NGUYỄN HOÀNG YẾN

VẬT LÝ NGUYÊN TỬ VÀ HẠT NHÂN

2025

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

Họ và tên tác giả luận văn
Nguyễn Hoàng Yến

SỬ DỤNG PHƯƠNG PHÁP NHIỄU XẠ NEUTRON KHẢO SÁT CẤU TRÚC TINH THỂ VÀ PHA TRẬT TỰ TỪ TRONG VẬT LIỆU Pr_2FeCrO_6

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Nha Trang - Năm 2025

BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

Họ và tên tác giả luận văn
Nguyễn Hoàng Yến

SỬ DỤNG PHƯƠNG PHÁP NHIỄU XẠ NEUTRON KHẢO SÁT CẤU TRÚC TINH THỂ VÀ PHA TRẬT TỰ TỪ TRONG VẬT LIỆU Pr_2FeCrO_6

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Vật lý nguyên tử và hạt nhân

Mã số: 8 44 01 06

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC :
1. TS ĐINH THANH KHẨN
2. TS. HÀ XUÂN VINH

Nha Trang, 2025

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam kết rằng luận văn thạc sĩ với đề tài "**SỬ DỤNG PHƯƠNG PHÁP NHIỄU XẠ NEUTRON KHẢO SÁT CẤU TRÚC TINH THỂ VÀ PHA TRẬT TỰ TỪ TRONG VẬT LIỆU Pr_2FeCrO_6**" là kết quả nghiên cứu của riêng tôi, dưới sự hướng dẫn của TS Đinh Thanh Khẩn và TS Hà Xuân Vinh.

Các số liệu, kết quả và nội dung trong luận văn được trình bày trung thực, không sao chép hoặc vi phạm bất kỳ quy định nào về đạo đức nghiên cứu khoa học.

Nếu có bất kỳ hành vi gian lận hay vi phạm nào trong quá trình thực hiện luận văn, tôi xin hoàn toàn chịu trách nhiệm trước nhà trường và pháp luật.

Tôi xin chân thành cảm ơn!

Nha Trang, ngày 17 tháng 04 năm 2025

Tác giả

Nguyễn Hoàng Yến

LỜI CẢM ƠN

Trước hết, tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến TS. Đinh Thanh Khẩn và TS. Hà Xuân Vinh, hai thầy đã tận tình hướng dẫn, hỗ trợ và động viên tôi trong suốt quá trình thực hiện luận văn này. Sự tận tâm và những lời khuyên quý báu của hai thầy đã giúp tôi hoàn thành nghiên cứu một cách tốt nhất.

Tôi cũng xin gửi lời cảm ơn chân thành đến các Ban giám đốc, các thầy giáo, cô giáo trong Khoa Vật Lý và Phòng Đào Tạo của Học Viện Khoa Học và Công Nghệ, những người đã truyền đạt kiến thức và tạo điều kiện thuận lợi để tôi có thể hoàn thành chương trình học cũng như luận văn này.

Bên cạnh đó, tôi xin cảm ơn TS. Đoàn Phan Thảo Tiên thuộc Viện Nghiên Cứu và Ứng Dụng Công Nghệ Nha Trang đã luôn giúp đỡ, hỗ trợ tôi trong suốt thời gian nghiên cứu. Luận văn đã được thực hiện dưới sự hỗ trợ của đề tài với mã số QTBY01.05/24-25 (Chủ nhiệm đề tài Đoàn Phan Thảo Tiên; Chuyên gia/thành viên chính TS.Đinh Thanh Khẩn và TS. Hà Xuân Vinh).

Cuối cùng, tôi cũng xin chân thành cảm ơn gia đình, người thân và bạn bè đã luôn động viên khích lệ tôi vượt qua mọi khó khăn trong suốt quá trình học tập và thực hiện luận văn.

