

**BỘ GIÁO DỤC  
VÀ ĐÀO TẠO**

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

**HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**



**Nguyễn Thành Nghiêm**

**ÁP DỤNG KỸ THUẬT NHIỄU XẠ NƠTRON ĐỂ NGHIÊN CỨU  
TÍNH CHẤT TỪ CỦA VẬT LIỆU COMPOSITE  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6\text{-CoO}$**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ NGÀNH VẬT LÝ**

**Khánh Hòa – 2023**

**BỘ GIÁO DỤC**

**VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC**

**VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

**HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**



**Nguyễn Thành Nghiêm**

**ÁP DỤNG KỸ THUẬT NHIỄU XẠ NƠTRON ĐỂ NGHIÊN CỨU  
TÍNH CHẤT TỪ CỦA VẬT LIỆU COMPOSITE  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6\text{-CoO}$**

Chuyên ngành : Vật lý nguyên tử và hạt nhân

Mã số: 8440106

**LUẬN VĂN THẠC SĨ NGÀNH VẬT LÝ**

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

PGS. TS. Đặng Ngọc Toàn

**Khánh Hòa – 2023**

## **LỜI CAM ĐOAN**

*Để có thể hoàn thiện được luận văn, tôi đã rất chăm chỉ làm không ngừng nghỉ để được kết quả này. Tôi xin cam kết đề tài nghiên cứu này là quá trình do tôi tự tìm tòi và học hỏi. Chính vì thế, kết quả nghiên cứu này luôn trung thực và khách quan nhất. Kết quả nghiên cứu này chưa được xuất hiện trong một tài liệu nghiên cứu trước đây. Tôi sẽ chịu trách nhiệm nếu có hành động sai phạm.*

Khánh Hòa, tháng 3 năm 2023

**Tác giả**

**Nguyễn Thành Nghiêm**

## LỜI CẢM ƠN

Trong khi thực hiện luận văn, tôi đã có được sự hỗ trợ tận tình bởi nhiều thầy cô giảng dạy các môn liên quan đến chuyên ngành Vật lý nguyên tử và hạt nhân. Trong đó, tôi đặc biệt bày tỏ lòng biết ơn đến thầy hướng dẫn của tôi là PGS – TS Đặng Ngọc Toàn ở Trường Đại học Duy Tân. Sự hỗ trợ tận tình của thầy đã giúp tôi hoàn thành nghiên cứu để tôi có thể làm được luận văn.

Tôi cũng xin cảm ơn với Học viện Khoa học và Công nghệ đã chú ý và đưa ra điều kiện hết mức thuận lợi để tôi theo đúng lịch học tập, cũng như nghiên cứu diễn ra một cách tốt đẹp. Không những thế, tôi cũng muốn cảm ơn các thầy cô ở phòng thí nghiệm khoa Vật Lý ở trường Đại học Sư phạm – Đại học Đà Nẵng đã giúp tôi rất nhiều, từ việc cài đặt máy móc đến quá trình thực hành.

Cuối cùng, để hoàn thiện đúng luận văn thì cũng xin được phép cảm ơn anh em, bố mẹ cũng tạo điều kiện để tôi hoàn thiện luận văn này.

Tuy nỗ lực, nhưng luận văn này còn chưa đầy đủ. Tôi rất mong Hội đồng đóng góp những nhận xét để đề tài này sẽ phát triển và toàn vẹn hơn.

Tôi xin được cảm ơn rất nhiều!

Khánh Hòa, tháng 3 năm 2023

**Tác giả**

**Nguyễn Thành Nghiêm**

## MỤC LỤC

<b>LỜI CAM ĐOAN</b>	
<b>LỜI CẢM ƠN</b>	
<b>MỤC LỤC</b> .....	1
<b>DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CHỮ VIẾT TẮT</b> .....	3
<b>DANH MỤC CÁC BẢNG</b> .....	4
<b>DANH MỤC HÌNH VẼ VÀ ĐỒ THỊ</b> .....	5
<b>MỞ ĐẦU</b> .....	8
<b>Chương 1: TỔNG QUAN TÀI LIỆU</b> .....	12
1.1. CƠ SỞ PHƯƠNG PHÁP NHIỄU XẠ NƠTRON.....	12
1.1.1. Tính chất cơ bản của hạt nơtron .....	12
1.1.2. Nơtron tương tác với vật chất .....	14
1.1.2.1. Sự suy giảm của nơtron khi đi vào vật chất.....	14
1.1.2.2. Tán xạ nơtron nhiệt.....	17
1.1.2.3. Tán xạ nơtron nhanh .....	19
1.1.2.4. Sự ảnh hưởng của tán xạ đàn hồi đến nơtron .....	21
1.1.3. Các kỹ thuật đo từ tán xạ nơtron.....	22
1.1.4. Phương pháp nhiễu xạ nơtron.....	24
1.2. VẬT LIỆU ĐA PHA ĐIỆN TỬ .....	29
1.3. VẬT LIỆU $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ .....	30
<b>Chương 2: NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM</b> ....	37
2.1. CÁC KỸ THUẬT CHẾ TẠO MẪU .....	37
2.1.1. Kỹ thuật phản ứng pha rắn.....	37
2.1.2. Nguyên liệu.....	37
2.2. NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC TINH THỂ CỦA VẬT LIỆU .....	38
2.2.1. Phép đo nhiễu xạ tia X.....	38
2.2.2. Đo hình thái bề mặt bằng kính hiển vi điện tử quét .....	39
2.2.3. Phương pháp thời gian bay .....	41
2.2.4. Phương pháp xử lý số liệu Rietveld.....	44
2.3. THIẾT BỊ ĐO THÍ NGHIỆM.....	46
<b>Chương 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN</b> .....	52

3.1. KHẢO SÁT THÀNH PHẦN PHA VÀ HÌNH THÁI HỌC CỦA MẪU CHẾ TẠO.....	52
3.2. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT TỪ CỦA VẬT LIỆU .....	58
3.2.1. Kết quả định từ của CoO .....	58
3.2.2. Kết quả pha từ của vật liệu $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ .....	60
3.3. SỰ ẢNH HƯỞNG CỦA CÁC THÔNG SỐ ĐỐI VỚI VẬT LIỆU TỪ .....	62
3.3.1. Kết quả sự phụ thuộc hệ số mômen từ của CoO đối với nhiệt độ..	62
3.3.2. Kết quả sự phụ thuộc hệ số mômen từ của vật liệu đối với nhiệt độ .....	63
3.3.3. Kết quả sự ảnh hưởng thông số mạng và thể tích của vật liệu đối với nhiệt độ .....	64
<b>KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ .....</b>	<b>67</b>
1. KẾT LUẬN.....	67
2. KIẾN NGHỊ .....	67
<b>DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH.....</b>	<b>68</b>
<b>DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO.....</b>	<b>69</b>

## DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CHỮ VIẾT TẮT

<b>Tên viết tắt</b>	<b>Tiếng Anh</b>	<b>Tiếng Việt</b>
PNR	Polarized neutron reflectometry	Phép đo phản xạ neutron phân cực
SANS	Small-angle neutron scattering	Tán xạ neutron góc nhỏ
ZFC	Zero-Field Cooled	Làm lạnh trong không từ trường
FC	Field Cooled	Làm lạnh có từ trường
XRD	X-ray diffraction	Nhiễu xạ tia X
TOF	Time-of-flight spectrometer	Phổ kế thời gian bay
SEM	Scanning Electron Microscope	Kính hiển vi điện tử quét
EDS (EDX)	Energy-dispersive X-ray spectroscopy	Phổ tán sắc năng lượng tia X
NPD	Neutron powder diffraction	Nhiễu xạ bột neutron

## DANH MỤC CÁC BẢNG

<b>Bảng 1.1.</b> Các thông số cơ bản của hạt neutron. ....	12
<b>Bảng 2.1.</b> Các tham số kỹ thuật của máy đo nhiễu xạ DN-6.....	49
<b>Bảng 3.1.</b> Những chỉ số Miller tương ứng của pha CoO với các đỉnh trên hình 3.1..	53
<b>Bảng 3.2.</b> Các chỉ số Miller tương ứng của pha $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ với một số đỉnh trên hình 3.1.....	53
<b>Bảng 3.3.</b> Chi tiết cấu trúc tinh thể CoO như trên hình 3.3.....	55
<b>Bảng 3.4.</b> Chi tiết cấu trúc tinh thể, góc liên kết và độ dài liên kết của $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ ở nhiệt độ phòng.....	56
<b>Bảng 3.5.</b> Những chỉ số Miller tương ứng với pha CoO trên hình 3.7.....	59
<b>Bảng 3.6.</b> Những chỉ số Miller tương ứng với pha $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ ở hình 3.9 và hình 3.10.....	61
<b>Bảng 3.7.</b> Hệ số mômen từ của pha $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ .....	62



## DANH MỤC HÌNH VẼ VÀ ĐỒ THỊ

<b>Hình 1.1.</b> Cộng hưởng của neutron.....	16
<b>Hình 1.2.</b> Các kiểu nhiễu xạ neutron đối với MnO ở nhiệt độ phòng và ở 80°K.....	18
<b>Hình 1.3.</b> Tán xạ đàn hồi của neutron do sự va chạm của neutron với hạt nhân nguyên tử.....	20
<b>Hình 1.4.</b> Sơ đồ của một thí nghiệm đo phản xạ với khả năng tán xạ ngoài điểm về chùm phản xạ đặc biệt. Từ trường tác dụng do H biểu diễn.....	22
<b>Hình 1.5.</b> Một thử nghiệm SANS.....	23
<b>Hình 1.6.</b> Sơ đồ đo nhiễu xạ neutron hoặc tia X (Cu-K $\alpha_1$ ) minh họa phương pháp tán sắc góc bằng cách quay mẫu và máy dò.....	25
<b>Hình 1.7.</b> Sơ đồ đo nhiễu xạ chùm tia tại chỗ.....	26
<b>Hình 1.8.</b> Sơ đồ đo nhiễu xạ neutron của phương pháp TOF bằng máy đo nhiễu xạ J-PARC Takumi.....	26
<b>Hình 1.9.</b> Sơ đồ nhiễu xạ neutron.....	27
<b>Hình 1.10.</b> Giảm đồ nhiễu xạ của mạng (0 0 1).....	28
<b>Hình 1.11.</b> Sự phân cực như một hàm của nhiệt độ đối với Ca <sub>3</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>6</sub> .....	31
<b>Hình 1.12.</b> Sự ảnh hưởng của hằng số điện môi lên nhiệt độ.....	32
<b>Hình 1.13.</b> Đường cong ZFC, FC của $\chi$ (T) trong 10 <sup>-3</sup> T với hướng trường nằm dọc theo chuỗi.....	33
<b>Hình 1.14.</b> Đường cong $\chi'$ (T) cho các hình học H    c (trục y bên trái) và H $\perp$ c (trục y bên phải).....	34
<b>Hình 1.15.</b> Giảm đồ pha từ tính PM, DIS, Fi và Fo tương ứng với thuận từ, từ tính rối loạn, từ tính và sắt từ.....	35
<b>Hình 2.1.</b> Các giai đoạn để sản xuất vật liệu từ kỹ thuật pha rắn.....	37
<b>Hình 2.2.</b> Lò nung tại phòng thực hành của Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm Đà Nẵng.....	38
<b>Hình 2.3.</b> Máy đo nhiễu xạ tia X của khoa Vật Lý thuộc trường Đại học Sư phạm Đà Nẵng.....	39

<b>Hình 2.4.</b> Kính hiển vi điện tử quét ở Trường Đại học Sư Phạm Đà Nẵng, khoa Vật Lý.....	40
<b>Hình 2.5.</b> Mô hình cấu tạo EDS .....	41
<b>Hình 2.6.</b> Mô hình mặt cắt TOF .....	42
<b>Hình 2.7.</b> Sơ đồ nhiễu xạ theo kỹ thuật TOF .....	43
<b>Hình 2.8.</b> Phổ TOF chuẩn hóa từ mẫu bột $\text{BiFeO}_3$ .....	43
<b>Hình 2.9.</b> Các mẫu nhiễu xạ neutron trực tuyến cho $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ được ghi lại ở các nhiệt độ khác nhau .....	45
<b>Hình 2.10.</b> Các mẫu nhiễu xạ neutron được ghi lại ở các nhiệt độ đã chọn dưới $H = 0$ và $5 \text{ T}$ .....	46
<b>Hình 2.11.</b> Cấu tạo của nhiễu xạ kế DN-6.....	47
<b>Hình 2.12.</b> Các cấu hình chùm neutron của dòng 6b thu được ở các khoảng cách khác nhau từ đầu ra của một đoạn neutron hội tụ .....	48
<b>Hình 2.13.</b> Sự phân bố quang phổ đối với hệ số khuếch đại của thông lượng chùm neutron tới.....	48
<b>Hình 2.14.</b> Mẫu nhiễu xạ neutron của $\text{LaB}_6$ được xử lý bằng phương pháp Rietveld .....	49
<b>Hình 2.15.</b> Chi tiết cụ thể của đầu dò .....	50
<b>Hình 3.1.</b> Giảm nhiễu xạ tia X được tinh chỉnh bởi tính toán Rietveld. ....	52
<b>Hình 3.2.</b> Giảm nhiễu xạ bột neutron được tinh chỉnh bởi kỹ thuật Rietveld. ....	54
<b>Hình 3.3.</b> Cấu trúc lập phương tâm mặt của $\text{CoO}$ .....	55
<b>Hình 3.4.</b> Mô hình tinh thể của $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ R-3c. ....	56
<b>Hình 3.5.</b> Các nội liên kết $\text{Co}_2$ và chuỗi liên kết $\text{O-O}$ được kí hiệu trên hình.....	56
<b>Hình 3.6.</b> Hình ảnh SEM của vật liệu $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ - $\text{CoO}$ .....	57
<b>Hình 3.7.</b> Giảm nhiễu xạ neutron sau khi tinh chỉnh tại nhiều nhiệt độ. Dấu “*” chỉ đỉnh từ của $\text{CoO}$ .....	59
<b>Hình 3.8.</b> Cấu trúc phản sắt từ ở đỉnh từ $\text{CoO}$ .....	60
<b>Hình 3.9.</b> Giảm nhiễu xạ của mẫu $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ – $\text{CoO}$ .....	60

<b>Hình 3.10.</b> Cấu trúc tinh thể phản sắt từ loại G ở vật liệu $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ .....	62
<b>Hình 3.11.</b> Sự ảnh hưởng mômen từ của CoO đối với nhiệt độ.....	63
<b>Hình 3.12.</b> Sự phụ thuộc nhiệt độ của mômen từ trung bình tại vị trí Co2 đối với $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ ở nhiệt độ thấp.....	64
<b>Hình 3.13.</b> Sự ảnh hưởng của thông số mạng với nhiệt độ.....	65
<b>Hình 3.14.</b> Sự ảnh hưởng của thể tích đối với nhiệt độ.....	65

## MỞ ĐẦU

### 1. Lý do chọn đề tài

Ngày nay, sự phát triển mạnh mẽ của khoa học công nghệ và kỹ thuật đã kéo theo sự phát triển như vũ bão của ngành khoa học vật liệu. Nhiều loại vật liệu mới, đặc biệt các loại vật liệu đa pha điện từ đã được tìm kiếm để đáp ứng xu hướng ngày càng giảm thiểu kích thước, tăng mật độ và tăng tốc độ hoạt động của các thiết bị, linh kiện điện tử. Bên cạnh đó, việc ứng dụng các kỹ thuật hạt nhân vào khoa học, đặc biệt trong lĩnh vực khoa học vật liệu đã mang lại nhiều có ý nghĩa to lớn. Một trong những kỹ thuật hạt nhân có ý nghĩa quan trọng nhất chính là phương pháp nhiễu xạ neutron. Nhiễu xạ neutron là phương pháp ưu việt có thể xác định đồng thời cấu trúc tinh thể và trật tự từ trong các vật liệu, đặc biệt các vật liệu đa pha điện từ. Do đặc tính trung hòa điện tích, các neutron chỉ bị tán xạ bởi các hạt nhân nguyên tử. Điều này giúp cho nhiễu xạ neutron có thể xác định chính xác vị trí của các nguyên tử trong ô mạng cơ sở đồng thời độ truyền sâu của neutron trong vật liệu lớn hơn so với tia X. Mặt khác, do các hạt neutron có mômen từ nên phổ nhiễu xạ neutron cho phép thiết lập cấu trúc trật tự từ của vật liệu. Tuy nhiên, do tính phức tạp của thí nghiệm nhiễu xạ neutron nên các phép đo nhiễu xạ neutron chỉ có thể thực hiện tại một vài trung tâm nghiên cứu hàng đầu trên thế giới. Hiện nay, ở nước ta chưa có thiết bị nhiễu xạ neutron và cũng chỉ có một vài nhóm nghiên cứu có sử dụng phương pháp này để nghiên cứu vật liệu đa pha điện từ.

Một trong những hệ vật liệu đa pha điện từ có mối tương quan điện từ mạnh đang được quan tâm nghiên cứu nhiều chính là  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ . Đặc trưng cơ bản của vật liệu  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  là tồn tại tính bất thỏa từ hình học. Tính bất thỏa từ gây ra sự biến thiên từ độ theo không gian và dẫn đến sự phá vỡ tính đối xứng tâm của cấu trúc tinh thể dẫn đến sự xuất hiện của tính sắt điện. Một điều cần lưu ý là trong các hệ bất thỏa từ hình học có thể đồng tồn tại rất nhiều trạng thái từ rất gần nhau về mặt năng lượng. Chính vì thế, hệ vật liệu này rất nhạy với các tham số nhiệt động như nhiệt độ và áp suất. Một loạt các chuyển pha từ kéo theo sự thay đổi dị thường trong tính chất điện đã được quan sát trong vật liệu  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  khi thay đổi các thông số nhiệt động. Ngoài ra, vật liệu này cũng thể hiện hiệu ứng từ nhiệt. Chính vì thế trong luận văn này, tôi đề xuất sử dụng kết hợp phương pháp nhiễu xạ neutron với các phương pháp khác để

nghiên cứu cấu trúc tinh thể, tính chất từ và từ nhiệt trong hợp kim  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  –  $\text{CoO}$  được chế tạo bằng phương pháp nung thiêu kết ở nhiệt độ cao.

## 2. Tổng quan tình hình nghiên cứu và sự cần thiết tiến hành nghiên cứu

### 2.1. Tình hình nghiên cứu trên thế giới

Tán xạ neutron từ xuất phát từ ý tưởng của Felix Bloch khi ông viết trên tạp chí Physical Review rằng nếu giá trị mômen từ của neutron cùng bậc với mômen từ của proton thì tán xạ neutron bởi spin và mômen từ quỹ đạo có thể được quan sát [1]. Sau đó, Luis Walter Alvarez and Felix Bloch thông qua hàng loạt các thí nghiệm đã xác định được mômen từ của neutron khoảng 0,8 lần giá trị mômen từ của proton [2]. Năm 1949, Clifford Glenwood Shull và J. Samuel Smart đã quan sát được đặc tính phản sắt từ như được tiên đoán bởi Néel trên vật liệu  $\text{MnO}$  bằng phương pháp nhiễu xạ neutron [3]. Như vậy, có thể thấy nhiễu xạ neutron với những ưu việt của nó đã được ứng dụng vào trong lĩnh vực khoa học vật liệu từ rất lâu. Tuy nhiên, do yêu cầu cao về mặt kỹ thuật nên nhiễu xạ neutron ít được sử dụng phổ biến như nhiễu xạ tia X và hiện nay cũng mới thực hiện được tại một số trung tâm nghiên cứu hàng đầu trên thế giới. Đối với các vật liệu đa pha điện từ, nhiễu xạ neutron đã được sử dụng để nghiên cứu thành công cấu trúc từ xoắn ốc của vật liệu đa pha điện từ  $\text{BiFeO}_3$  bởi Sosnowska và các cộng sự [4]. Từ đó đã có rất nhiều công bố liên quan đến việc sử dụng nhiễu xạ neutron để nghiên cứu tính chất điện từ trong các vật liệu đa pha điện từ khác [5-7].

Vật liệu đa pha điện từ thể hiện mối tương quan mạnh giữa tính chất từ, tính chất sắt điện thu hút sự quan tâm lớn của các nhà khoa học. Dựa trên cơ chế xuất hiện của tính sắt điện, vật liệu đa pha điện từ có thể được chia thành hai nhóm với tính sắt điện hình học và tính sắt điện điện tử. Với vật liệu có tính sắt điện điện tử, tính sắt điện gây ra bởi sự hình thành trạng thái trật tự từ hoặc trạng thái trật tự điện tích. Nhóm vật liệu này đặc trưng bởi mối tương quan từ điện mạnh. Một trong những vật liệu điển hình của nhóm vật liệu này là  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ . Vật liệu  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  thể hiện tính chất từ dị thường và đồng tồn tại nhiều pha từ ở nhiệt độ thấp [8-11]. Dưới nhiệt độ  $T$  khoảng 100 K trật tự từ một chiều hình thành trong chuỗi spin và khi tiếp tục hạ nhiệt độ trạng thái trật tự từ dài ba chiều xuất hiện tại nhiệt độ khoảng 25 K với những chuyển pha từ dị thường tại nhiệt độ gần 10 và 7 K [8-11]. Hơn nữa, các hệ từ với

tính bất thỏa từ hình học như  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  rất nhạy với các tác động bên ngoài như áp suất, nhiệt độ, từ trường hoặc điện trường [9-11]. Sự pha tạp các ion kim loại chuyển tiếp khác như Mn hoặc Fe vào  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  cũng làm xuất hiện trạng thái trật tự điện tích giữa các ion từ Co-Fe/Mn dọc theo chuỗi spin một chiều [12-14]. Ngoài ra, vật liệu  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  cũng thể hiện hiện ứng từ nhiệt và hiệu ứng này đã được chứng minh là cải thiện rất nhiều khi pha tạp thêm các oxide kim loại chuyển tiếp như MnO, CuO, CoO [15].

## **2.2. Tình hình nghiên cứu trong nước**

Ở Việt Nam, vật liệu đa pha điện từ chỉ được quan tâm nghiên cứu trong cộng đồng nhỏ lẻ các nhà khoa học và được tiến hành tại một vài các trung tâm nghiên cứu như Viện Khoa học Vật liệu – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Đại học Quốc gia Hà Nội, Đại học Sư phạm Hà Nội, Đại học Bách khoa Hà Nội, Đại học Huế, Đại học Duy Tân. Hơn nữa, các nghiên cứu ở Việt Nam chủ yếu dựa vào phép đo nhiễu xạ tia X và các phép đo từ. Do các thiết bị dùng trong nhiễu xạ neutron rất phức tạp nên hiện nay ở nước ta vẫn chưa có thiết bị nhiễu xạ neutron và phương pháp này vẫn chưa thực sự phổ biến ở nước ta hiện nay.

Chính vì thế, trong giới hạn của luận văn này chúng tôi đề xuất khảo sát ảnh hưởng của sự pha trộn CoO đến cấu trúc từ cũng như tính chất từ của vật liệu composite  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6 - \text{CoO}$  sử dụng phương pháp nhiễu xạ neutron kết hợp với các phương pháp đo từ.

## **3. Mục tiêu đề tài**

Mục tiêu của đề tài là nghiên cứu cấu trúc pha từ, tính chất từ và hiệu ứng từ nhiệt của vật liệu composite  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6 - \text{CoO}$  sử dụng phương pháp nhiễu xạ neutron kết hợp với các phương pháp đo từ.

## **4. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu**

- Sử dụng phương pháp phản ứng pha rắn chế tạo vật liệu composite  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6 - \text{CoO}$ .
- Sử dụng phương pháp nhiễu xạ neutron khảo sát cấu trúc pha trật tự từ trong vật liệu nghiên cứu theo sự biến thiên nhiệt độ.
- Sử dụng phép đo từ khảo sát tính chất từ của mẫu nghiên cứu theo nhiệt độ.

## 5. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài nghiên cứu

Vật liệu đa pha điện từ thể hiện mối tương quan mạnh giữa tính chất từ, tính chất sắt điện thu hút sự quan tâm lớn của các nhà khoa học do ý nghĩa về mặt khoa học cơ bản cũng như khả năng ứng dụng thực tiễn lớn lao của chúng. Như đã nêu trong các phần trước, vật liệu  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  thể hiện hiệu ứng từ điện mạnh hứa hẹn khả năng ứng dụng thực tiễn cao của chúng. Bên cạnh đó, sự cạnh tranh phức tạp giữa các bậc tự do điện tử dẫn đến sự xuất hiện các hiệu ứng vật lý thú vị trong hệ vật liệu trên. Đặc biệt, đối với các vật liệu tương quan từ điện mạnh thể hiện tính bất thỏa từ hình học mạnh như  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ , sự thay đổi nhỏ các thông số nhiệt động như nhiệt độ, từ trường hay áp suất sẽ làm thay đổi tương quan giữa các tương tác từ gây ra sự biến đổi cấu trúc pha từ và kéo theo sự biến đổi tính chất vật lý khác. Ngoài ra như đã nêu trên, vật liệu  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  cũng thể hiện hiệu ứng từ nhiệt. Mặt khác, các nghiên cứu trước chỉ ra rằng sự trộn lẫn thêm các oxide kim loại chuyển tiếp như MnO, CuO, CoO góp phần làm nâng cao hiệu ứng từ nhiệt.

