# BỘ GIÁO DỤCVIỆN HÀN LÂM KHOA HỌCVÀ ĐÀO TẠOVÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAMHỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Nguyễn Thị Việt Chinh

## CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT ĐIỆN, TỪ CỦA VẬT LIỆU MULTIFERROIC Ba<sub>0,7</sub>Ca<sub>0,3</sub>TiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

LUẬN VĂN THẠC SĨ Ngành: Vật lý chất rắn

Hà Nội - 2025

### BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

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

### HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Nguyễn Thị Việt Chinh

## CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT ĐIỆN, TỪ CỦA VẬT LIỆU MULTIFERROIC Ba<sub>0,7</sub>Ca<sub>0,3</sub>TiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Chuyên ngành: Vật lý chất rắn Mã số: 844 01 04

#### LUẬN VĂN THẠC SĨ NGÀNH Vật lý chất rắn

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC: PGS. TS Trần Đăng Thành

Hà Nội - 2025

### **LỜI CAM ĐOAN**

Tôi xin cam đoan nội dung trình bày trong luận văn này là công trình nghiên cứu của tôi dựa trên những tài liệu, số liệu do chính tôi tự tìm hiểu và nghiên cứu dưới sự hướng dẫn của PGS.TS. Trần Đăng Thành. Đảm bảo các kết quả nghiên cứu này hoàn toàn trung thực và khách quan. Đồng thời, kết quả này chưa từng xuất hiện trong bất cứ nghiên cứu nào của tác giả khác. Các số liệu, kết quả nêu trong luận văn là trung thực, nếu sai tôi hoàn chịu trách nhiệm trước pháp luật.

Hà Nội, ngày 18 tháng 4 năm 2025

Người cam đoan

CAN

#### Nguyễn Thị Việt Chinh

#### LỜI CẢM ƠN

Trong suốt quá trình học tập, nghiên cứu và hoàn thành luận văn, tôi đã nhận được rất nhiều sự hỗ trợ quý báu từ các Thầy, Cô, đồng nghiệp và những người thân yêu. Trước tiên, tôi xin gửi lời cảm ơn trân trọng nhất đến PGS.TS. Trần Đăng Thành – người Thầy trực tiếp hướng dẫn, chỉ bảo, động viên và chia sẻ cho tôi những kinh nghiệm quý báu trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu. Những lời khuyên chân thành và sự hỗ trợ nhiệt tình của Thầy không chỉ giúp tôi hoàn thiện luận văn mà còn cho tôi được nhiều kiến thức bổ ích trong học tập cũng như trong cuộc sống của mình.

Tôi xin gửi lời cảm ơn chân thành đến các Thầy, Cô trong Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Vật lý, Viện Khoa học vật liệu – Viện Hàn lâm KHCNVN, đã trang bị kiến thức và tạo điều kiện thuận lợi giúp tôi học tập và nghiên cứu trong suốt khóa học. Tôi xin trân trọng cảm ơn Ban lãnh đạo Học viện, Ban lãnh đạo Viện Vật lý, Viện Khoa học vật liệu và các Phòng/Ban chức năng đã tạo điều kiện thuận lợi giúp tôi hoàn thành khóa học này.

Trong quá trình làm việc, học tập và thực hiện các nghiên cứu tại Phòng Vật lý vật liệu từ và siêu dẫn - Viện Khoa học vật liệu, tôi đã nhận được rất nhiều sự giúp đỡ, động viên, hướng dẫn và chia sẻ của các Thầy/Cô và các Anh/Chị trong Phòng, tôi xin trân trọng cảm ơn. Đồng thời, tôi xin trân trọng cảm ơn các bạn đồng nghiệp tại Viện Âm Kỹ thuật - Viện Hàn lâm Khoa học Quốc gia Belarus đã giúp đỡ thực hiện một số phép đo thông qua Chương trình hợp tác quốc tế cấp Viện Hàn lâm KHCNVN.

Sự động viên, đồng hành và khích lệ của người thân trong gia đình và bạn bè là nguồn động lực vô cùng to lớn và quý giá, giúp tôi vượt qua các khó khăn cả trong học tập và cuộc sống. Tôi xin trân trọng cảm ơn và mãi ghi nhớ.

Luận văn này được thực hiện tại Phòng Vật lý vật liệu từ và siêu dẫn, Viện Khoa học vật liệu dưới sự hỗ trợ của đề tài Nafosted (mã số 103.02-2021.145) và đề tài hợp tác quốc tế cấp Viện Hàn lâm KHCNVN (mã số QTBY01.06/24-25).

Tôi xin trân trọng cảm ơn!

Hà Nội, ngày 8 tháng 4 năm 2025 Tác giả luận văn

(hh/

Nguyễn Thị Việt Chinh

## MỤC LỤC

	Trang
MỞ ĐẦU	1
Chương 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU	5
1.1. Giới thiệu về vật liệu multiferroic	5
1.2. Hệ vật liệu Ba <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> TiO <sub>3</sub>	8
1.3. Hệ vật liệu NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10
1.4. Vật liệu multiferroic tổ hợp nền BaTiO <sub>3</sub>	13
1.5. Tình hình nghiên cứu vật liệu multiferroic tại Việt Nam	14
Chương 2: THỰC NGHIỆM	16
2.1. Nghiên cứu chế tạo vật liệu	16
2.1.1. Phương pháp nghiền cơ năng lượng cao kết hợp xử lý nhiệt	16
2.1.2. Chế tạo vật liệu tổ hợp Ba <sub>0,7</sub> Ca <sub>0,3</sub> TiO <sub>3</sub> /NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	20
2.2. Phương pháp khảo sát cấu trúc và hình thái hạt	22
2.2.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X	22
2.2.2. Phương pháp hiển vi điện tử quét	25
2.3. Phương pháp khảo sát các đặc trưng điện và từ	27
2.3.1. Phương pháp khảo sát tính chất từ của vật liệu	27
2.3.2. Phương pháp khảo sát tính chất điện của vật liệu	29
2.4. Phương pháp khảo sát hiệu ứng tương tác điện-từ của vật liệu	30
Chương 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	32
3.1. Kết quả nghiên cứu cấu trúc và hình thái của vật liệu tổ hợp Ba <sub>0,7</sub> Ca <sub>0,3</sub> TiO <sub>3</sub> /NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	32
3.2. Kết quả nghiên cứu tính chất điện của hệ vật liệu tổ hợp Ba <sub>0,7</sub> Ca <sub>0,3</sub> TiO <sub>3</sub> /NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	36
3.3. Kết quả nghiên cứu tính chất từ của hệ vật liệu tổ hợp Ba <sub>0,7</sub> Ca <sub>0,3</sub> TiO <sub>3</sub> /NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	39
3.4. Kết quả nghiên cứu hiệu ứng tương tác điện-từ của hệ vật liệu tổ hợp Ba <sub>0,7</sub> Ca <sub>0,3</sub> TiO <sub>3</sub> /NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	44
KÉT LUẬN	46
DANH MỤC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ	47
TÀI LIỆU THAM KHẢO	48

Trang

Ký hiệu và chữ viết tắt	Giải thích ý nghĩa	
$\alpha_{\rm E}$	Hệ số tương tác điện-từ	
$lpha_{ m Emax}$	Hệ số tương tác điện-từ cực đại	
<d></d>	Kích thước tinh thể trung bình	
a, b, c	Các hằng số mạng	
В	Hằng số Bloch	
ВСТО	Ba <sub>0,7</sub> Ca <sub>0,3</sub> TiO <sub>3</sub>	
BCTO/NFO	$(1-x)Ba_{0,7}Ca_{0,3}TiO_3/xNiFe_2O_4$	
BCTZ	$Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,9}Zr_{0,1}O_3$	
ВТО	BaTiO <sub>3</sub>	
BZO	BaZrO <sub>3</sub>	
BZT-BCT	$BaZr_{0,2}Ti_{0,8}O_3$ - $Ba_{0,7}Ca_{0,3}TiO_3$	
С	Điện dung	
СТО	CaTiO <sub>3</sub>	
CZO	CaZrO <sub>3</sub>	
d	Khoảng cách, chiều dày mẫu	
<i>d</i> <sub>33</sub>	Hệ số áp điện	
E	Điện trường	
E <sub>c</sub>	Trường kháng điện	
EDX	Phổ tán sắc năng lượng tia X	
f	Tần số	
FWHM	Độ rộng tại nửa chiều cao cực đại	
G	Độ dẫn điện xoay chiều	
Н	Từ trường một chiều	
H <sub>ac</sub>	Từ trường xoay chiều	
H <sub>c</sub>	Lực kháng từ	
<i>M</i> (0)	Từ độ bão hòa tại 0 K	
M(H)	Đường cong từ trễ	
M <sub>r</sub>	Từ độ dư	
M <sub>s</sub>	Từ độ bão hòa	
NFO	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
P(E)	Đường cong điện trễ	
P <sub>max</sub>	Độ phân cực điện cực đại	
P <sub>r</sub>	Độ phân cực điện dư	

## Danh mục các ký hiệu, các chữ cái viết tắt

P <sub>s</sub>	Độ phân cực điện bão hòa		
PZT	Pb-Zr-Ti-O		
S	Diện tích		
SEM	Hiển vi điện tử quét		
Т	Nhiệt độ		
$T_0$	Nhiệt độ tại đó $M_{\rm s} = 0$		
T <sub>B</sub>	Nhiệt độ khóa siêu thuận từ		
T <sub>C</sub>	Nhiệt độ Curie		
U	Hiệu điện thế xoay chiều		
V	Điện thế		
XRD	Nhiễu xạ tia X		
α	Số mũ trong quy luật Bloch hiệu chỉnh		
β	Độ rộng tại nửa chiều cao cực đại của vạch nhiễu xạ		
$\beta_{\text{Ins}}$	FWHM do dụng cụ gây ra		
$\beta_{\rm Obs}$	FWHM quan sát được		
3	Ứng suất mạng tinh thể		
ε'	Phần thực hằng số điện môi (hằng số điện môi)		
ε''	Phần ảo hằng số điện môi		
θ	Góc nhiễu xạ		
λ	Bước sóng		
ρ	Điện trở suất		
$\phi$	Đường kính		
ω	Tần số góc		

### Danh mục các bảng

		Trang
Bång 3.1.	Kích thước tinh thể trung bình (D) và ứng suất mạng tinh thể	34
	(ε) của pha BCTO và NFO trong các mẫu tổ hợp BCTO/NFO	
	xác định được từ số liệu XRD đo tại nhiệt độ phòng.	
Bång 3.2.	Các giá trị của $P_s$ , $P_r$ và $E_c$ xác định được từ đường cong điện	38
	trễ P(E) đo tại nhiệt độ phòng của vật liệu tổ hợp BCTO/NFO.	
Bång 3.3.	Các tham số thu từ việc khớp số liệu thực nghiệm $M_s(T)$ và	42

 $H_c(T)$  theo quy luật Boch hiệu chỉnh và quy luật Kneller tương ứng.

### Danh mục các hình vẽ

		Trang
Hình 1.1.	Sơ đồ mô tả vật liệu multiferroic.	5
Hình 1.2.	Minh họa ô mạng tinh thể của BaTiO <sub>3</sub> [11].	9
Hình 1.3.	Minh họa ô mạng tinh thể của cấu trúc ferit spinel [17].	11
Hình 2.1.	Sơ đồ minh họa quá trình hợp kim cơ các pha thành phần A và B tạo thành pha mới C [74].	17
Hình 2.2.	Máy nghiền SPEX 8000D.	19
Hình 2.3.	Sơ đồ khối quy trình chế tạo vật liệu multiferroic nano tinh thể tổ hợp BCTO/NFO.	20
Hình 2.4.	Mô hình mô tả hiện tượng nhiễu xạ tia X.	23
Hình 2.5.	Ảnh chụp thiết bị nhiễu xạ X Bruker D8 Advance.	25
Hình 2.6.	Ảnh chụp thiết bị hiển vi điện tử quét phát xạ trường S-4800.	27
Hình 2.7.	Ảnh chụp hệ đo từ VersaLab.	28
Hình 2.8.	Ảnh chụp hệ đo điện Precision LC II.	29
Hình 2.9.	Ảnh chụp hệ đo hiệu ứng tương tác điện-từ.	31
Hình 3.1.	(a) Giản đồ nhiễu xạ tia X (b) Biểu đồ Williamson – Hall của hệ vật liệu tổ hợp BCTO/NFO.	33
Hình 3.2.	Ånh SEM của các mẫu NFO (a) và BCTO (b) và (c) mẫu BCTO/NFO tiêu biểu với $x = 0,2$ . Phổ EDX của mẫu BCTO/NFO (d).	35
Hình 3.3.	(a) Đường cong điện trễ $P(E)$ , (b) sự thay đổi của $P_s$ , $P_r$ và $E_C$ theo nồng độ NFO của vật liệu tổ hợp nano tinh thể BCTO/NFO ở nhiệt độ phòng.	37
Hình 3.4.	Hằng số điện môi (a) và tổn hao điện môi (b) phụ thuộc tần số tại nhiệt độ phòng của hệ vật liệu nano tổ hợp BCTO/NFO.	39
Hình 3.5.	Các đường cong từ trễ $M(H)$ tại nhiệt độ phòng (a) và tại các nhiệt độ khác nhau với $x = 0,1$ (b), $x = 0,2$ (c) và $x = 0,3$ (d) của hệ vật liệu nano tổ hợp BCTO/NFO.	40
Hình 3.6.	Sự thay đổi theo nhiệt độ của các đại lượng $M_s(a)$ và $H_c(b)$ đối với các mẫu $x = 0,1-0,3$ . Các ký hiệu là số liệu thực nghiệm, các đường liền nét là các đường làm khớp theo quy luật Bloch hiệu chỉnh (a) và Kneller (b).	41
Hình 3.7.	Sự thay đổi của hệ số tương tác điện-từ tại nhiệt độ phòng theo từ trường H của hệ nano tổ hợp BCTO/NFO.	44

#### MỞ ĐẦU

#### 1. Lý do chọn đề tài

Trong lĩnh vực vật liệu học, multiferroic là loại vật liệu có khả năng thể hiên đồng thời các đặc trưng của vật liêu sắt điện (hoặc phản sắt điện) và sắt từ (hoặc phản sắt từ) đang được thu hút sự chú ý mạnh mẽ của cộng đồng khoa học trong những năm gần đây do có sự đồng tồn tại của các lưỡng cực điện và mô men từ, đồng thời biểu hiện các hiệu ứng điện – từ dị thường. Chúng có khả năng ứng dung rông rãi trong các thiết bị điên tử tiên tiến như thiết bị điện cơ, cảm biến, bộ lọc tần số, bộ nhớ đa trạng thái, thiết bị cộng hưởng sắt từ điều khiển bởi điện trường, bộ chuyển đổi cực nhanh, linh kiện điện tử thông minh đa chức năng... Vật liệu multiferroic được chia thành hai loại: multiferroic đơn pha cấu trúc (ví dụ như BiFeO<sub>3</sub>) và multiferroic tổ hợp đa pha cấu trúc (ví dụ như tổ hợp của Pb-Zr-Ti-O (PZT) và NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (NFO): PZT/NFO). Vật liệu multiferroic đơn pha cấu trúc đồng thời thể hiện tính chất sắt điện và sắt từ trong tự nhiện là khá hiếm và thường chỉ có một trong hai tính chất nổi trôi có thể được áp dung vào thực tiễn. Hơn nữa, tính chất multiferroic của chúng thường xuất hiện ở nhiệt đô khá thấp (< 150 K) hoặc có nhiệt độ chuyển pha sắt điện cao nhưng chuyển pha sắt từ lại thấp, hoặc ngược lại. Nhằm khắc phục hạn chế này, ý tưởng tổ hợp vật liệu sắt điện với vật liệu sắt từ tạo ra một loại vật liệu multiferroic dạng tổ hợp đã được nhiều nhà khoa học quan tâm [1]. Tuy nhiên, hầu hết pha áp điện trong vật liệu tổ hợp multiferroic cho hệ số áp điện cao đều dựa trên nền vật liệu áp điện chứa chì (Pb) như PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>/PbTiO<sub>3</sub> [2], PbTiO<sub>3</sub>/SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> [3]..., gây nguy cơ ô nhiễm môi trường. Do vậy, cần thiết phải tìm ra các hệ vật liệu multiferroic không chứa chì có các tính chất điện, từ nổi trội. Một trong số các hệ multiferroic không chì tiêu biểu được nhiều nhà khoa học quan tâm gần đây nhất là hệ gốm tổ hợp nền BaTiO<sub>3</sub> (BTO) hoặc BTO biến tính [1, 4-6]. Một số nghiên cứu đã chỉ ra việc biến tính BTO thông qua thay thế một phần Ba<sup>2+</sup> bằng Ca<sup>2+</sup> và/hoặc Ti<sup>4+</sup> bằng Zr<sup>4+</sup> đã tạo ra sự bất trật tự cấu trúc do có sự sai khác bán kính giữa các ion trong ô mạng, đã cải thiện đáng kể tính chất áp điện của vật liệu [7-10]. Trong đó,  $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$  với x = 0.25 - 0.3 được công bố là vật liệu có độ phân cực điện lớn nhất (> 10  $\mu$ C/cm<sup>2</sup>), có tiềm năng thay thế được cho các gốm áp điện chứa chì [11-13].

Tuy nhiên, tương tác điện-từ của BTO (hoặc BTO biến tính) thường rất yếu do từ độ của vật liệu này rất nhỏ. Điều này đã làm hạn chế tiềm năng ứng dụng của BTO. Nhằm tăng cường các đặc trưng multiferroic của vật liệu, nhiều nhóm tác giả đã kết hợp BTO (hoặc BTO biến tính) với vật liệu sắt từ khác nhằm tạo ra hệ vật liệu multiferroic tổ hợp, ví dụ như BaTiO<sub>3</sub>/MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> với M = Fe, Co, Ni). Trong đó, các đặc trưng multiferroic của vật liệu sẽ tích hợp được các thông số nổi trội của hai pha thành phần sắt điện và sắt từ và hoàn toàn chủ động điều chỉnh được thông qua tỷ lệ các pha này. Tính chất sắt từ của vật liêu tổ hợp này được kiểm soát thông qua điều chỉnh nồng đô pha sắt từ, ferrite spinel MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Fe, Co, Ni) [1, 2, 4, 14-16]. Đặc điểm quan trọng nhất của hệ ferrite spinel  $MFe_2O_4$  là cấu trúc và tính chất từ phụ thuộc rất mạnh vào sự phân bố và tương tác của các ion kim loại trong hai phân mạng từ. Do đó, bằng việc pha tạp và/hoặc thay thể các ion kim loại như Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> trong mạng tinh thể có thể thu được các hệ cấu trúc khác nhau (spinel đảo, spinel thuận và spinel hỗn hợp) kèm theo đó là các đặc trưng từ tính khác nhau [17-19]. Theo Soleimani và cộng sự, multiferroic tổ hợp giữa BTO biến tính với  $CoFe_2O_4$  sẽ ưu tiên tăng cường hiệu ứng điện môi-từ (magnetodielectric effect) hơn khi tổ hợp với NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [20]. Tuy nhiên,  $CoFe_2O_4$  có tính dị hướng lớn nên lực kháng từ  $H_c$  cao (tính từ cứng) dẫn đến hiệu ứng điện môi-từ xảy ra trong vùng từ trường lớn hơn. Trái lại, multiferroic tổ hợp giữa BTO biến tính với NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sẽ ưu tiên tăng cường hiệu ứng điện-từ (magnetoelectric effect) trong vùng từ trường thấp hơn do NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> là pha từ mềm với  $H_c$  nhỏ (< 100 Oe), thuận tiện trong các ứng dụng vùng từ trường thấp [20-22].

