả nhiễu xạ tia X, một lần nữa khẳng định lại kết quả về cấu trúc tinh thể của phương pháp nhiễu xạ neutron, ngoài ra, cũng cho thấy sự phù hợp của kết quả về cấu trúc Mn_3O_4 thuần phù hợp với các nghiên cứu trước đó. Khi hai phương pháp hiện đại đều cho kết quả tốt và phù hợp thì có thể khẳng định phương pháp chế tạo đã tạo ra được vật liệu Mn_3O_4 tinh khiết và các kết quả của các phép đo là đáng tin cậy đối với các nhóm vật liệu pha tạp.

3.3. KẾT QUẢ PHÉP ĐO RAMAN

Để khảo sát thêm ảnh hưởng của việc pha tạp kim loại chuyển tiếp với nồng độ 2% lên dao động của mạng tinh thể cũng như liên kết trong mạng tinh thể thì phép đo Raman đã được thực hiện và kết quả được thể hiện trên Hình 3.7.



Hình 3.7. Phổ Raman của nhóm vật liệu $Mn_{2.98}T_{0.02}O_4$ với $T = Mn, Fe, Ni$ và Co tại nhiệt độ phòng.

Phổ Raman của nhóm vật liệu cho thấy khi pha tạp không tạo ra các liên kết mới cũng như không tạo ra các sai hỏng trong mạng tinh thể nên không xuất hiện thêm các đỉnh lạ của vật liệu pha tạp so với vật liệu Mn_3O_4 thuần. Phổ Raman cho thấy sự xuất hiện của 6 đỉnh đặc trưng được liệt kê vị trí đỉnh trên Bảng 3.4.

Bảng 3.4. Vị trí đỉnh của các đỉnh đặc trưng của các mẫu Mn_3O_4 và Mn_3O_4 pha tạp.

$Mn_{2.98}T_{0.02}O_4$	Mn	Fe	Ni	Co
Đỉnh 1	658,1	658,2	659,8	658,4
Đỉnh 2	476,6	475,6	477,7	476,9
Đỉnh 3	373,7	373,8	374,4	373,8
Đỉnh 4	367,5	367,6	368,3	367,7
Đỉnh 5	317,4	317,5	318,6	317,6
Đỉnh 6	287,6	287,6	289,1	288,1