Bên cạnh đó, nhiễu xạ neutron với những đặc trưng riêng (như sự tồn tại mômen từ của neutron, sự biến thiên bất thường của độ dài tán xạ đối với từng nguyên tố) là phương pháp ưu việt nhất để xác định trực tiếp cấu trúc tinh thể và cấu trúc từ tính của vật liệu. Chính vì thế, nghiên cứu cấu trúc bằng phương pháp nhiễu xạ neutron dưới các điều kiện khác nhau của các thông số nhiệt động có thể cung cấp những thông tin cụ thể về cơ chế hình thành của trạng thái trật tự điện và trạng thái trật tự từ và từ đó thiết lập mối tương quan giữa chúng.

## Chương 1: TỔNG QUAN TÀI LIỆU

### 1.1. CƠ SỞ PHƯƠNG PHÁP NHIỀU XẠ NƠTRON

#### 1.1.1. Tính chất cơ bản của hạt nơtron

**Bảng 1.1.** Các thông số cơ bản của hạt nơtron.

Tính chất cơ bản			
Thông tin	Ký hiệu	Đơn vị	Giá trị
Khối lượng	m	kg	$1,675 \times 10^{-27}$
Điện tích	$q_n$	C	0
Spin	s		+1/2
Momen từ	$\mu$	$\mu_n$	-1,913
Bước sóng	$\lambda$	Å	$\frac{h}{mv}$
Năng lượng	E	MeV	$\frac{h^2}{2m\lambda^2}$

Tính chất cơ bản của nơtron đó là nó có spin, thực tế là các chùm nơtron có thể phân cực và cũng được phân tích dễ dàng. Từ đó, đã dẫn đến tán xạ nơtron trong từ trường và trở thành đầu dò được dùng để khảo sát vật liệu từ tính. Ứng dụng tiềm năng của tán xạ nơtron đối với từ tính lần đầu tiên được Felix Bloch công nhận chỉ 4 năm sau khi Chadwick phát hiện ra nơtron [1]. Sau đó, Luis Walter Alvarez và Felix Bloch thông qua nhiều thí nghiệm thì xác định được mômen từ của nơtron khoảng 0,8 lần giá trị mômen từ của proton [2] và ứng dụng thành công đầu tiên của tán xạ nơtron trong vật liệu từ, như đã đề cập trước đây, do Shull và Smart thực hiện [3]. Sau đó, cột mốc tiếp theo cũng được Shull và các đồng nghiệp nghiên cứu bằng cách sử dụng nơtron phân cực. Kể từ đó, tán xạ nơtron phân cực đã được công nhận là kỹ thuật ưu việt nhất để khảo sát các vật liệu từ tính. Kỹ thuật tán xạ nơtron thăm dò trực tiếp các hiện tượng từ trường. Vectơ sóng tổng quát và độ nhạy phụ



thuộc năng lượng, chứa tất cả thông tin cần biết về tĩnh và động lực học trong một hệ từ, có liên quan trực tiếp đến mặt cắt tán xạ neutron; không tồn tại hằng số hoặc hàm chưa biết trong mối quan hệ này.

Theo lý thuyết sóng - cơ neutron nên hiển thị các tính chất sóng nhất định, lý thuyết này được áp dụng để khảo sát vật rắn với bước sóng  $\lambda$  được thể hiện qua biểu thức de Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (1.1)$$

Trong đó  $h$  là hằng số Planck và  $m$ ,  $v$  lần lượt là khối lượng và vận tốc của neutron. Các neutron được sinh ra trong lò phản ứng hạt nhân có phổ năng lượng rất rộng từ 0 đến 10 MeV và được chia thành 3 vùng năng lượng tương ứng là neutron nhiệt, neutron trên nhiệt và neutron nhanh. Ví dụ phổ neutron nhiệt tuân theo phân bố Maxwell - Boltzmann:

$$\Phi(\lambda) \sim \frac{1}{\lambda^5} \exp\left(\frac{-h^2}{2mk_B T \lambda^2}\right) \quad (1.2)$$

Trong đó  $\Phi(\lambda)$  là thông lượng neutron (neutron/giây) đi qua một đơn vị diện tích với bước sóng  $\lambda$  đến  $\lambda + d\lambda$ ,  $m$  là khối lượng neutron,  $k_B$  là giá trị Boltzman và  $T$  là nhiệt độ tuyệt đối của máy điều tiết. Như vậy, sự phân bố bước sóng neutron có thể đổi khác từ máy điều tiết (bằng cách giữ máy điều tiết ở nhiều nhiệt độ khác nhau).

Neutron có điện tích thuần bằng 0, nhưng có mômen từ đáng kể, mặc dù chỉ bằng khoảng 0,1% mômen từ của electron. Tuy nhiên, nó đủ lớn để tán xạ từ trường bên trong vật chất ngưng tụ, cung cấp một đầu dò tương tác yếu và do đó có thể thâm nhập vào các cấu trúc từ tính có trật tự và dao động spin điện tử. Mẫu vật sẽ bị tác động bởi tương tác hạt nhân, tương tác dao động spin, tương tác từ khi cho chùm neutron phân cực. Đồng thời cho biết sự dịch chuyển ở những electron (kể cả các electron tự do và electron không được ghép cặp) trong tinh thể. Các electron tự do và các electron không được ghép cặp này khi chuyển động sẽ hình thành nên từ trường và khi kết hợp với mômen từ thì sẽ mô tả được tính chất từ của vật liệu từ tính.

### 1.1.2. Notron tương tác với vật chất

#### 1.1.2.1. Sự suy giảm của notron khi đi vào vật chất

Xét một nguyên tử (hoặc phân tử) mà trạng thái cơ bản của nó có tổng mômen từ  $\mu$  do spin hoặc quỹ đạo của các electron khi đang chuyển động trong nguyên tử gây ra. Từ trường xung quanh và bên trong nguyên tử ở mọi nơi sẽ được diễn tả bằng phân bố mật độ lưỡng cực trung bình  $\mu g(r)$  với  $\int g(r)dr = 1$ . Theo Felix Bloch nó sẽ phân tán notron do hai lý do:

“(1) Do tương tác của notron với hạt nhân nguyên tử (hoặc các hạt nhân);

(2) Do từ trường không đồng nhất xung quanh nó tác dụng lên mômen từ của notron” [1].

Mặc dù các lực tác động lên notron do nguyên nhân thứ hai phải được giả định là yếu hơn rất nhiều so với lực do nguyên nhân thứ nhất, chúng tác động lên những khoảng cách lớn hơn nhiều đến mức hiệu ứng tán xạ của cả hai lên notron chậm trở nên có cùng bậc là kích cỡ. Xử lý tương tác do cả hai nguyên nhân là nhiễu loạn nhỏ của sóng phẳng, đại diện cho notron tới và phân tán, người ta sẽ dễ dàng thu được công thức cho ảnh hưởng từ tính lên quá trình tán xạ. Các quá trình tán xạ đàn hồi, tán xạ không đàn hồi và phản ứng hạt nhân được tạo ra nhờ notron va vào hạt nhân.

Mức độ mà notron tương tác với hạt nhân được mô tả dưới dạng đại lượng được gọi là mặt cắt ngang. Mặt cắt ngang được áp dụng để nói lên khả năng xảy ra tương tác cụ thể giữa một notron tới và một hạt nhân mục tiêu. Cần phải lưu ý rằng khả năng này không phụ thuộc vào kích thước mục tiêu thực. Kết hợp với thông lượng notron, nó cho phép tính toán tốc độ phản ứng, Ví dụ: Gọi  $\theta$  là góc giữa định hướng và hướng tới của một notron với vận tốc  $v$ ,  $\gamma_n = \frac{\mu_n}{(e/Mc).(h/4\pi)}$  mômen từ của notron  $\gamma_n$ , được đo bằng đơn vị của nam châm Bohr, chia cho tỉ số giữa khối lượng  $M/m$  ở notron và electron và  $q = k_0 - k_1$  kiểm tra sự khác biệt giữa vectơ truyền của sóng tới và sóng tán xạ, cả hai đều có trị số như nhau và độ lớn  $k_0 = k_1 = 2\pi Mv/h$ . Mặt cắt ngang  $\phi_\omega$  trên một đơn vị góc rắn để tán xạ dưới góc  $\vartheta$  so với hướng tới và góc phương vị  $\varphi$  so với mặt phẳng chung và  $k_0$  khi đó được cho bởi công thức:

$$\phi_{\omega} = \sigma_{\omega} \left| 1 \pm \frac{\gamma_n \gamma_e}{2(\sigma_{\omega})^{\frac{1}{2}}} \frac{e^2}{mc^2} \left( \sin \theta \cos \frac{\vartheta}{2} \cos \varphi - \cos \theta \sin \frac{\vartheta}{2} \right)^2 F(q) \right|^2 \quad (1.3)$$

Trong đó  $\gamma_e$  là độ lớn tuyệt đối của mômen nguyên tử  $\mu$ , được đo bằng đơn vị của nam châm Bohr, và  $F(q) = \int \exp(i(q.r))g(r)dr$  (1.4)

Công thức (1.4) cho tiết diện tán xạ trên mỗi nguyên tử vẫn có giá trị thực tế đối với trường hợp chất đa tinh thể sắt từ, sự khác biệt duy nhất là để xác định  $q$  chỉ sử dụng vận tốc neutron  $v$  như vậy mà điều kiện giao thoa có thể thỏa mãn tại các vị tinh thể với định hướng được chọn đúng. Hơn nữa, người ta phải xem xét rằng cường độ phụ thuộc vào nhiệt độ:

$$\gamma_e(T) = \gamma_e(0) \frac{I(T)}{I(0)} \quad (1.5)$$

[ $I(T)$  = Cường độ từ hóa ở độ bão hòa trong nhiệt độ tuyệt đối  $T$ ] vì độ từ hóa theo độ tuổi của mỗi nguyên tử giảm dần khi nhiệt độ  $T$  dẫn đến điểm Curie; ở trạng thái bão hòa, góc  $\theta$  trong công thức 1.3 là góc giữa từ trường bên ngoài và hướng tới của các neutron. Trong khi đối với các neutron nhanh, số hạng thứ hai trong công thức 1.3 là không đáng kể, nhưng đối với các neutron có năng lượng nhiệt thì tương đối có thể chấp nhận được, mà độ dài sóng gần như ngang bằng với độ lớn của nguyên tử, vì  $F(q)$  khi đó bậc có độ lớn là một. Trở kháng của hiệu ứng từ được đo bằng số  $k = \frac{\gamma_n \gamma_e}{2(\sigma_{\omega})^{\frac{1}{2}}} \frac{e^2}{mc^2}$ , ví dụ đối với sắt nhiễm từ với bán kính  $\gamma_e \cong 2$ ,  $(\sigma_{\omega})^{\frac{1}{2}} = 5 \times 10^{-13}$  cm và giả sử  $\gamma_n = 1$  trở thành  $k \cong 0,7$  [1].

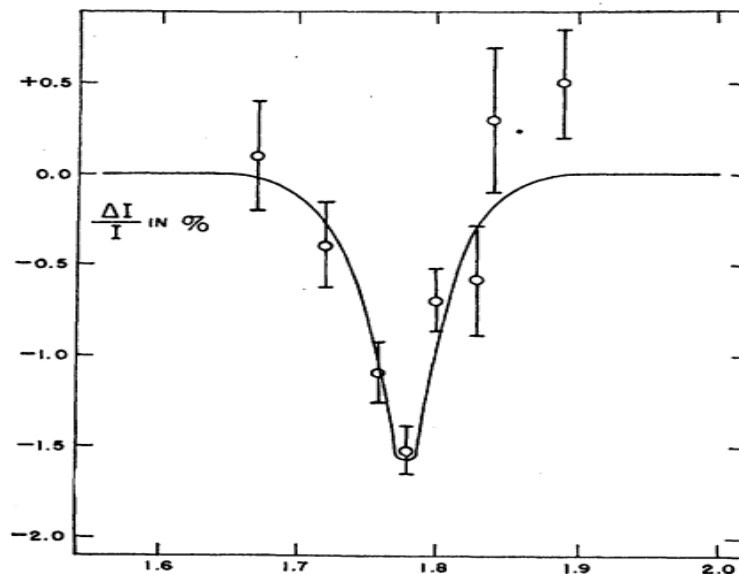
Tiết diện hấp thụ thường phụ thuộc nhiều vào năng lượng neutron. Lưu ý rằng, sự phân hạch của hạt nhân tạo ra neutron có năng lượng trung bình là 2 MeV (200 TJ/kg, tức là 20.000 km/s). Neutron có thể được chia thành ba dải năng lượng:

Neutron nhiệt (0,025 – 1 eV).

Notron cộng hưởng (1 eV – 1 keV).

Notron nhanh (1 keV – 10 MeV).

Các notron cộng hưởng được gọi là sự cộng hưởng vì tính đặc biệt của chúng. Ở năng lượng cộng hưởng, tiết diện có thể đạt cực đại cao hơn 100 lần so với giá trị cơ bản của tiết diện như Hình 1.1. Ở những năng lượng này, sự bắt giữ notron vượt quá xác suất phân hạch một cách đáng kể. Do đó, đối với lò phản ứng nhiệt là nhanh chóng vượt qua phạm vi năng lượng này và vận hành lò phản ứng với các notron nhiệt, làm tăng xác suất phân hạch.



**Hình 1.1.** Cộng hưởng của notron. Dòng điện nam châm được sử dụng tùy ý và được vẽ biểu đồ theo tỷ số ( $\Delta I / I$ ) so với cường độ chùm notron [2].

Xác suất tương đối của các loại tương tác notron khác nhau thay đổi đáng kể theo năng lượng notron. Thông thường notron có năng lượng nhỏ hơn 0,5 eV được gọi là notron chậm và với năng lượng lớn hơn 0,5 eV là notron nhanh. Đối với notron nhanh, tương tác đáng kể là tán xạ không đàn hồi. Dựa trên loại tương tác, có ba loại tương tác notron: Va chạm đàn hồi với hạt nhân, va chạm không đàn hồi với các hạt nhân và bắt giữ notron.

Trong va chạm đàn hồi, động năng của notron được phân bố lại giữa notron và các hạt nhân. Sự chuyển giao hiệu quả của các mức năng lượng với các vật chất có số nguyên tử ( $Z$ ) thấp. Do đó, vật liệu che chắn cho notron là nước, sáp parafin... Mặc dù chì là một lá chắn tốt đối với tia X, nhưng nó kém

đối với neutron do  $Z$  cao.

Trong va chạm không đàn hồi, neutron bị môi trường hấp thụ tạo thành hạt nhân nguyên tử, ở trạng thái kích thích và sau đó phóng ra neutron và tia gamma. Loại tương tác này chủ yếu xảy ra giữa neutron năng lượng cao với hạt nhân nặng hơn ( $Z$  cao).

Quá trình bắt giữ neutron cũng diễn ra tương tự, nhưng các hạt nhân hợp chất chỉ phát ra tia gamma. Xác suất bắt giữ neutron cao đối với neutron chậm hơn neutron nhanh. Sự bắt giữ neutron dẫn đến giải phóng năng lượng cao.

#### 1.1.2.2. Tán xạ neutron nhiệt

Đối với các neutron nhiệt, các tương tác đáng kể bao gồm sự tán xạ đàn hồi với những hạt nhân hấp thụ. Do đó, có thể xảy ra một loạt các phản ứng hạt nhân gây ra bởi neutron. Do động năng nhỏ của các neutron chậm nên rất ít năng lượng có thể truyền cho hạt nhân trong hiện tượng tán xạ đàn hồi. Các va chạm đàn hồi có xu hướng đưa neutron chậm về trạng thái cân bằng nhiệt với môi trường hấp thụ trước khi các loại tương tác khác nhau có thể xảy ra. Các neutron nhiệt có năng lượng trung bình khoảng 0,025 eV. Bởi vì năng lượng của neutron tới rất thấp, tất cả các phản ứng như vậy phải có giá trị  $Q$  dương để có thể có năng lượng. Trong hầu hết các vật liệu, phản ứng bắt giữ neutron có thể xảy ra nhất và đóng một phần quan trọng trong sự suy giảm hoặc che chắn của neutron.

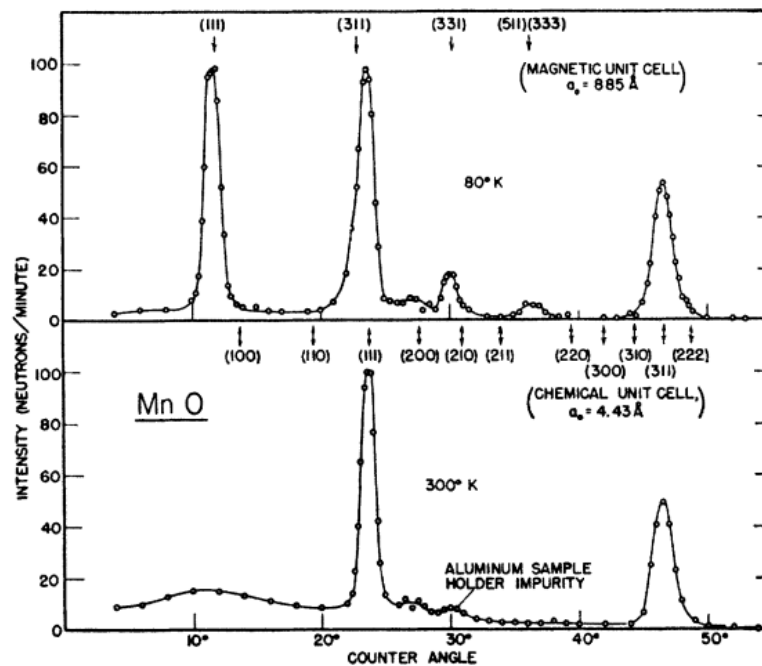
Một bằng chứng thực nghiệm rằng một neutron tự do sở hữu một mômen từ  $\mu = \frac{\hbar\omega}{2H_0^*}$  ( với mômen góc tính bằng  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ , tốc độ góc  $\omega$ , giá trị của trường không đổi  $H_0^*$  ) và một thước đo sức mạnh của nó, về mặt lý thuyết cũng có thể đạt được bằng việc làm lệch các chùm neutron trong một từ trường không đồng nhất bằng cách sử dụng phương pháp tán xạ từ [1,2]. Sự tán xạ của các neutron chậm có thể là do sự tương tác mômen từ của chúng với mômen từ của các electron ngoài của nguyên tử tán xạ. Trong trường hợp tán xạ từ hóa, sẽ gây ra sự khác biệt trong tiết diện tán xạ phụ thuộc vào hướng của mômen neutron đối với từ hóa. Đặc biệt trong trường hợp sắt từ, nó sẽ gây ra sự phân cực một phần của neutron truyền qua chùm tia [1,2]. Tuy nhiên, sự

tán xạ từ chỉ có thể xác định định tính mômen neutron, vì việc giải thích hiệu ứng bị che khuất phần lớn bởi các đặc điểm liên quan đến tính chất của chất tán xạ.

Các giá trị mômen từ hiện đã được tìm ra khá chính xác bởi Luis Walter Alvarez và Felix Bloch:

$$\mu_p = 2,785 \pm 0,02 \quad \mu_n = -1,935 \pm 0,02 \quad \mu_d = 0,855 \pm 0,006 [2].$$

Hai điều kiện cần thiết để tồn tại tính sắt từ là: “(1) các nguyên tử phải có mômen từ trường do lớp vỏ electron chưa được lấp đầy và (2) tích phân trao đổi J liên quan đến sự hoán đổi electron giữa những nguyên tử lân cận phải tích cực. Điều kiện cuối cùng này được yêu cầu để các trạng thái spin có tính đa năng cao, thiên về tính sắt từ, có năng lượng thấp nhất” được kết luận bởi Clifford Glenwood Shull và J. Samuel Smart [3]. Hình 1.2 cho thấy các dạng nhiễu xạ neutron thu được đối với MnO dạng bột ở nhiệt độ phòng và 80 K. Dạng nhiệt độ phòng cho thấy các cực đại nhiễu xạ hạt nhân nhất quán tại các vị trí phản xạ lập phương tâm mặt đều đặn và dạng tán xạ từ trường chất lỏng trong nền.



**Hình 1.2.** Các kiểu nhiễu xạ neutron đối với MnO ở nhiệt độ phòng và ở 80 K [3].

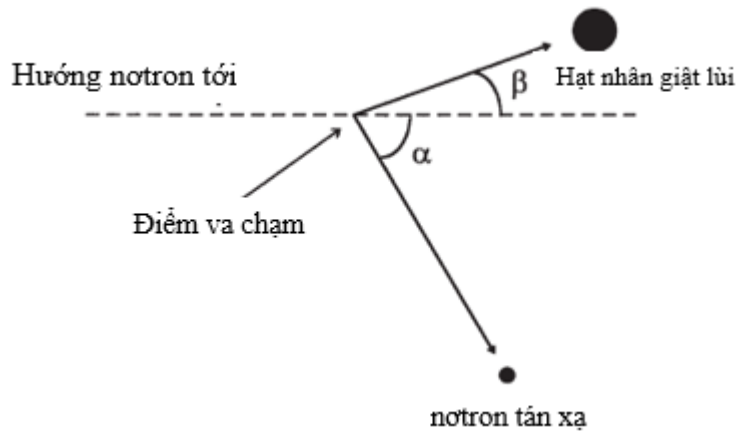
Ở Hình 1.2, theo Clifford Glenwood Shull và J. Samuel Smart cho rằng: “Biên độ tán xạ hạt nhân kết hợp đối với Mn và O là trái ngược nhau nên phổ giống kiểu NaCl đảo ngược. Phổ ở nhiệt độ thấp cũng cho thấy các đỉnh nhiễu xạ hạt nhân giống nhau, vì không có sự chuyển đổi tinh thể học trong vùng nhiệt độ này. Ngoài ra, cho thấy sự hiện diện của phản xạ từ mạnh xung quanh vị trí không có trên ô mạng của vật liệu” [3].

### 1.1.2.3. Tán xạ neutron nhanh

Trong quá trình chuyển động, neutron va vào hạt nhân sẽ xuất hiện các hiện tượng tán xạ hay hấp thụ neutron:

Tán xạ đàn hồi (n,n) là tán xạ khi tổng động năng và động lượng của quá trình trước và sau va chạm giữa neutron và hạt nhân môi trường không thay đổi. Ví dụ :  ${}^1_0n + {}^A_ZX \rightarrow {}^A_ZX + {}^1_0n$  hay  ${}^A_ZX(n, n) {}^A_ZX$

Sau khi va chạm với hạt nhân nguyên tử, các neutron tán xạ tương tự như khi một quả bóng va chạm với một quả bóng khác. Một phần động năng trong một hạt chuyển vào vật kia mà không bị mất động năng sao cho quá trình trước và sau va chạm không đổi. Một phần của động năng của neutron có thể được truyền cho hạt nhân thông qua va chạm với hạt nhân, tổng động năng của neutron phân tán và hạt nhân giạt sẽ bằng năng lượng ban đầu của neutron va chạm. Quá trình neutron tương tác với vật chất chỉ hướng đến sự tán xạ của neutron và hạt nhân giạt lại. Nó không rời khỏi hạt nhân giạt ở trạng thái năng lượng bị kích thích. Tán xạ neutron là cơ chế chính làm chậm các neutron nhanh, đặc biệt là trong môi trường có số nguyên tử thấp. Tiếp theo, một neutron va chạm với một hạt nhân và trải qua hiện tượng tán xạ đàn hồi được hiển thị như Hình 1.3 minh họa hướng của một neutron tới với động năng cho trước (đường đứt nét).



**Hình 1.3.** Tán xạ đàn hồi của neutron do sự va chạm của neutron với hạt nhân nguyên tử.

Neutron bị tán xạ một góc  $\alpha$  và hạt nhân giạt lại một góc  $\beta$  so với hướng di chuyển của neutron tới. Ở Hình 1.3, neutron va chạm với hạt nhân. Hạt nhân được minh họa là đang bị giạt ở một góc  $\beta$ , trong khi neutron bị tán xạ theo một góc  $\alpha$  so với hướng di chuyển của neutron tới. Các động năng ( $E_k$ ) bị mất đi bởi neutron trong vụ va chạm này được xác định theo phương trình:

$$E_k = \frac{4Mm_n}{(M+m_n)^2} \cos^2 \beta \quad (1.6)$$

Tán xạ không đàn hồi ( $n, n'$ ): là tán xạ mà một neutron nhanh va chạm với một hạt nhân. Neutron bị phân tán theo một hướng khác như đã mô tả trong đoạn trước; tuy nhiên, một phần động năng của neutron bị biến mất vào hạt nhân giạt, khiến nó đạt trạng thái kích thích hạt nhân giạt và gây ra mất năng lượng này ngay lập tức dưới dạng bức xạ gamma hoặc duy trì trong một khoảng thời gian ở trạng thái kích thích. Do đó trong tán xạ không đàn hồi, động lượng không được bảo toàn giữa neutron khuếch tán và hạt nhân giạt. Tán xạ không đàn hồi xảy ra chủ yếu với các va chạm neutron nhanh và vào các hạt nhân có số nguyên tử lớn. Tán xạ neutron là một cơ chế phổ biến trong đó các neutron nhanh và trung gian bị giảm tốc độ xuống mức năng lượng neutron nhiệt. Neutron nhiệt có mức năng lượng tại đó chúng ở mức cân bằng nhiệt với các nguyên tử xung quanh ở nhiệt độ phòng.