Thông qua tổng quan tài liệu, chúng tôi nhận thấy chế tạo và nghiên cứu các tính chất điện – từ của hệ vật liệu tổ hợp các pha BTO (hoặc BTO biến tính) với ferit spinel MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sẽ là một đề tài thú vị, thời sự và có tính thực tiễn cao. Trong đó, pha sắt điện được chọn là  $Ba_{0,7}Ca_{0,3}TiO_3$  (BCTO) và pha sắt từ được chọn là NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (NFO) nhằm tích hợp các đặc trưng nổi trội như độ phân cực điện cao và từ độ bão hòa cao, lực kháng từ nhỏ của các pha thành phần tương ứng. Dưới sự hướng dẫn khoa học của PGS.TS. Trần Đăng Thành cùng với các điều kiện hiện có tại phòng thí nghiệm, chúng tôi lựa chọn đề tài "*Chế tạo và nghiên cứu tính chất điện, từ của vật liệu multiferroic*  $Ba_{0,7}Ca_{0,3}TiO_3/NiFe_2O_4$ " làm đề tài luận văn tốt nghiệp.

#### 2. Mục đích nghiên cứu của đề tài

Chế tạo thành công hệ vật liệu multiferroic dạng tổ hợp nano tinh thể Ba<sub>0,7</sub>Ca<sub>0,3</sub>TiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bằng phương pháp nghiền cơ năng lượng cao kết hợp xử lý nhiệt.

- Xác định được nồng độ pha NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tối ưu cho vật liệu multiferroic tổ hợp nano tinh thể Ba<sub>0,7</sub>Ca<sub>0,3</sub>TiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> có hiệu ứng tương tác điện-từ mạnh nhất.

#### 3. Nội dung nghiên cứu

Nghiên cứu chế tạo hệ vật liệu multiferoic dạng tổ hợp nano tinh thể Ba<sub>0,7</sub>Ca<sub>0,3</sub>TiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

- Khảo sát cấu trúc, hình thái và kích thước hạt của vật liệu.

- Khảo sát các đặc trưng điện và từ của vật liệu.

- Khảo sát hiệu ứng tương tác điện từ của vật liệu.

#### 4. Cơ sở khoa học và tính thực tiễn của đề tài

Vật liệu multiferroic là một trong những hướng nghiên cứu được các nhà khoa học đang rất quan tâm trong lĩnh vực vật liệu thông minh đa chức năng do khả năng đồng tồn tại tính chất sắt điện và sắt từ trong một đối tượng cụ thể. Sự kết hợp này mở ra tiềm năng ứng dụng lớn trong các thiết bị điện tử thế hệ mới như bộ nhớ đa chức năng, cảm biến, thiết bị chuyển đổi năng lượng và công nghệ spintronics. Trong số các hệ vật liệu multiferroic tổ hợp đang được quan tâm hiện nay, Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> là một vật liệu tiêu biểu với các tính chất điện, từ nổi trội và hiệu ứng tương tác điện-từ khá mạnh. BaTiO<sub>3</sub> là vật liệu sắt điện điển hình, khi được pha tạp Ca tạo thành Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub> có thể cải thiện được tính ổn định nhiệt và điều chỉnh tính chất điện môi. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> là vật liệu sắt từ mềm có cấu trúc spinel, từ tính ổn định và dễ tổng hợp. Trong vật liệu tổ hợp, các pha vật liệu thành phần dễ dàng phân bố đồng đều hơn khi chúng ở kích thước nano. Tương tác điện-từ giữa các pha sẽ được tăng cường khi khoảng cách tương tác và nồng độ của hai pha đạt giá trị thích hợp. Ngoài ra, phương pháp chế tạp vật liệu được xem là một khâu rất quan trọng, đảm bảo tính khả thi và độ lặp lại. Căn cứ vào điều kiện hiện có tại phòng thí nghiệm, các nguyên liệu đầu vào sẵn có, chi phí hợp lý và độ lặp lại cao, phương pháp nghiền cơ năng lượng cao kết hợp xử lý nhiệt được lựa chọn trong chế tạo vật liệu phục vụ các nghiên cứu tiếp theo của đề tài.

#### 5. Những đóng góp của luận văn

Luận văn "Chế tạo và nghiên cứu tính chất điện, từ của vật liệu multiferroic  $Ba_{0,7}Ca_{0,3}TiO_3/NiFe_2O_4$ " đã mang lại một số đóng góp đáng kể cả về khoa học lẫn thực tiễn, cụ thể gồm:

- Chế tạo thành công hệ vật liệu multiferroic nano tinh thể dạng tổ hợp  $Ba_{0,7}Ca_{0,3}TiO_3/NiFe_2O_4$  bằng phương nghiền cơ năng lượng cao kết hợp xử lý nhiệt từ các hóa chất ban đầu dạng bột gồm  $BaCO_3$ ,  $TiO_2$ , NiO và  $Fe_2O_3$ .

- Khảo sát cấu trúc, các tính chất multiferroic và hiệu ứng tương tác điện-từ của vật liệu tổ hợp multiferroic nano tinh thể Ba<sub>0,7</sub>Ca<sub>0,3</sub>TiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Chỉ ra được vật liệu tổ hợp chứa 20% mol pha NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> đạt các thông số sắt điện tốt nhất ( $P_s = 20,31 \ \mu\text{C/cm}^2$ ,  $P_r = 13,34 \ \mu\text{C/cm}^2$  và  $E_c = 6,59 \ \text{kV/cm}$ ) và có hiệu ứng tương tác điện-từ mạnh nhất với hệ số tương tác  $\alpha_{\text{E}} = 108,2 \ \text{mV/A}$  tại nhiệt độ phòng.

- Chỉ ra được sự biến đổi theo nhiệt độ của từ độ bão hòa  $M_s$  và lực kháng từ  $H_c$  của vật liệu tổ hợp tuân theo các định luật Modified Bloch và Kneller tương ứng.

#### Chương 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU

#### 1.1. Giới thiệu về vật liệu multiferroic

Multiferroic là tên gọi một họ vật liệu có chứa đồng thời nhiều (multi) tính sắt (ferroic) như sắt điện (hoặc phản sắt điện), sắt từ (hoặc phản sắt từ). Do đó, trong vật liệu multiferroic sẽ có sự đồng tồn tại các phân cực điện (mô men lưỡng cực điện) và phân cực từ (mô men từ). Hình 1.1 trình bày sơ đồ minh họa vật liệu multiferroic với sự đóng góp của hai pha săt từ và sắt điện. Nhờ có sự đồng tồn tại các mô men lưỡng cực này, chúng ta có thể điều khiển chéo được các tính chất đặc trưng của vật liệu, ví dụ như dùng điện trường ngoài để điều khiển các đặc trưng từ, và dùng từ trường ngoài để điều khiển



Hình 1.1: Sơ đồ mô tả vật liệu multiferroic [25].

Sự tồn tại đồng thời của các mô men lưỡng cực điện và mô men từ trong cùng một đối tượng vật liệu là nguyên nhân gây ra các hiệu ứng tương tác điện-từ dị thường, tạo sự hấp dẫn đối với cả nghiên cứu cơ bản lẫn nghiên cứu ứng dụng. Các đặc trưng multiferroic và hiệu ứng tương tác điện-từ dị thường trong hệ vật liệu này đã mở ra tiềm năng ứng dụng to lớn trong các linh kiện điện tử tiên tiến đa chức năng như cảm biến điện cơ, cảm biến từ trường, bộ lọc tần số, bộ nhớ đa trạng thái, thiết bị cộng hưởng sắt từ điều khiển bởi điện trường, bộ chuyển đổi cực nhanh, linh kiện điện tử thông minh đa chức năng... [26-29] đã kích thích nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu trong những năm gần đây.

Vật liệu multiferroic được chia ra làm hai loại gồm:

- Vật liệu multiferroic đơn pha cấu trúc (single phase) là vật liệu chỉ có duy nhất một pha tinh thể nhưng thể hiện tính chất multiferroic, ví dụ như BiFeO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>. Vật liệu multiferroic đơn pha cấu trúc đồng thời thể hiện tính chất sắt điện và sắt từ trong tự nhiên thường không phổ biến và thông thường chỉ có một trong hai tính chất nổi trội có thể được áp dụng vào thực tiễn. Ngoài ra, tính chất multiferroic của các hợp chất đơn pha này thường chỉ xuất hiện ở nhiệt độ khá thấp (dưới 150 K) hoặc có nhiệt độ chuyển pha sắt từ lại cao hơn và ngược lại.

- Vật liệu multiferroic đa pha cấu trúc, thường ở dạng tổ hợp của hai loại vật liệu ứng với hai pha cấu trúc khác nhau (composite), ví dụ như tổ hợp Pb-Zr-Ti-O (PZT) và NFO (PZT/NFO). So với vật liệu multiferroic đơn pha cấu trúc, vật liệu multiferroic tổ hợp thể hiện các đặc trưng điện và từ vượt trội hơn và có hiệu ứng tương tác điện-từ mạnh hơn do sự kết hợp có chọn lọc các đặc trưng nổi trội của từng pha vật liệu thành phần. Sự kết hợp có chọn lọc các pha vật liệu thành phần với các phẩm chất như mong muốn, đồng thời chủ động trong điều chỉnh nồng độ giữa các pha, nhiều hệ vật liệu multiferroic tổ hợp có hiệu ứng tương tác điện-từ lớn tại nhiệt độ phòng đã được phát hiện, hứa hẹn tiềm năng ứng dụng của chúng trong các thiết bị điện tử dân dụng.

Ngoài các đặc trưng của các pha thành phần, tương tác điện-từ cung cấp thêm mức đô tư do trong thiết kế vật liêu và các ứng dung thực tế của chúng. Trong đó, các vật liên nền PbTiO<sub>3</sub>, PbNbO<sub>3</sub>, BiFeO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub> và các dung dich rắn tổ hợp của chúng thể hiển tượng tác điện-từ khá manh, nhưng từ độ của chúng còn khá thấp [30, 33, 34]. Pha tạp các nguyên tố từ tính (ví dụ như Fe [5]), các nguyên tố không có từ tính (ví dụ như Na, Nb [13, 35]) hoặc nguyên tố đất hiểm (ví dụ như Pr, Sm, Dy [8, 35-37]) vào mạng nền của các multiferroic đơn pha đã được thực hiện nhưng từ độ của chúng vẫn chưa được cải thiện đáng kể. Bên cạnh đó, một số hệ vật liệu tổ hợp như: PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>/PbTiO<sub>3</sub>  $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{2}O_{4}/Pb_{0.8}Zr_{0.2}TiO_{3}$ [3], [19],  $[PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3]_{1-x}/[Co_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4]_x$  [38],  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/PbTiO_3$  [32] dã được quan tâm nghiên cứu rộng rãi. Tuy nhiên, hầu hết các vật liệu tổ hợp này có các pha sắt điên chứa chì (Pb) dẫn tới nhiều mối quan tâm về sức khỏe và môi trường. Do đó, những vật liêu multiferroic tổ hợp không chứa chì trở

thành các đối tượng được quan tâm nghiên cứu nhiều hơn. Một số vật liệu multiferroic tổ hợp không chứa chì dựa trên nền BaTiO<sub>3</sub> đã được công bố gần đây như  $xBa_{0.95}Sr_{0.05}TiO_3/(1-x)BiFe_{0.9}Dy_{0.1}O_3$  [37], (1-x)Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>/ $xCoFe_2O_4$  [39], Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>Zr<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>O<sub>3</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [40], BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [41].

Mặc dù vật liệu multiferroic có nhiều lợi thế trong việc phát triển vật liệu đa chức năng. Tuy nhiên, sự phát triển của hệ vật liệu multiferroic không chứa chì vẫn còn có một số hạn chế như chúng khá hiếm trong tự nhiên, quá trình tổng hợp vật liệu khá phức tạp, có nhiều khuyết tật và tạp chất, hiệu ứng tương tác điện-từ còn khá nhỏ, nhiệt độ chuyển pha Curie thường khá thấp... gây ra hạn chế trong các ứng dụng thực tế, đặc biệt là các ứng dụng ở nhiệt độ phòng. Vì vậy, để mở rộng tiềm năng và phạm vi ứng dụng, chúng ta cần cải thiện những khuyết điểm và sự kết nối giữa các pha, tăng cường thêm tương tác điện – từ và tăng nhiệt độ chuyển pha của vật liệu.

Việc tìm kiếm những hệ vật liệu có khả năng đáp ứng đồng thời nhiều chức năng như tính điện môi cao, tính sắt từ mạnh và hiệu ứng ghép từ - điện đang trở thành một trong những hướng rất được quan tâm trong cả nghiên cứu cơ bản lẫn ứng dụng. Trong số đó, vật liệu multiferroic dạng tổ hợp được xem là loai vật liêu đa chức năng với nhiều ưu điểm vươt trôi, có sự cải thiên đáng kể về cường đô tương tác điện-từ so với vật liệu đơn pha vì chúng đã kết hợp được các lợi thế của các pha thành phần riêng lẻ [42-44]. Hơn thế nữa, nhiệt đô chuyển pha Curie không còn bị giới han như trong vật liêu đơn pha và tính chon loc của vật liêu từ tính/sắt điện rông hơn. Đến nay, nhiều vật liêu tổ hợp multiferroic đã được chế tạo thành công và nghiên cứu một cách có hệ thống. Thông thường, khi chế tạo vật liệu multiferroic tổ hợp, pha sắt điện với hiệu suất áp điện lớn và pha sắt từ có độ ma sát từ cao được ưu tiên để đạt được hiệu ứng điện-từ có cường độ lớn. Một trong số các vật liệu sắt điện cấu trúc perovskite không chứa chì BaZr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>/Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub> (BZT-BCT) hoặc  $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$  (BCTZ) thể hiện hệ số áp điện cao  $d_{33} = 620$  pC/N [8], có thể so sánh được với gốm PZT, cao hơn đáng kể so với các vật liệu áp điện không chì khác như  $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$  ( $d_{33} = 91 \text{ pC/N}$ ) [35],  $BaZr_xTi_{1-x}O_3$  (BZT)  $(d_{33} = 236 \text{ pC/N})$  [45], (K,Na)NbO<sub>3</sub>  $(d_{33} = 80 - 416 \text{ pC/N})$  [46],  $Ba(Ti,Sn)O_3/(Ba,Ca)TiO_3$  ( $d_{33} = 530 \text{ pC/N}$ ) [9] và  $Ba(Ti,Hf)O_3/(Ba,Ca)TiO_3$   $(d_{33} = 550 \text{ pC/N})$  [10]. Đáp ứng được điều kiện áp điện cao là do thành phần BZT-BCT hoặc BCTZ tương ứng với thành phần tại biên pha hình thái trong đó dị hướng năng lượng tự do bị giảm tương tự như đã quan sát được trong PZT. Do đó, các hợp chất nền BaTiO<sub>3</sub> hoặc các hợp chất biến tính của chúng thường được chọn làm pha sắt điện do đặc tính áp điện tốt, tổn hao điện môi thấp và thân thiện hơn do không chứa chì [47-49]. Đối với pha sắt từ, hệ ferit spinel có công thức chung dạng MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Co, Ni, Zn, Mn...) là một đối tượng được nhiều người quan tâm do hệ vật liệu này có từ độ cao, điện trở suất cao và độ ổn định hóa học tốt [50, 51].

Trong nội dung dưới đây, cấu trúc tinh thể và một số đặc trưng cơ bản của các hệ vật liệu  $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$  và  $MFe_2O_4$  sẽ được trình bày nhằm làm sáng tỏ được lý do chúng thường được lựa chọn trong nghiên cứu chế tạo vật liệu multiferroic tổ hợp hai pha sắt điện/sắt từ.

#### 1.2. Hệ vật liệu Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>

BaTiO<sub>3</sub> (BTO) là một chất sắt điện có nhiệt độ Curie khá cao ( $T_{\rm C} = 420$ K) và có cấu trúc thuộc họ perovskite  $ABO_3$  với A = Ba, B = Ti và được gọi là vật liệu Barium titanate. Đặc trưng quan trọng trong cấu trúc perovskite BaTiO<sub>3</sub> là tồn tại các bát diện và TiO<sub>6</sub> nội tiếp trong ô mạng cơ sở. Trong đó sáu anion O<sup>2-</sup> chiếm giữ sáu đỉnh của bát diện và một cation Ti<sup>4+</sup> nằm tại tâm bát diện. BTO có thể tồn tại trong bốn hệ mạng tinh thể khác nhau tùy thuộc vào nhiệt độ. Trong vùng nhiệt độ trên 420 K, BTO có cấu trúc cubic, được đặc trưng bởi nhóm đối xứng Pm3m và các hằng số mang a = b = c = 4.009Å. Tám đỉnh của hình lập phương được chiếm giữ bởi các cation màu đỏ là  $Ba^{2+}$  (vị trí A) tâm của các mặt hình lập phương là các anion màu xanh  $O^{2-}$  và tâm của hình lập phương được chiếm giữ bởi ion màu vàng Ti<sup>4+</sup> (vị trí B) (Hình 1.2). Trong cấu trúc perovskite, cation Ti<sup>4+</sup> được bao quanh bởi tám cation  $Ba^{2+}$  và sáu anion  $O^{2-}$ , còn quanh mỗi vị trí cation  $Ba^{2+}$  được bao quanh bởi mười hai anion  $O^{2-}$  [6, 11]. Với cấu trúc cubic, BTO thể hiên tính thuân điện. Khi nhiệt độ giảm, BTO trải qua các chuyển pha cấu trúc lần lượt là từ cubic sang tetragonal tại 403 K, từ tetragonal sang orthorhombic tại 278 K và từ orthorhobic sang rhombohedral tại 183 K. Khi cấu trúc thay đổi, các tính chất đặc trưng của vật liệu cũng bị thay đổi theo.



Hình 1.2. Minh họa ô mạng tinh thể của  $BaTiO_3$  [11].

Bên cạnh sự thay đổi theo nhiệt độ, cấu trúc của BTO còn bị ảnh hưởng mạnh bởi sự pha tạp hoặc thay thế các ion khác vào các vị trí Ba hoặc Ti. Các nghiên cứu gần đây cho thấy vật liệu BTO là một hệ gốm áp điện không chì tiêu biểu, nó không chỉ đơn thuần là một chất sắt điện, mà nó còn thể hiện một số đặc trưng thú vị của vật liệu multiferroic [5, 6]. Bên cạnh đó, BTO còn có hiện tượng phân cực mạnh mẽ dưới tác động của điện trường ngoài. Tùy thuộc vào hệ cấu trúc tinh thể và nồng độ ion pha tạp/thay thế mà bát diện TiO<sub>6</sub> bị biến dạng khác nhau. Khi tính đối xứng của bát diện TiO<sub>6</sub> giảm, ion Ti<sup>4+</sup> bị lệch khỏi tâm bát diện TiO<sub>6</sub> và trở nên linh động hơn, có thể dao động dọc theo các trục gây ra sự phân cực tự phát dẫn đến vật liệu có tính sắt điện. Sự thay đổi về hằng số mạng và hệ cấu trúc của vật liệu BTO theo nhiệt độ đã dẫn đến xuất hiện nhiều tính chất vật lý thú vị. Do đó, các nghiên cứu về BTO thường tập trung vào việc làm biến đổi hệ cấu trúc của vật liệu nhằm tìm ra các hợp chất mới có các đặc trưng áp điện tốt, so sánh được với vật liệu PZT để hướng tới thay thế PZT trong các ứng dụng thực tế.