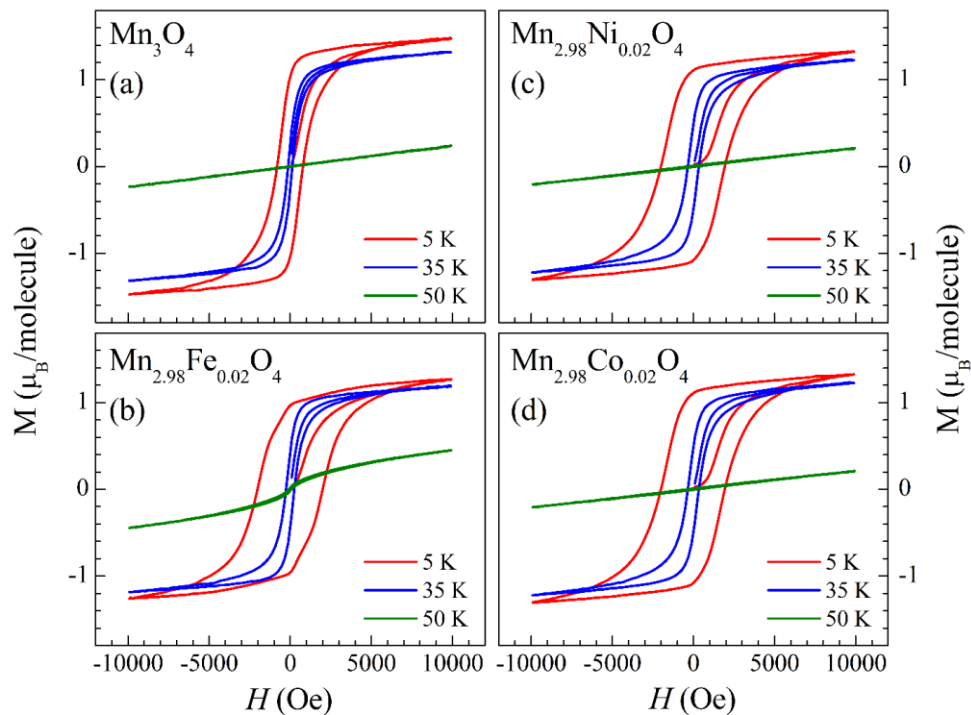
Đặc tính cấu trúc của các mẫu cũng được kiểm tra bằng quang phổ Raman. Trong phổ Raman của tất cả các mẫu này, quan sát thấy sáu chế độ dao động nằm ở $\nu \sim 658, 476, 373, 367, 317$ và 287 cm^{-1} , phù hợp với những gì đã báo cáo trước đây đối với Mn_3O_4 tinh khiết và các vật liệu có cấu trúc spinel khác [23–25]. Vị trí của các đỉnh Raman đối với các mẫu này thu được bằng cách giải mã của phổ Raman thành tổng của các hàm giả Voigt và được liệt kê trong bảng 3.2. Đối với cấu trúc tinh thể tứ giác với đối xứng $I41/amd$, lý thuyết nhóm dự đoán 10 chế độ hoạt động Raman, $\Gamma = 2 A_{1g} + 3 B_{1g} + B_{2g} + 4 E_g$. Theo các nghiên cứu trước đây [23–25], vạch cường độ cao nhất ở $\sim 658 \text{ cm}^{-1}$ có thể được gán cho chế độ A_{1g} liên quan đến chuyển động của các nguyên tử oxy bên trong khối bát diện BO_6 và liên quan đến sự biến dạng Jahn-Teller, trong khi độ rộng và chế độ cường độ thấp ở $\sim 476 \text{ cm}^{-1}$ được gán cho chế độ kéo dài liên kết A-O. Ví dụ như chế độ kéo dài của các vị trí tứ diện. Các đỉnh nằm ở $\sim 373,7$ và $\sim 317 \text{ cm}^{-1}$ là

các chế độ B_{2g} và A_{1g} tương ứng với các chế độ uốn và sự kéo dài không đối xứng của các loại oxy cầu. Hai chế độ còn lại ở ~ 367 và 287 cm^{-1} được gán cho dao động B_{1g} .

Bản chất của bốn chế độ còn lại là không rõ ràng và được cho là có liên quan đến dao động oxy trong các vị trí AO_4 và / hoặc BO_6 bát diện. Hơn nữa, bốn chế độ này cho thấy sự thay đổi tần số khi pha tạp tương tự như được quan sát đối với chế độ tần số cao nhất. Do đó, chúng tôi nghĩ rằng bốn chế độ nói trên rất có thể là do sự dao động oxy trong bát diện BO_6 . Cần lưu ý rằng pha tạp Ni gây ra sự gia tăng tần số lớn hơn đáng kể của các chế độ liên quan đến dao động oxy trong bát diện BO_6 so với chế độ do pha tạp Fe và Co gây ra.

3.8. KẾT QUẢ ĐO TỪ KẾ MẪU RUNG

Để khảo sát tính chất từ tính vĩ mô của nhóm vật liệu, phép đo đường cong từ trễ và đường cong từ nhiệt đã được thực hiện.



Hình 3.8. Đường cong từ trễ tại các nhiệt độ khác nhau.

Trên Hình 3.8 thể hiện đường cong từ trễ của vật liệu Mn_3O_4 thuần và các vật liệu Mn_3O_4 pha tạp kim loại chuyển tiếp tại các nhiệt độ khác nhau. Cả 4 loại vật liệu đều thể hiện tính chất sắt từ ở nhiệt độ 5 K, nhưng khi tăng lên 35 K thì lực kháng từ giảm đáng kể và đến 50 K thì vật liệu thể hiện tính chất của vật liệu thuận từ. Kết quả này phù hợp với kết quả của phương pháp nhiễu xạ neutron, nhóm vật liệu chỉ thể hiện tính chất AFM ở nhiệt độ dưới nhiệt độ Neel.