**Bắt giữ neutron:** Do điện tích trung hòa trên neutron, tương đối dễ dàng đối với các neutron chậm mặc dù động năng thấp của chúng có thể “tự tìm thấy



chính mình” trong vùng lân cận của hạt nhân mà không cần phải cản trở lực và kết hợp của các electron nguyên tử. Khi ở gần hạt nhân, các neutron chậm đi vào dễ dàng và bị hạt nhân bắt để tạo thành phản ứng hạt nhân. Do đó, sự bắt giữ neutron nhiệt có thể xảy ra với hầu hết các hạt nhân phóng xạ và sự bắt giữ neutron là phản ứng chính của neutron chậm với vật chất. Sức mạnh của một hạt nhân để bắt một neutron phụ thuộc vào loại hạt nhân cũng như năng lượng của neutron. Tiết diện hấp thụ neutron  $s$ , với đơn vị là  $10^{-24} \text{ cm}^2$  hoặc "barns", để đo cường độ hấp thụ neutron ở những nuclôn.

#### 1.1.2.4. Sự ảnh hưởng của tán xạ đàn hồi đến neutron

Tán xạ đàn hồi là tán xạ khi neutron nhanh tương tác với hạt nhân. Vì thế, năng lượng của neutron giảm dần khi qua môi trường hạt nhân gây ra quá trình làm chậm của neutron. Sau quá trình tán xạ, do động năng và xung lượng được bảo toàn nên có biểu thức sau:

$$\varepsilon E \leq E' \leq E \quad (1.7)$$

Với  $E$  là động năng lúc đầu của neutron,  $E'$  là động năng lúc sau của neutron sau khi tán xạ và hệ số  $\varepsilon = \left(\frac{A-1}{A+1}\right)^2$  ( $A$  là số khối).

Nếu hạt nhân có số khối lớn hơn, dẫn tới khả năng làm chậm của neutron ít hơn khi được đem so với hạt nhân có số khối nhỏ. Ví dụ, ở hạt nhân oxi thì neutron chỉ truyền 22,2 % động năng qua hạt nhân oxi ( $\varepsilon \approx 0,778$ ), còn ở hạt nhân hidro thì neutron chuyển toàn bộ động năng qua hạt nhân hidro ( $\varepsilon = 0$ ) khi va chạm.

Ngoài ra, khi xảy ra va chạm thì neutron mất đi một lượng năng lượng nhất định được trình bày ở công thức sau:

$$\xi = \ln \frac{\bar{E}}{E} = 1 + \frac{\varepsilon \ln \varepsilon}{1 - \varepsilon} \quad (1.8)$$

Với  $\xi$  là tham số va chạm.

Từ đó, có thể tính được phần năng lượng trung bình của neutron được chuyển vào hạt nhân ở công thức sau:

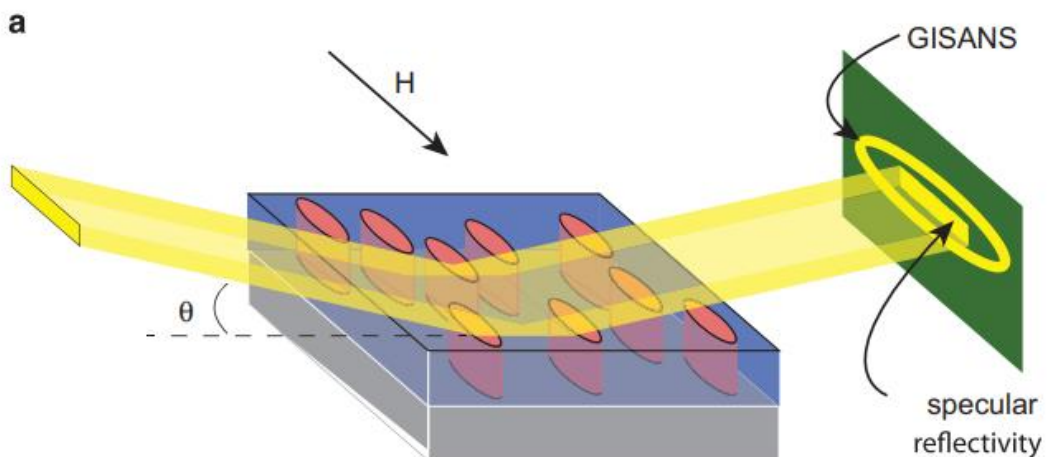
$$f = 1 - \frac{\bar{E}}{E} = 1 - e^{-\xi} \quad (1.9)$$

Ví dụ, ở hạt nhân oxi (hệ số va chạm  $\xi \approx 0,12$ ) phần năng lượng trung bình của neutron chuyển vào hạt nhân là  $f = 11,3 \%$ . Còn đối với hạt nhân hidro (hệ số va chạm  $\xi = 1$ ) thì  $f = 63 \%$ .

### 1.1.3. Các kỹ thuật đo từ tán xạ neutron

#### 1.1.3.1. Phép đo phản xạ neutron phân cực

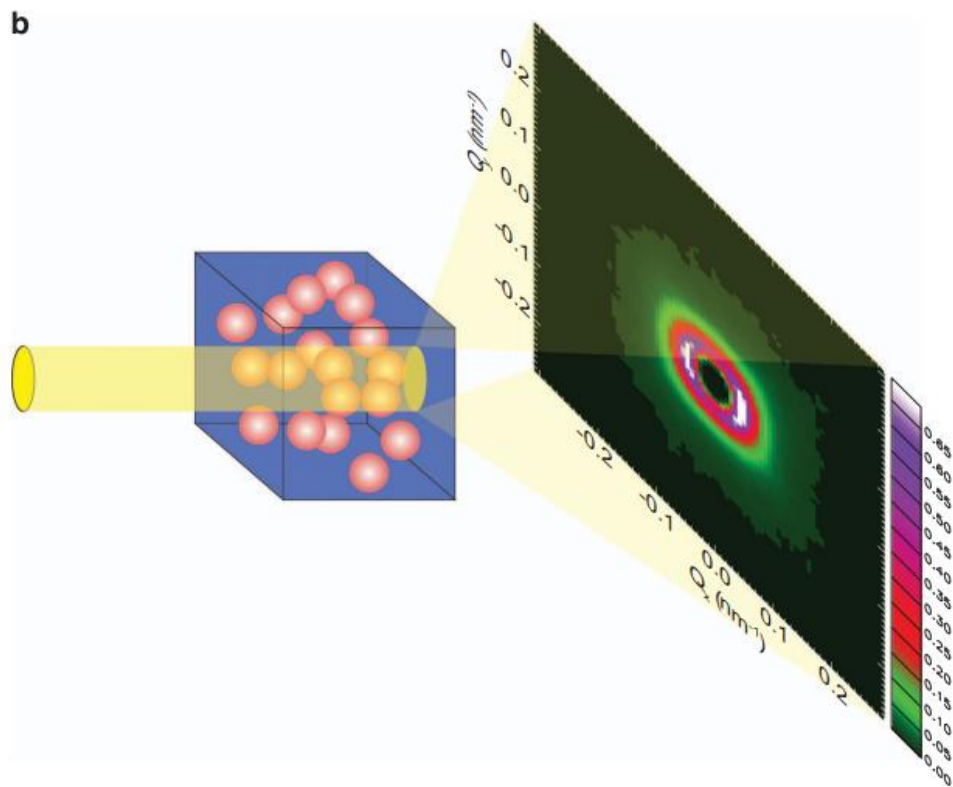
Phép đo phản xạ neutron phân cực (PNR) là kỹ thuật để đo độ sâu hạt nhân và độ sâu từ hóa trên các giao diện phẳng. Bởi vì phản xạ chỉ được xảy ra khi thành phần hạt nhân hoặc từ tính thay đổi trên một mặt phân cách, PNR có thể phân biệt từ tính tại các mặt phân cách và các cấu trúc kích thước nano khác với bên trong chất nền hoặc trên mẫu. Trong PNR, cường độ của chùm neutron phản xạ đặc biệt được so sánh với cường độ của chùm tới như một hàm của sự truyền sóng  $Q (= 4\pi\sin\theta/\lambda$ , trong đó,  $\theta$  là góc tới và  $\lambda$  là bước sóng neutron) và phân cực chùm neutron (xem hình 1.4).  $Q$  được thay đổi bằng cách thay đổi  $\theta$  (thường có bậc  $1^\circ$ ) hoặc  $\lambda$  (thường có bậc 0,2-1,4 nm). Hệ số phản xạ đặc trưng  $R$  được xác định bằng độ sâu mật độ chiều dài tán xạ neutron  $\rho(z)$ , được tính trung bình trên các kích thước bên của mẫu. Độ sâu mật độ chiều dài tán xạ neutron là biến thiên phụ thuộc vào độ sâu của hệ số khúc xạ (liên quan đến  $\rho(z)$ ) của mẫu [5].



**Hình 1.4.** Sơ đồ của một thí nghiệm đo phản xạ với khả năng tán xạ ngoài điểm (theo sơ đồ có nhãn là GISANS cho tán xạ góc nhỏ tới điểm ăn mòn) về chùm phản xạ đặc biệt. Từ trường tác dụng do  $H$  biểu diễn [5].

### 1.1.3.2. Tán xạ neutron góc nhỏ

Tán xạ neutron góc nhỏ (SANS) là một kỹ thuật để khám phá từ tính trong khoảng cách xa hơn so với nhiễu xạ thông thường và lý tưởng để quan sát cấu trúc miền và các dạng chuyển đổi không gian khác của mật độ từ hóa có độ dài từ 1 đến 1000 nm. Kỹ thuật tương đối mới của phép đo phản xạ neutron được ứng dụng để khám phá sự phân bố từ hóa gần bề mặt của màng mỏng, nhiều lớp và tinh thể. Tuy nhiên, trong động học spin ở nhiều hệ thống luôn có mặt neutron. Tán xạ neutron là kỹ thuật có thể xác định trực tiếp phổ kích thích từ trường hoàn chỉnh, cho dù nó ở dạng quan hệ phân tán đối với kích thích sóng spin, vectơ sóng và sự phụ thuộc năng lượng của các dao động tới hạn, kích thích trường tinh thể, dao động mômen... Trong thí nghiệm SANS, chùm neutron tới được chuẩn trực chặt chẽ theo hai hướng trục giao (Hình 1.5).



**Hình 1.5.** Một thử nghiệm SANS [5].

SANS cho phép đưa ra thông tin về những vùng, miền và những phần tử được giới hạn bởi giao diện qua đó độ sâu mật độ chiều dài tán xạ neutron hạt nhân hoặc từ tính đều thay đổi. Các thang đo chiều dài do SANS thăm dò

thay đổi trong khoảng vài nanomet và micrômet. Do mối quan hệ nghịch đảo giữa thang độ dài và không gian tương hỗ, các thang đo độ dài ngắn tạo ra SANS xa nhất từ chùm chính (không bị phân tán). Giống như PNR, SANS phân cực cho phép xác định sự tán xạ hạt nhân, từ tính và mối quan hệ giữa chúng. Việc giới hạn cường độ phân tán trong phép đo phản xạ neutron về hệ số phản xạ đặc trưng cho phép sử dụng siêu sai số để phân tích phân cực một cách tương đối dễ dàng.

#### **1.1.4. Phương pháp nhiễu xạ neutron**

Nhiễu xạ neutron sử dụng chùm tia neutron gây nên các hiện tượng như tán xạ, phản xạ và giao thoa. Nhiễu xạ neutron bản chất là tán xạ đàn hồi, năng lượng chùm tia khi chiếu vào thường nhỏ hơn 100 eV tùy vào vật liệu đó [16].

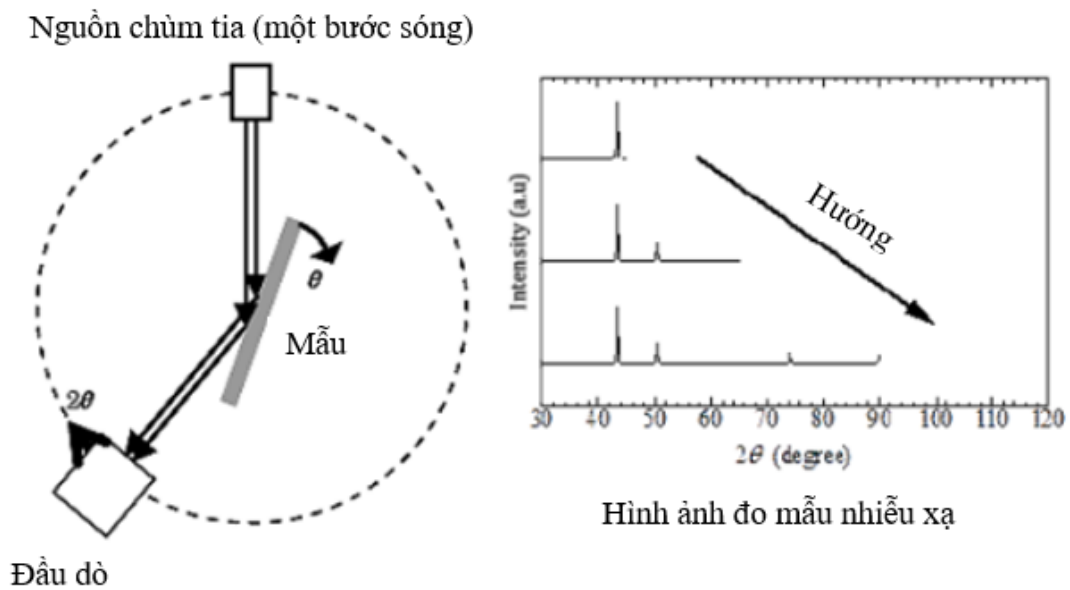
Nhiễu xạ neutron cũng tuân theo định luật Bragg như nhiễu xạ tia X. Khi một chất có cấu trúc tinh thể được chiếu xạ bằng một chùm tia có độ thâm nhập sâu, thì có thể quan sát thấy một chùm tia phát ra mạnh ở các góc cụ thể hoặc ở các dạng năng lượng cụ thể trong điều kiện đó, bởi vì sự giao thoa ảnh hưởng đến sự phản xạ. Cường độ giao thoa không thể phát hiện được ở các góc hoặc năng lượng bởi những tia khác, bởi vì sự chồng chéo của sóng không xảy ra, mặc dù thực tế nó đang phản xạ.

Nhiễu xạ neutron sử dụng neutron chậm có đặc tính hấp thụ bởi các nguyên tố như Li, B, Cd, Gd... Do đó, trước khi làm thí nghiệm nên kiểm chứng trước các nguyên tố này có chứa trong mẫu đo hay không. Không những thế, các mẫu cường độ thấp cũng được phát hiện bằng phép đo nhiễu xạ neutron, nếu vật liệu chứa một lượng lớn nguyên tố nêu trên. Tuy nhiên, có một số trường hợp sử dụng đặc tính này để thu được mẫu nhiễu xạ được làm sạch nền bằng cách phủ lên giá đỡ mẫu.

Các giản đồ nhiễu xạ neutron vẫn có thể thu được rõ ràng trong các hợp chất có một lượng nhỏ nguyên tố trên. Vì chùm neutron có độ xuyên thấu lớn hơn chùm electron và tia X có năng lượng tương tự. Tính chất này rất hữu ích trong nghiên cứu vật liệu composite để thu được thông tin bên trong vật liệu đơn lẻ. Nhiễu xạ neutron có thể quan sát các nguyên tố nhẹ như C, H, O, N mà

tia X không thể phát hiện được. Do đó, nhiễu xạ neutron đã được áp dụng cho các nghiên cứu về hợp kim [16-17].

Phép đo nhiễu xạ neutron có bốn thành phần chính: nguồn chùm tia, mẫu, đầu dò và môi trường đo. Nguồn chùm tia thường được cố định, các phương pháp đo nhiễu xạ neutron có thể phân loại thành các loại như phương sai góc và phân tán bước sóng. Loại phương sai góc sử dụng một bước sóng duy nhất và mẫu nhiễu xạ thu được phụ thuộc vào góc nhiễu xạ. Loại phân tán bước sóng đo bằng phép đo thời gian bay (TOF) sử dụng đa bước sóng dựa trên quy tắc sóng de Broglie.



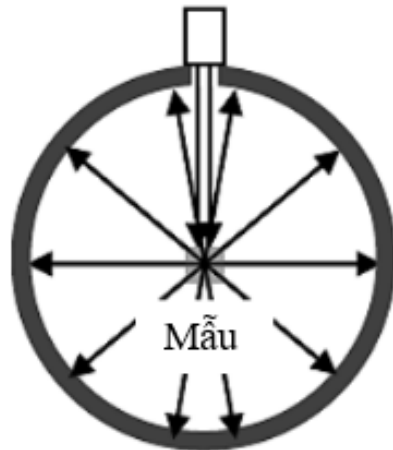
**Hình 1.6.** Sơ đồ đo nhiễu xạ neutron hoặc tia X ( $\text{Cu-K}\alpha_1$ ) minh họa phương pháp tán sắc góc bằng cách quay mẫu và máy dò [16].

Trong loại phương sai góc của nhiễu xạ neutron, các phép đo được thực hiện với mẫu chuyển động hoặc với phương pháp tại chỗ. Nguyên lý đo của phương pháp mẫu chuyển động như trong Hình 1.6, thường được áp dụng trong nhiễu xạ tia X ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) trong phòng thí nghiệm tổng quát. Phương pháp tại chỗ như trong Hình 1.7, sử dụng nhiều máy dò để đo sự phụ thuộc góc của nhiễu xạ chùm tia.

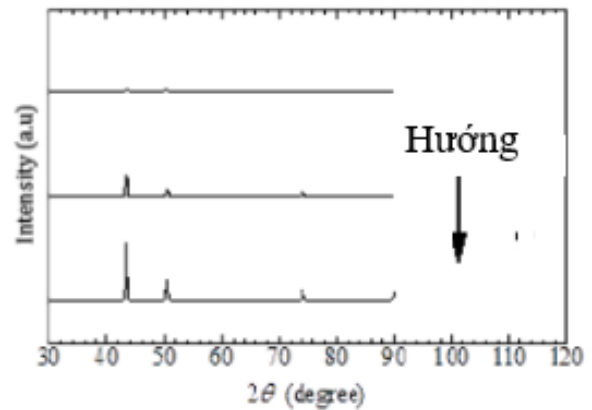
Trong nhiễu xạ neutron tán sắc bước sóng, máy đo nhiễu xạ neutron để nghiên cứu phương pháp TOF trên vật liệu kỹ thuật có thể thu được đồng thời nhiều đỉnh nhiễu xạ neutron bằng cách sử dụng hai máy dò cố định, như trong Hình 1.8. Ví dụ, trong một mẫu dây có thể thu được đồng thời các hình ảnh

nhieu xạ theo hướng dọc và hướng tâm của mẫu bằng cách đặt mẫu ở một góc  $45^\circ$  so với đường chùm tia tới. Phép đo nhieu xạ neutron có thể được thực hiện bằng cách tải mẫu từ nhiệt độ phòng sang nhiệt độ cao hoặc từ nhiệt độ phòng sang nhiệt độ đông lạnh bằng cách sử dụng khung tải.

Nguồn chùm tia (đa bước sóng)

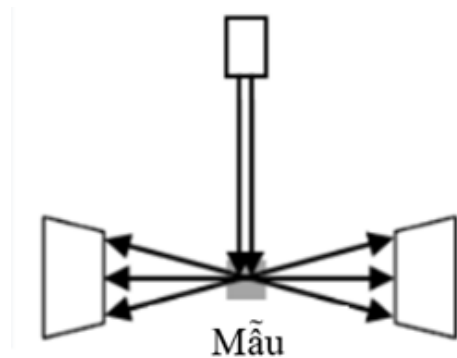


Các đầu dò



Hình ảnh đo mẫu nhieu xạ

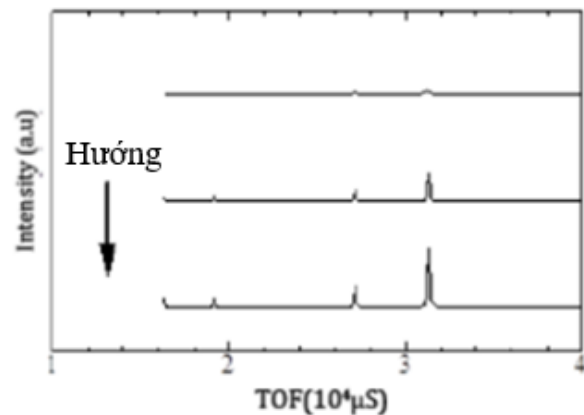
**Hình 1.7.** Sơ đồ đo nhieu xạ chùm tia tại chỗ [16].



Đầu dò

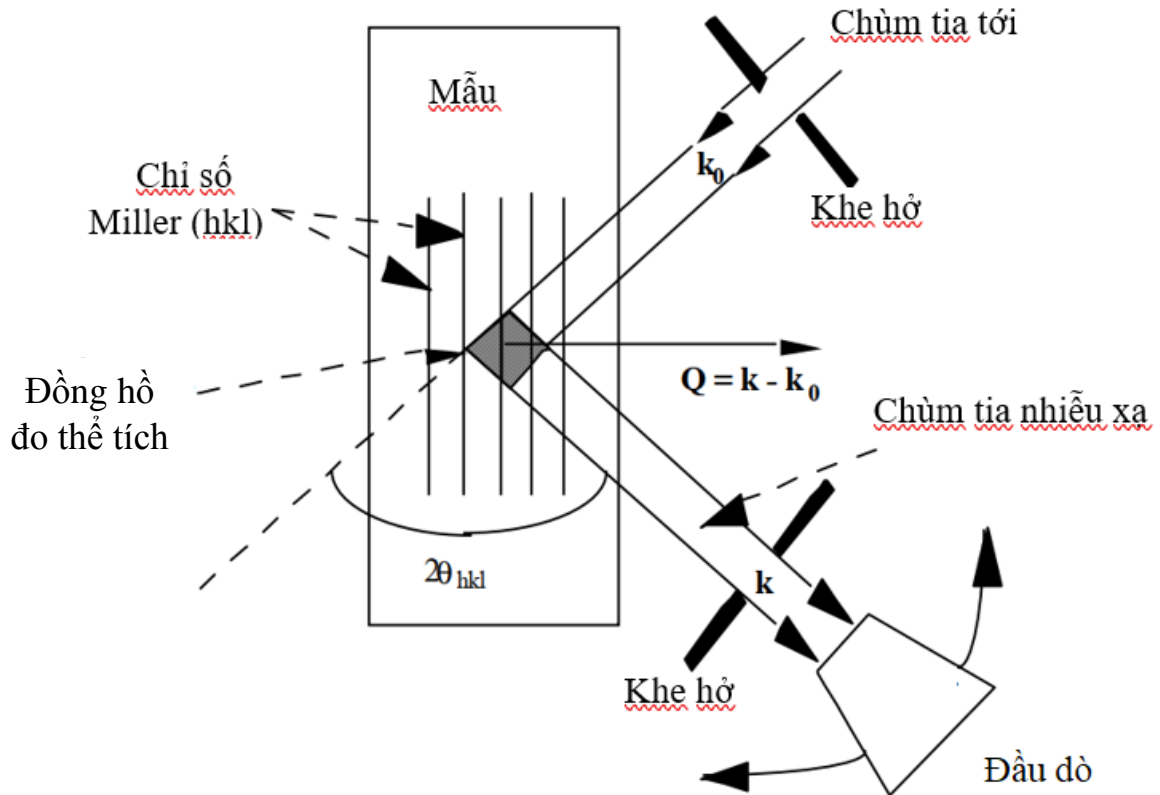
Mẫu

Đầu dò



**Hình 1.8.** Sơ đồ đo nhieu xạ neutron của phương pháp TOF bằng máy đo nhieu xạ J-PARC Takumi [16].

Ngoài ra, nhieu xạ neutron được sử dụng để phân tích cấu trúc từ và vật liệu từ tính được giải thích thông qua sơ đồ ở Hình 1.9.