Do có hằng số điện môi khá cao (khoảng  $10^3$ - $10^4$  tùy thuộc tần số và nhiệt độ) nên vật liệu BTO đã được ứng dụng trong các điện trở nhiệt và một số thiết bị quang điện [52]. Các nghiên cứu đầu tiên về BTO biến tính được thực hiện bởi Mc Quarie và Behnke vào năm 1954 khi thay thế đồng thời cả Ca<sup>2+</sup> và Zr<sup>4+</sup> và các vị trí của Ba<sup>2+</sup> và Ti<sup>4+</sup> tương ứng [53]. Khi đó hệ vật liệu này được biểu diễn trong một hệ giả bậc bốn bao gồm BTO, BaZrO<sub>3</sub> (BZO), CaTiO<sub>3</sub> (CTO) và CaZrO<sub>3</sub> (CZO), đồng thời được gọi tắt là hệ

(Ba,Ca)(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (BCZT). Bất kỳ thành phần nào trong không gian bậc bốn đều có thể được xác định bằng cách đưa ra tỷ lệ giữa  $Ba^{2+}/Ca^{2+}$  cho vị trí A và  $Ti^{4+}/Zr^{4+}$  cho vị trí B trong cấu trúc ABO<sub>3</sub> [54]. Để tạo thuận lợi cho việc hình dung, thành phần CZO thường được bỏ qua và coi hệ được tạo thành bởi ba thành phần là BTO, BZO và CTO. Tiếp sau công trình nghiên cứu của Liu và Ren [45], vật liêu nền BTO biến tính bằng  $Ca^{2+}$  và  $Zr^{4+}$  mới thực sự thu hút được nhiều quan tâm của công đồng nghiên cứu về vật liêu sắt điện và áp điện nền BTO. Gần đây, nhiều công trình đã tập trung vào việc cải thiên tính chất điện của BTO thông qua thay thế một phần vị trí của ion  $Ba^{2+}$  bằng ion  $Ca^{2+}$ trong mạng tinh thể của vật liệu. Việc thay thế không chỉ làm biến dạng mạng tinh thể, mà còn gây ảnh hưởng mạnh đến các tính chất điện môi, sắt điện của BTO. Việc thay thế một phần ion  $Ba^{2+}$  bằng  $Ca^{2+}$  trong cấu trúc  $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ không chỉ làm giảm hằng số mạng, giúp giảm ổn định pha và tăng cường khả năng phân cực tự phát mà còn có thể điều chỉnh được nhiệt độ Curie  $(T_{\rm C})$ , đồng thời mở rộng vùng nhiệt độ có điện môi cao, tạo điều kiện thuận lợi trong các ứng dụng tụ điện đa lớp [11, 12, 55]. Nghiên cứu của Zuo và cộng sư đã chỉ ra rằng, khi nồng đô  $Ca^{2+}$  thay thế cho  $Ba^{2+}$  ở mức đô thích hợp (x = (0.2 - 0.3) sẽ có vai trò cải thiên đô bền điên môi, giảm tổn hao điên và nâng cao độ ổn định của vật liệu [55]. Tuy nhiên, khi nồng độ Ca<sup>2+</sup> vượt quá một ngưỡng nhất đinh, hiện tương phân pha hoặc giảm đô phân cực có thể xảy ra do Ca<sup>2+</sup> có bán kính nhỏ hơn và gây biến dang cục bô trong mang tinh thể [56]. Nhìn chung, việc thay thế một lượng nhỏ  $Ca^{2+}$  vào vị trí  $Ba^{2+}$  trong cấu trúc BTO được xem là một trong những hướng tiếp cận hiệu quả để điều chỉnh tính chất điện của vật liệu. Với nồng độ thay thế 30%  $Ba^{2+}$  bằng  $Ca^{2+}$ (tương ứng với x = 0.3) trong cấu trúc BTO tạo thành hợp chất Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub> (BCTO) đã được chứng minh là có độ phân cực điện cao và trường kháng điện lớn, một đối tượng có tiềm trong nghiên cứu tích trữ năng lượng [7, 13, 57]. Do vậy, BCTO được chọn làm vật liệu sắt điện để kết hợp với vật liệu sắt từ NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> trong đề tài luận văn này.

#### 1.3. Hệ vật liệu NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (NFO) là hệ vật liệu oxit phức hợp có cấu trúc thuộc họ ferit spinel, có công thức tổng quát là  $AB_2O_4$  và được kết tinh theo kiểu cấu trúc

spinel như minh họa trong Hình 1.3. Cấu trúc tinh thể của NFO thuộc hệ lập phương tâm mặt (FCC) xếp chặt, nhóm đối xứng không gian Fd3m và có hằng số mạng của tinh thể  $a \sim 8,4$  Å. Mỗi ô mạng ferit spinel chứa 8 phân tử AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gồm 32 ion oxi tạo nên 64 hốc tứ diện (được gọi là hốc T) và 32 hốc bát diện (được gọi là hốc O). Tuy nhiên, trong số đó chỉ có 8 hốc tứ diện và 16 hốc bát diện chứa các ion kim loại và được quy ước gọi là vị trí A và vị trí B tương ứng. Ion oxy tạo nên mạng lưới nền, trong khi các ion Ni<sup>2+</sup> và Fe<sup>3+</sup> chiếm các vị trí xen kẽ đó tùy theo loại cấu trúc spinel.



Hình 1.3. Minh họa ô mạng tinh thể của cấu trúc ferit spinel [17].

Dựa trên cách sắp xếp cation, cấu trúc spinel có thể chia thành ba dạng: spinel thuận (8 ion  $A^{2+}$  chiếm vị trí A, 16 ion  $B^{3+}$  chiếm vị trí B). Khi đó, công thức phân tử của ABO<sub>4</sub> có thể được viết lại dưới dạng  $A^{2+}[B_2^{3+}]O_4^{2-}$ . Spinel đảo (16 ion B<sup>3+</sup> chiếm vị trí A và đồng thời cùng với 8 ion A<sup>2+</sup> chiếm vị trí B). Trong trường hợp này, công thức phân tử của spinel đảo được viết dưới dạng  $B^{3+}[A^{2+}B^{3+}]O_4^{2-}$ . Sinel trung gian có sự phân bố các cation kiểu hỗn hợp giữa hai dạng thuận và đảo. Trong trường hợp của NFO – một ferit spinel đảo tiêu biểu, các ion Fe<sup>3+</sup> phân bố đều ở cả hai vị trí A và B, trong khi ion Ni<sup>2+</sup> chiếm vị trí B. Chính sự phân bố ion này dẫn đến hiện tượng từ sắt từ (ferrimagnetism), trong đó mô men từ của các ion ở hai mạng con A và B có chiều ngược nhau nhưng không triệt tiêu hoàn toàn. Sự tương tác từ xảy ra chủ yếu thông qua cơ chế siêu trao đổi (superexchange) giữa các ion Fe<sup>3+</sup> thông qua ion oxy trung gian. Sự phân bố của các ion kim loại trong các hốc tứ diên hay bát diên trong cấu trúc spinel còn phu thuộc vào nhiều yếu tố khác nhau như: bán kính ion, cấu trúc điên tử, đô âm điên, năng lương bền vững phối trí.

- Bán kính ion: đây là yếu tố được xem là quan trọng nhất vì hốc tứ diện có kích thước nhỏ hơn so với hốc bát diện. Các ion có bán kính nhỏ thường ưu tiên chiếm vị trí các hốc tứ diện do không gian nhỏ. Vì vậy, khi bán kính ion  $A^{2+}$  lớn hơn bán kính ion  $B^{3+}$  thì các ion  $A^{2+}$  có xu hướng chiếm các hốc bát diện và ion  $B^{3+}$  sẽ ưu tiên chiếm giữ các hốc tứ diện, và ngược lại.

- Cấu trúc điện tử và độ âm điện: các ion  $A^{2+}$  và  $B^{3+}$  có thể chiếm giữ các vị trí trong hốc tứ diện hay hốc bát diện còn phụ thuộc vào cấu trúc điện tử của ion  $A^{2+}$  mà chúng có các số phối trí thuận lợi trong cấu trúc. Ví dụ, trường hợp  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  có cấu hình điện tử  $3d^{10}$  nên số phối trí thuận lợi là 4 vì vậy các ion kim loại này thường ưu tiên chiếm chỗ trong các hốc tứ diện tạo nên cấu trúc spinel thuận. Còn Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> và Fe<sup>2+</sup> có cấu hình điện tử tương ứng là  $3d^8$ ,  $3d^7$  và  $3d^6$ , có số phối trí thuận lợi là 6 nên chúng ưu tiên chiếm chỗ trong các hốc bát diện tạo nên cấu trúc spinel đảo [17, 18, 58].

- Năng lượng bền vững phối trí: đây cũng là yếu tố ảnh hưởng đáng kể đến sự phân bố cation, đặc biệt là trong các ion chuyển tiếp có lớp vỏ d chưa bão hòa. Các ion  $A^{2+}$  và  $B^{3+}$  trong mạng tinh thể  $AB_2O_4$  phải ưu tiên sắp xếp theo một trật tự sao cho tổng năng lượng tương tác điện trong đó phải là lớn nhất.

Trong lĩnh vực vật liệu multiferroic tố hợp, NFO được xem là một trong những pha sắt từ lý tưởng do có tính ổn định cao và khả năng kết hợp tốt với các vật liệu sắt điện như BaTiO<sub>3</sub>, BiFeO<sub>3</sub>... Như đã trình bày ở trên, NFO thuộc cấu trúc spinel đảo, trong đó các ion Fe<sup>3+</sup> phân bố cả ở vị trí tứ diện A và bát diện B, còn ion Ni<sup>2+</sup> chủ yếu chiếm vị trí bát diện. Sự phân bố này tạo ra mô men từ của hai mạng con, dẫn đến tính chất ferri từ đặc trưng. NFO có nhiệt độ Curie khá cao ( $T_{\rm C} = 850$  K), độ từ hóa bão hòa có giá trị ở mức vừa phải ( $M_{\rm s} = 50-60$  emu/g), lực kháng từ nhỏ ( $H_{\rm c} < 100$  Oe) và điện trở suất tương đối lớn ( $\rho = 10^6 - 10^8 \ \Omega \cdot cm$ ). Với các đặc trưng này, NFO rất phù hợp để kết hợp với các vật liệu có phân cực điện như áp điện, sắt điện trong các nghiên cứu về vật liệu multiferroic tổ hợp nhằm tạo hiệu ứng tương tác điện-từ thông qua cơ chế ghép nối áp điện-từ giảo trong vùng từ trường thấp, thuật tiện trong ứng dụng cảm biến điện-từ, cảm biến điện-cơ [23, 29]. Ngoài ra, NFO cũng được xem là một hệ sắt từ mềm ổn định và có phương pháp chế tạo khá đơn giản, sử dụng các nguồn nguyên liệu đầu vào phổ biến như NiO và Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Do vậy, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> được lựa chọn làm pha sắt từ để kết hợp với vật liệu sắt điện  $Ba_{0,7}Ca_{0,3}TiO_3$  trong luận văn này. Hệ multiferroic tổ hợp BCTO/NFO hứa hẹn có các tính chất từ và điện thú vị, đồng thời có hiệu ứng tương tác điện-từ đủ mạnh tại nhiệt độ phòng.

#### 1.4. Vật liệu multiferroic tổ hợp nền BaTiO<sub>3</sub>

Vật liệu multiferroic tổ hợp nền BaTiO<sub>3</sub> (BTO) thường được tạo bởi hai pha riêng biệt, một pha mang tính sắt điện (BTO hoặc BTO biến tính) và một pha mang tính sắt từ. Hai pha này được kết hợp với nhau nhằm tích hợp được những ưu điểm nổi trội về tính chất điện môi và từ tính, đồng thời chúng còn thể hiện được hiệu ứng điện – từ ở nhiệt độ phòng. Điểm nổi bật của vật liệu tổ hợp này không nằm ở từng pha riêng lẻ, mà là ở sự tương tác vật lý xảy ra tại ranh giới giữa hai pha, là nơi hiệu ứng điện – từ có thể được "kích hoạt" gián tiếp thông qua các biến dạng cơ học [23].

Trong cấu trúc BTO, việc biến tính thường được thực hiện thông qua thay thế một phần các cation tại vị trí Ba hoặc Ti. Sự thay thế một phần Ba<sup>2+</sup> bằng Ca<sup>2+</sup> hoặc Ti<sup>2+</sup> bằng Zr<sup>4+</sup> có thể tạo ra sự rối loạn cấu trúc do sự khác biệt về bán kính giữa các ion trong tế bào mạng, dẫn đến các đặc tính áp điện được cải thiện đáng kể [7, 11, 12, 55, 56, 59, 60]. Đặc biệt, BTO pha tạp canxi như Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub> (BCTO) có các đặc tính điện hấp dẫn như độ thẩm điện môi cao và áp điện tốt, do sự tồn tại đồng thời của pha BTO với cấu trúc tứ giác và pha CaTiO<sub>3</sub> với cấu trúc trực giao trong hợp chất [7, 57, 13] như đã được phân tích trong Muc 1.2. Tuy nhiên, từ đô của BTO và BTO biến tính (ví du như BCTO) thường rất yếu, gây han chế tiềm năng ứng dung của chúng. Để khắc phục nhược điểm này, nhiều nghiên cứu đã kết hợp vật liệu dựa trên BTO với vật liệu sắt từ (chẳng hạn như ferrite spinel) để tạo ra vật liệu tổ hợp dạng BTO/spinel ferrite [2, 5, 11, 13, 15, 61-63]. Việc kết hợp BTO hoặc BTO biến tính với các vật liệu sắt từ cho phép tạo ra một loại vật liệu multiferroic mới, vật liệu multiferroic tổ hợp, đã giúp cải thiện đáng kể các đặc trưng cơ bản và tăng cường hiệu ứng điện-từ của vật liệu. Một số hệ multiferroic tổ hợp tiêu biểu nền BTO hoặc BTO biến tính gần đây được công bố BaTiO<sub>3</sub>/Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> như [15], [14],  $[0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3)-0.5(BaZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3)]/Co_{0.9}Ni_{0.1}Fe_2O_4$ [62],  $BaTiO_3/Co_{0.8}Mn_{0.1}Ni_{0.1}Fe_{1.9}Ce_{0.1}O_4$  [63],  $BaTi_{0.88}Zr_{0.12}O_3/Ni_{0.75}Co_{0.25}Fe_2O_4$ 

[64]... Dựa vào các tính chất nổi trội của vật liệu sắt điện Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>Ti<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> và ferrite spinel CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, nhóm Ramana và cộng sự [65] đã điều khiển được tính chất multiferroic và hiệu ứng điện từ của hệ nano tổ hợp dạng màng mỏng Ba<sub>0,85</sub>Ca<sub>0,15</sub>Ti<sub>0,9</sub>Zr<sub>0,1</sub>O<sub>3</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Tương tác điện-từ giữa hai pha Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>Ti<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> và CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> được nghiên cứu thông qua việc khảo sát sự thay đổi từ độ và lực khác từ của vật liệu tổ hợp. Nhóm tác giả đã nhận định rằng sự có mặt của pha Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>Ti<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> giúp các mô men từ của  $CoFe_2O_4$  dễ dàng quay theo hướng từ trường ngoài hơn. Theo Negi và các công sư, tương tác điện-từ của hệ nano tổ hợp  $0,1Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3/0,9CoFe_2O_4$  tại từ trường H = 8 kOe đạt được hệ số tương tác cực đại  $\alpha_{\text{Emax}}$  là 1028  $\mu$ V/A (1,028 mV/A) [66]. Trong số đó, nickel spinel ferrite (NiFe2O4: NFO), một trong những thành viên thiết yếu của họ spinel ferrite với các ưu điểm như đã trình bày ở trên, bên cạnh các nghiên cứu ứng dụng thực tế như nam châm vĩnh cửu, thiết bị ngoại vi máy tính, thiết bị vi sóng điện tử và viễn thông do tính chất sắt từ của nó [67, 68] hiện đang được xem là đối tượng ưu tiên trong việc kết hợp với các vật liệu sắt điện nhằm tạo ra các hệ vật liệu multiferroic tổ hợp mới. Ngoài ra, một ưu điểm khác nữa của NFO khiến vật liệu này đang được quan tâm trong chủ đề multiferroic đó là đặc trưng sắt từ mềm (lực kháng từ  $H_c$  nhỏ, thường là dưới 100 Oe), tao điều kiên thuân lơi khi ứng dung trong điều kiên từ trường thấp [14-16]. Tuy nhiên, khi chế tao các hê vật liêu tổng hợp này, cần xem xét quá trình tối ưu hóa để tránh sự khuếch tán và phản ứng hóa học xảy ra giữa các pha.

#### 1.5. Tình hình nghiên cứu vật liệu multiferroic tại Việt Nam

Tại Việt Nam, các hệ gốm áp điện/sắt điện chứa chì (Pb) đã được quan tâm nghiên cứu từ khá sớm tại các Viện và các Trường Đại học. Các đơn vị tiên phong trong lĩnh vực này gồm có Viện Khoa học vật liệu, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội và Trường Đại học Huế. Tiếp sau đó, đối tượng nghiên cứu được mở rộng ra các hệ áp điện/sắt điện không chứa chì, trong đó bao gồm cả các hệ vật liệu multiferroic. Ngoài các đơn vị đã kể trên, số lượng đơn vị quan tâm nghiên cứu đến lĩnh vực này cũng tăng lên đáng kể như Trường Đại học Quốc gia Hà Nội, Trường Đại học Quốc gia thành phố Hồ

Chí Minh, Đại học Sư Phạm Hà Nội, Đại học Thái Nguyên, Đại học Duy Tân và Đại học Tôn Đức Thắng... Nhiều kết quả có giá trị trong công nghệ chế tạo vật liệu cũng như tính chất vật lý của vật liệu đã được công bố. Bên cạnh các thành tưu đat được trong gốm áp điện chứa chì, nghiên cứu về vật liệu multiferroic nền BaTiO<sub>3</sub> và BiFeO<sub>3</sub> cũng thu được nhiều kết quả thú vi. Đại diện cho các nhóm nghiên cứu về chủ đề này có thể kể đến như nhóm của GS. TS. Nguyễn Văn Minh (ĐH Sư Phạm Hà Nội), PGS. TS. Nguyễn Văn Đăng (ĐH Thái Nguyên), PGS. TS. Đặng Đức Dũng (ĐH Bách Khoa Hà Nội)... Tại Viện Khoa học vật liệu, nhóm nghiên cứu của PGS. TS. Lê Văn Hồng đã tập trung vào hai hệ vật liệu chính là Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> (BCT) và BaZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (BZT), nghiên cứu ảnh hưởng của việc thay thế Ca vào vi trí Ba và thay thế Zr vào vi trí Ti lên cấu trúc và các tính chất điện và từ của vật liệu. Kết quả nghiên cứu đã chỉ ra rằng: thời gian hồi phục điện môi của vật liệu của vật liệu BCT và BZT-BCT phụ thuộc không tuyến tính vào nồng độ Ca thay thế cho Ba. Trong mấy năm gần đây, nhóm nghiên cứu của PGS. TS. Trần Đăng Thành đã tập trung khảo sát ảnh hưởng của điều kiên chế tao, nguyên tố và nồng đô nguyên tố Ca/Sr thay thế cho Ba, Zr thay thế cho Ti lên tính chất multiferroic của một số nano tổ hợp nền BTO [69-73]. Trong đó, kết quả tiêu biểu có thể kể đến như chế tạo vật liệu bằng phương pháp nghiền cơ năng lượng cao kết hợp thiêu kết xung plasma trong xử lý nhiệt [70], hệ số tương tác điện-từ cực đại ( $\alpha_{\text{Emax}}$ ) đạt 65 mV/A đối với hệ nano tổ hợp 0,8Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub>/0,2NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [71] nano tinh thể Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub> có độ phân cực điện bão hòa ( $P_s$ ) cao, độ phân cực điện dư ( $P_r$ ) cao và trường kháng điện ( $E_c$ ) cao ( $P_s > 20 \ \mu C/cm^2$ ,  $P_r$ > 13  $\mu$ C/cm<sup>2</sup> và  $E_c$  > 6 kV/cm) [73] so sánh được với các gốm áp điện chứa chì và tổ hợp multiferroic nano tinh thể Ba<sub>0,7</sub>Ca<sub>0,3</sub>TiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> có hiệu ứng tương tác điện-từ mạnh với hệ số tương tác  $\alpha_{\text{Emax}} = 50,1 - 108,2 \text{ mV/A}$  tại nhiệt độ phòng [72].