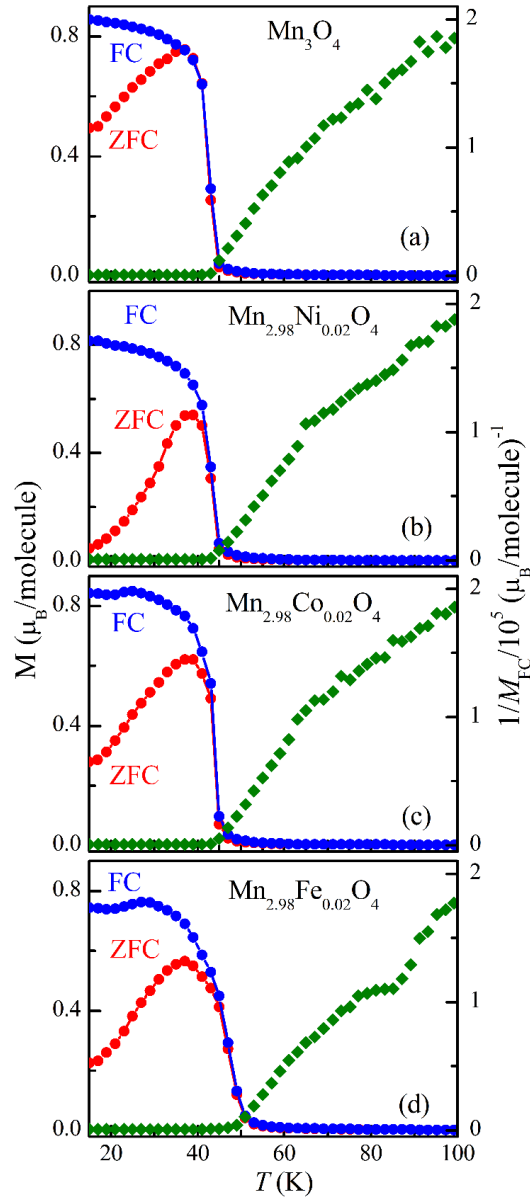
Từ hình 3.8 đã tính toán ra được các giá trị độ từ hóa bão hòa, lực kháng từ và từ dư của các vật liệu, kết quả được liệt kê trên Bảng 3.5.

Bảng 3.5. Các giá trị từ đặc trưng T_N , M_S , M_R và H_C ở $T = 5$ K đối với các mẫu $\text{Mn}_{2,98}\text{T}_{0,02}\text{O}_4$ ($T = \text{Mn, Fe, Ni}$ và Co).

$\text{Mn}_{2,98}\text{T}_{0,02}\text{O}_4$	T_N (K)	M_S (μ_B)	M_R (μ_B)	H_C (Oe)
Mn	42,70	1,525	0,894	913,09
Fe	46,98	1,282	0,905	2053,36
Ni	42,93	1,390	0,986	2093,53
Co	43,82	1,284	0,955	2312,13

Từ Bảng 3.5, chúng ta thấy khi pha tạp các kim loại chuyển tiếp (Fe, Co, Ni) với nồng độ rất thấp chỉ 2% nhưng các tính chất từ tính thay đổi rất rõ rệt. Nhiệt độ T_N của các mẫu pha tạp đều tăng so với chưa pha tạp. Cụ thể hơn, khi pha tạp Fe cho nhiệt độ chuyển pha Neel cao nhất, tăng hơn 4 K so với mẫu không pha tạp. Về từ hóa bão hòa thì pha tạp lại làm giảm từ hóa bão hòa, có thể lý do là tạo ra sự bất đồng nhất trong tương tác từ của khối vật liệu. Từ dư của vật liệu pha tạp lại tăng rõ rệt, đặc biệt là Ni. Lý do có thể giải thích do việc tạo thành các domain có kích thước lớn hơn, kết quả này thấy rõ ở hình ảnh chụp SEM. Và điều này cũng thể hiện rõ ở việc tăng gần như gấp đôi giá trị của lực kháng từ khi pha tạp so với vật liệu không pha tạp.