**Hình 1.9.** Sơ đồ nhiễu xạ neutron [17].

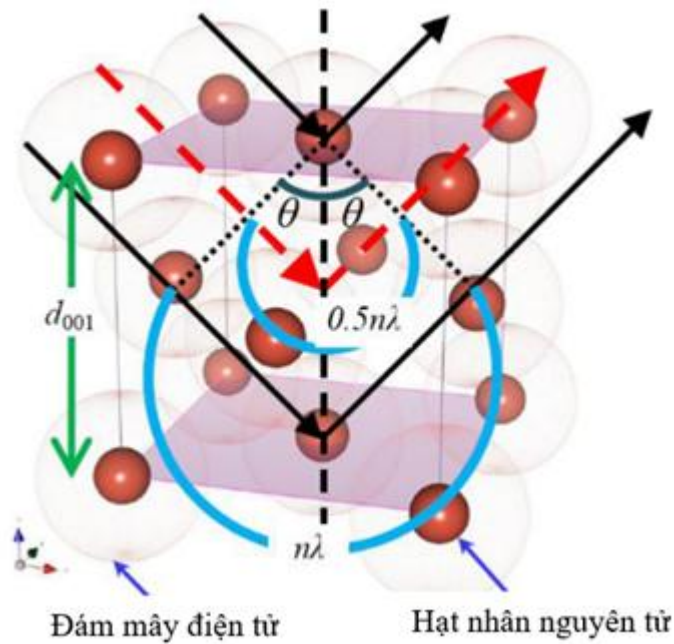
Trên hình 1.9 cho thấy, khi chùm tia neutron tới có vectơ sóng tới  $k_0$  tán xạ tại một điểm và một nút mạng khác theo hướng vectơ sóng tán xạ  $k$  trước khi đi vào đầu dò.

Độ lớn của vectơ tán xạ được xác định bởi biểu thức:

$$Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (1.10)$$

Với  $\lambda$  là bước sóng neutron và  $\theta$  là góc tới.

Mạng tinh thể của các mẫu vật rắn là những mặt mạng trong không gian ba chiều. Các mặt phẳng mạng được mô tả bởi ba hệ số Miller. Sự thay đổi của neutron tán xạ từ các mặt phẳng mạng liên tiếp được mô tả như Hình 1.10.



**Hình 1.10.** Giải đồ nhiễu xạ của mạng (0 0 1) [16].

Trong Hình 1.10, có thể thấy sự khác biệt về quãng đường đi của neutron là  $2d_{hkl}\sin\theta$ , trong đó  $d_{hkl}$  là khoảng cách giữa các mạng tinh thể liên kề nhau. Khi khoảng chênh lệch đường đi tương ứng với số nguyên lần bước sóng  $\lambda$ , hiện tượng nhiễu xạ sẽ xảy ra giữa các chùm tia nhiễu xạ từ tất cả mặt phẳng mạng theo nhiễu xạ Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (1.11)$$

Có hai cách để sắp xếp thực hiện thí nghiệm nhằm khảo sát cấu trúc tinh thể. Một là, bước sóng neutron được xác định và các đầu dò sẽ ghi nhận trong vùng thay đổi góc  $\theta$ . Hai là, đầu dò được cố định góc ( $\theta_D$ ) và bước sóng neutron được thay đổi, phương pháp cần được xác định chính xác bước sóng neutron.

Kỹ thuật nhiễu xạ neutron rất giống với phương pháp tia X vì nó dựa vào các biến dạng đàn hồi bên trong vật liệu đa tinh thể, gây ra những thay đổi về khoảng cách của các mặt phẳng mạng so với điều kiện không có áp suất của chúng. Việc áp dụng nhiễu xạ neutron trong việc giải quyết các vấn đề liên quan đến kỹ thuật đã trở nên phổ biến trong hai thập kỷ qua. Ưu điểm của phương pháp nhiễu xạ neutron so với kỹ thuật tia X là độ sâu xuyên thấu lớn hơn. Trên thực tế, kỹ thuật nhiễu xạ tia X có giới hạn trong việc đo ứng suất



đur qua chiều dày của kết cấu hàn. Mặt khác, neutron có khả năng xuyên vài centimet vào bên trong vật liệu nên có thể ứng dụng rộng rãi để đánh giá ứng suất dư bên trong của vật liệu. Nó cho phép đo áp suất dư ở độ sâu gần bề mặt khoảng 0,2 mm cho phép đo khối lượng lớn lên đến 100 mm bằng nhôm hoặc 25 mm bằng thép. Điều này đặc biệt hữu ích cho các hợp kim có số nguyên tử trung bình cao vì sự xuyên thấu của tia X giảm đi nhanh chóng trong chế độ này. Với độ phân giải không gian cao, phương pháp nhiễu xạ neutron có thể cung cấp các bản đồ ba chiều hoàn chỉnh về ứng suất dư trong vật liệu. Tuy nhiên, so với các kỹ thuật nhiễu xạ khác như nhiễu xạ tia X, chi phí ứng dụng tương đối của phương pháp nhiễu xạ neutron cao hơn nhiều, chủ yếu là do chi phí thiết bị. Nó quá đắt để được sử dụng để kiểm soát chất lượng quy trình thông thường trong các ứng dụng kỹ thuật.

## 1.2. VẬT LIỆU ĐA PHA ĐIỆN TỬ

Vật liệu đa pha điện tử là vật liệu tạo ra cả thông số thứ tự sắt điện và từ tính điển hình như  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{HoMnO}_3$ ,  $\text{TbMnO}_3$  [4, 5]. Các thông số thứ tự này khi được kết hợp với nhau có thể dẫn đến cả vật lý mới thú vị cũng như các ứng dụng thiết bị mới. Các ứng dụng thiết bị tiềm năng bao gồm bộ nhớ, cảm biến từ trường, ăng-ten nhỏ.... Vật liệu đa pha điện tử có mối liên hệ chặt chẽ đến tính từ, tính sắt điện. Dựa trên cơ chế xuất hiện của tính sắt điện, vật liệu đa pha điện tử có thể được chia thành hai nhóm với tính sắt điện hình học và tính sắt điện điện tử. Với vật liệu có tính sắt điện điện tử, tính sắt điện hình thành từ trạng thái trật tự từ hoặc trạng thái trật tự điện tích.

Vật liệu đa pha điện tử gồm hai loại: loại I là trật tự từ tính và sắt điện được thiết lập trên các mạng tinh thể khác nhau của vật liệu và thường được liên kết yếu, nhưng điện trường vẫn có thể thúc đẩy các thay đổi trong từ hóa và loại II là trật tự từ phá vỡ đối xứng nghịch của vật liệu, tạo ra sự chuyển pha sắt điện thứ cấp, trong đó phân cực sắt điện được kết hợp tinh xảo với cấu trúc từ và với từ trường.

Vật liệu đa pha loại I cho các vật liệu trong đó tính sắt điện và từ tính xảy ra ở nhiều nhiệt độ khác nhau và phát sinh từ cơ chế khác nhau. Thông thường ở nhiệt độ cao, sự biến dạng của tinh thể làm tăng tính sắt và thứ tự từ tính, thường là phản sắt từ được đặt ở nhiệt độ thấp hơn.

Ví dụ, trong bài báo của William Ratcliff và cộng sự của mình đã nghiên cứu vật liệu đa pha loại I đó là  $\text{HoMnO}_3$ . Vật liệu này có các ion Ho - O trải qua sự dịch chuyển ở nhiệt độ rất cao ( $T_C = 1375 \text{ K}$ ), làm phát sinh mômen sắt điện dọc theo trục c và thứ tự từ trường tầm xa phát triển đối với các mômen Mn ở 72 K. Dưới nhiệt độ sắp xếp từ tính ( $T_N = 72 \text{ K}$ ), Mn quay theo thứ tự trong một cấu trúc spin  $120^\circ$  phi tuyến tính. Ở 40 K, một sự định hướng lại spin diễn ra trong đó, các mômen Mn quay trong mặt phẳng, thay đổi đối xứng từ và cấu trúc quay ở góc  $120^\circ$  khác. Ở nhiệt độ thấp, mômen Ho sắp xếp theo thứ tự phản sắt từ ( $T_{Ho} = 8 \text{ K}$ ) thẳng hàng dọc theo trục c, kèm theo sự chuyển đổi định hướng spin thứ hai của mômen Mn thành pha cấu trúc spin  $P63cm \quad 120^\circ$  [5].

Vật liệu đa pha loại II cho các vật liệu trật tự từ phá vỡ đối xứng nghịch đảo và trực tiếp "gây ra" tính sắt điện. Trong trường hợp này, nhiệt độ thứ tự cho hai hiện tượng là giống hệt nhau.

Ví dụ, cũng trong bài báo của William Ratcliff đã nghiên cứu vật liệu đa pha là  $\text{TbMnO}_3$  trong đó một xoắn ốc từ không đối xứng tâm kèm theo một phân cực sắt điện đặt ở khoảng 28 K và khoảng 41 K [5].

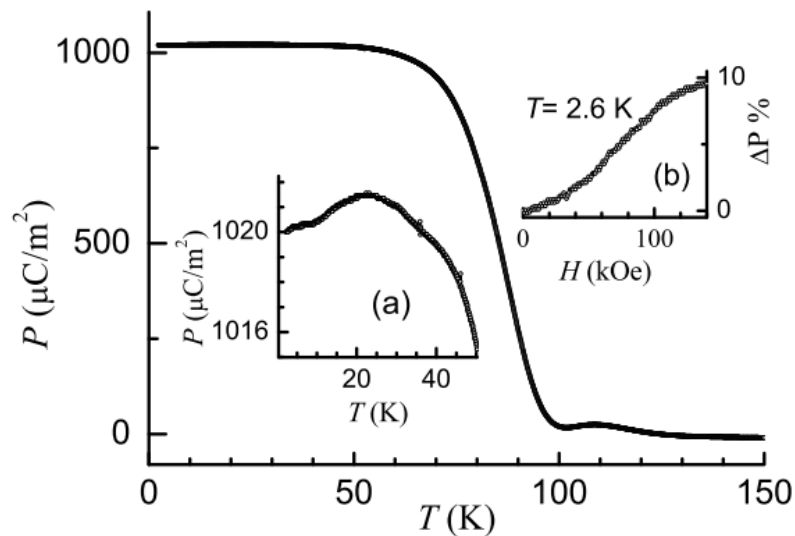
Ngoài ra còn có vật liệu đa pha  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  đã được P. G. Radaelli và các cộng sự dùng phương pháp nhiễu xạ neutron nhấn mạnh vào các mối tương quan giữa thứ tự từ tính và tính sắt điện [6]. Chỉ dựa trên cơ sở của các cấu trúc từ đã tinh chế, họ đã tính toán các đại lượng vectơ có mối liên hệ trực tiếp đến sự phân cực điện cho cả mô hình vi mô quỹ đạo quay, hạn chế trao đổi của các tương tác điện từ chiếm ưu thế, đã tìm ra những lý do và đưa ra giản đồ pha từ phức của  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ . Đồng thời, nêu rõ sự cần thiết của trao đổi phản đối xứng trong việc ổn định các pha có cực nhất quán [6].

### 1.3. VẬT LIỆU $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$

Có rất nhiều công trình nghiên cứu áp dụng kỹ thuật nhiễu xạ neutron để nghiên cứu tính chất điện từ trong các vật liệu đa pha điện từ khác như  $\text{HoMnO}_3$ ,  $\text{TbMnO}_3$ ,  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ ,  $\text{LuFeO}_3$  [5-7]. Trong số đó, vật liệu điển hình của nhóm vật liệu này là  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ .  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  là vật liệu có tính chất từ dị thường và đồng tồn tại nhiều pha từ ở nhiệt độ thấp [8-11].

Tathamay Basu và các cộng sự đã thực hiện các phép đo điện môi phức tạp cho hợp chất này như một hàm của nhiệt độ ( $T$ ) và từ trường ( $H$ ), tìm thấy các đặc điểm hấp dẫn riêng biệt do hiện tượng cùng tồn tại pha từ trường mới, được hình thành sau một quá trình chuyển đổi cảm ứng từ trường ở trạng thái có trật tự từ tính và hiệu ứng ghép từ trường từ chuỗi spin cao hơn thứ tự từ trường tầm xa [8].

Có sự thay đổi ở các giá trị đo được của hệ số phân cực  $P$  với nhiệt độ giảm xuống gần 90 K, như thể có sự chuyển đổi chất sắt điện gây ra bởi trật tự chuỗi spin tạm thời. Sự phân cực dưới 50 K (xem trong Hình 1.11) cho thấy các đặc điểm khác biệt khi chuyển đổi từ tính. Sự phân cực phụ thuộc vào trường ở 2,6 K cho thấy sự thay đổi độ dốc khoảng 40-50 kOe, có thể tương quan trực tiếp với sự chuyển đổi siêu từ trong hợp chất này. Vì vậy, kết quả phân cực này cũng khẳng định được sự tồn tại của ghép điện từ cả trên và dưới  $T_N$ .



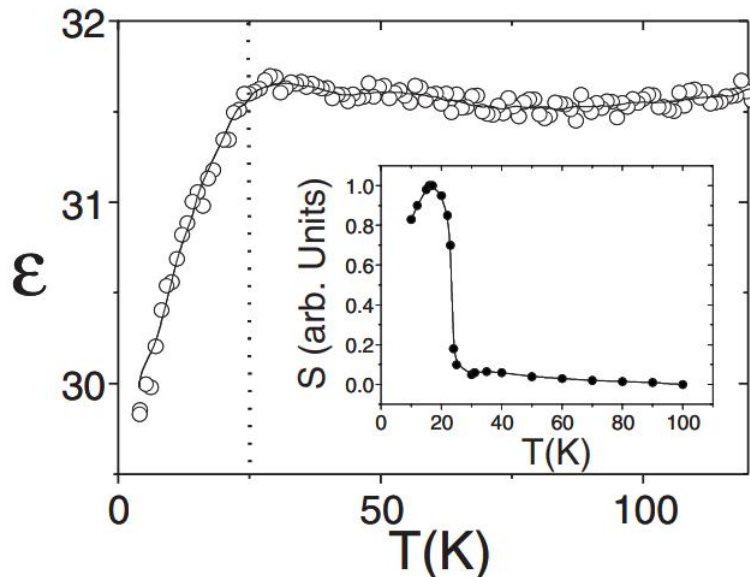
**Hình 1.11.** Sự phân cực như một hàm của nhiệt độ đối với  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ .

(a) Hiện thị dữ liệu nhiệt độ thấp ở dạng mở rộng.

(b) Cho thấy sự phân cực [8].

Đặc trưng cơ bản của vật liệu  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  là tồn tại tính bất thỏa từ hình học. Tính bất thỏa từ gây ra sự biến thiên từ độ theo không gian và tính đối xứng tâm của cấu trúc tinh thể bị phá vỡ, dẫn đến sự xuất hiện của tính sắt

điện. Một điều cần lưu ý là trong các hệ bất thỏa từ hình học vẫn đồng tồn tại rất nhiều trạng thái từ rất gần nhau về mặt năng lượng. Chính vì thế, hệ vật liệu này rất nhạy với các tham số nhiệt động như nhiệt độ và áp suất. Một loạt các chuyển pha từ kéo theo sự thay đổi dị thường trong tính chất điện đã được nhìn thấy rõ trong vật liệu  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  khi thay đổi các thông số nhiệt động [9-11]. Các đơn tinh thể của  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  được tìm thấy thể hiện hiệu ứng điện từ dưới  $T_N = 25 \text{ K}$  với đỉnh trong đường cong  $\epsilon$  (H) tại ferri sắt từ chuyển sang sắt từ. Hình 1.12 cho thấy được, hằng số điện môi tương đối không đổi xuống  $T_N$  và sau đó thể hiện sự giảm đột ngột ở quá trình chuyển đổi phản sắt từ bắt đầu ở  $T_N = 25 \text{ K}$ .



**Hình 1.12.** Sự ảnh hưởng của hằng số điện môi lên nhiệt độ [9].

Trên hình 1.12 cho thấy, sự giảm khi thứ tự từ trường dài xảy ra  $T_N = 25 \text{ K}$ , tức là khi tham số thứ tự phản từ  $L$  xuất hiện. Tham số thứ tự từ tính  $L^2$  này có liên quan đến cường độ của đỉnh Bragg phản sắt từ (0 0 1).

Theo Natalia, Bellido và cộng sự của mình (2008) đưa ra công thức tính độ cảm điện là nghịch đảo đạo hàm bậc hai của năng lượng tự do đối với phân cực như sau:

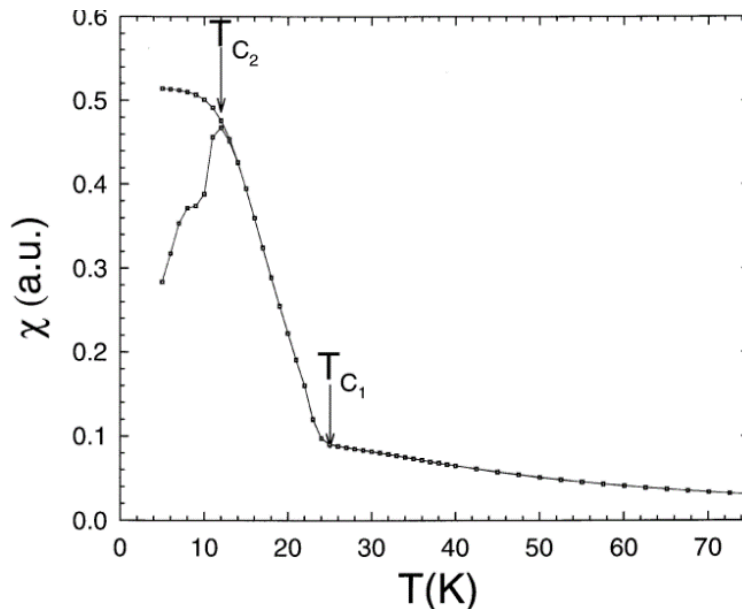
$$\frac{1}{\chi_e} = \frac{\partial^2 F}{\partial^2 P} = \alpha + \gamma L^2 \quad (1.12)$$

Với  $\alpha$  và  $\gamma$  là các hệ số giãn nở Landau không ảnh hưởng bởi nhiệt độ,  $F$  là năng lượng tự do,  $P$  là độ phân cực.

Do đó công thức của hằng số điện môi được tính như sau:

$$\varepsilon = \chi_e + 1 = \frac{1}{\alpha + \gamma L^2} + 1 \approx 1 + \frac{1}{\alpha} - \frac{\gamma \langle L \rangle^2}{\alpha^2} \quad (1.13)$$

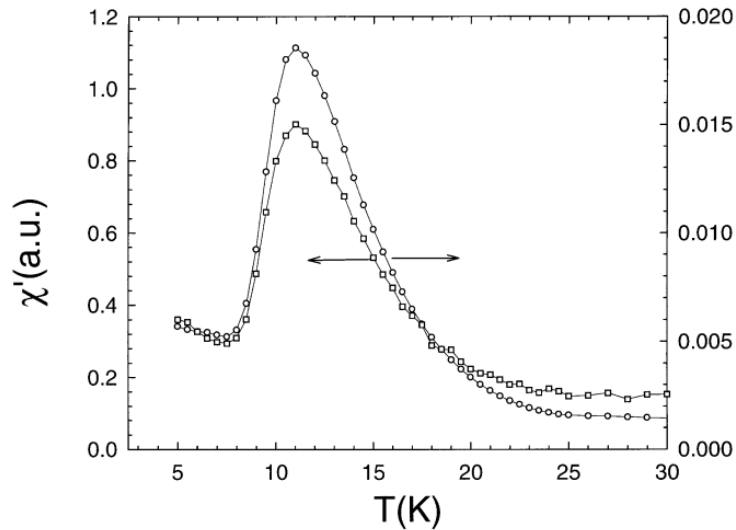
Các tinh thể đơn của pha một chiều  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  bao gồm một mạng tam giác gồm các chuỗi  $[\text{Co}_2\text{O}_6]$  sắt từ ( $T_{C1} = 24 \text{ K}$ ) được ghép nối phản sắt từ ( $T_{C2} = 12 \text{ K}$ ). Năm cấu hình từ ổn định đã được chứng minh bằng sự từ hóa như một hàm của đường cong từ trường tại 2 K. Độ từ hóa tương đối của chúng tương ứng với  $m = 1/4, 1/2, 1, 2, 3$  trong đó  $m = 3$  đại diện cho thứ tự sắt từ của ba chuỗi trên cùng một tam giác, mỗi chuỗi có độ từ hóa  $m = 1$  [10]. Trong hình 1.13, đường cong  $\chi(T)$ , được đo ở nhiệt độ thấp dưới trường  $10^{-3} \text{ T}$  khi làm lạnh đối với một tinh thể đơn có trường song song với hướng của chuỗi và cho thấy sự tồn tại chuyển đổi từ ở  $T_{C1} = 24 \text{ K}$  khi  $\chi$  tăng đột ngột.



**Hình 1.13.** Đường cong ZFC, FC của  $\chi(T)$  trong  $10^{-3} \text{ T}$  với hướng trường nằm dọc theo chuỗi [10].

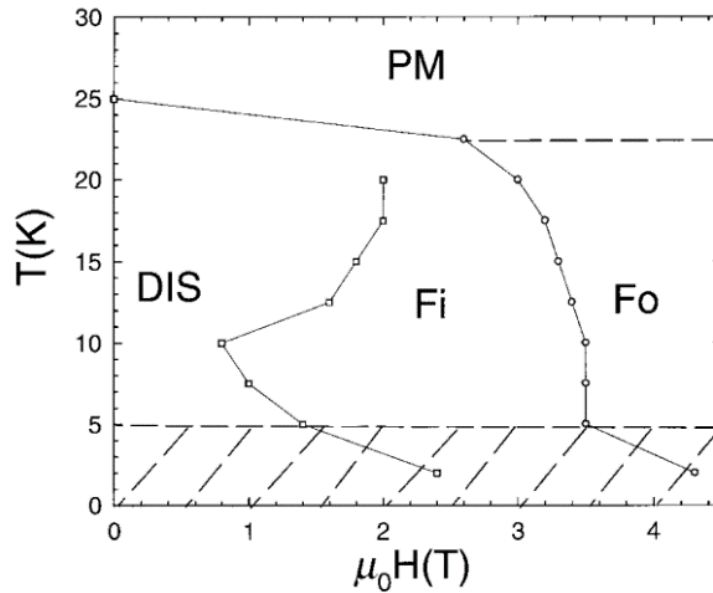
Trong hình 1.13 quá trình chuyển đổi từ tính thứ hai xảy ra ở  $T_{C2} = 12 \text{ K}$  tương ứng với nhiệt độ của đường cong ZFC và FC của  $\chi(T)$ . Sự gia tăng từ hóa dốc dưới  $T_{C1}$  tương ứng với sự ghép nối sắt từ của các ion dương Co,

trong khi  $T_{C2}$  là sự ghép nối phản sắt từ liên chuỗi sắt từ và do đó tương ứng với nhiệt độ theo thứ tự của ferri từ. Điều này cho thấy rằng qua các đường cong AC- $\chi$  (T) được thể hiện cho hai kiểu hình học tương ứng với  $H \parallel c$  và  $H \perp c$  được quan sát ở hình 1.14.



**Hình 1.14.** Đường cong  $\chi'(T)$  cho các hình học  $H \parallel c$  (trục y bên trái) và  $H \perp c$  (trục y bên phải) [10].

Cuối cùng ở hình 1.15, một nghiên cứu đơn tinh thể như vậy cho phép đề xuất một biểu đồ pha từ chi tiết hơn.



**Hình 1.15.** Giải đồ pha từ tính PM, DIS, Fi và Fo tương ứng với thuận từ, từ tính rối loạn, từ tính và sắt từ. Vùng đứt nét tương ứng với vùng không thể đảo ngược bao gồm các cấu trúc từ tính khác nhau [10].

Có thể thấy rằng ở hình trên, bốn miền có thể được phân biệt, tương ứng với các trạng thái thuận từ (paramagnetic – PM), phản sắt từ (disordered antiferromagnetic – DIS), sắt từ (ferrimagnetic – Fi) và sắt từ (ferromagnetic – Fo). Một đặc điểm quan trọng của biểu đồ này liên quan đến vùng đứt gãy dưới 5 K, cho thấy các thuộc tính không thể đảo ngược và nơi các cấu trúc từ tính.

Không những thế, V.Hard và cộng sự của mình đã đưa ra được có tồn tại đỉnh tại  $T_N \approx 25$  K trong  $C_M$  (T) dưới trường áp dụng là 0 và 2 T. Đặc điểm này chứng tỏ rõ ràng sự xuất hiện của một trật tự tầm xa liên quan đến khớp nối chuỗi phản sắt từ. Trong trường 5 T, không còn đỉnh trong dữ liệu khi chuyển đổi sắt từ trong một từ trường lớn. Trong trường 2 T, trạng thái sắp xếp là sắt từ và cực đại tại  $T_N$  được tìm thấy là rất rõ rệt. Dưới trường không, đỉnh ở  $T_N$  giảm đáng kể; entropy từ tính hiển thị sự tiến hóa trơn tru, liên tục so với nhiệt độ dưới  $T_N$  và bị gián đoạn khi vào trạng thái spin đông lạnh xung quanh (frozen spin – FS)  $T_{FS} \approx 7$  K. Người ta quan sát thấy sự giao nhau rõ rệt của  $C_M$  (T) xung quanh  $T_{FS}$  ở các nhiệt độ. Sự liên kết giữa nhiệt lượng với kết quả từ hóa chứng minh rằng trạng thái từ bên dưới  $T_N$  ở trường không vẫn rất rối loạn và phát triển liên tục theo cả nhiệt độ và thời gian. Tính năng

này bắt nguồn từ tính bất thỏa từ hình học và động lực quay chậm của chuỗi sắt từ [11].