#### Chương 2: THỤC NGHIỆM

## 2.1. Nghiên cứu chế tạo vật liệu2.1.1. Phương pháp nghiền cơ năng lượng cao kết hợp xử lý nhiệt

Nghiền cơ năng lượng cao là kỹ thuật xử lý bột thông qua các thiết bị cơ học có năng lượng cao, cho phép tạo ra vật liệu đồng nhất từ nhiều thành phần bột ban đầu bằng cách nghiền và trộn lẫn chúng với nhau [74]. Nghiền cơ năng lượng cao hoạt động dựa trên nguyên lý chuyển hóa năng lượng cơ học mạnh mẽ từ bi nghiền sang vật liệu nghiền thông qua quá trình va đập và ma sát để phá vỡ và/hoặc biến dạng vật liệu. Trong suốt quá trình nghiền, bột nghiền phải trải qua các chu trình cơ học nghiền/trộn được lặp đi lặp lại nhiều lần như: tán dẹt, đứt gãy và gắn kết... Khi hai viên bi va đập vào nhau và va đập với thành bình, một lượng bột bị "bẫy" ở giữa sẽ bị biến dạng dẻo dưới tác động cơ học với năng lượng lớn. Tác động này gây ra một số các sai hỏng tinh thể như biến dạng mạng, lệch mạng... hoặc thậm trí là phá vỡ các hạt. Trong suốt quá trình nghiền, bi và bột không ngừng tương tác theo chu kỳ: va đập – nghiền – ép – vỡ – kết dính – vỡ tiếp, khiến kích thước hạt vật liệu giảm dần từ micromet đến nanomet. Trong đó, một số pha trung gian mới có thể được hình thành song song với quá trình giảm kích thước hạt do sự tiếp xúc và/hoặc khuếch tán của các ion khi kích thước hạt ở mức nm. Các pha trung gian tiếp tục nhận được sự khuếch tán ion hoặc tiếp xúc giữa các pha dần phát triển để tạo ra tinh thể mong muốn. Bên cạnh đó, quá trình va đâp/ma sát cũng làm gia tăng nhiệt đô cục bộ tại các điểm tiếp xúc, giúp thúc đẩy quá trình khuếch tán và tái tổ chức mạng tinh thể. Nhờ sự kết hợp giữa chuyển động mạnh mẽ của các viên bi và quá trình truyền năng lượng hiệu quả, vật liệu ban đầu có thể được chuyển hóa thành dạng bột siêu min, hạt nano, hợp kim rắn, hoặc pha vật liệu hoàn toàn mới tùy theo điều kiện nghiền và vật liệu sử dụng. Sản phẩm sau cùng ổn định được tạo ra từ sự cân bằng của hai quá trình bẻ gãy và gắn kết của các hạt bột. Kích cỡ của hạt sản phẩm sau cùng phụ thuộc vào nhiều yếu tố như môi trường nghiền, thời gian nghiền... Thời gian nghiền cần thiết để tạo ra vật liệu hoặc cấu trúc mong muốn phu thuộc manh vào các thông số đầu vào như kích cỡ hat bột ban đầu, thành phần bột, thiết bị và năng lượng nghiền. Hầu hết tốc độ làm mịn các cấu trúc bên trong như cỡ hạt, cỡ tinh thể được ước lượng thô là hàm logarit của thời gian nghiền. Từ vài phút đến vài giờ, cỡ hạt có thể được làm mịn do khoảng các giữa các lớp hạt dần trở nên rất nhỏ. Đây là được xem là các ưu điểm khiến phương pháp nghiền cơ năng lượng cao được ứng dụng rộng rãi trong chế tạo vật liệu cấu trúc nano.

Nguyên lý chung của quá trình hình nghiền cơ năng lượng cao từ các pha thành phần ban đầu A và B để tạo thành pha sản phẩm C của phương pháp nghiền phản ứng được minh họa trên Hình 2.1. Trong quá trình nghiền các hạt bột bị bẫy vào khoảng không giữa hai viên bi (hoặc giữa bi với thành bình) sẽ bị biến dạng dẻo do tác động của môi trường nghiền (bi, bình...), sinh ra một số lớn các sai hỏng tinh thể: lệch mạng, lỗ trống, tăng số các biên hạt.



Hình 2.1. Sơ đồ minh họa quá trình hợp kim cơ các pha thành phần A và B tạo thành pha mới C [74].

Sự va chạm cũng gây nên các đứt gãy và sự gắn kết nguội của các hạt bột, tạo nên các bề mặt phân cách ở mức độ nguyên tử, làm tăng số mặt phân cách và giảm kích thước hạt (có thể đạt đến kích thước vài nm). Cạnh tranh với quá trình giảm kích thước hạt là quá trình tạo pha trung gian bên trong hạt hoặc tại bề mặt của hạt. Khi thời gian nghiền tăng, tỷ lệ thể tích các pha trung gian tăng lên. Sau cùng sẽ tạo ra sản phẩm ổn định, đó là kết quả của sự cân bằng của hai quá trình bẻ gãy (phá vỡ) và gắn kết (hình thành) của các hạt bột. Quá trình nghiền là một quá trình động học cao, trong đó sự va đập với năng lượng cao (động năng) của môi trường nghiền là nguyên nhân chính góp phần chuyển năng lượng từ công cụ nghiền vào bột nghiền. Bên cạnh đó, quá trình nghiền cơ năng lượng cao còn phụ thuộc vào một số yếu tô khác như: vật liệu làm bình và bi nghiền, kích thước bình và kích thước bi nghiền, kiểu dáng của bình nghiền, tỉ lệ khối lượng bi/bột, môi trường nghiền, thời gian nghiền...

Tùy vào mục tiêu nghiên cứu và đặc tính của vật liệu, quá trình nghiền cơ năng lượng cao có thể được thực hiện theo hai phương pháp là nghiền khô hoặc nghiền ướt. Trong phương pháp nghiền khô, bột được nghiền trực tiếp mà không thêm bất kỳ dung môi nào, giúp giữ nguyên thành phần hóa học và hạn chế quá trình oxy hóa nếu được thực hiện trong môi trường khí trơ hoặc chân không. Nghiền khô thường được ưu tiên khi cần tổng hợp hợp kim rắn, vật liệu composite hoặc vật liệu nhạy cảm với độ ẩm. Trong khi đó, nghiền ướt được sử dụng thêm một lượng nhỏ dung môi như ethanol, toluene...) để tạo ra hệ huyền phù nhằm tăng hiệu quả truyền động giữa các hạt, giảm sự kết tụ và kiểm soát nhiệt sinh ra trong quá trình nghiền. Nghiền ướt còn làm giảm sự mài mòn của bi và cối nghiền, tăng thêm tạp trong bột và yêu cầu thêm bước và xử lý sau khi nghiền. Vì vậy, hầu hết quá trình nghiền cơ năng lượng cao là quá trình nghiền khô.

Trong một số trường hợp, sản phẩm thu được sau khi nghiền đáp ứng được yêu cầu của công việc. Khi đó, phương pháp chế tạo vật liệu được gọi là phương pháp nghiền cơ năng lượng cao hoặc phương pháp nghiền phản ứng (do có xảy ra phản ứng tạo thành pha mới trong quá trình nghiền).

Trong một số trường hợp khác, sản phẩm thu được chưa đáp ứng được yêu cầu của công việc. Một số thao tác tiếp theo cần được sử dụng kết hợp, ví dụ như xử lý nhiệt. Việc xử lý nhiệt các sản phẩm sau khi nghiền không chỉ giúp triệt tiêu các biến dạng mạng tinh thể mà còn giúp hoàn thiện quá trình tạo pha tinh thể mới, tăng độ đồng đều về kích thước hạt... Khi đó, phương pháp chế tạo vật liệu được gọi là phương pháp nghiền cơ năng lượng cao kết hợp xử lý nhiệt. Quá trình xử lý nhiệt được thực hiện tại các nhiệt độ khác nhau và trong các khoảng thời gian khác nhau tùy thuộc vào yêu cầu cũng như bản chất vật liệu cần chế tạo.

#### Thiết bị nghiền rung, lắc SPEX 8000D

Hiện nay có nhiều thiết bị chuyên dụng đã được phát triển nhằm tạo ra năng lượng va chạm lớn, giúp phá vỡ cấu trúc hạt và thúc đẩy phản ứng rắn ở mức độ vi mô. Các thiết bị đó thường khác nhau về thể tích bình nghiền, tốc độ quay của động cơ và khả năng điều khiển quá trình nghiền. Thiết bị SPEX được xem là một trong những thiết bị nghiền cơ năng lượng cao thông dụng trong nghiên cứu hợp kim cơ trong phòng thí nghiệm. SPEX 8000D là một thiết bị nghiền cơ năng lượng cao thuộc dòng mixer/mill, được các nhà khoa học biết đến nhờ khả năng nghiền nhanh, mạnh và cực kỳ hiệu quả trong phòng thí nghiệm, Hình 2.2. Đây là một thiết bị nghiền rung lắc, cho phép bình nghiền chuyển động theo quỹ đạo hình  $\infty$  ba chiều với tốc độ 750 vòng/phút, có hai bình nghiền được chế tạo bằng thép tôi ở dạng đáy phẳng với chiều cao là 7,62 cm và đường kính là 5,72 cm. Mỗi bình có 6 viên bị gồm 2 viên bi lớn có đường kính 1,27 cm và 4 viên bi nhỏ có đường kính 0,64 cm. Cùng lúc có thể nghiền đồng thời hai bình với trọng lượng bột cho phép là 3-10 g/bình.



Hình 2.2. Máy nghiền SPEX 8000D.

Trong quá trình nghiền cơ năng lượng cao, hiệu quả nghiền và đặc tính của sản phẩm cuối cùng chịu ảnh hưởng mạnh bởi các thông số vận hành, trong đó nổi bật là tỷ lệ bi/bột, tốc độ nghiền (vòng quay/phút), thời gian nghiền, môi trường nghiền, thể tích và nhiệt độ nghiền. Trong nghiên cứu này, thiết bị SPEX 8000D của Viện Khoa học vật liệu đã được sử dụng với tỷ lệ khối lượng bi/bột được chọn cố định là 24/5, tốc độ máy nghiền là 750 vòng/phút, kích thước bi, bình và thể tích bình là không đổi. Dưới đây là

các bước cơ bản đã thực hiện trong quá trình chế tạo các mẫu phục vụ nghiên cứu trong luận văn này.

#### 2.1.2. Chế tạo vật liệu tổ hợp Ba<sub>0,7</sub>Ca<sub>0,3</sub>TiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Vật liệu tổ hợp  $Ba_{0,7}Ca_{0,3}TiO_3/NiFe_2O_4$  (BCTO/NFO) là vật liệu dạng composite của hai pha thành phần gồm  $Ba_{0,7}Ca_{0,3}TiO_3$  (BCTO) và NiFe\_2O\_4 (NFO). Quá trình chế tạo hệ vật liệu tổ hợp này được chia thành ba công đoạn chính gồm chế tạo vật liệu  $Ba_{0,7}Ca_{0,3}TiO_3$ , chế tạo vật liệu NiFe\_2O\_4 và cuối cùng là chế tạo vật liệu tổ hợp  $Ba_{0,7}Ca_{0,3}TiO_3/NiFe_2O_4$ . Hình 2.3 trình bày sơ đồ khối quy trình chế tạo vật liệu đã thực hiện trong nghiên cứu này.



Hình 2.3. Sơ đồ khối quy trình chế tạo vật liệu multiferroic nano tinh thể tổ hợp BCTO/NFO.

#### a) Chế tạo vật liệu Ba<sub>0,7</sub>Ca<sub>0,3</sub>TiO<sub>3</sub>

Trong luận văn này, chúng tôi sử dụng các tiền chất ban đầu gồm barium cacbonat (BaCO<sub>3</sub>), calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>) và titanium dioxide

(TiO<sub>2</sub>) có độ sạch trên 99,9%, được trộn theo tỷ lệ mol tương ứng với thành phần Ba<sub>0,7</sub>Ca<sub>0,3</sub>TiO<sub>3</sub>. Hóa chất ban đầu này được sấy khô cẩn thận trước khi cân khối lượng nhằm loại bỏ sự bám hơi nước (nhiễm ẩm) trên bề mặt hóa chất. Hỗn hợp hóa chất được trộn đều và nạp vào bình nghiền của thiết bị Spex 8000D và tiến hành nghiền cơ năng lượng cao với tỷ lệ khối lượng bi/bột là 24/5 và nghiền ở tốc độ 750 vòng/phút trong 5 giờ tại nhiệt độ phòng. Bột mịn sau khi nghiền được ép thành viên dạng trụ dẹt có đường kính 12 mm dưới áp lực 7000 kg/cm<sup>2</sup>. Các viên mẫu sau đó được nung tại 1000 °C trong 5 giờ với tốc độ tăng nhiệt là 10 °C/phút. Kết thúc quá trình nung, mẫu được để nguội tự do theo lò về nhiệt độ phòng. Các quá trình nghiền cơ năng lượng cao, ép viên và nung mẫu đều được thực hiện trong không khí.

#### b) Chế tạo vật liệu Ni $Fe_2O_4$

Các tiền chất ban đầu gồm dạng bột nicken oxit (NiO) và feri oxit  $(Fe_2O_3)$  có độ sạch trên 99,9% được sấy khô nhằm loại bỏ sự hút ẩm hơi nước của hóa chất, sau đó sử dụng làm nguyên liệu đầu vào cho quá trình nghiền cơ năng lượng cao trong chế tạo vật liệu NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Khối lượng các hóa chất được tính và cân theo công thức để tạo ra sản phẩm theo công thức danh định là NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Hỗn hợp bột NiO và Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sau khi cân khối lượng được nạp vào bình nghiền với tỷ lệ khối lượng bi/bột 24/5 và nghiền cơ năng lượng cao ở tốc độ 750 vòng/phút tại nhiệt độ phòng. Bột mịn sau 5 giờ nghiền được ép thành viên dưới áp lực 7000 kg/cm<sup>2</sup> thu được các viên mẫu dạng trụ dẹt có đường kính 12 mm. Sau đó, các mẫu viên này được nung trong 5 giờ tại 700 °C với tốc độ tăng nhiệt là 10 °C/phút. Sau khi nung, mẫu được làm nguội tự do theo lò về nhiệt độ phòng. Các quá trình nghiền cơ năng lượng cao, ép viên và nung mẫu được thực hiện trong môi trường không khí.

### c) Chế tạo vật liệu tổ hợp $Ba_{0,7}Ca_{0,3}TiO_3/NiFe_2O_4$

Các mẫu khối Ba<sub>0,7</sub>Ca<sub>0,3</sub>TiO<sub>3</sub> (BCTO) và NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (NFO) chế tạo ở trên được đưa vào các bình nghiền riêng rẽ và nghiền cơ năng lượng cao trong 5 giờ để tạo ra các mẫu bột mịn dạng nano tinh thể. Khối lượng của các bột BCTO và NFO được tính toán và cân tỷ lệ mol nhằm tạo ra các vật liệu tổ hợp  $(1-x)Ba_{0,7}Ca_{0,3}TiO_3/xNiFe_2O_4$  (ký hiệu chung là BCTO/NFO) với x = 0; 0,1; 0,2 và 0,3. Hỗn hợp bột BCTO/NFO được trộn đều trong 1 giờ để tạo độ đồng đều trong vật liệu tổ hợp. Sau đó, các mẫu bột được ép viên kết hợp thiêu kết xung plasma nhằm tăng độ xếp chặt cho mẫu khối.

Trong bước này, hỗn hợp bột BCTO/NFO được cân khối lượng khoảng 2 g/mẫu, sau đó nạp vào khuôn làm bằng graphite có đường kính 10 mm. Hỗn hợp bột được ép với áp lực 30 MP trong môi trường chân không sơ cấp. Trong quá trình ép, dòng xung plasma được áp dụng lên mẫu nhằm thiêu kết mẫu tại 900 °C trong gian 30 phút với tốc độ tăng nhiệt là 100 °C/phút. Kết thúc quá trình thiêu kết, mẫu được làm nguội về nhiệt độ phòng với tốc độ giảm nhiệt là 50 °C/phút. Áp lực 30 MP và môi trường chân không sơ cấp được duy trì trong toàn bộ quá trình cho đến khi mẫu được làm nguội về nhiệt độ phòng. Sau quá trình thiêu kết xung plasma, tổ hợp BCTO/NFO được kết khối thành các viên dạng hình trụ rắn chắc, đường kính 10 mm, cao khoảng 4 mm.

Quá trình ép viên kết hợp thiêu kết xung plasma được thực hiện trên máy Labbox 350 (Sinterland) đặt tại Viện Khoa học vật liệu.

Cuối cùng, các viên mẫu này được ủ 5 giờ tại 500 °C trong không khí nhằm khử các ứng suất và tạo độ ổn định cho các pha thành phần có trong mẫu. Các mẫu khối chế tạo được tiếp tục được gia công thành các hình dạng và kích thước khác nhau phục vụ các nghiên cứu tiếp theo về cấu trúc, hình thái và tính chất của vật liệu.

## 2.2. Phương pháp khảo sát cấu trúc và hình thái hạt2.2.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X

Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) một kỹ thuật phân tích vật liệu phổ biến và có độ chính xác cao, được sử dụng rộng rãi để phân tích độ sạch pha tinh thể, nghiên cứu cấu trúc tinh thể của các mẫu vật liệu rắn sau khi chế tạo được [75]. XRD là hiện tượng nhiễu xạ của chùm tia X đơn sắc trên các họ mặt phẳng tinh thể của vật rắn kết tinh tạo nên các cực đại nhiễu xạ, kết quả là thu được một giản đồ XRD. Khi chiếu chùm tia X vào bề mặt vật rắn kết tính, có hai hiện tượng xảy ra:

i) Hiện tượng tán xạ đàn hồi có bước sóng không thay đổi.

 ii) Hiện tượng phản xạ của chùm tia X trên các mặt phẳng mạng song song gây ra hiện tượng giao thoa giữa các sóng phản xạ;

Hình 2.3 biểu diễn minh họa hiện tượng phản xạ của chùm tia X khi chiếu tới bề mặt mẫu kết tinh. Tại bề mặt mẫu, chùm tia X bị phản xạ trên các mặt phẳng mạng song song cách đều nhau một khoảng  $d_{hkl}$ . Nếu hai sóng đồng pha nhau và tăng cường nhau, hiệu quang trình của hai tia 101' và 2A2' sẽ thỏa mãn phương trình phản xạ Vulf - Bragg:

$$\Delta L = 2d\sin\theta = n\lambda \quad (v\acute{o}i \ n \ la \ s\acute{o} \ nguyên) \tag{2.1}$$

Trong đó:

- *n* là bậc nhiễu xạ (thường lấy là 1)
- λ là bước sóng của tia X chiếu vào
- *d* là khoảng cách giữa hai mặt phẳng mạng tinh thể song song
- $\theta$  là góc giữa chùm tia tới và mặt phẳng tinh thể (góc Bragg)



Hình 2.4. Mô hình mô tả hiện tượng nhiễu xạ tia X.

Theo định luật nhiễu xạ Bragg, với chùm tia đơn sắc bước sóng  $\lambda$ , với mỗi họ mặt phẳng mạng có khoảng cách  $d_{hkl}$  đã chọn, chỉ có một cực đại nhiễu xạ xảy ra tại vị trí tương ứng là:

$$\theta = \arcsin[\lambda/(2d_{hkl})] \tag{2.2}$$

Phương trình trên chỉ có một nghiệm nên ta chỉ nhận được một cực đại nhiễu xạ. Điều kiện để phương trình (2.1) có nghiệm là  $\lambda \leq 2d_{hkl}$  là hàm sin chỉ nhận các giá trị trong khoảng từ 0 đến 1. Từ đó cho ta thấy bước sóng của chùm tia X chiếu tới vật liệu kết tinh phải cùng bậc với khoảng cách giữa các nguyên tử trong mạng tinh thể. Với các vật kiệu dạng bột, các họ mặt phẳng (*hkl*) có

các giá trị  $d_{hkl}$  tương ứng được phân bố ngẫu nhiên nên sẽ ghi nhận được tất cả các cực đại nhiễu xạ khi góc tới ( $\theta$ ) thay đổi.