Nha Trang, ngày 17 tháng 04 năm 2025

Tác giả

Nguyễn Hoàng Yến

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN ..... **i**
LỜI CẢM ƠN ..... **ii**
DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT ..... **iv**
DANH MỤC BẢNG BIỂU ..... **v**
DANH MỤC HÌNH ẢNH ..... **vi**
MỞ ĐẦU **1**
Chương 1. TỔNG QUAN LÝ THUYẾT **6**
1.1 SƠ LƯỢC VỀ LỊCH SỬ NEUTRON 6
1.2. TÍNH CHẤT CỦA NEUTRON 8
1.3. TƯƠNG TÁC GIỮA NEUTRON VÀ VẬT CHẤT 9
1.4. PHƯƠNG PHÁP NHIỄU XẠ NEUTRON. 15
1.5. TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU ĐA PHA ĐIỆN TỪ 17
1.6. TỔNG QUAN VỀ PHỨC HỢP OXIT CÓ CẤU TRÚC PEROVSKITE 19
1.7. TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU Pr_2FeCrO_6 22
Chương 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU **26**
2.1. PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO MẪU 26
2.2. PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH CẤU TRÚC 29
2.2.1. Cơ sở phương pháp nhiễu xạ dạng bột 29
2.2.2. Phân tích số liệu bằng phương pháp Rietveld 30
2.2.3. Phương pháp nhiễu xạ tia X 31
2.2.4. Phương pháp nhiễu xạ neutron 31
2.2.4.1. Hệ phổ kế DN-12 32
2.2.4.2. Hệ phổ kế DN-6 33
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN **35**
3.1. CẤU TRÚC TINH THỂ CỦA Pr_2FeCrO_6 TẠI NHIỆT ĐỘ PHÒNG. 35
3.2. HÌNH THÁI BỀ MẶT VÀ THÀNH PHẦN HÓA HỌC 36
3.3. SỰ PHỤ THUỘC NHIỆT ĐỘ CỦA CÁC ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC VÀ TỪ TÍNH CỦA VẬT LIỆU Pr_2FeCrO_6 39
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ **47**
TÀI LIỆU THAM KHẢO **48**

DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT

Tên viết tắt	Tiếng Anh	Tiếng Việt
AFM	Antiferromagnetic	Phản sắt từ
EDS	Energy-dispersive X-ray spectroscopy	Phổ tán sắc năng lượng
FM	Ferromagnetic	Sắt từ
ME	magnetoelectric effect	Hiệu ứng từ điện
NAA	Neutron Activation Analysis	Phân tích kích hoạt neutron
NPD	Neutron powder diffraction	Nhiễu xạ bột neutron
TOF	Time of flight	Thời gian bay
XRD	X-ray diffraction	Nhiễu xạ tia X

DANH MỤC BẢNG BIỂU

Bảng 1.1 Các thông số cơ bản của hạt neutron 9
Bảng 2.1. Bảng tóm tắt quy trình chế tạo mẫu bằng phương pháp phản ứng pha rắn 29
Bảng 2.2. Các thông số kỹ thuật chính của phổ kế DN-12 33
Bảng 2.3. Các thông số kỹ thuật chính của phổ kế DN-6 34
Bảng 3.1. Tỉ lệ phần trăm nguyên tử của các nguyên tố trong vật liệu Pr_2FeCrO_6. 38
Bảng 3.2. Các thông số cấu trúc và từ tính của Pr_2FeCrO_6 được xác đinh từ sự tinh chỉnh Rietveld dữ liệu NPD 45

DANH MỤC HÌNH ẢNH

Hình 1.1. Sơ đồ thí nghiệm giúp James Chadwick khám phá ra neutron vào năm 1932. 7
Hình 1.2. Sơ đồ minh họa đặc tính của neutron 7
Hình 1.3. Sự phụ thuộc của tiết diện tán xạ không đàn hồi vào năng lượng E..... 13
Hình 1.4. Mô hình nhiễu xạ neutron trên tinh thể 16
Hình 1.5. Vật liệu multiferroics mang cả hai tính chất: tính sắt điện và tính sắt từ 18
Hình 1.6. Cấu trúc perrovskite ABX_3 lập phương lí tưởng 20
Hình 1.7. Sự sắp xếp của các bát diện trong cấu trúc 20
Hình 1.8. Dạng cấu trúc double perovskite $A_2BB'O_6$ 22
Hình 1.9. Sự sắp xếp của các bát diện trong cấu trúc. 23
Hình 2.1. Quy trình chế tạo mẫu bằng phương pháp phản ứng pha rắn 26
Hình 2.2. Nghiền hỗn hợp bằng cối mã não 27
Hình 2.3. Lò nung hãng Nabertherm (Đức), nhiệt độ nung lên tới 1800°C. 28
Hình 2.4. Hệ đo nhiễu xạ tia X D8 Advance Eco (Bruker, Đức). 31
Hình 2.5. Cấu trúc hệ thống nhiễu xạ theo phương pháp thời gian bay. 32
Hình 2.6. Hệ thống detector của phổ kế DN-12. 33
Hình 3.1. Giản đồ XRD của vật liệu Pr_2FeCrO_6 ở nhiệt độ phòng. 35
Hình 3.2. Cấu trúc tinh thể trực thoi thuộc nhóm đối xứng Pnma của Pr_2FeCrO_6. 36
Hình 3.3. Hình thái bề mặt của vật liệu Pr_2FeCrO_6 được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét. 37
Hình 3.4. Phổ tán sắc năng lượng tia X của Pr_2FeCrO_6. 37
Hình 3.5. EDS mapping được thực hiện trên một vùng bề mặt đại diện của Pr_2FeCrO_6. 39
Hình 3.6. Giản đồ NPD của Pr_2FeCrO_6 tại các nhiệt độ khác nhau. 40
Hình 3.7. Sự phụ thuộc nhiệt độ của các hằng số mạng của Pr_2FeCrO_6. 41
Hình 3.8. Sự thay đổi trong thể tích ô đơn vị của Pr_2FeCrO_6 theo nhiệt độ. 41
Hình 3.9. Sự phụ thuộc nhiệt độ của các chiều dài liên kết trong Pr_2FeCrO_6. 42