Ngoài ra, sự ảnh hưởng của Mn hoặc Fe vào  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  cũng làm xuất hiện trạng thái trật tự điện tích giữa các ion từ Co-Fe/Mn dọc theo chuỗi spin một chiều [12-14]. Ngoài ra, vật liệu  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  cũng thể hiện hiện ứng từ nhiệt hứa hẹn sẽ được ứng dụng thay thế các kỹ thuật làm lạnh thông thường như làm lạnh từ tính khi đưa thêm các oxide chuyển tiếp như MnO, CuO [15].

## TIỂU KẾT CHƯƠNG 1

Ở chương này kết luận được các vấn đề sau:

Tính chất cơ bản của neutron (khối lượng, điện tích, spin, mômen từ, năng lượng, bước sóng) và neutron tương tác với vật chất.

Kỹ thuật nhiễu xạ neutron để xác định cấu trúc từ tính và các loại phương pháp liên quan đến neutron là phép đo phản xạ neutron phân cực và tán xạ neutron góc nhỏ.

Vật liệu đa pha điện từ có mối liên hệ giữa tính chất từ, tính chất sắt điện được chia làm hai loại là đa pha loại I và đa pha loại II.  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  là vật liệu có tính từ và điện. Bên cạnh đó, sự di chuyển phức tạp giữa các bậc tự do điện tử dẫn đến sự xuất hiện hiện tượng thú vị trong hệ vật liệu trên. Trên hết,  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  có tương quan từ điện mạnh thể hiện tính bất thỏa từ hình học mạnh, sự thay đổi nhỏ các tham số nhiệt động như áp suất, từ trường hay nhiệt độ sẽ làm thay đổi tương quan giữa các tương tác từ gây ra sự biến đổi cấu trúc pha từ và kéo theo sự biến đổi tính chất vật lý khác. Ngoài ra,  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  còn thể hiện hiện ứng từ nhiệt.



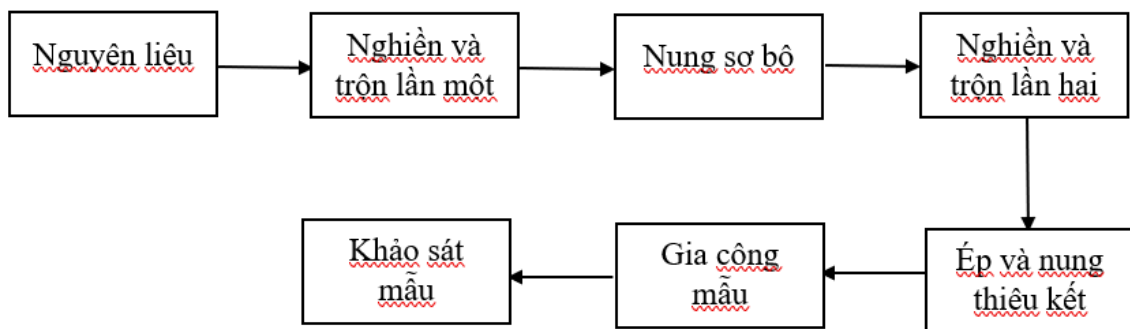
## Chương 2: NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

### 2.1. CÁC KỸ THUẬT CHẾ TẠO MẪU

#### 2.1.1. Kỹ thuật phản ứng pha rắn

Cơ chế chủ yếu của kỹ thuật này là khuếch tán, được sử dụng hầu hết trên vật rắn đa tinh thể. Kỹ thuật này ứng dụng trực tiếp từ các thành phần rắn như oxit, muối của các kim loại... Khi hỗn hợp các chất được nghiền, sau đó trộn và cuối cùng nung, muối góp phần làm dung môi thúc đẩy cho tạo ra một hợp chất tương đồng. Tiếp theo đó, hợp chất này được ép thành dạng viên. Tiếp đó, để tạo ra được sản phẩm cần phải nung thiêu kết ở nhiệt độ cao. Để có được mẫu tốt nhất, cần phải thực hiện nhiều lần các giai đoạn. Kỹ thuật này dễ làm ra mẫu có khối lượng lớn mà lại rẻ. Nhưng có một số mẫu khác không đảm bảo chất lượng khi áp dụng kỹ thuật này như các mẫu ở ngành điện, điện tử, quang....

Để tạo ra được một vật liệu bằng kỹ thuật này cần có một quá trình như hình 2.1.



**Hình 2.1.** Các giai đoạn để sản xuất vật liệu từ kỹ thuật pha rắn.

#### 2.1.2. Nguyên liệu

Bao gồm  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  và  $\text{CoO}$  ở dạng bột trong đó độ tinh khiết là 99,99% được mua từ hãng Sigma – Aldrich và thực hiện đúng quy trình như trên Hình 2.1. Vật liệu đã được nung sơ bộ ở nhiệt độ  $850^\circ\text{C}$  trong 12 giờ và nung thiêu kết ở nhiệt độ  $1200^\circ\text{C}$  trong 12 giờ từ lò nung nhiệt độ đặt ở phòng thực hành của khoa Vật lý của trường Đại học Sư phạm Đà Nẵng được hiển thị như Hình 2.2



**Hình 2.2.** Lò nung tại phòng thực hành của Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm Đà Nẵng.

## 2.2. NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC TINH THỂ CỦA VẬT LIỆU

### 2.2.1. Phép đo nhiễu xạ tia X

Nhiễu xạ tia X (XRD) là một kỹ thuật cho phép phân tích tỷ lệ pha có trong thành phần, cho biết thông tin cơ bản và những tham số khác liên quan đến cấu trúc. Chẳng hạn, đo kích thước đơn vị tinh thể, tìm ra kích thước đơn vị tinh thể sử dụng phép đo phân tích số liệu Rietveld.

Phép đo nhiễu xạ tia X dựa trên định luật Bragg giống với nhiễu xạ neutron:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

Với,  $d$  là khoảng cách ở các mặt mạng,  $\theta$  là góc giữa tia X và mặt mạng,  $\lambda$  là bước sóng tia X và  $n = 1, 2, 3, \dots$

Phép đo này hầu hết sử dụng cho việc xác định các thành phần chưa biết. Nếu mẫu là đa tinh thể thì phương pháp nhiễu xạ bột tia X là phương

pháp tối ưu để tìm ra cấu trúc. Từ đó, sẽ cho ra phổ nhiễu xạ dùng để tìm kiếm các ô mạng, cấu trúc pha và khoảng cách giữa các mặt mạng kèm theo các chỉ số Miller thì sẽ tìm được thông số số mạng trong tinh thể đó.

Để tìm thấy dữ liệu cấu trúc tinh thể  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6\text{-CoO}$ , tôi sử dụng mẫu dưới dạng bột, được đùn vào ống có thành mỏng và được đặt cố định. Các mẫu đo được đo ở góc  $2\theta$  khoảng từ  $10^\circ$  đến  $80^\circ$  và đo bằng máy nhiễu xạ tia X của khoa Vật Lý thuộc trường Đại học Sư phạm Đà Nẵng được hiển thị như Hình 2.3.



**Hình 2.3.** Máy đo nhiễu xạ tia X của khoa Vật Lý thuộc trường Đại học Sư phạm Đà Nẵng.

Cấu hình máy có dạng D8-Advance eco thuộc dòng Bruker với nguồn phát là  $\text{Cu-K}_\alpha$  với hai bước sóng lần lượt là  $\lambda_1 = 1,5406 \text{ \AA}$  và  $\lambda_2 = 1,5444 \text{ \AA}$ . Trong đó tỉ lệ cường độ tương ứng là  $I_2/I_1 = 0,48$ .

### 2.2.2. Đo hình thái bề mặt bằng kính hiển vi điện tử quét

Để xác định cấu trúc bên ngoài của vật liệu thì sử dụng kính hiển vi điện tử quét (viết tắt là SEM) là hệ thống kính hiển vi điện tử quét kết hợp hệ thống phân tích tia X. Nó dùng để xem xét bề mặt vật rắn ở nhiều khoảng phóng đại khác nhau, cho phép thu ảnh lập thể. Nhờ việc ứng dụng của động năng, cho nên SEM phát hiện ra dấu hiệu về các electron tương tác với nhau bao gồm các điện tử tán xạ ngược, các điện tử tán xạ ngược và nhiễu xạ các điện tử thứ cấp. Chúng có chức năng quan sát các nguyên tử và photon kết

ting. Hình ảnh của mẫu được tạo ra nhờ các điện tử thứ cấp nhận ra hình thái học của mẫu. Còn ở thành phần các phân tử của mẫu tương phản với nhau nhờ điện tử tán xạ ngược,

Đối với vật liệu  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6 - \text{CoO}$  thì hình thái học và các thành phần của chúng được quét SEM dòng JSM – IT200 được gắn thêm thiết bị tán xạ năng lượng của tia X và được hiển thị ở Hình 2.4.



**Hình 2.4.** Kính hiển vi điện tử quét của khoa Vật Lý ở Trường Đại học Sư Phạm Đà Nẵng,.

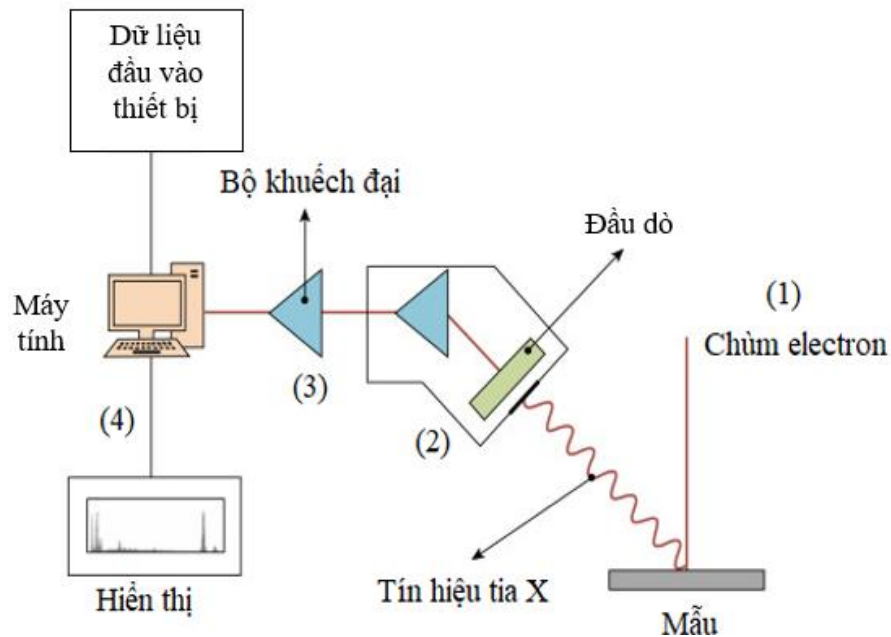
Còn đối với phổ tán xạ năng lượng tia X (được viết tắt là EDS hay EDX) được tích hợp trên SEM được dùng để nghiên cứu thành phần hóa học của mẫu, từ việc xuất ra giản đồ nhiễu xạ tia X chủ yếu do sự tương tác giữa mẫu rắn với các chùm điện tử có năng lượng cao. Lúc đó, trong nguyên tử sẽ bị chúng đâm xuyên vào trong, đồng thời liên kết với các lớp điện tử ở bên trong. Từ đó, các tia X xuất hiện tỉ lệ với số hiệu nguyên tử và tuân theo định luật Mosley [18]:

$$f = \frac{m_e q_e^2}{8h^3 \epsilon_0^2} \frac{3}{4} (Z - 1)^2 = 2,48 \times 10^{15} (Z - 1)^2 \text{ (Hz)} \quad (2.1)$$

Với điện tích của electron là  $q_e$  khối lượng của electron là  $m_e$ , hằng số điện môi chân không là  $\epsilon_0$  và hằng số Planck là  $h$ .

Vì thế, các thành phần của mỗi chất có mặt trong mẫu đặc trưng bởi tần số tia X. Nhờ đó, các nguyên tố sẽ được xác định và tỉ phần của nó có trong mẫu.

Về cấu tạo của phổ tán xạ năng lượng tia X được biểu thị như Hình 2.5



**Hình 2.5.** Mô hình cấu tạo EDS.

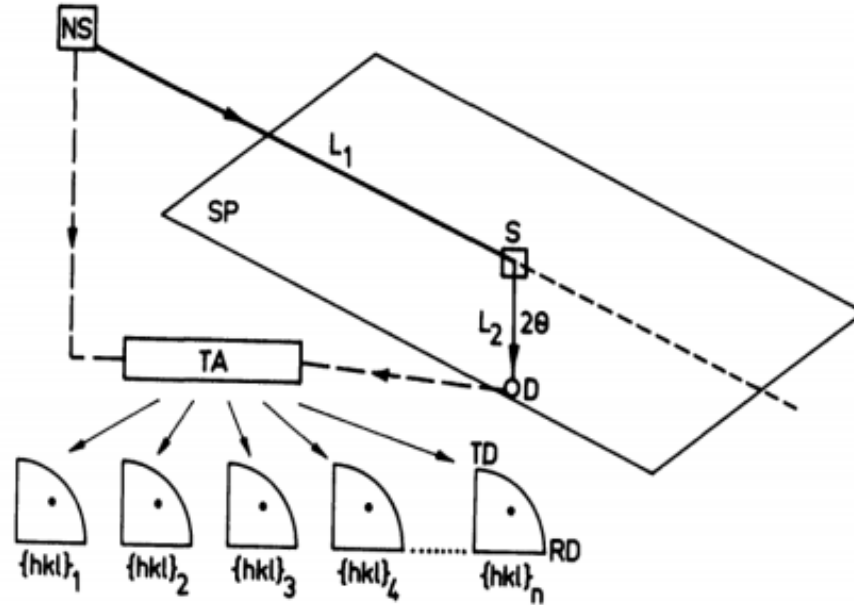
Ở Hình 2.5, vì tương tác với chùm electron, mẫu phát ra tia X sẽ sinh ra sự biến thiên năng lượng. Sau đó, chúng chuyển tới tới hệ tán sắc nhờ đầu dò được làm lạnh bởi nitơ lỏng. Nhờ đó, điện tử thứ cấp được tạo ra và được dẫn vào bộ phận khuếch đại. Cuối cùng, trở thành dữ liệu đầu vào máy tính và phổ nhiễu xạ tia X được hiển thị.

Tỉ phần ở các nguyên tố trong vật liệu tỉ lệ với cường độ của tia X sinh ra. Ngoài ra, độ phân giải của phép đo mẫu phụ thuộc vào kích thước của electron và độ nhạy đầu dò. EDS có độ chính xác khoảng từ 3% đến 5% tỉ phần của nguyên tố có trong mẫu. Dù vậy, đối với những nguyên tố nhẹ thì EDS sẽ xuất hiện các đỉnh chồng chập gây khó khăn trong việc nghiên cứu cấu trúc vật liệu.

### 2.2.3. Phương pháp thời gian bay

Phương pháp thời gian bay (TOF) dùng để đo phản ứng động học của mẫu khi nó có năng lượng rộng hoặc  $Q$  hoặc trong trường hợp độ phân tán rất nhỏ (ví dụ kích thích trường tinh thể. Mẫu đa tinh thể và mẫu vô định hình được nghiên cứu dựa trên phương pháp này. Để thực hiện được kỹ thuật này cần phải tìm chính xác bước sóng của neutron thực hiện nhiễu xạ theo công thức de Broglie, bước sóng neutron có mối quan 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. Hình 2.6 là mô hình mặt cắt theo kỹ thuật thời gian bay.



**Hình 2.6.** Mô hình mặt cắt TOF.

Trên Hình 2.6, TA là hệ thống phân tích thời gian bay,  $L_1$  là chiều dài đường bay của chùm tới,  $L_2$  là khoảng cách từ mẫu đến đầu dò. Tín hiệu từ đầu dò được lưu trữ ở kênh phân tích thời gian bay (TA). Do đó, phổ đếm ghi nhận được xây dựng phụ thuộc vào thời gian bay của neutron. Nếu neutron với năng lượng  $E$  hoặc tại thời điểm  $t_0$  bắt đầu từ nguồn, nó sẽ được lưu lại tại đầu dò thời điểm  $t$ :

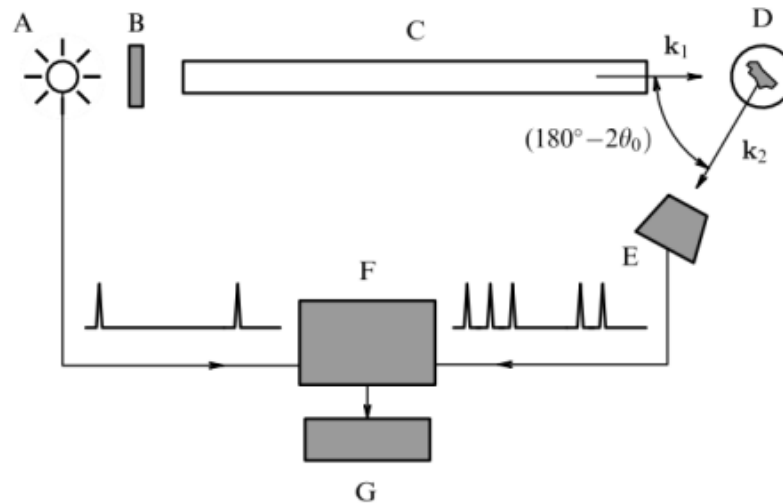
$$T = t - t_0 = (L_1 + L_2) \sqrt{\frac{2m}{E}} \quad (2.2)$$

Bước sóng neutron và thời gian bay liên hệ qua biểu thức:

$$\lambda = \frac{ht}{mL} \quad (2.3)$$

Với khối lượng của neutron là  $m$ , tổng thời gian bay là  $t$ , tổng chiều dài đường bay của neutron là  $L$ , hằng số Planck là  $h$ .

Ở Hình 2.7 là sơ đồ nhiễu xạ theo kỹ thuật TOF

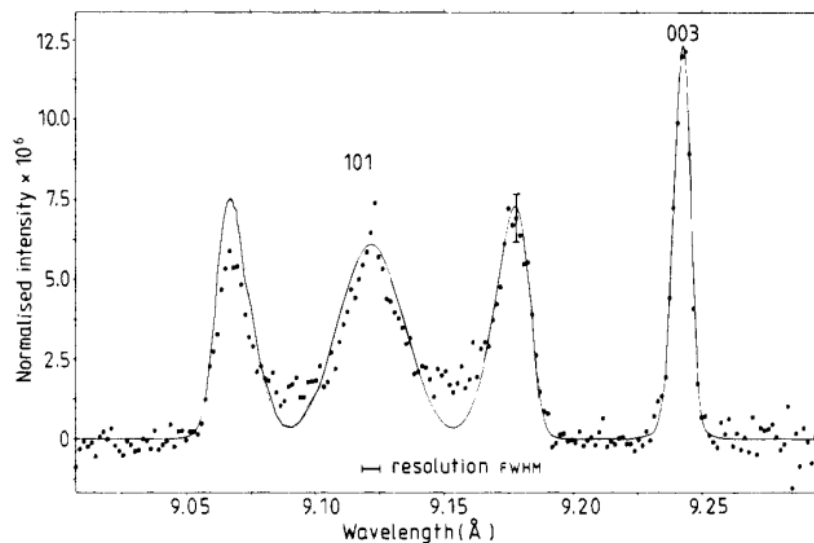


**Hình 2.7.** Sơ đồ nhiễu xạ theo kỹ thuật TOF.

Trên Hình 2.7, sơ đồ nhiễu xạ có những bộ phận như sau: A là nguồn xung, B là bộ phận điều chỉnh, C là hệ thống truyền neutron, D là mẫu, E là đầu dò, F là thiết bị phân tích mẫu, G là thiết bị xử lý mẫu,  $k_1$  và  $k_2$  lần lượt là các vectơ sóng tới và vectơ sóng tán xạ.

Neutron sau khi đi ra từ nguồn xung sẽ đi qua bộ phận điều chỉnh và hệ thống truyền, sau đó mẫu vật sẽ bị tán xạ và được ghi nhận bằng đầu dò đã được cố định góc. Thiết bị phân tích sẽ xác định được thời gian bay của neutron từ hệ thống truyền đến đầu dò và trong bộ nhớ, chúng sẽ được ghi lại.

Cuối cùng sẽ ra được hình ảnh nhiễu xạ như Hình 2.8.



**Hình 2.8.** Phổ TOF chuẩn hóa từ mẫu bột  $\text{BiFeO}_3$  số 2 ở khoảng 9,2 Å [4].

### 2.2.4. Phương pháp xử lý số liệu Rietveld

Phương pháp tính toán Rietveld là kỹ thuật tính toán dữ liệu của tinh thể bằng nhiễu xạ bột được nhà tinh thể học nổi tiếng người Hà Lan Hugo M. Rietveld phát minh ra. Kỹ thuật tính toán này ra đời nhằm đưa ra những đặc điểm của vật liệu kết tinh từ dữ liệu nhiễu xạ tia X và sau này mở rộng ra nhiễu xạ bột tia neutron. Cấu trúc của mẫu bột được xác định bởi nhiều yếu tố. Đầu tiên, là các yếu tố để đưa ra được tính đối xứng của tinh thể bao gồm hằng số mạng, vị trí các nguyên tố, các vị trí chiếm và thay thế của nguyên tố. Tiếp theo, là tham số nền, môi trường và các yếu tố khác ảnh hưởng khác tạo nên tham số nền trong quá trình xử lý số liệu. Các đỉnh Bragg có thể bay ra ngoài nền, nguyên nhân do nền bị thay đổi chậm đối với góc tán xạ. Và cuối cùng là các hệ số miêu tả dạng hình của những đỉnh Bragg riêng lẻ được biểu diễn bằng các hàm của FWHM (thay đổi theo góc Bragg) được gọi là các hàm hình dạng đỉnh.

Áp dụng công thức bình phương nhỏ nhất được sử dụng trong các sàng lọc của Rietveld để xác định các tham số cấu trúc có công thức dưới đây:

$$\chi^2 = \sum_i \omega_i (I_{exp,i} - I_{calc,i})^2 \quad (2.4)$$

Với cường độ đo trên mẫu là  $I_{exp}$ , trọng số tại vị trí  $i$  là  $\omega_i$  và trị số cường độ tính toán được là  $I_{calc}$ . Hệ số bình phương nhỏ nhất tính bằng tổng tất cả các điểm của phổ đo được ở một khoảng cách  $d_i$  giữa hai mặt phẳng mạng.

Với  $I_{calc}$  được xác định bằng công thức dưới đây:

$$I_{calc} = C \sum_{hkl} j_{hkl} |F_{hkl}|^2 d_{hkl}^4 \phi(d_{hkl} - d_i) + I_b(d_i) \quad (2.5)$$

Trong đó  $C$  là hệ số chuẩn hóa,  $d_{hkl}^4$  là hệ số tỉ lệ với hệ số Lorentz,  $\phi$  là hàm miêu tả dạng hình đỉnh nhiễu xạ và  $I_b$  là cường độ nền. Biểu thức của hệ số cấu trúc  $F_{hkl}$  được xác định như sau:

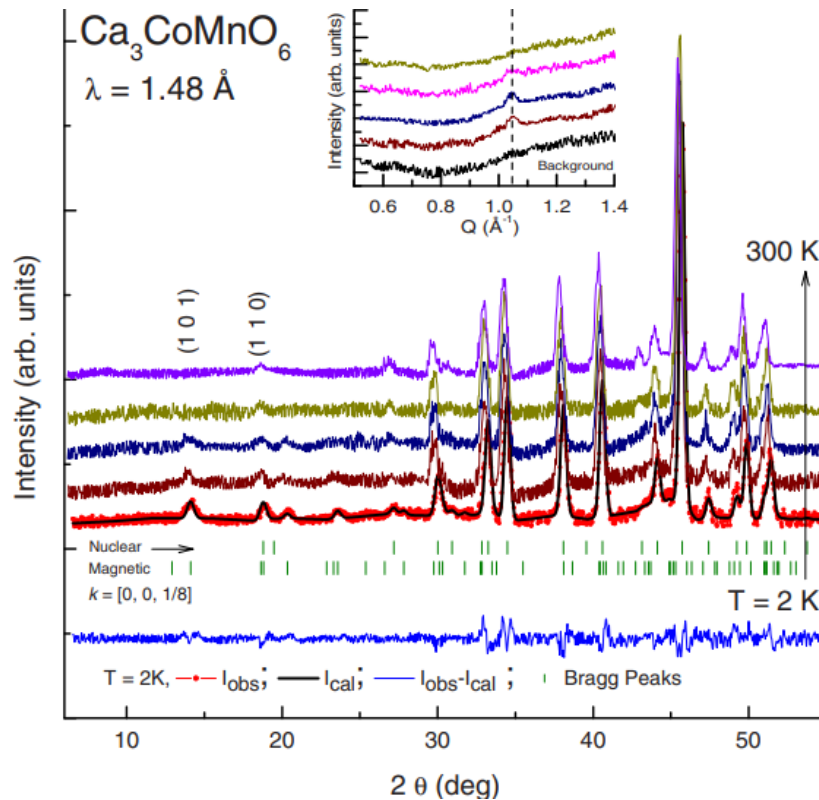
$$F_{hkl} = \sum_j^N b_j r_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp\left(-\frac{B_j}{8d_{hkl}^2}\right) \quad (2.6)$$

Với số hạng của số loại nguyên tử trong ô nguyên tố là  $r_j$ , tọa độ của



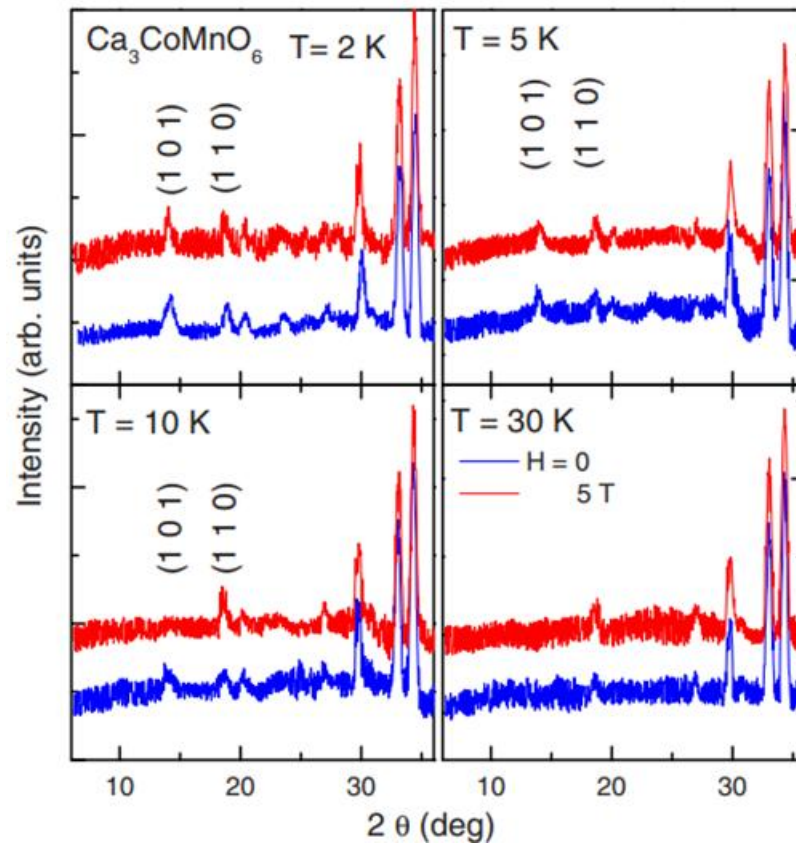
nguyên tử thứ  $j$  là  $(x, y, z)_j$  và  $B_j$  là thông số dao động nhiệt. Các tham số trên được tìm ra khi hàm tối thiểu phải đạt giá trị nhỏ nhất bao gồm thiết lập các thông số  $r_j, x_j, y_j, z_j, B_j$ ; cường độ của phonon nền (thông thường được biểu diễn dưới dạng hàm đa thức); các thông số của ô sơ cấp.