Phép phân tích định tính pha tinh thể sẽ dựa vào vị trí và cường độ tỷ đối giữa các vạch nhiễu xạ đo được trên mẫu kết hợp với thư viện tinh thể học quốc tế (thẻ tra cứu PDF) kết hợp phần mềm chuyên dụng của thiết bị, ta có thể phân tích được định tính hoặc định lượng các pha tinh thể có trong mẫu. Qua đó, tác có thể xác định được các họ mặt phẳng mạng và khoảng cách mặt mạng  $d_{hkl}$ . Trong trường hợp mẫu nghiên cứu có chứa nhiều pha tinh thể (đa pha tinh thể) thì giản đồ XRD của mẫu đó sẽ biểu hiện tập hợp các vạch nhiễu xạ của từng pha riêng lẻ. Trong đó, cường độ của các vạch nhiễu xạ tỷ lệ thuận với hàm lượng của các pha tinh thể tương ứng có trong mẫu. Đối với những pha tinh thể có hàm lượng thấp hoặc độ kết tinh kém thì trên giản đồ nhiễu xạ ta chỉ có thể quan sát được các vạch nhiễu xạ chính (những vạch nhiễu xạ có cường độ mạnh nhất) của pha tinh thể đó.

Từ các giá trị khoảng cách giữa các mặt phẳng mạng  $d_{hkl}$  được xác định theo phương trình Bragg và mối quan hệ giữa  $d_{hkl}$  với các thông số mạng của từng loại hệ cấu trúc, ta có thể xác định được các thông số của mạng tinh thể đó thông qua các mối liên hệ giữa  $d_{hkl}$  và hằng số mạng a, b, c ví dụ như:

Đối với hệ cubic: a = b = c;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$ 

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}}$$
(2.3)

Đối với hệ tetragonal:  $a = b \neq c$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$ 

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \left(\frac{a}{c}\right)^2}}$$
(2.4)

Phương pháp Williamson-Hall là một phương pháp xác định kích thước tinh thể và ứng suất mạng thông qua phân tích độ rộng vạch nhiễu xạ. Theo đó, kích thước trung bình  $\langle D \rangle$  và ứng suất mạng tinh thể  $\varepsilon$  của các nano tinh thể trong mẫu được xác định theo biểu thức [76]

$$\beta \cos \theta = 4\varepsilon \sin \theta + \frac{k\lambda}{\langle D \rangle}$$
(2.5)

trong đó  $\beta$  là độ rộng tại nửa chiều cao cực đại (FWHM) của vạch nhiễu xạ;  $\theta$ là góc nhiễu xạ Bragg; K = 0,9 là hệ số hình dạng;  $\lambda = 1,54056$  Å là bước sóng của bức xạ tia X Cu-K $\alpha$ . Giá trị của  $\beta$  do hiệu ứng nano tinh thể gây ra đã được hiệu chỉnh thông qua biểu thức [76]

$$\beta^{2} = (\beta_{Obs})^{2} - (\beta_{Ins})^{2}$$
(2.6)

trong đó  $\beta_{Obs}$  là giá trị FWHM thu được từ vạch nhiễu xạ của mẫu nghiên cứu và  $\beta_{Ins}$  là FWHM do cụ gây ra. Để loại trừ độ rộng dụng cụ, bột Si được sử dụng như là một mẫu chuẩn và giả định  $\beta_{Ins} = \beta$  đo được tại vạch (111) của Si chuẩn. Trong luận văn này, thiết bị nhiễu xạ tia X Bruker D8 Advance (Hình 2.4) đặt tại Viện Hóa học với bức xạ Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54056$  Å) đã được sử dụng đo các giản đồ nhiễu xạ tia X tại nhiệt độ phòng.



Hình 2.5. Ảnh chụp thiết bị nhiễu xạ X Bruker D8 Advance.

#### 2.2.2. Phương pháp hiển vi điện tử quét

Phương phá hiển vi điện tử quét (SEM) được xem là một phương pháp hữu hiệu và trực quan trong phân tích hình thái và kích thước hạt của các mẫu vật liệu có kích thước hạt vùng nm. Phương pháp này là sử dụng thiết bị hiển vi điện tử quét để tạo ra ảnh với độ phân giải cao thông qua quét chùm điện tử hẹp trên bề mặt của mẫu nghiên cứu. Chùm điện tử tương tác với các nguyên tử trên bề mặt (có thể xuyên sâu vào bề mặt mẫu một lớp mỏng) tạo ra các tín hiệu chứa thông tin về hình ảnh của bề mặt và thành phần các nguyên tố của mẫu. Độ phân giải của ảnh SEM phụ thuộc vào năng lượng và kích thước chùm điện tử chiếu vào bề mặt mẫu và tương tác giữa các điện tử với bề mặt mẫu [74].

Trong thiết bị SEM, có một số bộ phận chính gồm:

- Nguồn phát xạ điện tử,
- Hệ thống các thấu kính điện từ,
- Hệ thống chân không (chứa nguồn phát, hệ thống thấu kính điện từ và mẫu),
- Bộ phận thu nhận tín hiệu,
- Bộ phận hiển thị, phân tích và xử lý,
- Một số bộ phận khác…

Chùm điện tử sơ cấp thường có đường kính khoảng 1-10 nm được gia tốc trong điện trường lớn (với điện thế khoảng 1-30 kV) giữa catot và anot rồi đi qua hệ thấu kính hội tụ, sau đó quét lên bề mặt mẫu. Việc chuẩn bị mẫu đo là rất quan trọng nhằm thu được các thông tin trung thực nhất. Trong các trường hợp mẫu đo là kim loại đều thỏa mãn các điều kiện trên, nên chúng ta không cần phải chuẩn bị nhiều, chỉ cần làm sạch bề mặt mẫu.

Đối với các mẫu có độ dẫn điện thấp hoặc không dẫn điện như gốm, plastic... cần được phủ một lớp mỏng cacbon hay lớp kim loại như vàng, platin (dùng cho mẫu có độ phân giải cao) với độ dày cỡ vài chục Å để giảm hiện tượng tích tụ điện tử trên bề mặt mẫu. Tuy nhiên, cần lưu ý để tránh nhiễm bẩn mẫu cũng như ảnh hưởng của lớp phủ đến hình dạng và kích thược hạt. Độ phân giả của SEM là thông số tới hạn khống chế sự thực hiện, điều đó dẫn tới sự cân đối giữa hiệu ứng quang sai của thấu kính cuối cùng và hiệu ứng nhiễu xạ. Hầu hết các thiết bị đo SEM hiện đại đều có độ phân giải đạt cỡ 3,5 - 5nm.

Các phép phân tích được thực hiện thông qua việc phân tích các bức xạ này, cơ bản nhất là ảnh SEM và phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX). Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) là một trong những chức năng đi kèm, hỗ trợ cho SEM trong việc xác định tỉ lệ thành phần các nguyên tố tồn tại trong mẫu nghiên cứu thông qua việc ghi lại phổ tia X phát ra từ mẫu do tương tác với các chùm điện tử có năng lượng cao.

Trong luận văn này, thiết bị Fe-SEM S-4800 của hãng Hitachi (Hình 2.5) được sử dụng để chụp ảnh SEM của các mẫu đã chế tạo. Đồng thời kết hợp chức năng bổ trợ của Fe-SEM trong phân tích nguyên tố trên cơ sở phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX). Thiết bị này hiện được đặt tại Viện Khoa học vật liệu.



Hình 2.6. Ảnh chụp thiết bị hiển vi điện tử quét phát xạ trường S-4800.

## 2.3. Phương pháp khảo sát các đặc trưng điện và từ2.3.1. Phương pháp khảo sát tính chất từ của vật liệu

Trong nghiên cứu này, tính chất từ của vật liệu được khảo sát thông quan kỹ thuật đo đường cong từ trễ từ độ phụ thuộc từ trường M(H) tại các nhiệt độ khác nhau trên thiết bị VersaLab đặt tại Viện Khoa học vật liệu như được chỉ ra trong Hình 2.6. Hệ đo từ VersaLab hoạt động dựa trên nguyên lý từ kế mẫu rung với độ nhạy đạt 10<sup>-6</sup> emu. Từ trường của hệ đo được tạo ra bởi một cuộn nam châm siêu dẫn với giá trị cực đại đạt  $H_{\text{max}} = \pm 30$  kOe và nhiệt độ đo trong khoảng T = 50 - 400 K với độ ổn định nhiệt độ là  $\leq 0,02$  %. Toàn bộ quá trình đo được lập trình trước bao gồm cả điều khiển sự thay đổi của nhiệt độ và từ trường. Thông qua phân tích đường cong M(H), các đặc trưng

sắt từ gồm từ độ bão hòa ( $M_s$ ), từ độ dư ( $M_r$ ) lực kháng từ ( $H_c$ ) của vật liệu sẽ xác định được.



Hình 2.7. Ảnh chụp hệ đo từ VersaLab.

Trong phép đo này, mẫu được gắn trên một cần mẫu có tần số rung f =37,7 Hz theo phương vuông góc với từ trường và đặt trong một môi trường có điều khiển nhiệt độ và từ trường ngoài. Dưới tác dụng của từ trường ngoài, mô men từ của mẫu được định hướng và tạo ra một từ trường địa phương xung quanh mẫu. Khi mẫu rung, từ thông xuyên qua các cuộn pick up (cuộn dây thu tín hiệu cảm ứng) bị biến thiên làm xuất hiện xuất điện động cảm ứng trên hai đầu cuộn dây pick up. Suất điện động cảm ứng này có độ lớn tỷ lệ thuân với mô men từ tổng công của mẫu. Do vây, xác đinh được đô lớn suất điện động giữa hai đầu cuộn dây pick up, thông qua hệ số tỷ lệ quy đổi sẽ xác định được từ độ của mẫu trong từ trường tương ứng. Khi từ trường tác dụng lên mẫu thay đổi, từ độ của mẫu bị thay đổi theo. Ghi nhận sự thay đổi của từ độ theo từ trường ngoài tại một nhiệt độ xác định, ta thu được đường cong M(H) tại nhiệt độ đó. Kỹ thuật đo đường cong từ hóa M(H), là kỹ thuật đo từ độ phụ thuộc từ trường tại một nhiệt độ xác định. Thông qua các đường cong M(H), ta có thể xác định được trạng thái từ, từ độ bão hòa khi từ trường đủ lớn, độ từ dư  $M_r$  và lực kháng từ  $H_c$  của vật liệu.

#### 2.3.2. Phương pháp khảo sát tính chất điện của vật liệu

Khảo sát tính chất điện của vật liệu là một trong những bước quan trọng trong nghiên cứu và phát triển các vật liệu chức năng, đặc biệt là các vật liệu điện môi, vật liệu gốm áp điện, vật liệu dẫn điện hoặc bán dẫn. Đặc trưng quan trọng nhất của vật liệu sắt điện là mối quan hệ giữa độ phân cực điện P và điện trường ngoài E mà biểu hiện của nó là đường cong từ trễ P(E). Trong đó, mẫu có chiều dày d được đặt vào giữa hai điện cực có diện tích S đối xứng nhau. Hai điện cực này được nối với một nguồn điện xoay chiều có điều khiển với điện thế cực đại  $V_{\text{max}} = \pm 20 \text{ kV}$ . Lưỡng cực điện trong mẫu sẽ bị phân cực khi có tác dụng của điện trường ngoài, quá trình quay vách đô men trong vật liệu sắt điện dưới tác dụng của điện trường ngoài hình thành chu trình điện trễ P(E). Từ đường cong điện trễ P(E), ta xác định được các đại lượng đặc trưng của vật liệu sắt điện gồm độ phân cực điện cực đại  $P_{\rm max}$  (trong trường hợp phân cực điện bão hòa là  $P_s$ ), độ phân cực điện dư  $P_r$  và trường kháng điện  $E_c$ . Hình 2.7 trình bày minh họa ảnh chụp hệ Precision LC II. Trong nghiên cứu này, đặc trưng sắt điện của hệ vật liệu tổ hợp BCTO/NFO được khảo sát thông qua kỹ thuật đo đường cong điện trễ tại nhiệt độ phòng với điện trường ngoài cực đại  $E_{\text{max}} = \pm 20$  kV/cm trên hệ Precision LC II của Viện Âm Kỹ thuật, Viện Hàn lâm Khoa học Quốc gia Belarus.



Hình 2.8. Ảnh chụp hệ đo điện Precision LC II.

Trong phép đo xác định hằng số điện môi của vật liệu, mẫu đo được chuẩn bị tương tự như trong phép đo đường cong điện trễ. Hằng số điện môi của vật liệu được xác định thông quan điện dung của mẫu. Đối với mẫu có dạng giống như tụ điện phẳng, phần thực ( $\varepsilon$ ') và phần ảo ( $\varepsilon$ '') của hằng số điện môi được xác định như sau:

$$\varepsilon' = \frac{Cd}{\varepsilon_0 S} \tag{2.7}$$

$$\varepsilon'' = \frac{Gd}{\omega\varepsilon_0 S} \tag{2.8}$$

Trong đó, *C* và *G* lần lượt là điện dung và độ dẫn điện xoay chiều,  $\varepsilon_0$  là hằng số điện môi trong chân không,  $\omega = 2\pi f$  là tần số góc với *f* là tần số của hiệu điện thế đặt vào hai điện cực đo. Điện dung của mẫu được xác định bằng phương pháp đo phổ tổng trở tại nhiệt độ phòng trên thiết bị HP-4192A tại Viện Khoa học vật liệu. Hiệu điện thế xoay chiều cấp cho mẫu là  $u = 35\sin(2\pi ft)$  mV với dải tần số thay đổi trong khoảng f = 1 - 1000 kHz.

## 2.3.2. Phương pháp khảo sát hiệu ứng tương tác điện-từ của vật liệu

Hiệu ứng tương tác điện-từ của vật liệu được đánh giá thông quan hệ số tương tác điện-từ  $\alpha_E$  (magnetoelectric voltage coefficient). Trong đó, hệ số tương tác điện-từ  $\alpha_{\rm E}$  được định nghĩa là tỷ số giữa cường độ điện trường trung bình ( $\langle E \rangle$ ) trong mẫu với cường độ từ trường (H) gây ra hiệu ứng khi có tác động đồng thời của từ trường một chiều H từ trường xoay chiều  $H_{\rm ac}$ . Trước khi đo, mẫu được phân cực trong điện trường 4 kV/cm theo phương vuông góc với mặt phẳng mẫu tại nhiệt độ 120 °C trong 1,5 giờ. Khi mẫu được đặt trong không gian có tác dụng đồng thời của từ trường một chiều H từ trường xoay chiều  $H_{ac}$ , trên hai mặt phẳng mẫu xuất hiện hiệu điện thế U. Tùy thuộc vào hướng phân cực điện của mẫu với từ trường ngoài, hiệu ứng điện-từ xuất hiện trong mẫu sẽ được nghiên cứu trong sự phụ thuộc trường dọc (vecto phân cực điện cùng phương với véc tơ từ trường H: Longitudinal ME) và phụ thuộc trường ngang (vecto phân cực điện vuông góc với vecto từ trường: Transverive ME) của hiệu điện thế phát sinh trên hai mặt phẳng mẫu vào cường đô từ trường ngoài tác dung lên mẫu. Thông qua kỹ thuật đo hiệu điện thế (U) xuất hiện trên hai mặt phẳng mẫu, hệ số  $\alpha_{\rm E}$  được xác định theo biểu thức [77]:

$$\alpha_E = \frac{U}{(d \cdot H)} \tag{2.9}$$

Trong nghiên cứu này, các mẫu đo ở dạng khối được gia công thành dạng hình trụ dẹt có đường kính  $\phi = 10$  mm, độ dày d = 1 mm. Từ trường xoay chiều  $H_{ac}$  có biên độ 80 A/m, tần số f = 1 kHz tác dụng lên mẫu được tạo ra bởi cuộn dây Helmholtz. Hiệu ứng tương tác điện-từ hệ vật liệu tổ hợp BCTO/NFO được khảo sát trong trường dọc tại nhiệt độ phòng theo sự thay đổi của từ trường *H* trong khoảng từ -200 kA/m đến 200 kA/m, thực hiện tại Viện Kỹ thuật Âm học, Viện Hàn lâm Khoa học Quốc gia Belarus. Hình 2.8 trình bày ảnh chụp hệ đo hiệu ứng tương tác điện-từ của Viện Âm Kỹ thuật, Viện Hàn lâm Khoa học Quốc gia Belarus.



Hình 2.9. Ảnh chụp hệ đo hiệu ứng tương tác điện-từ.

#### Chương 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Nghiên cứu các tính chất vật lý của một vật liệu nào đó giúp ta hiếu được bản chất vật lý hoặc có thể đưa ra các định hướng ứng dụng của vật liệu. Tuy nhiên nghiên cứu tính chất vật lý không thể tách khỏi nghiên cứu công nghệ chế tạo và cấu trúc tinh thể của vật liệu. Giữa công nghệ chế tạo, cấu trúc tinh thể và các tính chất vật lý của vật liệu luôn có mối quan hệ hữu cơ, ảnh hưởng qua lại lẫn nhau. Nghiên cứu chế tạo vật liệu giúp chúng ta giải quyết được bài toán về công nghệ chế tạo. Từ đó có thể đưa ra một quy trình chế tạo tối ru và khống chế được các yếu tố ảnh hưởng lên sản phẩm tạo thành. Trong nội dung của chương này, chúng tôi trình bày các kết quả khảo sát cấu trúc tinh thể, hình thái và kích thước hạt, tính chất sắt từ, sắt điện của hệ vật liệu tổ hợp  $Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3/NiFe_2O_4$ .

## 3.1. Kết quả nghiên cứu cấu trúc và hình thái của vật liệu tổ hợp $Ba_{0,7}Ca_{0,3}TiO_3/NiFe_2O_4$

Hình 3.1(a) trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X đo tại nhiệt độ phòng trên các mẫu bột của hệ vật liệu tổ hợp (1-x)Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub>/xNiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (BCTO/NFO) đã chế tạo được bằng phương pháp nghiền cơ năng lượng cao kết hợp xử lý nhiệt. Trong đó, hệ vật liệu tổ hợp BCTO/NFO có nồng đô NFO thay đổi từ 0 đến 30% mol (tương ứng với sư thay đổi của x từ 0 đến 0,3) như đã trình bày trong Chương 2. Từ giản đồ XRD ta có thể nhận thấy có sư xuất hiên các đỉnh nhiễu xa với cường đô khá manh. Trên giản đồ XRD của các mẫu với x = 0.1 - 0.3 còn xuất hiện một số vạch XRD khác khi so sánh với giản đồ XRD của mẫu x = 0. Phân tích định tính pha tinh thể cho thấy các vạch XRD của mẫu x = 0 hoàn toàn phù hợp với pha tinh thể BCTO, có cấu trúc tetragonal, nhóm không gian P4mm, được ký hiệu bằng các tam giác đậm và các chỉ số Miller tương ứng kèm theo gồm (100), (110), (101), (111), (002), (200), (201) và (211). Ngoài ra không quan sát thấy bất kỳ vạch XRD lạ của pha thứ cấp. Điều này khẳng định mẫu x = 0đã chế tạo được là đơn pha BCTO. Đối với các mẫu x = 0,1 - 0,3, ngoài các vạch XRD liên quan đến pha BCTO, trên giản đồ XRD xuất hiện các vạch nhiễu xạ với cường độ thấp hơn. Kết quả phân tích định tính pha tinh thể cho thấy các vach nhiễu xa này thuộc pha tinh thể của NFO có cấu trúc cubic và nhóm không gian Fd3m. Các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của pha NFO được ký hiệu bằng các tam giác rỗng và các chỉ số Miller tương ứng gồm (220), (311), (222), (400), (422), (333) và (440). Khi hàm lượng NFO tăng (x tăng từ 0 đến 0,3), cường độ của các vạch này có xu hướng tăng tuyến tính. Ngoài ra không quan sát thấy bất kỳ vạch nhiễu xạ lạ nào khác, chứng tỏ trong các mẫu x = 0,1 - 0,3 chỉ tồn tại các pha BCTO và NFO.