Để đo nhiệt độ chuyển pha Neel T_N , phép đo đường cong từ nhiệt đã được thực hiện. Hình 3.9 thể hiện kết quả đường cong từ nhiệt của các vật liệu trong 2 trường hợp có từ trường ngoài FC và không có từ trường ngoài ZFC (Zero Field Cooling).



Hình 3.9. Đường cong từ nhiệt.

CHƯƠNG 4. KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

4.1. KẾT LUẬN

Trong luận văn này, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu một cách có hệ thống và chi tiết sự thay đổi tính chất từ của vật liệu Mn_3O_4 khi thay đổi các kim loại chuyển tiếp (Fe, Co, Ni), chỉ ra được tính chất từ của các loại vật liệu pha tạp này. Ngoài ra đề tài cũng chỉ ra được những thay đổi về cấu trúc tinh thể của vật liệu khi pha tạp. Từ các kết quả trên, chúng tôi rút ra những kết luận sau:

1. Mn_3O_4 và các mẫu Mn_3O_4 sau khi pha tạp đều được cấu tạo từ các hạt với nhiều kích thước và hình dạng vi mô khác nhau. Sự pha tạp kim loại chuyển tiếp trong Mn_3O_4 có xu hướng làm giảm ranh giới hạt và tăng cường kích thước hạt d.
2. Sự thay thế của Fe, Co hoặc Ni vào vật liệu Mn_3O_4 gây ra sự giảm cả hai thông số mạng với sự thay đổi lớn hơn trong thông số c. Nó dẫn đến sự giảm của thể tích ô mạng V và tỷ lệ c/a khi so sánh vật liệu pha tạp kim loại chuyển tiếp với vật liệu chưa pha tạp.
3. Phổ Raman chỉ ra rằng khi pha tạp các kim loại chuyển tiếp (Fe, Co, Ni) thì không xuất hiện thêm các đỉnh mới chứng tỏ không có tạo ra các liên kết mới, cũng như không xuất hiện sự sai hỏng mạng khi pha tạp.
4. Khi pha tạp các kim loại chuyển tiếp (Fe, Co, Ni) với nồng độ rất thấp chỉ 2% nhưng các tính chất từ tính thay đổi rất rõ rệt: các giá trị đặc trưng như nhiệt độ T_c , từ dư M_r , lực kháng từ H_c của các mẫu pha tạp đều tăng so với chưa pha tạp, trong khi đó pha tạp lại làm giảm từ hóa bão hòa M_s so với khi chưa pha tạp.
5. Kết quả nhiễu xạ neutron đã chỉ ra rằng các vật liệu pha tạp vẫn giữ nguyên cấu trúc tinh thể với nhóm không gian $I41/amd$. Tuy nhiên, khi pha tạp kim loại chuyển tiếp với nồng độ thấp đã làm thay đổi tính chất từ so với vật liệu chưa pha tạp, đó là các vật liệu pha tạp chỉ thể hiện duy nhất một cấu trúc từ dạng AFM khi hạ nhiệt độ thấp.