Ví dụ cấu trúc từ tính cho  $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$  đã được tinh chỉnh bằng kỹ thuật tính toán Rietveld chạy bởi phần mềm FULLPROF bằng cách cung cấp các toán tử đối xứng và một vectơ lan truyền  $k = [0, 0, 1/8]$ . Trong Hình 2.9, mô hình tinh chế Rietveld cho  $T = 2 \text{ K}$ ,  $H = 0$  cũng được hiển thị.



**Hình 2.9.** Các mẫu nhiễu xạ neutron trực tuyến cho  $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$  được ghi lại ở các nhiệt độ khác nhau [13].

Các mẫu nhiễu xạ neutron được ghi lại ở 0 và trong từ trường ngoài tại nhiệt độ dưới và trên  $T_N$  được biểu hiện trong Hình 2.10, hai cực đại từ được đánh số trong hình. Cường độ của các đỉnh này được xây dựng bởi hàm của nhiệt độ, trong trường  $H = 0$  và 5 T.

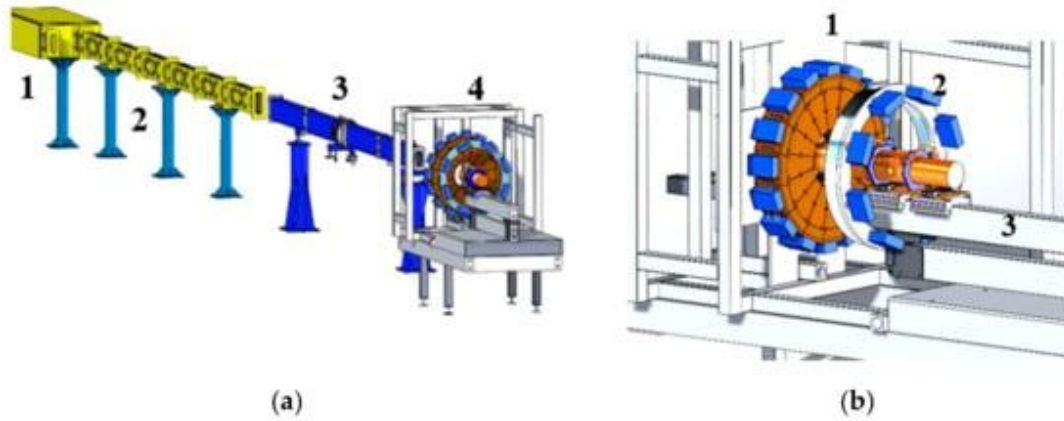


**Hình 2.10.** Các mẫu nhiễu xạ neutron được ghi lại ở các nhiệt độ đã chọn dưới  $H = 0$  và  $5\text{ T}$ . [13]

Trong hình 2.10, sự biến thiên về cường độ tích hợp của các cực đại từ  $(1\ 0\ 1)$  và  $(1\ 1\ 0)$  tương ứng với nhiệt độ trong trường  $0$  và  $5\text{ T}$  được hiển thị trong hai hình dưới cùng tương ứng. Đỉnh từ  $(1\ 0\ 1)$  phát triển do thứ tự AFM phạm vi dài phát triển trong hợp chất này dưới  $15\text{ K}$ . Việc áp dụng từ trường làm giảm cường độ của đỉnh  $(1\ 0\ 1)$ , trong khi cường độ đỉnh  $(1\ 1\ 0)$  tăng khi có từ trường. Đối với ion Co, trong trường không, giá trị mômen từ tăng từ  $2\text{ K}$  đến  $5\text{ K}$ . Tuy nhiên, khi nhiệt độ tăng thêm đến  $10\text{ K}$ , giá trị mômen từ giảm.

### 2.3. THIẾT BỊ ĐO THÍ NGHIỆM

Máy đo nhiễu xạ neutron DN-6 được đặt trên chùm tia  $6b$  của lò phản ứng xung thông lượng cao IBR-2 của Dubna – Liên Bang Nga được hiển thị như hình 2.11.

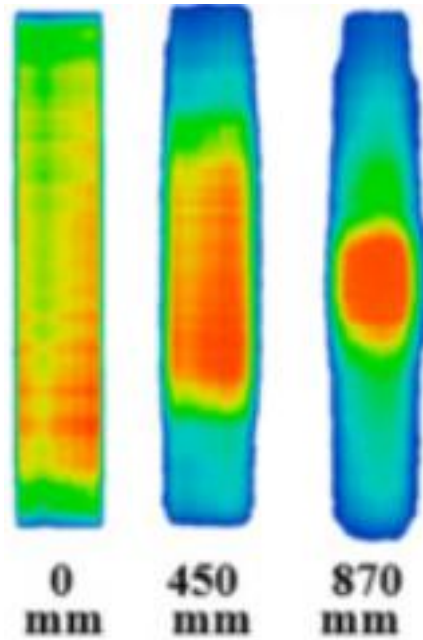


**Hình 2.11.** Cấu tạo của nhiều xạ kế DN-6 [19].

**a)** Cách bố trí nhiều xạ kế DN-6 tại lò phản ứng thông lượng cao IBR-2 có cấu tạo gồm bộ tách chùm neutron (1), ống dẫn hướng neutron cong (2), hệ thống dẫn neutron hình parabol (3) và vị trí của đầu dò và hệ thống môi trường mẫu (4) của nhiều xạ kế DN-6.

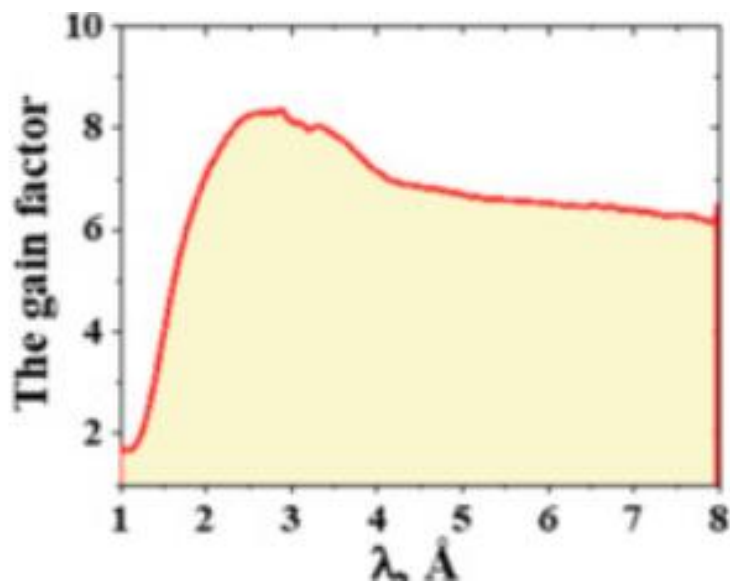
**b)** Bố trí sơ đồ mở rộng của đầu dò và hệ thống môi trường mẫu của máy đo nhiều xạ DN-6 có cấu tạo gồm phần đầu dò góc tán xạ một góc  $90^\circ$  (1), phần đầu dò góc tán xạ thấp (2), bộ phận làm lạnh nằm ngang (3), cuối cùng là giá đỡ mẫu và các ô ở áp suất cao được cố định trên thanh trượt di động. Các bộ phận của máy đo nhiều xạ được gắn trên một lồng đỡ khí.

Chùm tia neutron được hình thành từ ba giai đoạn ở ống dẫn hướng neutron. Ở giai đoạn đầu tiên là bộ tách chùm neutron, chia chùm neutron tới thành 2 hướng nhỏ đó là cho DN-6 và máy đo nhiều xạ neutron thời gian thực gần đó trên đường dẫn dòng 6a. Thí nghiệm tiến hành ở Phòng thực nghiệm vật lý neutron Frank thuộc Dubna ở Nga. Trong giai đoạn tiếp theo, ống dẫn hướng neutron là một đường cong dài 20 m với lớp phủ  $m = 1$  và tổng bán kính của đường cong là 1860 m. Kích thước của chùm neutron sau giai đoạn này là  $15 \times 165 \text{ mm}^2$ . Có nhiều sự lựa chọn khác nhau nhằm điều hướng các chùm tia neutron cho giai đoạn cuối cùng của ống dẫn hướng neutron. Cuối cùng, một hệ thống có hình parabol với tiêu điểm thẳng đứng và lớp phủ  $m = 3$  được sản xuất bởi SwissNeutronics ở Klingnau (Thụy Sĩ) và được lắp đặt như giai đoạn cuối cùng của ống dẫn neutron. Một chùm hội tụ của neutron có kích thước  $10 \times 10 \text{ mm}$  nằm ở khoảng cách 870 mm tính từ cuối phần biểu thị như hình 2.12.



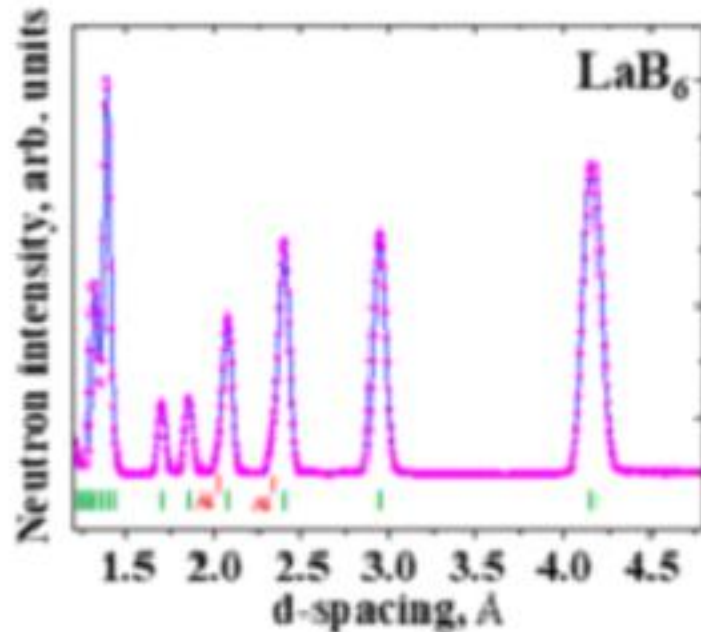
**Hình 2.12.** Các cấu hình chùm neutron của dòng 6b thu được ở các khoảng cách khác nhau từ đầu ra của một đoạn neutron hội tụ [19].

Sơ đồ tô màu cho thấy sự phân bố cường độ neutron từ thấp (được thể hiện bằng màu xanh lam) đến cao (được thể hiện bằng màu đỏ). Từ đó, một đoạn neutron hội tụ mới từ ống dẫn neutron được hình thành, đồng thời làm tăng tổng thông lượng neutron trên mẫu trung bình khoảng 6 lần trong hình 2.13.



**Hình 2.13.** Sự phân bố quang phổ đối với hệ số khuếch đại của thông lượng chùm neutron tới [19].

Từ sự phân bố như thế thì tổng chiều dài của chùm tia từ nguồn đến vị trí mẫu là 30,5 m. Ví dụ, đồ thị nhiễu xạ neutron của mẫu bột tiêu chuẩn  $\text{LaB}_6$  (theo số liệu ở Viện tiêu chuẩn và Công nghệ quốc gia của Bộ thương mại Hoa Kỳ) [20] được hiển thị ở hình 2.14.



**Hình 2.14.** Mẫu nhiễu xạ neutron của  $\text{LaB}_6$  được xử lý bằng phương pháp Rietveld [19].

Các điểm thực nghiệm và tính toán hiển thị như trong hình. Các dấu gạch bên dưới được biểu thị các vị trí tính toán của các đỉnh hạt nhân trong cấu trúc lập phương  $\text{LaB}_6$ .

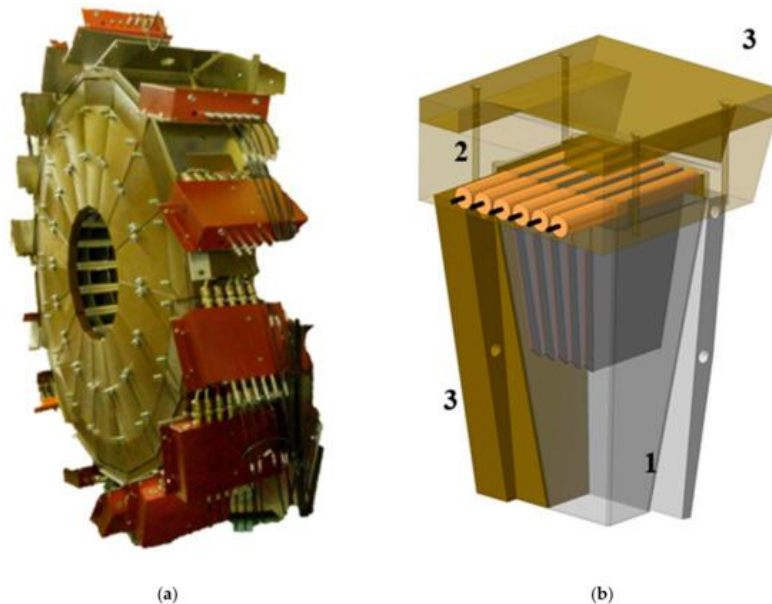
Máy đo nhiễu xạ DN-6 có các thông số về thiết bị và hiệu suất của máy đo được trình bày trong bảng 2.1.

**Bảng 2.1.** Các tham số kỹ thuật của máy đo nhiễu xạ DN-6 [19].

Thông lượng neutron trên vị trí mẫu (được đo bằng phương pháp kích hoạt lá vàng)	$\sim 3,5 \cdot 10^7$ n/cm <sup>2</sup> /s
Khoảng cách đặc trưng của TOF	30,5 m
Phạm vi d – Spacing tối đa Tại góc tán xạ $2\theta = 90^\circ$ Tại góc tán xạ $2\theta = 42^\circ$	0,5 – 5,7 Å 1,8 – 11,2 Å
Độ phân giải $\Delta d/d$ (đối với $d = 2$ Å)	

Tại góc tán xạ $2\theta = 90^0$	0,025
Tại góc tán xạ $2\theta = 42^0$	0,030
Thời gian thu thập dữ liệu cố định	
Mẫu trong điều kiện môi trường xung quanh, $V \sim 50 \text{ mm}^3$	0,1 h
Mẫu trong buồng áp suất cao với đế sapphire, $V \sim 1 \text{ mm}^3$	2 – 4 h
Mẫu trong buồng áp suất cao với đế kim cương, $V \sim 0,01 \text{ mm}^3$	20 – 40 h
Phạm vi áp suất cố định trong các thí nghiệm	
Các ô áp suất cao với đế sapphire	12 GPa
Các ô áp suất cao với đế kim cương	50 GPa
Phạm vi nhiệt độ cố định	
Máy làm lạnh chu trình kín bằng khí heli	5 – 320 K

Tiếp theo, đó là bộ phận đầu dò của máy đo nhiễu xạ DN-6 được biểu diễn như hình 2.15, bao gồm 2 phần: phần đầu tiên bao gồm 96 bộ đếm riêng biệt của đầu dò chứa đầy khí  $^3\text{He}$  được sắp xếp theo dạng sáu vòng gồm 16 đầu dò được biểu diễn như hình 2.15a. Mỗi đầu dò có bán kính 350 mm được biểu diễn ở hình 2.15b.



**Hình 2.15.** Chi tiết cụ thể của đầu dò [19].

(a) Phân tách sóng một góc  $90^0$  của máy đo nhiễu xạ. Các đầu dò được đặt trong lớp bọc phủ boron - polyetylen để bảo vệ nền và bao gồm 16 môđun



ống chuẩn trực và khối đầu dò. Các hộp màu đỏ là những môđun tiền khuếch đại của bộ đếm neutron.

(b) Bộ cục của môđun đầu dò bao gồm bộ chuẩn trực trong cadmium (1), vị trí của 6 bộ đếm neutron (2) và lớp che chắn xung quanh bằng vật liệu polyetylen chứa boron (3).

Hệ thống đầu dò cung cấp chùm neutron trong phạm vi góc tán xạ  $87 - 93^\circ$ . Các mẫu nhiễu xạ neutron thu được bằng cách tổng hợp phổ từ mỗi phần tử trong đầu dò với hiệu chỉnh phù hợp cho mỗi sự thay đổi góc tán xạ. Ở phần đầu dò thứ hai cũng có dạng hình tròn nhưng nó được thiết kế với kỹ thuật khác, với việc thống nhất nạp khí  $^3\text{He}$  vào toàn bộ thể tích phần đầu dò [21]. Từ đó, nó thu thập dữ liệu nhiễu xạ neutron trong phạm vi góc tán xạ thấp hơn là  $35 - 43^\circ$ . Cả hai phần của đầu dò đều được đặt trong tấm chắn polyetylen có chứa boron được hiển thị rõ nét trong Hình 2.15a, để phát hiện các tham số nền trong thí nghiệm. Thiết bị điện tử của đầu dò dựa trên môđun MPD-32 có thể lưu trữ dữ liệu cho 240 phần tử độc lập của máy dò được trình bày trong các bài báo [22, 23]. Các môđun của phần mềm SONIX+ cung cấp các quy trình kiểm soát để tự động hóa các thí nghiệm và trực quan hóa dữ liệu nhiễu xạ neutron [23]. Ngoài ra, bộ điều hòa nhiệt độ nằm ngang dựa trên thiết bị làm lạnh khí Heli chu trình kín được sử dụng ở các thí nghiệm trong khoảng  $5 - 320\text{ K}$  [24]. Đồng thời, thiết kế của bộ điều hòa nhiệt độ cung cấp khả năng làm mát các ô ở áp suất cao với các tinh thể khác nhau.

## Tiểu kết chương 2

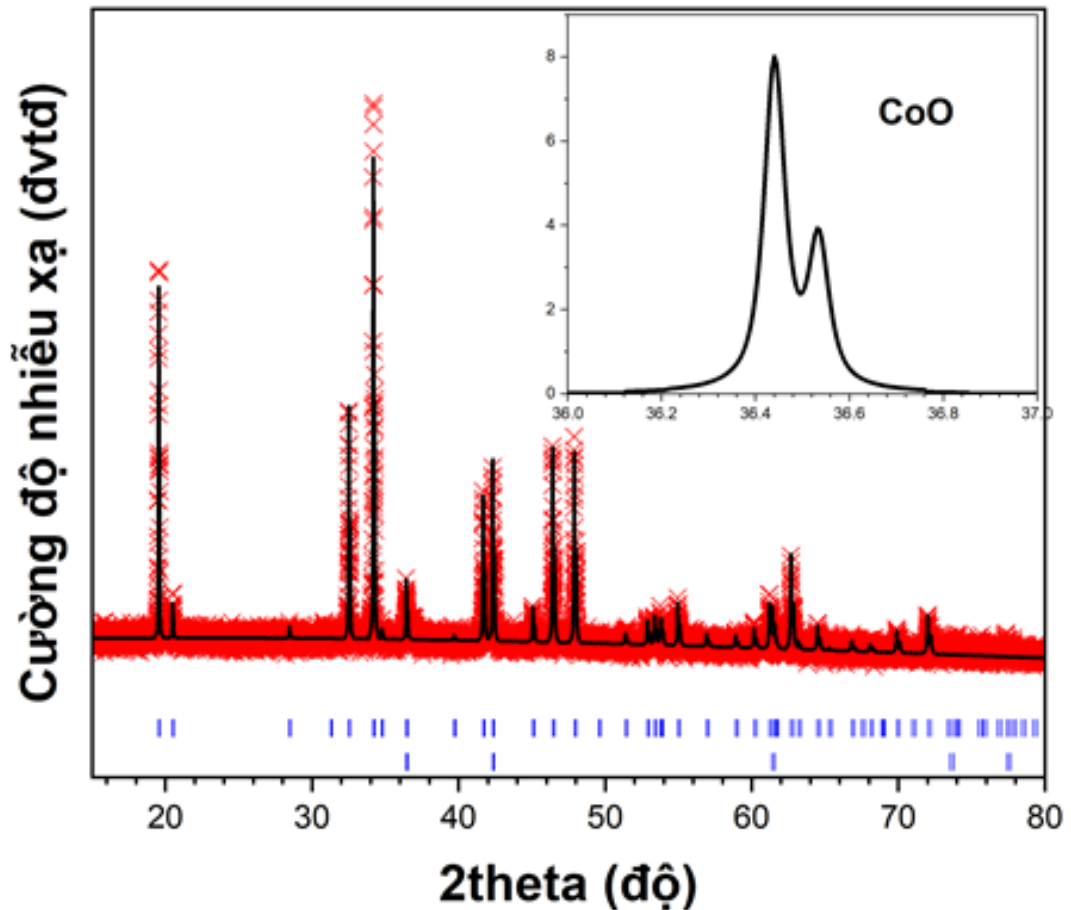
Ở chương này đã rút ra những phương pháp thí nghiệm để đo mẫu và xác định cấu trúc mẫu, cụ thể:

Kỹ thuật chế tạo mẫu là phản ứng pha rắn, một số phép đo phân tích cấu trúc của vật liệu bằng phép đo bề mặt hình thái SEM và phép đo nhiễu xạ tia X. Không những thế, còn có phương pháp thời gian bay TOF và phép đo xử lý số liệu Rietveld. Cuối cùng, sơ đồ thiết bị thí nghiệm máy đo nhiễu xạ neutron DN-6 của lò phản ứng xung thông lượng cao IBR-2.

### Chương 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. KHẢO SÁT THÀNH PHẦN PHA VÀ HÌNH THÁI HỌC CỦA MẪU CHẾ TẠO

Đầu tiên sử dụng kỹ thuật nhiễu xạ tia X để xác định cấu trúc của vật liệu  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6 - \text{CoO}$  được thể hiện trong Hình 3.1.



**Hình 3.1.** Giản đồ nhiễu xạ tia X được tinh chỉnh bởi tính toán Rietveld.

Các điểm thực nghiệm (kí hiệu bằng dấu “x” màu đỏ), đường tính toán (được kí hiệu bằng đường màu đen) và các dấu “|” màu xanh là các điểm tính toán của pha cấu trúc và pha CoO. Hình nhỏ ở góc trên phía phải là các đỉnh CoO.

Ở Hình 3.1 cho thấy, xuất hiện đỉnh phản xạ mạnh và rõ ràng trong phổ nhiễu xạ tia X. Cụ thể, đỉnh CoO nằm tại vị trí của các đỉnh (được trình bày ở Bảng 3.1) phù hợp với pha lập phương Fm-3m với các hệ số ô mạng  $a = b = c = 4,2669(77)$  Å.