Từ các số liệu XRD của các mẫu, giá trị hằng số mạng của các pha tinh thể tương ứng trong mẫu đã được tính toán. Kết quả thu được là pha BCTO có hằng số mạng a = 3,974 Å, b = c = 4,014 Å; pha NFO có hằng số mạng a = 8,338 Å. Các giá trị hằng số mạng này hầu như không thay đổi khi nồng độ pha NFO thay đổi. Điều này gợi ý rằng việc pha thêm NFO vào BCTO để tạo thành vật liệu tổ hợp đã không làm ảnh hưởng đến hệ cấu trúc và mạng tinh thể của các pha thành phần. Các thông số công nghệ như nhiệt độ, thời gian nhiền, quá trình thiêu kết plasma... chưa gây ra hiện tượng khuếch tán giữa các pha với nhau bởi vì nếu có sự khuếch tán giữa các pha thì hằng số mạng sẽ bị thay đổi, mạng tinh thể sẽ bị biến dạng. Nói cách khác, tồn tại đồng thời hai pha BCTO và NFO hệ vật liệu tổ hợp, các pha



Hình 3.1. (a) Giản đồ nhiễu xạ tia X (b) Biểu đồ Williamson – Hall của hệ vật liệu tổ hợp BCTO/NFO.

Quan sát giản đồ XRD của các mẫu cho thấy các vạch nhiễu xạ của cả hai pha đều có hiện tượng mở rộng, đây là dấu hiệu cho thấy các mẫu này có cấu trúc nano. Thông qua phân tích đường cong phân bố của các vạch nhiễu xạ, áp dụng phương pháp Williamson-Hall trong xác định kích thước nano tinh thể, đồ thị Williamson-Hall của các mẫu đã được xây dựng và trình bày trên Hình 3.1(b). Theo đó, kích thước tinh thể trung bình ( $\langle D \rangle$ ) và ứng suất mạng tinh thể ( $\varepsilon$ ) tương ứng với các pha BCTO và NFO trong các mẫu đã được xác định và trình bày trong Bảng 3.1. Kết quả chỉ ra rằng trong vật liệu tổ hợp BCTO/NFO, pha BCTO có kích thước tinh thể trung bình khoảng 50-55 nm và pha NFO có kích thước tinh thể khoảng 17-19 nm.

Bảng 3.1. Kích thước tinh thể trung bình (D) và ứng suất mạng tinh thể ( $\varepsilon$ ) của pha BCTO và NFO trong các mẫu tổ hợp BCTO/NFO xác định được từ số liệu XRD đo tại nhiệt độ phòng.

r	Pha BCTO		Pha NFO	
х 	< <i>D</i> > (nm)	З	< <i>D</i> > (nm)	Э
0	50,4	0,25	-	-
0,1	55,1	0,20	18,0	0,52
0,2	53,4	0,23	17,5	0,55
0,3	52,4	0,24	18,8	0,50

Hình 3.2 trình bày các ảnh SEM của ba mẫu đại diện gồm mẫu BCTO và NFO thu được trước khi trộn với nhau để tạo ra vật liệu tổ hợp, trình bày trong các Hình 3.2(a) và 3.2(b) tương ứng; mẫu tổ hợp BCTO/NFO với x =0,2, trình bày trong Hình 3.2(c). Phân tích ảnh SEM của các mẫu cho thấy các mẫu đã chế tạo được gồm các hạt có dạng hình giả cầu và có kích thước tương đối đồng đều. Mẫu BCTO có kích thước hạt khoảng 50-100 nm và mẫu NFO có kích thước hạt khoảng 20-30 nm. Trong khi đó, mẫu tổ hợp BCTO/NFO có sự xuất hiện của hai loại hạt gồm những hạt có kích thước nhỏ khoảng 30-50 nm và những hạt có kích thước lớn khoảng 100-150 nm, lớn hơn đáng kể so với kích thước của các hạt quan sát được trong các mẫu quá trình xử lý nhiệt đối với các mẫu tổ hợp. Sau khi trộn đều hai pha BCTO và NFO thành mẫu tổ hợp, chúng được ép viên và thiêu kết xung plasma tại 900 °C trong 30 phút, tiếp sau đó được ủ nhiệt 5 giờ tại 500 °C. Có thể năng lượng nhiệt trong quá trình xử lý này chưa đủ lớn để gây ra sự khuếch tán giữa các pha BCTO và NFO những đã góp phần kích thích sự hoàn thiện và phát triển các hạt nano tinh thể của các pha tương ứng trong mẫu. Do vậy, kích thước hạt trong các mẫu thu được sau cùng có sự tăng đáng kể so với kích thước hạt của các mẫu "tiền chất" (BCTO và NFO trước khi kết hợp).



Hình 3.2. Ảnh SEM của các mẫu NFO (a) và BCTO (b) và (c) mẫu BCTO/NFO tiêu biểu với x = 0,2. Phổ EDX của mẫu BCTO/NFO (d).

Hình 3.2(d) trình bày phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) của hệ nano tổ hợp BCTO/NFO. Kết quả phân tích cho thấy trong các mẫu chỉ chứa những nguyên tố như Ba, Ca, Ti, Fe, Ni và O. Đây là các nguyên tố cấu thành vật liệu, được đưa vào hợp chế tạo thông qua các tiền chất. Ngoài

ra không quan sát thấy sự xuất hiện của bất kỳ nguyên tố lạ nào khác. Điều này khẳng định rằng quá trình chế tạo vật liệu đã không hề có sự nhiễm các tạp chất khác từ bên ngoài. Với x = 0 (chưa có NFO) không có sự xuất hiện của các vạch đặc trưng của Ni và Fe trên phổ. Khi nồng độ pha NFO tăng, cường độ các vạch EDX đặc trưng của Fe và Ni đều xuất hiện với cường độ tăng dần, trong khi cường độ của các đỉnh EDX đặc trưng cho các nguyên tố Ba, Ca và Ti đều có xu hướng giảm, chỉ ra sự phù hợp giữa cường độ của các vạch EDX với sự thay đổi nồng độ các pha BCTO và NFO trong mẫu.

Tóm lại, từ các kết quả phân tích số liệu XRD, SEM và EDX cho phép kết luận đã chế tạo thành công vật liệu tổ hợp nano tinh thể BCTO/NFO, trong đó các pha BCTO và NFO tồn tại độc lập với nhau, chưa có sự khuếch tán vào nhau.

## **3.2.** Kết quả nghiên cứu tính chất điện của hệ vật liệu tổ hợp Ba<sub>0,7</sub>Ca<sub>0,3</sub>TiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Các đường cong điện trễ P(E) của hệ vật liệu tổ hợp nano tinh thể BCTO/NFO đo tại nhiệt độ phòng trong điện trường  $E_{\text{max}} = \pm 20 \text{ kV/cm}$ được trình bày trong Hình 3.3(a). Rõ ràng là các đường cong P(E) đều có dạng elip khép kín, đặc trưng cho hiện tượng trễ trong vật liệu sắt điện. Khi điện trường tăng, độ phân cực điện của các mẫu tăng và tiệm cận trạng thái bão hóa. Hiện tượng độ phân cực điện chưa đạt trạng thái bão hòa có thể liên quan đến điên trường áp dụng chưa đủ lớn để đinh hướng hoàn toàn các mô men lưỡng cực điện hoặc có thể có dòng điện rò gây suy giảm đô phân cực điện trong vật liệu. Các biểu hiện này cũng thường được quan sát thấy trong các hệ vật liệu nền BTO đã công bố trước đây [7, 13, 55]. Khi nồng độ NFO trong vật liệu tổ hợp tăng, độ phân cực điện và trường kháng điện có xu hướng tăng, dẫn đến gia tăng diện tích của vòng trễ P(E). Để thuận tiện trong so sánh, độ phân cực điện cực đại  $(P_{\text{max}})$  được sử dụng chung với độ phân cực điện bão hòa  $(P_s)$ , có nghĩa là xem như  $P_{max} = P_s$ . Từ các đường cong P(E), giá trị các đại lượng đặc trưng cho tính sắt điện như  $P_s$ , độ phân cực điện dư  $(P_r)$  và trường kháng điện  $(E_c)$  của vật liệu được xác định. Sự thay đổi của các đại lượng này theo nồng độ NFO (x) cũng đã được biểu diễn trong Hình 3.3(b).



Hình 3.3. (a) Đường cong điện trễ P(E), (b) sự thay đổi của  $P_s$ ,  $P_r$ và  $E_c$  theo nồng độ NFO của vật liệu tổ hợp nano tinh thể BCTO/NFO ở nhiệt độ phòng.

Để có được các giá tri chính xác, các kết quả xác đinh được từ Hình 3.3 đã được thống kê lại trong Bảng 3.2. Cụ thể, đối với mẫu có x = 0 (mẫu đơn pha BCTO), các giá trị xác định được là  $P_s = 16,57 \ \mu\text{C/cm}^2$ ,  $P_r = 10,67$  $\mu$ C/cm<sup>2</sup> và  $E_c = 5,96$  kV/cm, phù hợp với kết quả của nhóm Jaiban và cộng sự đối với mẫu gốm BCTO [13]. Khi pha thêm NFO vào ma trận BCTO với x = 0,1, các giá trị tương ứng tăng lên  $P_s = 18,07 \ \mu\text{C/cm}^2$ ,  $P_r = 12,28 \ \mu\text{C/cm}^2$ và  $E_{\rm C} = 6,45$  kV/cm; với x = 0,2 có  $P_{\rm s} = 20,31$   $\mu$ C/cm<sup>2</sup>,  $P_{\rm r} = 13,34$   $\mu$ C/cm<sup>2</sup> và  $E_{\rm C} = 6,59$  kV/cm; với x = 0,3 có  $P_{\rm s} = 18,90$   $\mu$ C/cm<sup>2</sup>,  $P_{\rm r} = 12,47$   $\mu$ C/cm<sup>2</sup> và  $E_{\rm C} = 6,73$  kV/cm. Từ các kết quả này cho thấy khi pha NFO được tăng cường từ x = 0 đến x = 0,2, tính chất phân cực của vật liệu được cải thiện rõ rệt nhờ hiệu ứng ghép nối điện – từ giữa pha BCTO và pha NFO. Khả năng phân cực và lưu trữ điện tích của BCTO đã được tăng cường khi có mặt của pha NFO. Điều này có thể được giải thích bởi sự tương tác điện và từ giữa pha sắt điện BCTO và pha sắt từ NFO trong vật liệu tổ hợp, tại biên pha, nơi tiếp xúc giữa BCTO và NFO, đã xảy ra sư biến dang mang cục bô, gây ảnh hưởng đến chuyển đông của thành miền sắt điên, cản trở sư quay của các mô men lưỡng cực điện [78, 79]. Tuy nhiên, khi nồng độ NFO cao hơn (x = 0,3),  $P_s$  và  $P_r$  có xu hướng giảm nhẹ, có thể do sự hình thành quá mức của các vùng dẫn điện tại biên pha gây ra tổn hao điện môi. Như vậy, mẫu có x = 0,2 được đánh giá là tối ưu nhất về đặc tính sắt điện.

Trong khi mẫu x = 0,2 thể hiện các giá trị  $P_s$  và  $P_r$  lớn nhất, tương ứng với 20,31 µC/cm<sup>2</sup> và 13,34 µC/cm<sup>2</sup>, giá trị E<sub>c</sub> của vật liệu tổ hợp có xu hướng tăng dần, từ 5,96 đến 6,73 kV/cm khi x tăng từ 0 đến 0,3. Các kết quả này gợi ý rằng sự có mặt của NFO đã gây biến dạng mạng cục bộ tại lớp tiếp giáp, làm tăng cường trường kháng điện của vật liệu.

x	$P_{\rm s}$ ( $\mu$ C/cm <sup>2</sup> )	$P_{\rm r}$ ( $\mu$ C/cm <sup>2</sup> )	$E_{\rm c}$ (kV/cm)
0	16,57	10,67	5,96
0,1	18,07	12,28	6,54
0,2	20,31	13,34	6,59
0,3	18,90	12,47	6,73

Bảng 3.2. Các giá trị của  $P_s$ ,  $P_r$  và  $E_c$  xác định được từ đường cong điện trễ P(E) đo tại nhiệt độ phòng của vật liệu tổ hợp BCTO/NFO.

Hình 3.4 trình bày sự phụ thuộc tần số của hằng số điện môi  $\varepsilon$ ' và tổn hao điện môi  $tan\delta$  của hệ vật liệu nano tổ hợp BCTO/NFO đo tại nhiệt độ phòng trên trong vùng tần số f = 1 - 1000 kHz. Rõ ràng là các mẫu đều có hằng số điện môi khá cao ( $\varepsilon$ ' ~  $10^3$  trong vùng tần số khảo sát). Hằng số điện môi của vật liệu giảm dần và tổn hao điện môi tăng dần khi tần số tăng, phù hợp với đặc điểm điển hình của vật liệu điện môi phân cực, liên quan đến cơ chế phân cực không còn đáp ứng kịp với sự biến thiên nhanh của điện trường ngoài ở vùng tần số cao. Xét tại mỗi tần số xác định, hằng số điện môi đạt giá trị cao nhất với mẫu x = 0,2. Kết quả này phù hợp với kết quả thu được về đặc trưng sắt điện, liên quan đến độ phân cực điện của vật liệu. Tuy nhiên, khi nồng độ NFO đủ lớn (x = 0,3), làm suy giảm điện trở tổng cộng trong hệ (NFO có điện trở suất thấp hơn so với BCTO),

dẫn đến sự gia tăng dòng rò và làm tăng tổn hao điện môi [80]. Kết quả này một lần nữa khẳng định sự có mặt của NFO với nồng độ thích hợp (trong trường hợp này là x = 0,2) giúp tối ưu hóa tỷ lệ giữa các pha BCTO và NFO, giúp duy trì khả năng phân cực mà không làm gia tăng tổn hao điện môi trong vật liệu.



Hình 3.4. Hằng số điện môi (a) và tốn hao điện môi (b) phụ thuộc tần số tại nhiệt độ phòng của hệ vật liệu nano tổ hợp BCTO/NFO.

## 3.3. Kết quả nghiên cứu tính chất từ của hệ vật liệu tổ hợp Ba<sub>0,7</sub>Ca<sub>0,3</sub>TiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Tính chất từ của hệ vật liệu nano tổ hợp BCTO/NFO được nghiên cứu thông qua các đường cong từ trễ M(H) đo tại các nhiệt độ khác nhau. Hình 3.4(a) trình bày các đường cong M(H) đo tại 300 K của các mẫu tổ hợp với nồng độ NFO khác nhau. Đường cong M(H) của mẫu x = 0 thể hiện tính chất thuận từ với giá trị từ độ rất nhỏ, phù hợp với các nghiên cứu trước đây về vật liệu nền BTO [79]. Trừ trường hợp mẫu x = 0, các đường M(H) của các mẫu còn lại đều thể hiện tính chất sắt từ mềm điển hình và từ độ của vật liệu đạt trạng thái bão hòa khi từ trường ngoài lớn hơn 3 kOe. Giá trị các thông số sắt từ gồm  $M_s$  và  $H_c$  của vật liệu tại nhiệt độ phòng được xác định. Kết quả cho thấy giá trị  $M_s$  tăng khi có sự gia tăng nồng độ của NFO.  $M_s$ tăng từ 3,83 emu/g đối với x = 0,1 tới 8,21 emu/g cho mẫu x = 0,2 và đạt 14,09 emu/g cho mẫu x = 0,3. Trái ngược với  $M_s$ , giá trị  $H_c$  có xu hướng giảm khi nồng độ NFO tăng,  $H_c = 38,5$ ; 23,9 và 20,8 Oe ứng với x = 0,1; 0,2 và 0,3. Điều này gọi ý rằng, khi x tăng, nồng độ pha sắt từ trong vật liệu tăng góp phần làm tăng cường tương tác sắt từ, tạo điều kiện thuận lọi cho việc sắp xếp các mô men từ theo hướng từ trường ngoài. Sự tăng thêm nồng độ NFO không chỉ làm tăng cường từ độ của vật liệu mà còn làm giảm lực kháng từ, tạo điều kiện thuận lọi trong việc điều khiển vật liệu khi đưa vào các ứng dụng thực tế, tức là có thể điều khiển được đặc trưng từ của vật liệu trong từ trường ngoài có cường độ thấp hơn.



Hình 3.5. Các đường cong từ trễ M(H) tại nhiệt độ phòng (a) và tại các nhiệt độ khác nhau với x = 0,1 (b), x = 0,2 (c) và x = 0,3 (d) của hệ vật liệu nano tổ hợp BCTO/NFO.

Để khảo sát chi tiết hơn về tính chất sắt từ của vật liêu tổ hợp các đường cong M(H) của các mẫu x = 0,1-0,3 được đo tại các nhiệt độ khác nhau trong khoảng từ 50 – 390 K và được trình bày trong các Hình 3.5(b-d). Trong phạm vi nhiệt độ khảo sát, các đường từ trễ M(H) của các mẫu này đều thể hiện đặc tính của vật liệu từ mềm, hình dạng của những vòng từ trễ này hầu như không thay đổi. Tuy nhiên, các giá trị từ độ và lực kháng từ đã thay đổi khi nhiệt độ tăng lên. Sự thay đổi theo nhiệt độ của các đại lượng  $M_s$  và  $H_c$  của các mẫu tổ hợp có các nồng độ NFO khác nhau đã được xác định và trình bày trong Hình 3.6.



Hình 3.6. Sự thay đổi theo nhiệt độ của các đại lượng  $M_s(a)$  và  $H_c(b)$  đối với các mẫu x = 0,1-0,3. Các ký hiệu là số liệu thực nghiệm, các đường liền nét là các đường làm khóp theo quy luật Bloch hiệu chỉnh (a) và Kneller (b).

Từ Hình 3.6(a) ta thấy tại mỗi nhiệt độ,  $M_s$  của mẫu có nồng độ NFO cao hơn luôn có giá trị lớn hơn. Điều này hoàn toàn tương quan với nồng độ tăng dần của pha sắt từ [78, 79]. Khi nhiệt độ tăng, giá trị  $M_s$  có xu hướng giảm dần, liên quan đến rối loại định hướng của spin do dao động nhiệt ở vùng nhiệt độ cao gây ra. Xu hướng này thường được giải thích dựa theo quy luật Bloch, áp dụng cho các vật liệu sắt từ dạng khối liên quan quan đến sự kích thích của sóng spin xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn một nửa nhiều độ Curie ( $T < T_c/2$ ) [81].

$$M_s(T) = M(0)[1 - BT^{\alpha}]$$
(3.1)

Trong đó M(0) và  $M_s(T)$  là từ độ bão hòa tại 0 K và tại nhiệt độ T tương ứng, B là hằng số Bloch phụ thuộc vào đặc trưng vật liệu và số mũ  $\alpha = 3/2$ .

Đối với vật liệu có kích thước nano, các hiệu ứng kích thước hữu hạn làm gián đoạn sự lan truyền sóng spin dẫn đến sự phụ thuộc nhiệt độ của  $M_s$ bị lệch khỏi quy luận Bloch. Nguyên nhân là do sự lan truyền của các mô men từ có bước sóng lớn hơn kích thước hạt sẽ không được kích thích hiệu quả. Dẫn đến cần một năng lượng lớn hơn để tạo ra sóng spin trong các hạt nhỏ bé này. Do đó, cấu trúc sóng của spin cũng bị thay đổi theo các hạt có kích thước nano và tuân theo mối quan hệ lũy thừa ( $T^{\alpha}$ ) của quy luật Bloch hiệu chỉnh (modified Bloch law) với số mũ  $\alpha$  có giá trị lớn hơn 3/2 [82].

$$M_s(T) = M(0)[1 - (T/T_0)^{\alpha}]$$
(3.2)

Trong đó  $T_0$  là nhiệt độ mà tại đó  $M_s = 0$ . Thông qua việc phân tích dữ liệu thực nghiệm và làm khớp theo phương trình (3.2), các giá trị M(0),  $T_0$  và  $\alpha$ đã được xác định và trình bày trong Bảng 3.3. Theo đó, giá trị số mũ  $\alpha$  xác định được là 1,91; 1,86 và 1,80 tương ứng với các mẫu x = 0,1; 0,2 và 0,3. Đáng chú ý là những giá trị này lệch đáng kể so với giá trị  $\alpha = 3/2$  quan sát được đối với các mẫu sắt từ dạng khối [81]. Giá trị  $\alpha$  giảm về phía 3/2 khi nồng độ pha sắt từ tăng, chỉ ra sự tăng cường tương tác sắt từ trong vật liệu khi tăng nồng độ pha NFO.

x	Quy luật Bloch đã sửa đổi			Quy luật Kneller	
	<i>M</i> (0) (emu/g)	<i>T</i> <sub>0</sub> (K)	α	<i>H</i> (0) (Oe)	$T_{\rm B}({\rm K})$
0,1	4,4	891,8	1,91	137,3	587,4
0,2	9,4	915,7	1,86	85,1	576,9
0,3	16,2	952,2	1,80	70,7	552,2

Bảng 3.3. Các tham số thu từ việc khớp số liệu thực nghiệm  $M_s(T)$  và  $H_c(T)$ theo quy luật Boch hiệu chỉnh và quy luật Kneller tương ứng.