4.2. KIẾN NGHỊ

Để tiếp tục làm rõ sự thay đổi tính chất từ cũng như những thay đổi về cấu trúc của loại vật liệu Mn_3O_4 khi thay đổi các kim loại chuyển tiếp (Fe, Co, Ni) chúng tôi sẽ tiến hành đo các kết quả khi pha tạp Mn_3O_4 ở áp suất cao. Hơn nữa, khi pha tạp các kim loại chuyển tiếp (Fe, Co, Ni) với nồng độ rất thấp chỉ 2% nhưng các tính chất từ tính thay đổi rất rõ rệt, hướng nghiên cứu tiếp theo sẽ đo các kết quả với nồng độ pha tạp khác.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. M. Kim, X. M. Chen, Y. I. Joe, E. Fradkin, P. Abbamonte, and S. L. Cooper, 2010, Mapping the Magnetostructural Quantum Phases of Mn_3O_4 , *Physical Review Letters*, 104, pp 136402.
2. V. Tsurkan, H. A. Krug von Nidda, J. Deisenhofer, P. Lunkenheimer, and A. Loidl, 2021, On the complexity of spinels: Magnetic, electronic, and polar ground states, *Physics Reports*, 926, pp 1.
3. V. Kocsis, S. Bordács, D. Varjas, K. Penc, A. Abouelsayed, C. A. Kuntscher, K. Ohgushi, Y. Tokura, and I. Kézsmárki, 2013, Magnetoelasticity in Cr_2O_4 spinel oxides (= Mn, Fe, Co, Ni, and Cu), *Physical Review B*, 87, pp 064416.
4. V. Fritsch, J. Hemberger, N. Büttgen, E.-W. Scheidt, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl, and V. Tsurkan, 2004, Spin and Orbital Frustration in MnSc_2S_4 and FeSc_2S_4 , *Physical Review Letters*, 92, pp 116401.
5. R. Fichtl, V. Tsurkan, P. Lunkenheimer, J. Hemberger, V. Fritsch, H.-A. K. von Nidda, E.-W. Scheidt, and A. Loidl, 2005, Orbital Freezing and Orbital Glass State in FeCr_2S_4 , *Physical Review Letters*, 94, pp 027601.
6. K. Singh, A. Maignan, C. Simon, and C. Martin, Appl, 2011, FeCr_2O_4 and CoCr_2O_4 spinels: Multiferroicity in the collinear magnetic state? *Applied Physics Letters*, 99, pp 172903.
7. K. H. Lee, H. Chang, I. Y. Hwang, J. H. Chung, H. W. Kang, S. J. Kim, and S. Lee, 2015, Diluted orbital degeneracy and large orthorhombic distortions in ferrimagnetic spinel $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$, *Physical Review B*, 91, pp 064404.
8. J. H. Chung, K. H. Lee, Y. S. Song, T. Suzuki, and T. Katsufuji, J., 2013, Low Temperature Structural Instability of Tetragonal Spinel Mn_3O_4 , *Journal of the Physical Society of Japan*, 82, pp 034707.
9. D. Das, R. Biswas, and S. Ghosh, J., 2016, Systematic analysis of structural and magnetic properties of spinel CoB_2O_4 (B = Cr, Mn and Fe)

- compounds from their electronic structures, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28, pp 446001.
10. J. H. Chung, M. Matsuda, S. H. Lee, K. Kakurai, H. Ueda, T. J. Sato, H. Takagi, K. P. Hong, and S. Park, 2005, Statics and Dynamics of Incommensurate Spin Order in a Geometrically Frustrated Antiferromagnet CdCr_2O_4 , *Physical Review Letters*, 95, pp 247204.
 11. J. H. Chung, J. H. Kim, S. H. Lee, T. J. Sato, T. Suzuki, M. Katsumura, and T. Katsufuji, 2008, Erratum: Magnetic excitations and orbital physics in the ferrimagnetic spinels MnB_2O_4 (B=Mn, V), *Physical Review B*, 77, pp 054412.
 12. F. Guillou, S. Thota, W. Prellier, J. Kumar, and V. Hardy, 2011, Magnetic transitions in Mn_3O_4 and an anomaly at 38 K in magnetization and specific heat, *Physical Review B*, 83, pp 094423.
 13. T. Suzuki and T. Katsufuji, 2008, Magnetodielectric properties of spin-orbital coupled system Mn_3O_4 , *Physical Review B*, 77, pp 220402(R).
 14. B. Boucher, R. Buhl, and M. Perrin, J. Appl., 1971, Magnetic Structure of Mn_3O_4 by Neutron Diffraction, *Journal of Applied Physics*, 42, pp 1615.
 15. B. Chardon, F. Vigneron, J. Magn. Magn., 1986, Mn_3O_4 commensurate and incommensurate magnetic structures, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 58, pp 128-134.
 16. Y. Nii, H. Sagayama, H. Umetsu, N. Abe, K. Taniguchi, and T. Arima, 2013, Interplay among spin, orbital, and lattice degrees of freedom in a frustrated spinel Mn_3O_4 , *Physical Review B*, 87, pp 195115.
 17. A. V Belushkin et al., 2013, Evolution of Primordial Neutrino Helicities in Astrophysical Magnetic Fields and Implications for Their De, Evolution of Primordial Neutrino Helicities in Astrophysical Magnetic Fields and Implications for Their De, *Physics of Particles and Nuclei Letters*, 10, pp 436.