**Bảng 3.1.** Những chỉ số Miller tương ứng của pha CoO với các đỉnh trên Hình 3.1.

h	k	l	2theta (độ)	Khoảng cách $d_{hkl}$ (Å)
1	1	1	36,441	2,463540
2	0	0	42,328	2,133488
2	2	0	61,406	1,508604

Các đỉnh này trùng khớp với chỉ số hkl của mẫu CoO với dữ liệu chuẩn JCPDS của Trung tâm quốc tế dữ liệu nhiễu xạ ICDD theo mã số JCPDS 78-0431 và số liệu này trùng với chỉ số hkl của nghiên cứu trước đó [26].

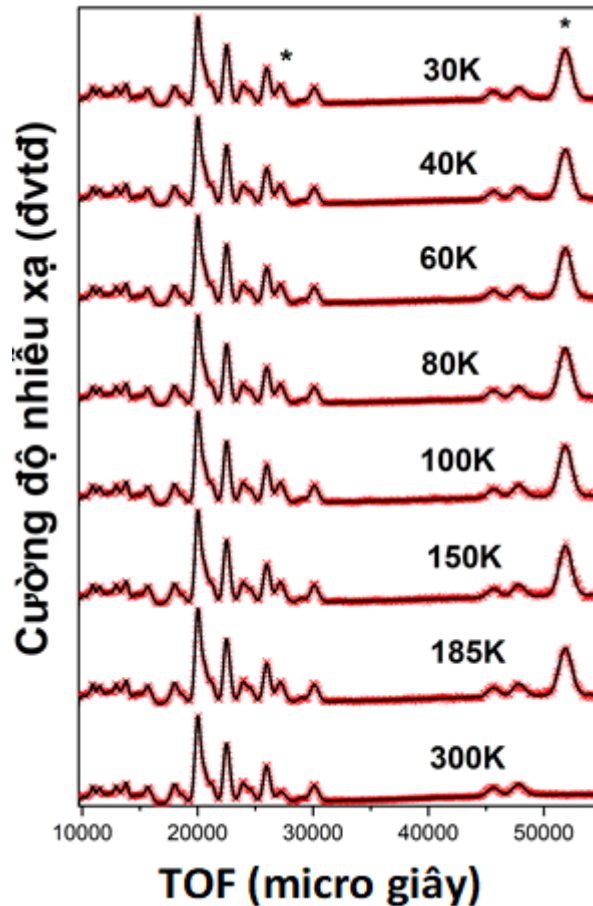
Còn với các đỉnh của  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  nằm tại vị trí các đỉnh được trình bày ở bảng 3.2, chúng tương ứng với cấu trúc trực thoi với đối xứng R-3c. Được xác định bằng các hệ số số mạng  $a = b = 9,0961(02)$  Å,  $c = 10,3679(90)$  Å phù hợp với nghiên cứu trước đó [27].

**Bảng 3.2.** Các chỉ số Miller tương ứng của pha  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  với một số đỉnh trên Hình 3.1.

h	k	l	2theta (độ)	Khoảng cách $d_{hkl}$ (Å)
1	1	0	19,542	4,538823
0	1	2	20,488	4,331342
2	0	2	28,461	3,133504
2	1	1	31,286	2,856627
1	1	3	32,512	2,751700
3	0	0	34,189	2,620491
1	2	2	34,761	2,578669
1	0	4	36,429	2,464279
2	2	0	39,683	2,269412
0	2	4	41,670	2,165671
1	3	1	42,322	2,133815
3	1	2	45,062	2,010199
2	1	4	46,419	1,954575

Các đỉnh này với chỉ số Miller tương ứng được tính toán bởi phần mềm FULLPROF. Như vậy, sau khi đưa ra các tham số từ phổ nhiễu xạ tia X thì đa số các đỉnh khớp với cấu trúc của nó.

Sau đó sử dụng kỹ thuật nhiễu xạ neutron sau khi mẫu đã được gửi sang Dubna (Nga) kết hợp với kỹ thuật tính toán Rietveld để tinh chỉnh mẫu ở nhiệt độ phòng biểu hiện ở Hình 3.2.



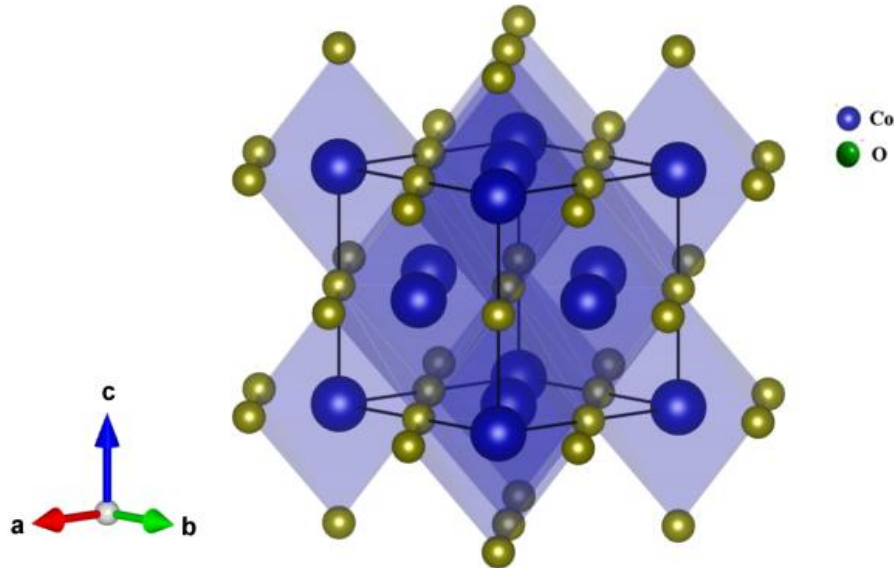
**Hình 3.2.** Giản đồ nhiễu xạ bột neutron được tinh chỉnh bởi kỹ thuật Rietveld.

Các điểm thực nghiệm (kí hiệu bằng dấu “×” màu đỏ), đường tính toán (được kí hiệu bằng đường màu đen) và các dấu “|” màu xanh lần lượt là các điểm tính toán các đỉnh của pha cấu trúc, pha nhôm bọc mẫu và pha CoO. Hình nhỏ ở góc trên phía phải là hình của đỉnh CoO.

Ở Hình 3.2, giản đồ nhiễu xạ xuất hiện thêm nhiều đỉnh mới cho thấy được sự phân bố rõ ràng ở nhiều pha trên những vị trí của chúng. Từ những dữ liệu trên của nhiễu xạ tia X và nhiễu xạ bột tia neutron, cho thấy được rằng các mẫu xuất hiện đa pha với pha CoO tương ứng với cấu trúc lập phương

Fm-3m và pha  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  với cấu trúc trục thoi R-3c. Từ đó, xây dựng cấu trúc tinh thể của các pha bằng phần mềm VESTA.

Đối với cấu trúc tinh thể  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  được liên kết với sáu nguyên tử  $\text{O}^{2-}$  để thành hình bát diện  $\text{CoO}_6$  được thể hiện dưới Hình 3.3.



**Hình 3.3.** Cấu trúc lập phương tâm mặt của  $\text{CoO}$ .

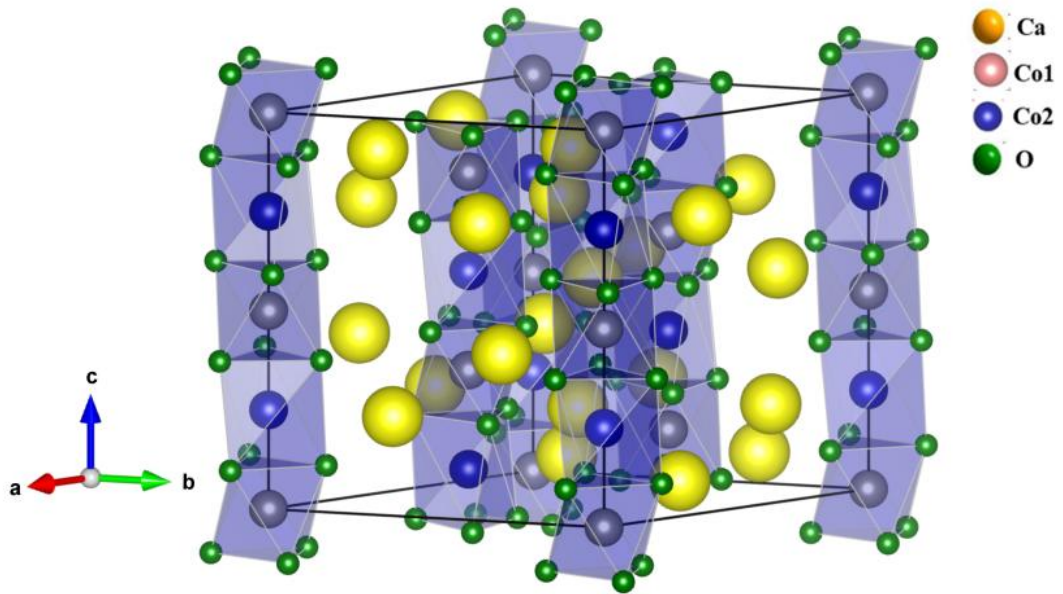
Từ những dữ liệu được phân tích trên và cấu trúc, pha  $\text{CoO}$  có các thông số mạng được hiển thị trong Bảng 3.3.

**Bảng 3.3.** Chi tiết cấu trúc tinh thể  $\text{CoO}$  như trên Hình 3.3 [các thông số mạng:  $a = b = c = 4,2669(77)$ ,  $V = 77,6905 \text{ \AA}^3$ ].

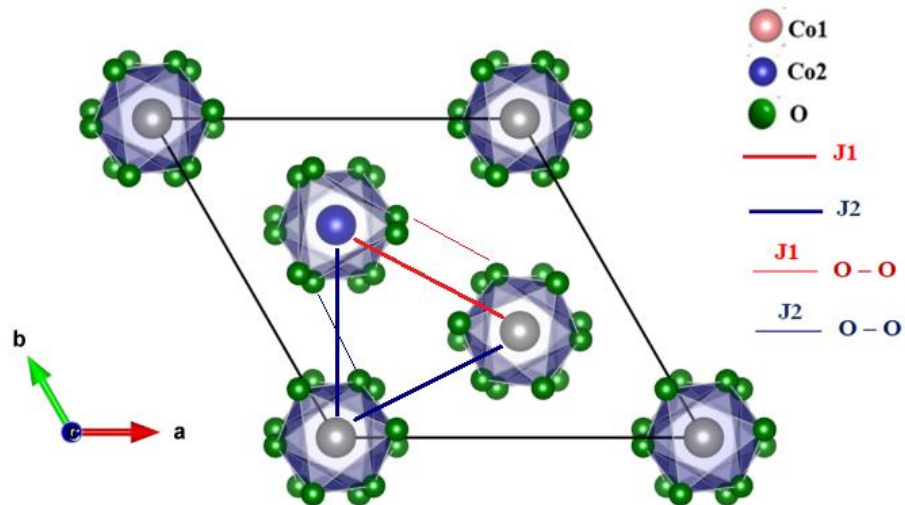
Nguyên tử	Vị trí	x	y	z
Co	4a	0	0	0
O	4b	0,5	0,5	0,5

Từ phổ nhiễu xạ tia X và phổ nhiễu xạ bột neutron ở Hình 3.1 và 3.2 thêm đó là các phân tích dữ liệu ở trên thì, cấu trúc tinh thể của  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  được hình thành từ chuỗi nhiều hình đa diện  $\text{CoO}$  dọc theo trục c và các chuỗi được phân tách bởi các ion Ca. Mỗi chuỗi bao gồm các hình bát diện  $\text{Co}_1\text{O}_6$  và tam diện  $\text{Co}_2\text{O}_6$  chung mặt được xếp dọc theo trục c, được sự bố trí thành

hình tam giác của các chuỗi trong mặt phẳng ab được hiển thị như Hình 3.4 và Hình 3.5.



**Hình 3.4.** Mô hình tinh thể của  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  R-3c.



**Hình 3.5.** Các nội liên kết Co2 và chuỗi liên kết O–O được kí hiệu trên hình.

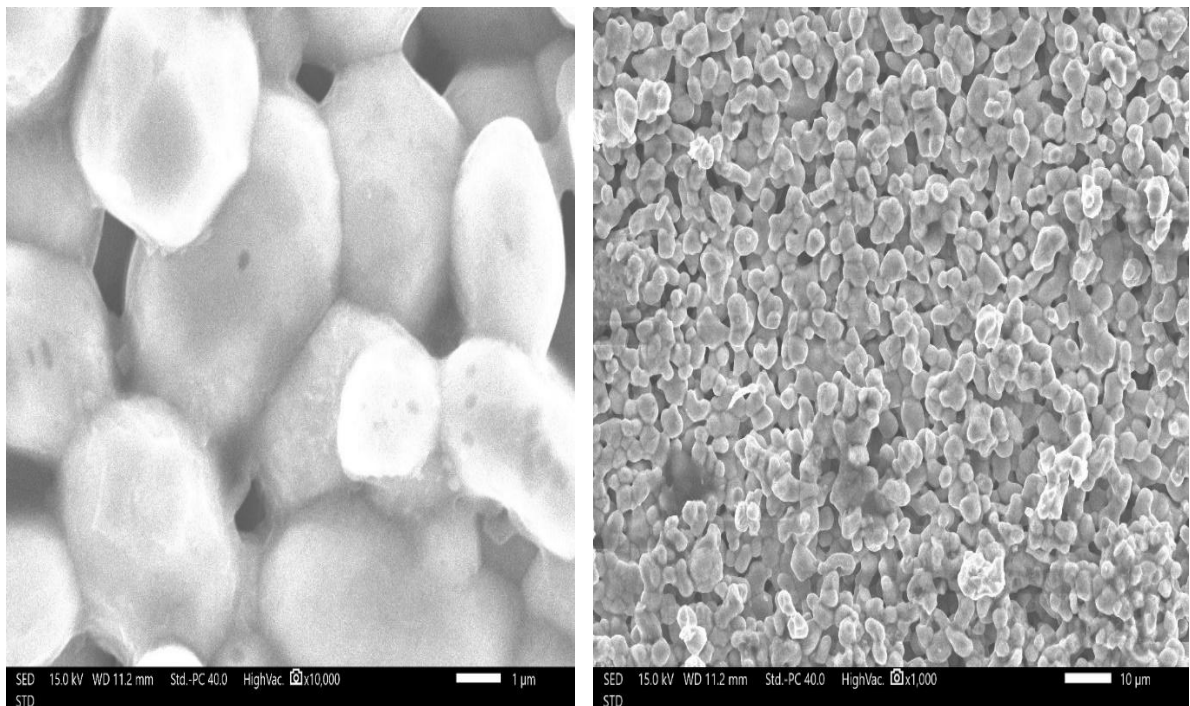
Từ đó cấu trúc tinh thể trên chúng ta có những kết quả về các thông số ô mạng, cấu trúc tinh thể, khoảng cách giữa các nguyên tử và góc liên kết ở nhiệt độ phòng được thể hiện ở Bảng 3.4.

**Bảng 3.4.** Chi tiết cấu trúc tinh thể, góc liên kết và độ dài liên kết của  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  ở nhiệt độ phòng [các thông số mạng:  $a = 9,0961(02)$  Å,  $c = 10,3678(45)$  Å,  $V = 740,301$  Å<sup>3</sup>].

Nguyên tử	Vị trí	x	y	z
Ca	18e	0,3698	0	0,25
Co1	6b	0	0	0
Co2	6a	0	0	0,25
O	36f	0,1774	0,0257	0,1145
Độ dài liên kết	$d(\text{Co1-O}) = 1,91916(18) \text{ \AA}$ $d(\text{O-O}) (\text{J1}) = 2,9274(3) \text{ \AA}$ $d(\text{Co1-Co2}) = 2,5949(5) \text{ \AA}$ $d(\text{Co2-O}) = 2,0613(2) \text{ \AA}$ $d(\text{O-O}) (\text{J2}) = 2,9134(3) \text{ \AA}$			
Góc liên kết	$\phi(\text{Co2-O-O}) (\text{J1}) = 101,920(10)^\circ$ $\phi(\text{Co2-O-O}) (\text{J2}) = 135,635(4)^\circ$			

Đối với phổ nhiễu xạ tia X, vật liệu có các thông số, cấu trúc tinh thể khớp với những nghiên cứu trước đây [25, 26]. Đối với phổ nhiễu xạ bột neutron thì sẽ xuất hiện nhiều đỉnh cụ thể hơn, vì thế nó có thể xác định được sự phân bố của CoO trên vật liệu  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  trên các vị trí tinh thể cũng như xác định được cấu trúc từ của vật liệu.

Để hiểu rõ hơn về cấu hình cấu trúc tinh thể, tiếp tục đo SEM mẫu  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6\text{-CoO}$  để quan sát được hình thái bề mặt được hiển thị ở Hình 3.6.



**Hình 3.6.** Hình ảnh SEM của vật liệu  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6\text{-CoO}$

a. Độ phóng đại 10000.

b. Độ phóng đại 1000.

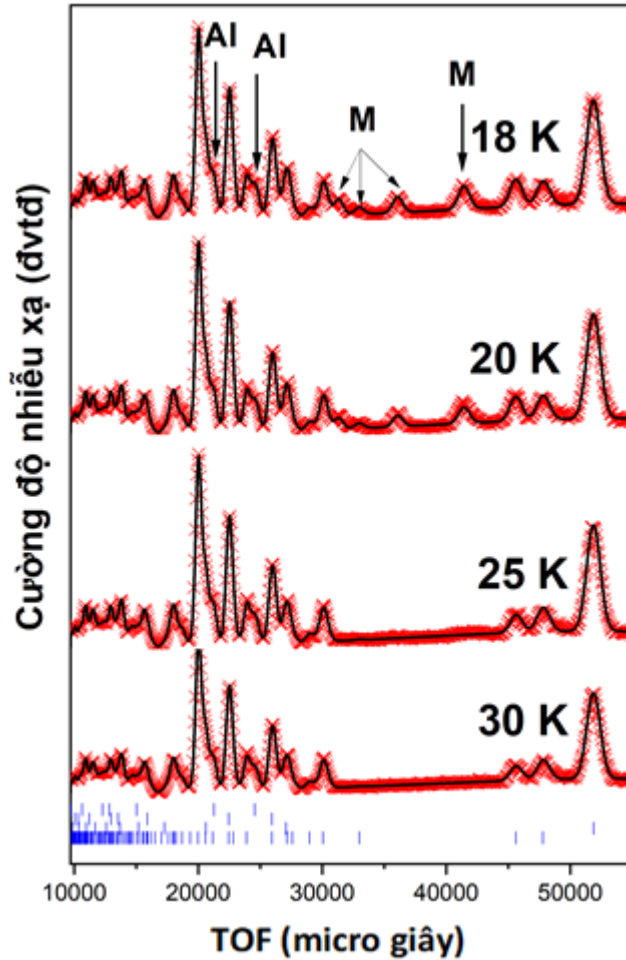
Trên Hình 3.6 a và b, hai vùng tương phản chứng tỏ hai chất khác nhau ( $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  và  $\text{CoO}$ ) các hạt đã hình thành ngẫu nhiên trên bề mặt và mật độ cao xếp chồng lên nhau và phân bố rất đều. Các hạt có hình thái giống như hình cầu và chúng được kết dính với nhau do nung ở nhiệt độ cao. Từ đó khẳng định rằng, việc sản xuất vật liệu tổng hợp thành công.

### **3.2. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT TỪ CỦA VẬT LIỆU**

Tính ưu việt của nhiều xạ bột neutron cũng như sự ảnh hưởng của nhiệt độ đến cấu trúc tinh thể và từ tính của  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6 - \text{CoO}$ . Sau khi phân tích dữ liệu (xem hình 3.2) đã cho khẳng định rằng các đỉnh mới được xuất hiện.

#### **3.2.1. Kết quả đỉnh từ của CoO**

Sau khi tinh chỉnh các phổ theo nhiệt độ thì xuất hiện các đỉnh từ CoO. Dưới Hình 3.7 các đỉnh từ CoO đã được đánh dấu “\*”.



**Hình 3.7.** Giảm đồ nhiễu xạ neutron sau khi tinh chỉnh tại nhiều nhiệt độ. Dấu “\*” chỉ đỉnh từ của CoO.

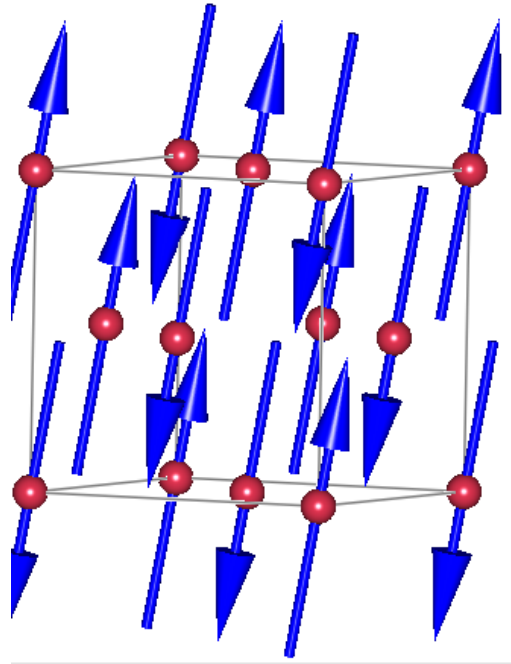
Quan sát ở Hình 3.7 từ nhiệt độ 300 K là chưa có xuất hiện đỉnh từ CoO nhưng sau khi giảm nhiệt độ xuống thì xuất hiện được những đỉnh từ này. Các phổ nhiễu xạ đều xuất hiện các đỉnh từ cực đại CoO tương đồng với nhau thể hiện qua Bảng 3.5.

**Bảng 3.5.** Những chỉ số Miller tương ứng với pha CoO trên Hình 3.7.

h	k	l	TOF (micro giây)	Khoảng cách $d_{hkl}$ (Å)
-1	1	1	27089,936	2,578942
0	0	0	51873,277	4,938297

Cấu trúc pha phản sắt từ thông qua dữ liệu phân tích trên ở Hình 3.8.

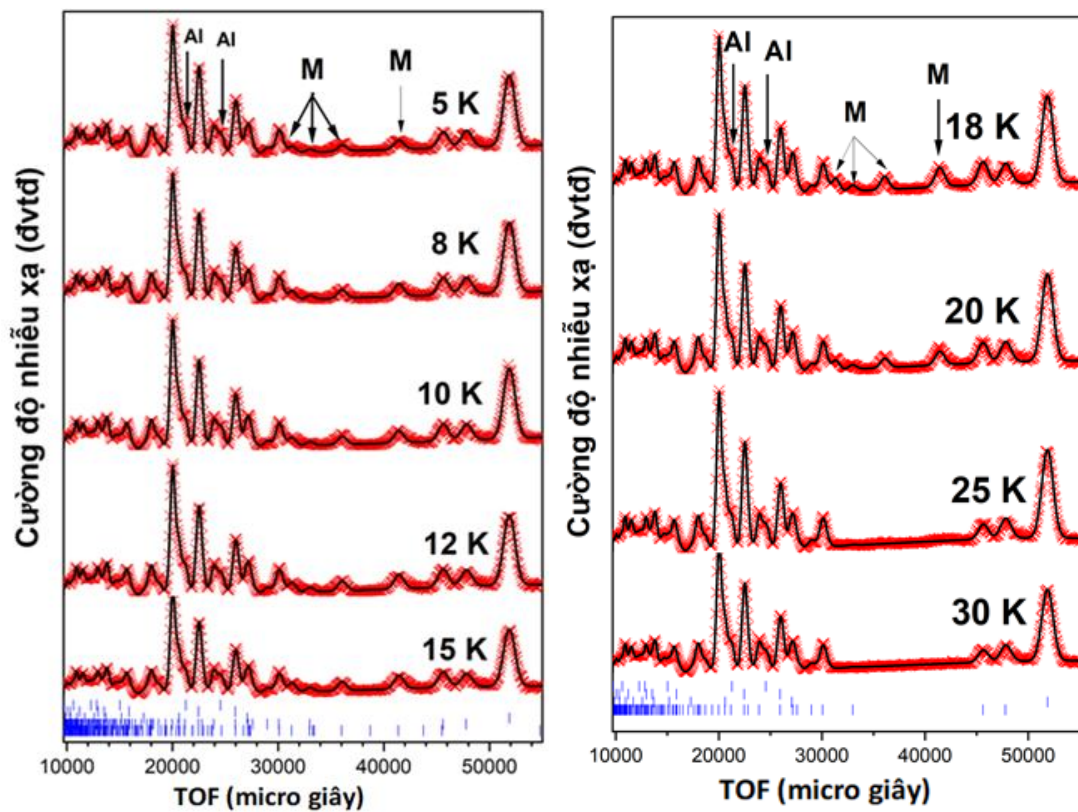




**Hình 3.8.** Cấu trúc phản sắt từ ở đỉnh từ CoO.

### 3.2.2. Kết quả pha từ của vật liệu $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$

Sau đó, giảm tiếp nhiệt độ từ 30 K xuống đến 5 K thì sẽ xuất hiện những đỉnh mới được hiển thị như Hình 3.9



**Hình 3.9.** Giảm độ nhiễu xạ của mẫu  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6 - \text{CoO}$



a. Ở nhiệt độ 5 K đến 15 K.

b. Ở nhiệt độ 18 K đến 30 K.