Lực kháng từ  $H_c$  của các mẫu nano tổ hợp với x = 0,1-0,3 thay đổi theo nhiệt độ được trình bày trong Hình 3.6(b) cho thấy  $H_c$  giảm dần khi nhiệt độ tăng. Nguyên nhân của hiện tượng này là do tác động của dao động nhiệt. Trong vùng nhiệt độ cao, các mô men từ dễ dàng định hướng theo từ trường ngoài hơn do có độ linh động lớn hợn. Quy luật Kneller thường được áp dụng để giải thích sự thay đổi của  $H_c$  theo nhiệt độ đối với các hệ nano sắt từ [83]:

$$H_{\rm c}(T) = H_{\rm c}(0)[1 - (T/T_{\rm B})^{1/2}]$$
(3.3)

Trong đó,  $H_c(0)$  là lực kháng từ tại T = 0 K,  $T_B$  biểu thị nhiệt độ khóa siêu thuận từ (superparamagnetic blocking temperature) của các hạt nano. Từ Hình 3.6(b) cho thấy có sự thay đổi tuyến tính của  $H_c$  theo  $T^{1/2}$ . Sử dụng biểu thức (3.3), các số liệu thực nghiệm đã được làm khớp và cho thấy có sự phù hợp giữa kết quả thực nghiệm với quy luật Kneller. Kết quả làm khớp được trình bày trong Bảng 3.3 với các giá trị lực kháng từ tại T = 0 K tương ứng là  $H_c(0) = 137,3$ ; 85,1 và 70,7 Oe, nhiệt độ  $T_B = 587,4$ ; 576,9 và 552,2, tương ứng với x = 0,1; 0,2 và 0,3. Điều này chứng tỏ rằng mô hình cơ bản về kích thích nhiệt theo quy luật Kneller có thể áp dụng được trong toàn bộ dải nhiệt độ đo T = 50-390 K đối với hệ vật liệu nano tổ hợp BCTO/NFO. Tuy nhiên, cần lưu ý khi xử lý các hạt có kích thước nano ở nhiệt đô thấp, tính di hướng có thể phu thuộc đáng kể vào nhiệt đô. Do đó, các đặc tính cấu trúc vốn có của các hat nano như hình dang, kích thước và phân bố kích thước, tương tác giữa các hat cũng có thể góp phần ảnh hưởng đến sự phụ thuộc nhiệt độ của lực kháng từ. Kết quả phân tích ở trên cho thấy mẫu x = 0,1 có lực kháng từ lớn nhất ( $H_c \sim 100$  Oe ở 50 K), trong khi lực kháng từ giảm xuống còn gần 60 Oe ở cùng điều kiện đo đối với mẫu x= 0,3. Điều này có nghĩa là với sự gia tăng nồng độ pha NFO, tính chất từ mềm được cải thiện đáng kể.

Từ các kết quả khảo sát cấu trúc và các tính chất điện, từ đã trình bày ở trên cho phép khẳng định hệ vật liệu BCTO/NFO đã chế tạo được là dạng tổ hợp gồm hai pha nano tinh thể BCTO và NFO có tính chất multiferroic tại nhiệt độ phòng với các thông số đặc trưng gồm từ độ bão hòa  $M_s = 3,83 -$ 14,09 emu/g, lực kháng từ  $H_c = 20,8 - 38,5$  Oe, độ phân cực điện bão hòa  $P_s$ = 18,07 - 20,31 µC/cm<sup>2</sup>, độ phân cực điện dư  $P_r = 12,28 - 13,34$  µC/cm<sup>2</sup> và trường kháng điện  $E_c = 6,45 - 6,73$  kV/cm tùy thuộc nồng độ pha NFO thay đổi trong khoảng 10 - 30%. Trong đó mẫu pha 20% NFO có các thông số sắt điện tốt nhất ( $P_s = 20,31 \ \mu\text{C/cm}^2$ ,  $P_r = 13,34 \ \mu\text{C/cm}^2$  và  $E_c = 6,59$ kV/cm). Để đánh giá khả năng tương tác điện-từ trong vật liệu, hiệu ứng tương tác điện-từ được khảo sát thông qua hệ số tương tác  $\alpha_E$  tại nhiệt độ phòng. Nội dung tiếp theo trình bày một số kết quả xác định hệ số tương tác  $\alpha_E$  của hệ vật liệu nano tổ hợp BCTO/NFO trong trường dọc tại nhiệt độ phòng.

## 3.4. Kết quả nghiên cứu hiệu ứng tương tác điện-từ của hệ vật liệu tổ hợp Ba<sub>0,7</sub>Ca<sub>0,3</sub>TiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Từ kết quả xác định hiệu điện thế U xuất hiện trên hai mặt phẳng đối xứng của mẫu khi có tác dụng đồng thời của từ trường một chiều H và từ trường xoay chiều  $H_{ac}$  có biên độ 80 A/m, tần số f = 1 kHz, hệ số tương tác điện-từ  $\alpha_E$  xác định được theo biểu thức (2.9). Hình 3.7 trình bày sự thay đổi của hệ số tương tác điện-từ  $\alpha_E$  trong trường hợp vecto phân cực điện cùng phương với véc tơ H (hiệu ứng điện-từ trong trường dọc) của hệ nano tổ hợp BCTO/NFO tại nhiệt độ phòng.



Hình 3.7. Sự thay đổi của hệ số tương tác điện-từ tại nhiệt độ phòng theo từ trường H của hệ nano tổ hợp BCTO/NFO.

Từ Hình 3.7 cho thấy các mẫu tổ hợp BCTO/NFO đều thể hiện hiệu ứng tương tác điện-từ khá mạnh trong vùng H = 30-80 kA/m, tùy thuộc vào nồng độ NFO (*x*). Khi x = 0 (mẫu đơn pha BCTO), hiệu ứng điện-từ có xuất hiện với cường độ mạnh nhất (giá trị cực đại hệ số tương tác điện-từ  $\alpha_{\text{Emax}} = 50,1$  mV/A) tại H = 40 kA/m. Khi nồng độ NFO tăng (*x* tăng), hiệu ứng tương tác điện-từ tăng dần và có xu hướng dịch về vùng tần số cao, đạt giá trị  $\alpha_{\text{E}}$  lớn nhất ( $\alpha_{\text{Emax}} = 108,3$  mV/A) tại H = 70 kA/m đối với mẫu x = 0,2 (ứng với mẫu có 20% pha NFO), phù hợp với kết quả phân tích về đặc trưng sắt điện của vật liệu ở phần trên. Khi nồng độ pha NFO tiếp tục tăng (x > 0,2) hệ số tương tác điện-từ giảm và đỉnh cực đại có xu hướng dịch về phía từ trường thấp hơn. Kết quả này một lần nữa cho thấy tương tác điện-từ của vật liệu multiferroic tổ hợp chỉ đạt được mạnh nhất khi tỷ lệ hai pha sắt điện/sắt từ trong vật liệu đạt giá trị tối ru. Cụ thể trong nghiên cứu này, tỷ lệ hai pha sắt điện/sắt từ là 80%/20% thì tương tác điện-từ của vật liệu đạt giá trị tối ru. Cụ thể trong nghiên cứu này, tỷ lệ hai pha sắt điện/sắt từ là 80%/20% thì tương tác điện-từ của vật liệu đạt giá trị H = 70 kA/m ở nhiệt độ phòng.

Hệ số tương tác điện-từ thu được ở trên có giá trị cực đại  $\alpha_{\text{Emax}} = 108,3$  mV/A thu được đối với nano tổ hợp BCTO/NFO với x = 0,2 đã được cải thiện đáng kể (tăng gấp bốn lần) so với tổ hợp nền BTO (BTO/NFO có  $\alpha_{\text{Emax}} < 25,23 \text{ mV/A} [77]$ ) và lớn hơn khoảng 85 lần so với kết quả đã công bố của Negi và cộng sự về nano tổ hợp  $0.1Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3/0.9CoFe_2O_4$  ( $\alpha_{\text{Emax}} = 1,028 \text{ mV/A} [66]$ ). Tuy nhiên khi so sánh với vật liệu tổ hợp chứa chì, giá trị cực đại  $\alpha_{\text{Emax}} = 108,3 \text{ mV/A}$  của tổ hợp BCTO/NFO thu được chỉ bằng khoảng 42% của  $\alpha_{\text{Emax}} = 260 \text{ mV/A}$  đã công bố đối với tổ hợp chứa chì PZT-NiFe<sub>1.9</sub>Co<sub>0.02</sub>O<sub>4</sub> [21]. Nhưng dù sao chăng nữa, với một số ưu điểm như công nghệ chế tạo đơn giản, tính thân tiện của vật liệu dồ không chứa chì và các đặc trưng multiferroic không quá thấp, vật liệu tổ hợp BCTO/NFO hoàn toàn có thể được xem là đối tượng tiềm năng, tương lai có thể thay thế các multiferroic chứa chì trong các linh kiện, thiết bị điện tử thông minh đa chức năng.

#### KÉT LUÂN

Trong luận văn này, chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu tổ hợp nano tinh thể  $Ba_{0,7}Ca_{0,3}TiO_3/NiFe_2O_4$  bằng phương pháp nghiền cơ năng lượng cao kết hợp xử lý nhiệt. Từ các kết quả nghiên cứu cấu trúc, kích thước hạt và các tính chất đặc trưng điện, từ như đã trình bày ở trên, luận văn đạt được một số kết quả chính như sau:

- 1. Bằng phương pháp nghiền cơ năng lượng cao kết hợp xử lý nhiệt, đã chế tạo thành công hệ vật liệu multiferroic dạng tổ hợp nano tinh thể  $Ba_{0,7}Ca_{0,3}TiO_3/NiFe_2O_4$ . Trong đó pha sắt điện  $Ba_{0,7}Ca_{0,3}TiO_3$  có kích thước tinh thể trung bình khoảng 50 55nm, và pha sắt từ NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> có kích thước tinh thể trung bình khoảng 17 19 nm.
- 2. Việc kết hợp các pha sắt điện  $Ba_{0,7}Ca_{0,3}TiO_3$  với sắt từ NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> đã đồng thời cải thiện được các đặc trưng sắt điện và sắt từ của vật liệu tổ hợp. Bằng cách điều chỉnh nồng độ pha NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, các thông số đặc trưng như  $P_s$ ,  $P_r$ ,  $E_c$ ,  $M_s$  và  $H_c$  đã được kiểm soát. Qua đó tìm được nồng độ NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tối ưu là 20% mol cho vật liệu tổ hợp có các thông số sắt điện tốt nhất với  $P_s = 20,31 \ \mu\text{C/cm}^2$ ,  $P_r = 13,34 \ \mu\text{C/cm}^2$  và  $E_c =$ 6,59 kV/cm, góp phần phát triển vật liệu multiferroic không chứa chì.
- 3. Quan sát thấy hiệu ứng tương tác điện-từ của vật liệu ở nhiệt độ phòng với hệ số tương tác điện từ cực đại α<sub>Emax</sub> = 50,1 108,3 mV/A trong vùng từ trường H = 40-80 kA/m, tùy thuộc nồng độ pha NFO. Chỉ ra được mẫu chứa 20% pha NFO sẽ có hiệu ứng tương tác điện-từ mạnh nhất với α<sub>Emax</sub> = 108,3 mV/A tại H = 70 kA/m.
- 4. Chỉ ra được sự phụ thuộc nhiệt độ của từ độ bão hòa  $M_{\rm s}$  và lực kháng từ  $H_{\rm c}$  của vật liệu tổ hợp tuân theo quy luật Bloch hiệu chỉnh và quy luật Kneller tương ứng, góp phần giải thích các tương tác từ trong vật liệu multiferroic dạng tổ hợp.

Các kết quả chính trong luận văn này đã được báo cáo trong Hội nghị quốc tế ISAMMA 2024 tại Quảng Bình và công bố trên tạp chí quốc tế Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. **15** (2024) 035003.

#### DANH MỤC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ

- <u>Nguyen Thi Viet Chinh</u>, Tran Thi Ha Giang, Dao Son Lam, Ta Ngoc Bach, Nguyen Thi Ngoc Anh, Do Hung Manh, Dang Duc Dung, Ngo Tran, N. N. Poddubnaya, and Tran Dang Thanh, "*Magnetoelectric Interactions of NiFe*<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub> Multiferroic Nanocomposites", The 5<sup>th</sup> International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications 04-07<sup>th</sup> August 2024, Quang Binh, Vietnam.
- Tran Thi Ha Giang, <u>Nguyen Thi Viet Chinh</u>, Dao Son Lam, Dinh Chi Linh, Pham Hong Nam, Ta Ngoc Bach, Nguyen The Long, Do Hung Manh, Dang Duc Dung, Huynh Ngoc Toan, N N Poddubnaya and Tran Dang Thanh, "*Multiferroic properties of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub> nanocomposites*", Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 15 (2024) 035003.
- Dao Son Lam, Nguyen Minh Hieu, Dang Duc Dung, Dinh Chi Linh, Nguyen Ngoc Tung, <u>Nguyen Thi Viet Chinh</u>, Ngo Thu Huong, and Tran Dang Thanh, "Degradability of methylene orange synthetic dyes of multiferroic NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub> composites", AIP Advances 13 (2023) 115212.
- Dinh Chi Linh, Dao Son Lam, <u>Nguyen Thi Viet Chinh</u>, Dang Duc Dung, Ngo Tran and Tran Dang Thanh, "Enhanced ferroelectric and ferromagnetic properties of *x*NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/(1–*x*)Ba<sub>0.94</sub>Ca<sub>0.06</sub>Ti<sub>0.975</sub>Zr<sub>0.025</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites", Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 14 (2023) 025003.
- <u>Nguyen Thi Viet Chinh</u>, Dinh Chi Linh, Nguyen Thi Dung and Tran Dang Thanh, "Structural and critical properties of Pr<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> nanoparticle", Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 14 (2023) 025018.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Gao R., Xue Y.Z., Wang Z., Chen G., Fu C., Deng X., Lei X., Cai W., 2020, Efect of particle size on magnetodielectric and magnetoelectric coupling efect of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@BaTiO<sub>3</sub> composite fuids, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, pp. 9026.
- [2]. Bochenek D., Niemiec P., Skulski R., Chrobak A., Wawrzala P., 2015, Ferroelectric and magnetic properties of the PMN-PT-nickel zinc ferrite multiferroic ceramic composite materials, *Materials Chemistry and Physics*, 157, pp 116.
- [3]. Singh A., Singh V., Bamzai K.K., 2015 Structural and magnetic studies on (x)PbTiO<sub>3</sub>-(1-x)SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, *Materials Chemistry and Physics*, 155, pp. 92 – 98.
- [4]. Lam D. S., Hieu N. M., Dung D. D., Linh D. C., N. Tung N., Chinh N. T. V., Huong N. T., Thanh T. D., 2023, Degradability of methylene orange synthetic dyes of multiferroic NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub> composites, *AIP Advances*, 13, ID 115212.
- [5]. Staruch M., ElBidweihy H., Cain M. G., Thompson P., Lucas C. A., and Finke P. 1, 2020, Magnetic and multiferroic properties of dilute Fedoped BaTiO<sub>3</sub> crystals, *Appl. Phys. Lett. Materials*, 8, ID 031109.
- [6]. Cheng Y., Li Y., Dong G., Peng B., Zhou Z., Liu M., 2022, Flexible multiferroic heterostructure based on freestanding single-crystalline BaTiO<sub>3</sub> membranes for spintronic devi*ces*, *Advanced Electronic Materials*, 8, ID 2100923.
- [7]. Ray, A., Nayak, B., Elorika, P. *et al*, 2023, Investigation of thermal energy potential, pyroelectric, and electrocaloric performance of Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub> ceramic, *Journal of the Korean Ceramic Society*, 60, pp. 781–789.
- [8]. Coondoo I., Panwar N., Amorin H., Ramana V.E., Alguero M., Kholkin A., J Am., 2015, Enhanced Piezoelectric Properties of Praseodymium-Modified Lead-Free (Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)(Ti<sub>0.90</sub>Zr<sub>0.10</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics, *Ceramics Society*, 98, pp. 3127 – 3135.

- [9]. Xue D.Z., Zhou Y.M., Bao H.X., Cao J.H., Zhou C., Ren X.B., 2011, Large piezoelectric effect in Pb-free Ba(Ti,Sn)O<sub>3</sub>x(Ba,Ca)TiO<sub>3</sub> ceramics, *Applied Physics Letters*, 99, ID 122901.
- [10]. Zhou C., Liu W., Xue D., Ren X., Bao H., Gao J., Zhang L., 2012, Phase transitions and the piezoelectricity around morphotropic phase boundary in BaZr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>-xBa<sub>0.75</sub>Ca<sub>0.25</sub>TiO<sub>3</sub> lead-free solid solution, *Applied Physics Letters*, 100, ID 222910.
- [11]. Hasan Z, Rahman M A, Das D K and Rouf H K, 2023, Influence of Ca doping in structural, electronic, optical and mechanical properties of Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> perovskite from first-principles investigation, *Scientific Reports*, 13, ID 10487.
- [12]. Saito Y., Takao H., Tani T., Nonoyama T., TakatorK. i, Homm T., Nagaya T., Nakamura M., 2004, Enhanced dielectric and ferroelectric charateristics in Ca – modified BaTiO<sub>3</sub> ceramics, *AIP. Advance*, 432, pp. 84 – 87.
- [13] Jaiban P, Pisitpipathsin N, Wannasut P and Watcharapasorn A, 2018, Dielectric and ferroelectric properties of Nb-doped Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics, *Ferroelectrics*, 533, pp. 165.
- [14]. El-Shater R. E., Atlam A. S., Elnimr M. K., Assar S. T., Tishkevich D. I., Zubar T. I., Trukhanov S. V., Trukhanov A. V., Zhou D., Darwish M. A., 2022, AC measurements, impedance spectroscopy analysis, and magnetic properties of Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub> multiferroic composites, *Materials Science and Engineering: B Advanced Functional Solid-State Materials*, 286, ID 116025.
- [15]. Meenakshi S. V., Saravanan R., Srinivasan N., Saravanan O. V., Dhayanithi D., Giridharan N. V., 2020, Charge density analysis, structural, electrical and magnetic studies of (1-x)BaTiO<sub>3</sub>+xNiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ceramic composite, *Journal Electronic Materials*, 49, pp. 7349.
- [16]. Jain A., Panwar A. K., Jha A. K., Sharma Y., 2017, Improvement in dielectric, ferroelectric and ferromagnetic characteristics of Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>O<sub>3</sub>-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composites, Ceramics International, 43, ID 10253.