18. H. M. Rietveld, 1969, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *Journal of Applied Crystallography*, 2, pp 65.
19. J. Darul, C. Lathe, P. Piszora, 2013, Mn₃O₄ under High Pressure and Temperature: Thermal Stability, Polymorphism, and Elastic Properties, *Journal of Physical Chemistry C*, 117, pp 23487-23494.
20. Lv, H; Yao, M; Li, Q; Li, Z; Liu, Bo; Liu, Ran; Lu, S; Li, D; Mao, Jun; Ji, X; Liu, J; Chen, Z; Zou, Bo; Cui, T; Liu, B, 2012, Effect of Grain Size on Pressure-Induced Structural Transition in Mn₃O₄, *Journal of Physical Chemistry C*, 116, pp 2165.
21. X. J. Liu, S. Xu, K. Kato, Y. Moritomo, 2002, Pressure-Induced Phase Transition in Mn₃O₄ as Investigated by Raman Spectroscopy, *Journal Physical Society of Japan*, 71, pp 2820.
22. J. Li, B. Liu, J. Dong, C. Li, Q. Dong, T. Lin, R. Liu, P. Wang, P. Shen, Q. Li, B. Liu, 2020, Size and morphology effects on the high pressure behaviors of Mn₃O₄ nanorods, *Nanoscale Advances*, 2, pp 5841.
23. Mirjana Bijelić, Xiang Liu, Q. Sun, Aleksandra B. Djurišić, Mao Hai Xie, Alan M. C. Ng, Christian Suchomski, Igor Djerdj, Željko Skoko, Jasminka Popović, 2015, Long cycle life of CoMn₂O₄ lithium ion battery anodes with high crystallinity, *Journal of Materials Chemistry A*, (3), pp 1479.
24. Lorenzo Malavasi, Pietro Galinetto, Maria C. Mozzati, Carlo B. Azzoni and Giorgio Flora, 2002, Raman spectroscopy of AMn₂O₄ (A = Mn, Mg and Zn) spinels, *Physical Chemistry Chemical Physics*, (4), pp 3876-3880.
25. M. Kim, X. M. Chen, X. Wang, C. S. Nelson, R. Budakian, P. Abbamonte, and S. L. Cooper, 2011, Pressure and field tuning the

magnetostructural phases of Mn_3O_4 : Raman scattering and x-ray diffraction studies, *Physical Review B*, 84, pp 174424.

26. Jae-Ho Chung, Kee Hwan Lee, Young-Sang Song, Takehito Suzuki, and Takuro Katsufuji, 2013, Low Temperature Structural Instability of Tetragonal Spinel Mn_3O_4 , *Journal of the Physical Society of Japan*, 82(3), pp 034707.
27. V. Baron EMAIL logo , J. Gutzmer , H. Rundlöf and R. Tellgren, 1998, The influence of iron substitution on the magnetic properties of hausmannite, $\text{Mn}^{2+}(\text{Fe},\text{Mn})^{3+}_2\text{O}_4$, *American Mineralogist*, 83, pp 786-793.
28. D. P. Kozlenko, N. T. Dang, S. E. Kichanov, L. T. P. Thao, A. V. Rutkavkas, E. V. Lukin, B. N. Savenko, N. Tran, D. T. Khan, L. V. Truong-Son, L. H. Khiem, B. W. Lee, T. L. Phan, N. L. Phan, N. Truong-Tho, N. N. Hieu, T. A. Tran, and M. H. Phan, 2022, High pressure enhanced magnetic ordering and magnetostructural coupling in the geometrically frustrated spinel Mn_3O_4 , *Physical Review B*, 105, pp 094430-2