Ở các hình 3.9 các điểm thực nghiệm được kí hiệu bằng dấu “×” màu đỏ và đường tính toán được biểu diễn bởi đường màu đen. Các đường gạch ở dưới thể hiện các vị trí của các pha, đường gạch đầu tiên thể hiện cho vị trí của pha nhôm được kí hiệu là “Al” được sử dụng để làm vỏ bọc mẫu, đường gạch thứ hai thể hiện cho vị trí cho vị trí của pha CoO và đường gạch thứ ba tương ứng với các pha từ của vật liệu. Đường gạch cuối cùng tương ứng với các đỉnh hạt nhân trong pha cấu trúc. Tại nhiệt độ 5 K các pha phản sắt từ thấy rõ nhất được đánh dấu bằng kí hiệu “M”.

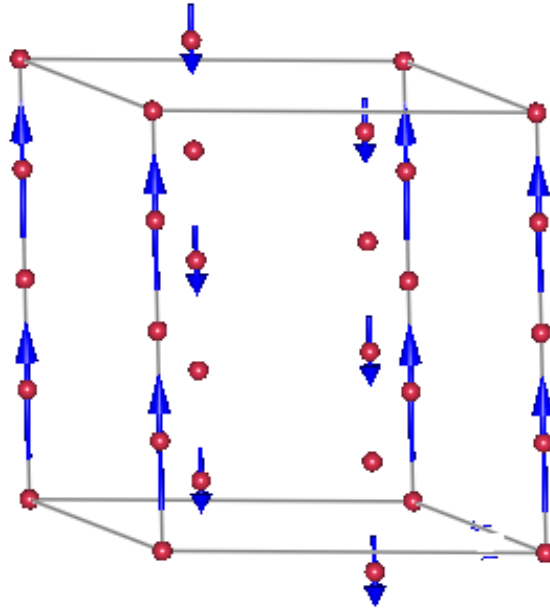
Chúng ta thấy được rằng trong toàn bộ nhiệt độ, mẫu đã được tinh chỉnh và cấu trúc tinh thể vẫn bền vững. Giảm dần nhiễu xạ của các mẫu ở nhiệt độ từ 5K đến 20 K tương đồng với nhau đều xuất hiện các đỉnh cực đại từ được biểu diễn trong Bảng 3.6.

**Bảng 3.6.** Những chỉ số Miller tương ứng với pha  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  ở Hình 3.9

h	k	l	TOF (micro giây)	Khoảng cách $d_{hkl}$ (Å)
3	-1	1	31275,389	2,977394
2	-2	1	32949,102	3,13673
2	-1	3	36015,656	3,428664
2	2	1	41373,402	3,938717

Số liệu này hoàn toàn khớp với bài báo trước đó của D. P. Kozlenko, N. T. Dang và các cộng sự [27]. Các số liệu trên chỉ ra rằng các đỉnh này tương ứng với sự hình thành thứ tự AFM tầm xa của sóng mật độ spin. Còn các mẫu ở nhiệt độ từ 25 K đến 300 K thì không có xuất hiện các đỉnh đó tại vị trí đó. Các mẫu sau khi được tinh chỉnh rất khớp với cấu hình tính toán và mẫu nhiễu xạ neutron quan sát được.

Sau khi phân tích từ tính của dữ liệu thì tại vị trí Co1 đã được tinh chỉnh thì không có mômen từ. Chứng tỏ xảy ra tính thuận từ của các spin ở vị trí này. Còn đối với Co2 thì có xuất hiện mômen từ được hiển thị ở Hình 3.10.



**Hình 3.10.** Cấu trúc tinh thể phản sắt từ loại G ở vật liệu  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ .

Dựa vào cấu trúc từ tính và cấu trúc tinh thể, các đỉnh này thể hiện pha phản sắt từ loại G tầm xa, trong đó các spin lân cận của  $\text{Co}_2$  song song và ngược hướng được biểu diễn như trên Hình 3.10. Nhờ vậy, rút ra được hệ số mômen từ của vật liệu  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  được hiển thị dưới Bảng 3.7.

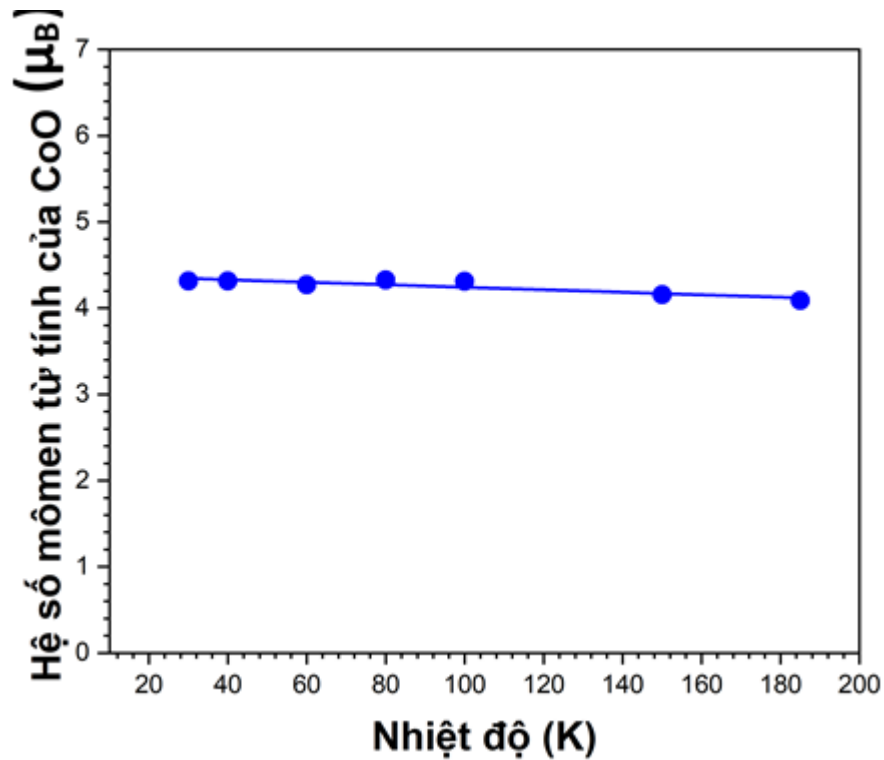
**Bảng 3.7.** Hệ số mômen từ của pha  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ .

Nhiệt độ (K)	Hệ số mômen từ của pha $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ ( $\mu_B$ )
25	0
20	3,633
18	4,346
15	4,465
12	4,211
10	3,839
8	3,508
5	3,265

### 3.3. SỰ ẢNH HƯỞNG CỦA CÁC THÔNG SỐ ĐỐI VỚI VẬT LIỆU TỪ

#### 3.3.1. Kết quả sự phụ thuộc hệ số mômen từ của $\text{CoO}$ đối với nhiệt độ

Từ cấu trúc tinh thể và cấu trúc từ của  $\text{CoO}$ , chúng ta sẽ thấy được sự ảnh hưởng của mômen từ lên nhiệt độ được biểu diễn như Hình 3.11.

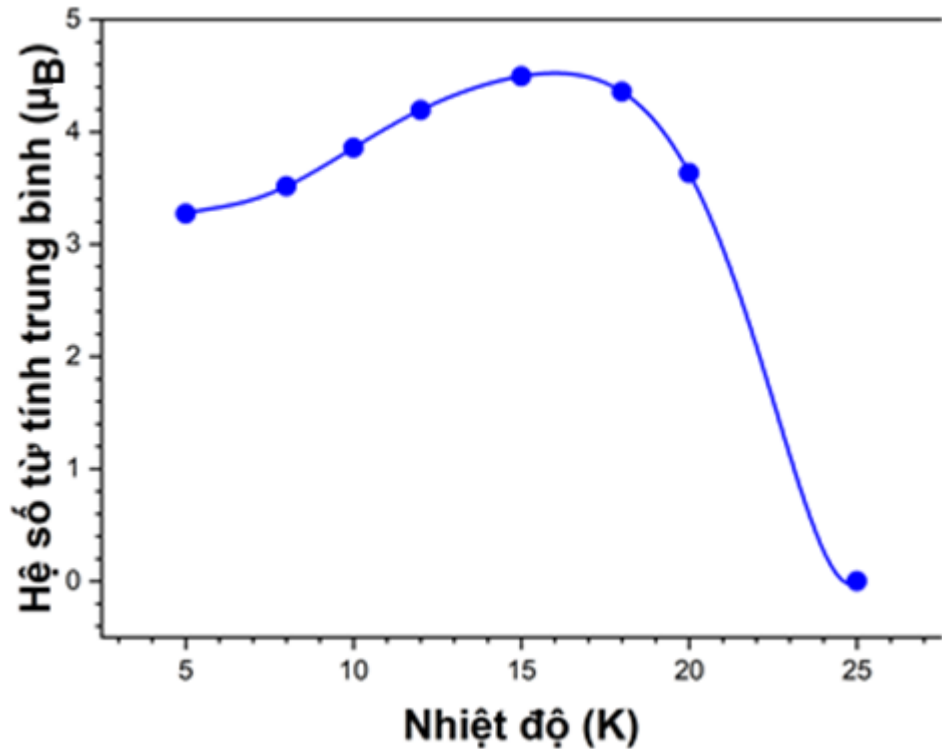


**Hình 3.11.** Sự ảnh hưởng mômen từ của CoO đối với nhiệt độ.

Kết quả này gần với giá trị của mômen từ ( $3,98 \mu_B$ ) được báo cáo ở nghiên cứu trước đó [28]. Và cho thấy hệ số mômen từ của CoO gần như không thay đổi theo nhiệt độ. Chứng tỏ, chúng đều được bố trí một cách chặt chẽ và thẳng hàng.

### 3.3.2. Kết quả sự phụ thuộc hệ số mômen từ của vật liệu đối với nhiệt độ

Từ những hệ số momen từ đã được đưa ra từ Bảng 3.7 thì dưới đây là đường cong sự ảnh hưởng nhiệt độ của mômen từ trung bình tại vị trí Co2 của mẫu được biểu diễn như Hình 3.12.

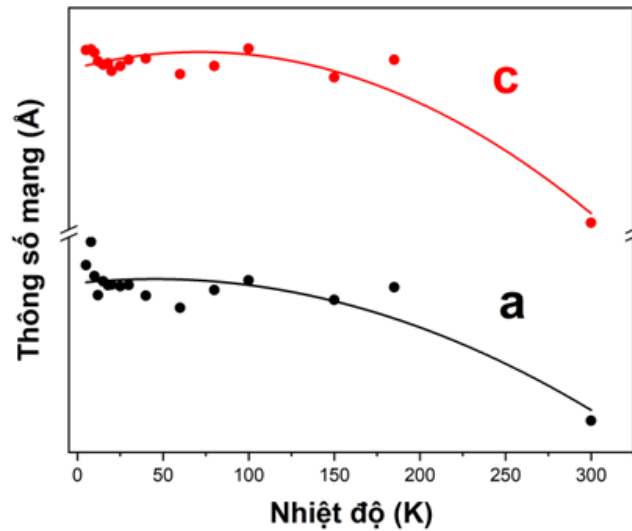


**Hình 3.12.** Sự phụ thuộc nhiệt độ của mômen từ trung bình tại vị trí Co2 đối với  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  ở nhiệt độ thấp.

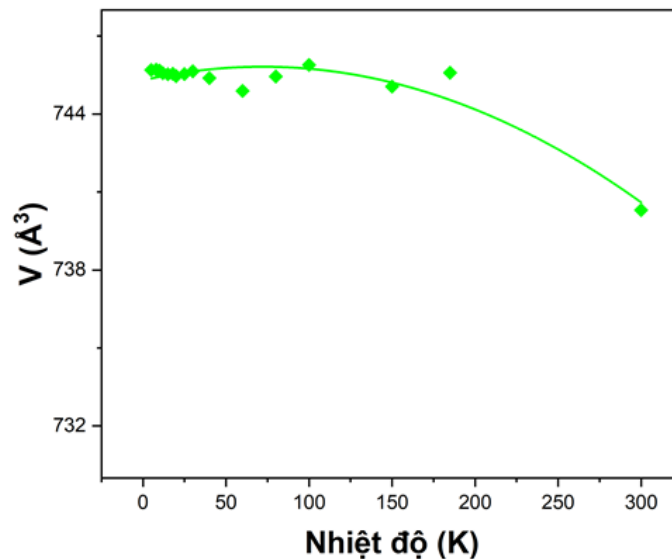
Các mômen từ trung bình của ion Co2 tăng ở nhiệt độ 15 K từ 3,265  $\mu_B$  đến 4,465  $\mu_B$  được hiển thị trong Bảng 3.7 và tiếp tục giảm xuống, là do sự hình thành trật tự từ tầm ngắn dưới nhiệt độ Neel  $T_N = 25$  K như đã được công bố trước đó. Nếu so với mẫu không trộn CoO vào thì hệ số mômen từ tính tăng ở nhiệt độ 15K từ 3,8(1)  $\mu_B$  đến 4,1(1)  $\mu_B$  theo công bố trước đó [27]. Từ đó chúng ta thấy được rằng, hệ số mômen từ tính của vật liệu tăng lên nhờ sự tác động của CoO và làm tăng thêm độ từ tính cho vật liệu. Như vậy, khi thêm CoO vào mẫu  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  cho thấy các đặc tính tốt về từ tính xung quanh các nhiệt độ và khả năng nâng cao hiệu ứng từ nhiệt.

### 3.3.3. Kết quả sự ảnh hưởng thông số mạng và thể tích của vật liệu đối với nhiệt độ

Từ tính không chỉ phụ thuộc vào các hệ số mômen từ trung bình của vật liệu, mà còn bị ảnh hưởng bởi các vị trí của các ô mạng và thể tích. Dưới đây là sự ảnh hưởng của các ô mạng a và c và thể tích với nhiệt độ được hiển thị như Hình 3.13 và Hình 3.14.



**Hình 3.13.** Sự ảnh hưởng của thông số mạng với nhiệt độ.



**Hình 3.14.** Sự ảnh hưởng của thể tích đối với nhiệt độ.

Ở Hình 3.13 và Hình 3.14, tương ứng mỗi nhiệt độ đã làm các thông số này thay đổi. Giúp ta biết được rằng cấu trúc tinh thể, cũng như cấu trúc từ của vật liệu rất bền vững và sắp xếp rất trật tự.

### Tiểu kết chương 3

Ở chương 3 tóm gọn được những mục đích sau:

Vẽ những giản đồ neutron bằng phần mềm FULLPROF.

Quan sát trên hình ảnh SEM của vật liệu  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6 - \text{CoO}$  cho thấy các hạt đã hình thành ngẫu nhiên trên bề mặt và mật độ cao xếp chồng lên nhau

và phân bố rất đều. Các hạt có hình thái giống như hình cầu và chúng được kết dính với nhau do nung ở nhiệt độ cao.

Dùng kỹ thuật nhiễu xạ tia X quan sát cấu trúc tinh thể của vật liệu  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  - CoO.

Nghiên cứu được tính chất phản sắt từ của CoO và  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  tương ứng với các nhiệt độ khác nhau. Và sự ảnh hưởng các thông số lên vật liệu  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  - CoO là thay đổi. Kết luận, vật liệu này có trật tự tính chặt chẽ và bền vững và làm nâng cao tính chất từ của vật liệu và đường cong từ nhiệt của vật liệu.

## KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

### 1. KẾT LUẬN

Trong đề tài này, tôi đã thực hiện khảo sát chi tiết ảnh hưởng của oxit CoO đến cấu trúc tinh thể và tính chất từ của vật liệu  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ , sử dụng kỹ thuật nhiễu xạ neutron và được nghiên cứu bằng phần mềm FullProf và cho ra được những kết quả chính sau:

Tìm hiểu được các kỹ thuật đo mẫu như kỹ thuật nhiễu xạ neutron, đo ảnh SEM, dùng nhiễu xạ tia X để quan sát cấu trúc tinh thể và cho biết từ tính của vật liệu.

Ảnh SEM cho ra kết quả của vật liệu như hình cầu chồng lên nhau, phân bố đều và chúng được hợp nhất với nhau khi ở nhiệt độ cao.

Sự ảnh hưởng rất lớn đến ô mạng, khoảng cách, góc liên kết và sự ảnh hưởng của CoO lên cấu trúc tinh thể R-3c và từ tính của vật liệu tương ứng ở nhiều nhiệt độ.

Từ nhiệt độ phòng giảm xuống dần ở 30K thì xuất hiện sự chuyển pha từ CoO và xuống dưới tiếp tục từ 20K đến nhiệt độ thấp thì thấy xuất hiện các đỉnh từ ở vật liệu  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ .

Sử dụng kỹ thuật nhiễu xạ neutron nhằm khảo sát cấu trúc pha từ trong vật liệu  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  - CoO của đường cong từ nhiệt cho thấy, mômen trung bình tăng bất thường ở 15K là do sự hình thành trật tự từ tầm ngắn dưới nhiệt độ Neel  $T_N = 25\text{K}$ .

Như vậy từ những kết quả rút ra của đề tài : **“Áp dụng kỹ thuật nhiễu xạ neutron để nghiên cứu tính chất từ của vật liệu composite  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  – CoO”** đã thu được những yêu cầu đề ra trước đó.

### 2. KIẾN NGHỊ

Khảo sát một cách chuyên sâu tính chất từ và hiệu ứng từ nhiệt  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ -CoO.

**DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH**

1. Tuan Anh Tran, Le S, Hai, Vo T. T. Vy, Cuong Q. Nguyen, **Nguyen T. Nghiem**, Le T. P. Thao and Nguyen N. Hieu, 2023, Janus structure of the C<sub>2h</sub> polymorph of gallium monochalcogenides: first-principles examination of Ga<sub>2</sub>XY (X/Y = S, Se, Te) monolayers, *Royal Society of Chemistry*, 13, pp. 12153-12160.



**DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO**

1. F. Bloch, 1936, On the Magnetic Scattering of Neutrons, *Physical Review*, 50(3), pp. 259-260.
2. L.W.Alvarez and F.Bloch, 1940, A quantitative determination of the neutron moment in absolute nuclear magnetons, *Physical Review*, 57(2), pp. 111-122.
3. C. G. Shull and J. Samuel Smart, 1949, Detection of Antiferromagnetism by Neutron Diffraction, *Physical Review*, 76(8), pp. 1256-1257.
4. I. Sosnowska, T. P. Neumaier and E. Steichele, 1982, Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 15 (23), pp. 4835-4846.
5. W. Ratcliff, J. W. Lynn, V. Kiryukhin, P. Jain and M. R. Fitzsimmons, 2016, Magnetic structures and dynamics of multiferroic systems obtained with neutron scattering, *npj Quantum Materials*, 1(1), pp. 16003.
6. P. G. Radaelli and L. C. Chapon, 2008, A neutron diffraction study of  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  multiferroics, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(43), pp. 434213.
7. S. M. Disseler, J. A. Borchers, C. M. Brooks, J. A. Mundy, J. A. Moyer, D. A. Hillsberry, E. L. Thies, D. A. Tenne, J. Heron, M. E. Holtz, J. D. Clarkson, G. M. Stiehl, P. Schiffer, D. A. Muller, D. G. Schlom and W. D. Ratcliff, 2015, Magnetic Structure and Ordering of Multiferroic Hexagonal  $\text{LuFeO}_3$ , *Physical Review Letters*, 114(21), pp. 217602.
8. T. Basu, K. K. Iyer, K. Singh and E. V Sampathkumaran, 2013, Novel dielectric anomalies due to spin-chains above and below Néel temperature in  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ , *Scientific Reports*, 3(1), pp. 3104.
9. N. Bellido, C. Simon and A. Maignan, 2008, Magnetodielectric coupling in a triangular Ising lattice: Experiment and modeling, *Physical Review B*, 77(5), pp. 054430.

10. A. Maignan, C. Michel, A. C. Masset, C. Martin and B. Raveau, 2000, Single crystal study of the one dimensional  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  compound: five stable configurations for the Ising triangular lattice, *The European Physical Journal B*, 15(4), pp. 657 - 663.
11. V. Hardy, S. Lambert, M. R. Lees and D. McK. Paul, 2003, Specific heat and magnetization study on single crystals of the frustrated quasi-one-dimensional oxide  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ , *Physical Review B*, 68(1), pp. 14424.
12. Y. J. Choi, H. T. Yi, S. Lee, Q. Huang, V. Kiryukhin and S. W. Cheong, 2008, Ferroelectricity in an Ising Chain Magnet, *Physical Review Letters*, 100(4), pp. 6.
13. S. D. Kaushik, S. Rayaprol, J. Saha, N. Mohapatra, V. Siruguri, P. D. Babu, S. Patnaik and E. V. Sampathkumaran, 2010, Magnetoelectric coupling in  $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ , *Journal of Applied Physics*, 108(8), pp. 84106.
14. P. Ding, L. Li, Y. J. Guo, Q. Y. He, X. S. Gao, and J. M. Liu, 2010, Influence of Co:Mn ratio on multiferroicity of  $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_6$  around  $x \sim 1$ , *Applied Physics Letters*, 97(3), pp. 32901.
15. L. Fkhar, R. Lamouri, A. Mahmoud, F. Boschini, M. Hamedoun, H. Ez-Zahraouy, A. Benyoussef, E-K. Hlil, M. A. Ali, O. Mounkach, 2020, Enhanced Magnetic and Magnetocaloric Properties of  $\text{La}_{0.45}\text{Nd}_{0.25}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{CuO}$  Composite, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 33(8), pp. 2543-2549.
16. Henry Gwyn Jeffreys Mosele, 1914, The High-Frequency Spectra of the Elements. Part II, *Philosophical Magazine*, 27(160), pp. 703-713.
17. Denis Kozlenko, Sergey Kichanov, Evgenii Lukin and Boris Savenko, 2018, The DN-6 Neutron Diffractometer for High-Pressure Research at Half a Megabar Scale, *Crystals*, 8(8), pp. 331.
18. National Institute of Standards and Technology, 2014, *Powder Line Position and Line Shape Standard for Powder Diffraction (Lanthanum*

*Hexaboride Powder*), SRM 660c, Department of Commerce: Gaithersburg, MD, USA.

19. A. V. Belushkin, A. A. Bogdzal, A. P. Buzdavin, S. I. Veleshki, A. I. Zhuravlev, V. V. Zhuravlev, S. E. Kichanov, D. P. Kozlenko, S. A. Kulikov, F. V. Levchanovskii, et al., 2013, A multisectional annular thermal-neutron detector for the study of diffraction on micro samples in axial geometry, *Physics of Particles and Nuclei Letters*, 10(5), pp. 436-441.
20. A. V. Churakov, A. V. Belushkin, A. A. Bogdzal, V. A. Drozdov, V. V. Kruglov, S. A. Kulikov, F. V. Levchanovski, E. I. Litvinenko, V. M. Milkov, S. M. Murashkevich, et al., 2018, The detector systems of the IBR-2M spectrometers, *Journal of Physics: Conference Series*, 1021(1), pp. 012021.
21. F. V. Levchanovskiy and S. M. Murashkevich 2013, *The data acquisition system for neutron spectrometry – A new approach and implementation. In Proceedings of the XXIV International Symposium Nuclear Electronics & Computing*, JINR: Dubna, Russia, pp. 176.
22. S.A. Kulikov and V. I. Prikhodko, 2016, New generation of data acquisition and data storage systems of the IBR-2 reactor spectrometers complex, *Physics of Particles and Nuclei Letters*, 47(4), pp. 702-710.
23. A. N. Chernikov and V. N. Trofimov, 2014, Helium-3 adsorption refrigerator cooled with a closed-cycle cryocooler, *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron Neutron Techniques*, 8(5), pp. 956-960.
24. Kalyanjyoti Deori and Sasanka Deka, 2013, Morphology oriented surfactant dependent CoO and reaction time dependent Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals from single synthesis method and their optical and magnetic properties, *CrystEngComm*, 15(42), pp. 8465 - 8474.
25. W. Jauch, M. Reehuis, H. J. Bleif, and F. Kubanek, 2001, Crystallographic symmetry and magnetic structure of CoO, *Physical Review B*, 64(5), pp. 052102.

26. D. P. Kozlenko, N. T. Dang, N. O. Golosova, S. E. Kichanov, E. V. Lukin, P. J. Lampen Kelley, E. M. Clements, K. V. Glazyrin, S. H. Jabarov, T. L. Phan, B. N. Savenko, H. Srikanth, and M. H. Phan, 2018, Pressure-induced modifications of the magnetic order in the spin-chain compound  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ , *Physical Review B*, 98 (13), pp. 134435.
27. Xinzhe Jin, 2013, *Neutron Diffraction Principles Instrumentation and applications*, Nova Science Publishers, New York.
28. Gianni Albertini, Giovanni Bruno, Adele Carradò, Fabrizio Fiori, Massimo Rogante and Franco Rustichelli, 1999, Determination of residual stresses in materials and industrial components by neutron diffraction, *Measurement Science and Technology*, 10(3), pp. R56 - R73.