- [17]. Zhou X. Y., Wang J. Zhou, L. L., 2022, The effect of sintering conditions on thermal stability and magnetic properties of Ni<sub>0.4</sub>Zn<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.4</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrites, *Journal Materials Science: Materials Electronics*, 33, ID 25041.
- [18]. Phong P.T., Nam P.H., Phuc N.X., Huy B.T., Lu L.T., Manh D.H., Lee I.-J., 2019, Effect of zinc concentration on the structural, optical, and magnetic properties of mixed Co-Zn ferrites nanoparticles synthesized by low-temperature hydrothermal method, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 50A, pp. 1581–1589.
- [19]. Xu R.C., Wang Z.H., Gao R.L., Zhang S.L., Zhang Q.W., Li Z.D., Li C.Y., Chen G., Deng X.L., Cai W., Fu C.L., 2018, Effect of molar ratio on the microstructure, dielectric and multiferroic properties of Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pb<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub> nanocomposite, *Journal Materials Science: Materials Electronics*, 29, pp. 16226–16237.
- [20]. Soleimani A., Chermahini M.D., and Saeri M.R., 2025, Magnetodielectric properties of BaTiO<sub>3</sub>-based multiferroic composites: a comparison between cobalt and nickel ferrites variants. *J Mater Sci* 60, pp. 2948.
- [21]. Laletin V. M. et al., 2017, Linear and nonlinear magnetoelectric effects in lead zirconate titanate–nickel ferrite bulk composites, *Technical Physics Letters*, 43, pp. 114.
- [22]. Dariusz B., Przemysław N., Dagmara B., Grzegorz D., Grzegorz Z., Elżbieta J., Jakub G., Jan S., 2024, Magnetoelectric Properties of Multiferroic Composites Based on BaTiO<sub>3</sub> and Nickel-Zinc Ferrite Material, *Materials* 19, pp. 1905.
- [23]. Filippov D.A., Laletin V.M., Poddubnaya N.N., Shvartsman V.V., Lupascu D.C., Zhang J., Srinivasan G., 2019, Magnetostriction via magnetoelectricity: using magnetoelectric response to determine the magnetostriction characteristics of composite multiferroics, *Technical Physics Letters*, 45, pp. 36.
- [24]. Wang H., Dai Y.Y., Liu Z.R., Xie Q.D., Liu C., W Lin.N., Yang L. Liu, P., Wang J., Venkatesan T.V., Chow G.M., Tian H., Zhang Z.D., Chen

J.S., 2020, Overcoming the Limits of the Interfacial Dzyaloshinskii– Moriya Interaction by Antiferromagnetic Order in Multiferroic Heterostructures, *Advanced Materials*, 32(8), ID1904415.

- [25]. Gao R., Xu Z., Bai L., Zhang Q., Wang Z., Cai W., Chen G., Deng X., Cao X., Luo X., Fu C., 2018, Electric Field–Induced Magnetization Rotation in Magnetoelectric Multiferroic Fluids, *Adv. Electron. Mater.* 4(6), pp. 1800030.
- [26]. Gao R.L., Wang Z.H., Chen G., Deng X.L., Cai W., Fu C.L., 2018, Influence of core size on the multiferroic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub> core shell structured composites, *Ceramics International*, 44, pp. 84– 87.
- [27]. Mishra K.K., Instan A.A., Kumari S., Scott J.F., Katiyar R.S., 2020, Multiferroic and magnetoelectric properties in bilayer heterostructures of BiFeO<sub>3</sub>/La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>, *Scientific Reports*, 10, pp. 2991.
- [28]. Gao R.L., Zhang Q.M., Xu Z.Y., Wang Z.H., Cai W., Chen G., Deng X.L., Cao X.L., Luo X.D., Fu C.L., 2018, Strong magnetoelectric coupling effect in BaTiO<sub>3</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *Magnetoelectric Multiferroic Fluids Nanoscale*, 10(25), pp. 11750–11759.
- [29]. Xiao Z.Y., Conte R.L., Goikoetxea M.G., Chopdekar R.V., Lambert C.H., Li X., N'Diaye A.T., Shafer P., Tiwari S., Barra A., Chavez A., Mohanchandra K.P., Carman G.P., Wang K., Salahuddin S., Arenholz E., Bokor J., Candler R.N., 2020, Magnetoelectric coupling in multiferroic heterostructures for magnetic field sensors, ACS Applied Materials & Interfaces, 12(5), pp. 6752–6760.
- [30]. H. Wu, R.C. Xu, X.F. Qin, R.L. Gao, S.L. Zhang, C. Zhou, S.L. Xing, W. Cai, 2019, Enhancement of magnetoelectric properties and coupling coefficient of Co<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub> composite liquid, *Journal Materials Science: Materials Electronics*, 31, pp. 885–895.
- [31] .Gao R.L., Leng Q.Z., Wang Z.H., Chen G., Fu C.L., Deng X.L., Cai W., 2019, Magnetocapacitance and magnetoelectric coupling effect of Ni<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub> mixed multiferroic fluids, *Materials Research Express*, 6, ID 026308.

- [32] Peters J.P., Bristowe N.C., Rusu D., Apachitei G., Beanland R., M. Alexe, A.M. Sanchez, 2020, Polarization Screening Mechanisms at La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>–PbTiO<sub>3</sub> Interfaces, ACS Applied Materials & Interfaces, 12(9), pp. 10657–10663.
- [33]. Liu C., An F., Gharavi P.S.M., Lu Q.W., Zha J.K., Chen C., Wang L.M., Zhan X.Z., Xu Z.D., Zhang Y., Qu K., Yao J.M., Ou Y., Zhao Z.M., Zhong X.L., Zhang D.W., Valanoor N., Chen L., Zhu T., Chen D.Y., Zhai X.F., Gao P., Jia T.T., Xie S.H., Zhong G.K., Li J.Y., 2020, Large-scale multiferroic complex oxide epitaxy with magnetically switched polarization enabled by solution processing, *National Science Review*, 7(1), pp. 84–91.
- [34]. Siddaramanna A., Kothai V., Srivastava C., Ranjan R., 2014, Stabilization of metastable tetragonal phase in a rhombohedral magnetoelectric multiferroic BiFeO<sub>3</sub>–PbTiO<sub>3</sub>, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47, ID 045004.
- [35]. Tian X., Wu Z., Jia Y., Chen J., Zheng R.K., Zhang Y., Luo H., 2013, Remanent-polarization-induced enhancement of photoluminescence in Pr<sup>3+</sup>-doped lead-free ferroelectric (Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> ceramic, *Applied Physics Letters*, 102, ID 042907.
- [36]. Krir H., Gadhoumi F., Abdelmoula N., Tabellout M., Khemakhema H., and Randrianantoandrob N., 2025, Engineering 0.8BiFeO<sub>3</sub>–0.2BaTiO<sub>3</sub> multiferroics with improved dielectric and magnetic properties via samarium doping, *RSC Adv.* 15, pp. 2175.
- [37]. Miah M.J., Khan M.N.I., Hossain A.K.M.A., 2016, Synthesis and enhancement of multiferroic properties of (*x*)Ba<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>TiO<sub>3</sub>-(1-*x*)BiFe<sub>0.90</sub>Dy<sub>0.10</sub>O<sub>3</sub> ceramics, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 397, pp. 39 – 50.
- [38]. Pradhan D.K., Puli V.S., Tripathy S.N., Pradhan D.K., Scott J.F, Katiyar R.S., 2013, Room temperature multiferroic properties of Pb(Fe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>-Co<sub>0.65</sub>Zn<sub>0.35</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composites, *Journal of Applied Physics*, 114, ID 234106.

- [39]. Rani J., Yadav K.L., Prakash S., 2014, Enhanced magnetodielectric effect and optical property of lead-free multiferroic (1 – x)(Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub>/xCoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composites, *Materials Chemical Physics*, 147, pp. 1183 – 1190.
- [40]. Kumar A.S., Chitralekha C.S., Vivek S., Saravanan V., Nandakumar K., Nair S.S., 2016, Multiferroic and magnetoelectric properties of Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>Zr<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>O<sub>3</sub>–CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> core–shell nanocomposite, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 418, pp. 294 – 299.
- [41]. Gorige V., Kati R., Yoon D.H., Anil Kumar P.S., 2016, Strain mediated magnetoelectric coupling in a NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–BaTiO<sub>3</sub> multiferroic composite, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49, ID 405001.
- [42]. Xu R.C., Zhang S.L., Wang F.Q., Zhang Q.W., Z.D. Li, Wang Z.H., Gao R.L., Fu C.L., 2019, The Study of Microstructure, Dielectric and Multiferroic Properties of (1-x) Co<sub>0.8</sub>Cu<sub>0.2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-xBa<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> Composites, *Journal Electronics Materials*, 48(1), pp. 386–400.
- [43]. Cai R.G., Antohe V.A., Nysten B., Piraux L., Jonas A.M., 2020, Thermally Induced Flexo-Type Effects in Nanopatterned Multiferroic Layers, Advanced Functional Materials, 30(8), ID 1910371.
- [44]. Gao R.L., Zhang Q.M., Xu Z.Y., Wang Z.H., Chen G., Deng X.L., Fu C.L., Cai W., 2019, A comparative study on the structural, dielectric and multiferroic properties of Co<sub>0.6</sub>Cu<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.1</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ba<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>Zr<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>O<sub>3</sub> composite ceramics, *Composites Part B: Engineering*, 166, pp. 204–212.
- [45]. Liu W., Ren X., 2009, Large Piezoelectric Effect in Pb-Free Ceramics, *Physical Review Letters*, 103, ID 257602.
- [46]. Li J.F., Wang K., Zhu F.Y., Cheng Li-Qian, Yao F.Z., Am J, 2013, (K,Na)NbO<sub>3</sub>-Based Lead-Free Piezoceramics: Fundamental Aspects, Processing Technologies, and Remaining Challenges, *Ceramics Society*, 96, pp. 3677.
- [47]. Xue Y.Z., Xu R.C., Wang Z.H., Gao R.L., Li C.Y., Chen G., Deng X.L., Cai W., Fu C.L., 2019, Effect of Magnetic Phase on Structural and

Multiferroic Properties of  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4/BaTiO_3$  Composite Ceramics, *Journal Electronics Materials*, 48(8), pp. 4806–4817.

- [48]. Gao R.L., Zhang Q.M., Xu Z.Y., Wang Z.H., Chen G., Fu C.L., Deng X.L., Cai W., 2019, Anomalous Magnetoelectric Coupling Effect of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–BaTiO<sub>3</sub> Binary Mixed Fluids, ACS Applied Electronic Materials. 1(7), pp. 1120–1132.
- [49]. Zhang J.M., Huang Y., Jin L., Rosei F., Vetrone F., Claverie J.P., 2017, Efficient Upconverting Multiferroic Core@Shell Photocatalysts: Visible-to-Near-Infrared Photon Harvesting, ACS Applied Materials Interfaces., 9(9), pp. 8142–8150.
- [50]. Narita F., Fox M., 2017, A Review on Piezoelectric, Magnetostrictive, and Magnetoelectric Materials and Device Technologies for Energy Harvesting Applications, *Advanced Energy Mater.*, 20(5), ID 1700743.
- [51]. Chen X.Z., Hoop M., Shamsudhin N., Huang T., Özkale B., Q. Li, Siringil E., Mushtaq F., Tizio L.D., Nelson B.J., S. Pa, 2017, Hybrid Magnetoelectric Nanowires for Nanorobotic Applications: Fabrication, Magnetoelectric Coupling, and Magnetically Assisted In Vitro Targeted Drug Delivery, *Advance Materials*, 29(8), ID 1605458.
- [52]. Sutar M.M., Tarale A.N., Jigajeni S.R., Kulkarni S.B., Reddy V.R., Joshi P.B., 2012, Magnetoelectric and magnetodielectric effect in Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> and Co<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>Fe<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>4</sub> composites, *Solid State Sciences*, 14, pp. 1064–1070.
- [53]. Hennings D. and Schnell A., 1982, Diffuse Ferroelectric Phase Transitions in Ba( $Ti_{1-\gamma}Zr_{\gamma}$ )O<sub>3</sub> Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 65, pp. 539.
- [54]. McQuarrie M. and Behnke F. W., 1954, Structural and Dielectric Studies in the System (Ba,Ca)(Ti,Zr)O<sub>3</sub>, *Journal of the American Ceramic Society*, 37, pp. 539.
- [55]. Liu Zhang Y., Wang, Chen X., Y, 2012, Effect of Ca substitution on the dielectric properties and Curie temperature of BaTiO<sub>3</sub> ceramic, *Journal* of Materials Science, 47, pp. 4567 – 4573.

- [56]. Zuo, R., Qi, H., Li, 2010, Dielectric and ferroelectric properties of calcium – modified barium titanate ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 93, pp. 2353 – 2356.
- [57]. Li C-X., Yang B., Zhang S-T., Zhang R. and Cao W-W., 2013, Effects of sintering temperature and poling conditions on the electrical properties of Ba<sub>0.70</sub>Ca<sub>0.30</sub>TiO<sub>3</sub> diphasic piezoelectric ceramics, *Ceramics Internationals*, 39, pp. 2967.
- [58]. Nam P.H., Phuc N.X., Tung D.K., Nguy V.Q., Nam N.H., Manh D.H., Phong P.T., 2020, Effect of superparamagnetic interaction on the magnetic heating efficiency of Co<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Co<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, *Physica B: Condensed Matter*, 591, ID 412246.
- [59]. Puli V. S., Pradhan D. K., Coondoo I., Panwar N., Adireddy S., Luo S., Katiyar R. S. and Chrisey D. B., 2019, Observation of large enhancement in energy-storage properties of lead-free polycrystalline 0.5BaZr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>–0.5Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub> ferroelectric thin films, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 52, ID 255304.
- [60]. Nadaud K., Nataf G. F., Jaber N., Bah M., Negulescu B., Andreazza P., Birnal P. and Wolfman J., 2024, Subcoercive field dielectric response of 0.5(Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub>)-0.5(BaZr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>) thin film: Peculiar third harmonic signature of phase transitions and residual ferroelectricity, *Applied Physics Letter*, 124, ID 042901.
- [61]. Mehjabee K., Ashutosh M., Jyoti S. and Pradeep S., 2019, Structural, optical and electrical properties of BaTiO<sub>3</sub>–NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> based multifunctional composites, *AIP Conference Proceedings*, 2142, ID 160012.
- [62]. Mane S. M., Pawar S. A., Patil D. S., Kulkarni S. B., Tayade N. T. and Shin J. C., 2020, Magnetoelectric, magnetodielectric effect and dielectric, magnetic properties of microwave-sintered lead-free x(Co<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)-(1-x)[0.5(Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub>)-0.5(BaZr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>)] particulate multiferroic composite, *Ceramics International*, 46, pp. 3311.

- [63]. Slimani Y. et al., 2024, Investigation of electrical and dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub>-based composite systems incorporated with various amounts of Co<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.1</sub>Fe<sub>1.9</sub>Ce<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub>, *Journal Materials Science, Materials Electronics*, 35, pp. 927.
- [64]. Jain A. et al., 2023, Emergence of magnetic and magnetoelectric characteristics (1-x)BaTi<sub>0.88</sub>Zr<sub>0.12</sub>O<sub>3</sub>-xNi<sub>0.75</sub>Co<sub>0.25</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dual phase ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*, 930, ID 167298.
- [65]. Ramana E. V. et al., 2016, Magnetoelectric studies on CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/0.5(BaTi<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>)-0.5(Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub>) lead-free bilayer thin films derived by the chemical solution deposition, Journal of Applied Physics, 120, ID 074108.
- [66]. Negi N. S. et al., 2018, Structural, multiferroic, dielectric and magnetoelectric properties of (1-x)Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>Ti<sub>0.90</sub>Zr<sub>0.10</sub>O<sub>3</sub>-(x)CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> lead-free composites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 456, pp. 292.
- [67]. Bernaoui C. R., Bendraoua A., Zaoui F., Gallardo J. J., Navas J., Boudia R. A., Djediai H., Goual N. H. and Adjdir M., 2022, Synthesis and characterization of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as reusable magnetic nanocatalyst for organic dyes catalytic reduction: Study of the counter anion effect, *Materials Chemistry and Physics*, 292, ID 126793.
- [68]. Ponpandian N., Balaya P. and Narayanasamy A., 2002, Electrical conductivity and dielectric behaviour of nanocrystalline NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14, ID 3221.
- [69]. T. Đ. Thành, Đ. S. Lâm, Đ. C. Linh, N. T. V. Chinh, P. H. Nam, T. N. Bách, T. B. Trung, N. T. N. Anh, Đ. H. Mạnh, Đ. Đ. Dũng, 2022, Tính chất điện, từ trong hệ vật liệu tổ hợp nano tinh thể 0,8Ba<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>TiO<sub>3</sub>-0,2NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Kỷ yếu Hội nghị Vật lý Chất rắn và Khoa học Vật liệu Toàn quốc SPMS2021, Cần Thơ, 1, pp. 186.
- [70]. T. Đ. Thành, Đ. S. Lâm, N. T. V. Chinh, Đ. C. Linh, T. B. Trung, P. H. Nam, Đ. Đ. Dũng, 2023, Đặc trưng multiferroic của vật liệu nano tổ hợp 0,8Ba<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>TiO<sub>3</sub>-0,2NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Kỷ yếu Hội nghị Vật lý Chất rắn và Khoa học Vật liệu Toàn quốc SPMS2023, Hồ Chí Minh, 1, pp. 53.

- [71]. Dinh Chi Linh, Dao Son Lam, Nguyen Thi Viet Chinh, Dang Duc Dung, Ngo Tran and Tran Dang Thanh, 2023, Enhanced ferroelectric and ferromagnetic properties of xNiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/(1-x)Ba<sub>0.94</sub>Ca<sub>0.06</sub>Ti<sub>0.975</sub>Zr<sub>0.025</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites, Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 14, pp. 025003.
- [72]. Nguyen Thi Viet Chinh, Tran Thi Ha Giang, Dao Son Lam, Ta Ngoc Bach, Nguyen Thi Ngoc Anh, Do Hung Manh, Dang Duc Dung, Ngo Tran, N. N. Poddubnaya, and Tran Dang Thanh, 2024, Magnetoelectric Interactions of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub> Multiferroic Nanocomposites, *The 5<sup>th</sup> International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications 04-07<sup>th</sup> August 2024, Quang Binh, Vietnam.*
- [73]. Tran Thi Ha Giang, Nguyen Thi Viet Chinh, Dao Son Lam, Dinh Chi Linh, Pham Hong Nam, Ta Ngoc Bach, Nguyen The Long, Do Hung Manh, Dang Duc Dung, Huynh Ngoc Toan, N N Poddubnaya and Tran Dang Thanh, 2024, Multiferroic properties of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub> nanocomposites, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 15, pp. 035003.
- [74]. Đỗ Hùng Mạnh, 2011, Luận án Tiến sĩ Khoa học vật liệu, Viện Khoa học vật liệu.
- [75]. Pecharsky Vitalij K. and Zavalij Peter Y., 2005, Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials, Springer, New York, USA.
- [76]. Dung N.T., Dang N.V., and Thanh T.D., 2021, Electrical and magnetic properties of La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> nanoparticle prepared by reactive milling method, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 12, pp. 015010.
- [77]. Padmapriya D. et al., 2021, Study of room-temperature magnetoelectric coupling in (1-x)BaTiO<sub>3</sub> and (x)NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> multiferroic composites, *Applied Physics Reviews*, 127, pp. 293.
- [78]. Chen W., Wang Z. H., Zhu W. and Tan O. K., 2009, Ferromagnetic, ferroelectric and dielectric properties of

Pb(Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>)O<sub>3</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> multiferroic composite thick films, *Journal* of *Physics D: Applied Physics*, 42, ID 075421.

- [79]. Lam D. S., Tung N. N., Dung D. D., Khuyen B. X., Lam V. D. and Thanh T. D., 2022, Electrical, magnetic and microwave absorption properties of multiferroic NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-BaTiO<sub>3</sub> nanocomposites, *Materials Research Express*, 9, ID 075004.
- [80]. Etier M., 2015, Magnetoelectric coupling on multiferroic cobalt ferrite– barium titanate ceramic composites with different connectivity schemes, *Acta Materialia*, 90, pp. 1.
- [81]. Bloch F., 1930, Zur Theorie des Ferromagnetismus, Zeitschrift für Physik, 61, pp. 206.
- [82]. Hendriksen P. V., Linderoth S. and Lindgard P. A., 1993, Finite-size modifications of the magnetic properties of clusters, *Physical Review B*, 48, pp. 7259.
- [83]. Ronos-Guivar J. A., Krohling A. C., Lopez E. O., Litterst F. J. and Passamani E. C., 2019, Superspinglass behavior of maghemite nanoparticles dispersed in mesoporous silica, *Journal of Magnetism* and Magnetic Materials, 485, pp. 142.