Hình 3.10. Sự phụ thuộc nhiệt độ của các góc liên kết trong Pr_2FeCrO_6. . 43
Hình 3.11. (a) Trật tự phản sắt từ loại G của các spin tại vị trí Fe^{3+}/Cr^{3+}. (b) Moment từ trung bình của pha phản sắt từ loại G theo nhiệt độ. 44

MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn đề tài

Trong lĩnh vực nghiên cứu vật liệu tiên tiến, việc xác định cấu trúc tinh thể và các đặc tính từ của vật liệu đóng vai trò đặc biệt quan trọng trong phát triển các ứng dụng công nghệ cao như bộ nhớ phi truyền thống, cảm biến từ và thiết bị spintronics. Trong đó, vật liệu đa pha điện từ (multiferroics) – là những vật liệu thể hiện đồng thời tính chất sắt điện và sắt từ – được xem là một trong những hướng nghiên cứu giàu tiềm năng. Mối tương quan giữa các pha này không những giúp điều khiển tính chất điện thông qua từ trường (hoặc ngược lại), mà còn mở ra triển vọng rút gọn kích thước và tăng hiệu suất cho các thiết bị điện tử.

Để làm rõ bản chất vật lý của các vật liệu đa pha điện từ, việc xác định cấu trúc tinh thể cũng như các pha trật tự từ là điều cần thiết. Trong số các phương pháp thăm dò, phân tích chuyên sâu cấu trúc vật liệu, phương pháp nhiễu xạ neutron là một công cụ không thể thiếu. Nhiễu xạ neutron tương tự như nhiễu xạ tia X nhưng có khả năng khảo sát đồng thời cả pha cấu trúc và pha trật tự từ của vật liệu- điều mà nhiễu xạ tia X không thực hiện được. Neutron có đặc tính tương tác với hạt nhân nguyên tử hơn là lớp vỏ điện tử, nên độ truyền sâu của neutron trong vật liệu cũng lớn hơn so với tia X. Đồng thời việc tán xạ trên hạt nhân cho phép nhiễu xạ neutron vừa xác định được cấu trúc tinh thể của vật liệu như nhiễu xạ tia X, vừa có thể xác định chính xác vị trí của các nguyên tử nhẹ như O và H, cũng như phân biệt các nguyên tố gần nhau về số nguyên tử hoặc các đồng vị. Đặc biệt, do neutron có moment từ nên phương pháp nhiễu xạ neutron còn cung cấp thông tin về cấu trúc từ – điều mà nhiễu xạ tia X không thể làm được. Đây chính là ưu điểm nổi bật để nhiễu xạ neutron được sử dụng phổ biến khi nghiên cứu các vật liệu có trật tự từ phức tạp như vật liệu đa pha điện từ.

Hiện nay, trong ngành khoa học vật liệu, vật liệu đa pha điện từ đang thu hút nhiều sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học trong nước, do tồn tại pha sắt điện và sắt từ trong cùng một pha cấu trúc của vật liệu, cũng như mối tương quan từ điện trong các vật liệu này. Mối tương quan điện từ là một tính chất quan trọng của các vật liệu đa pha điện từ. Tính chất này có thể giúp cho chúng ta điều khiển được tính chất điện của vật liệu thông qua điều khiển từ trường và ngược lại, cũng như rút gọn kích thước của các linh kiện

điện tử.

Để nghiên cứu mối tương quan điện từ trong các vật liệu đa pha điện từ thì việc làm rõ cấu trúc tinh thể và các pha trật tự từ trong các vật liệu là hết sức quan trọng.

2. Tình hình nghiên cứu trên thế giới và ở Việt Nam

Năm 1945, E. O. Wollan và C. Shull đã lần đầu tiên thực hiện thành công một nhiễu xạ nơtron. Sau đó, vào khoảng những năm 70 của thế kỉ 20, nhiễu xạ với các nơtron chậm đã được ứng dụng để nghiên cứu các vật liệu từ [1]. Trong việc nghiên cứu tính sắt điện của vật liệu thì nhiễu xạ neutron trở thành phương pháp hữu hiệu do nó có thể xác định chính xác vị trí nguyên tử trong cấu trúc vật liệu như đã nói ở phần mở đầu. Mặc dù neutron trung hòa điện tích nhưng sự tồn tại moment từ của neutron là một đặc tính hết sức quan trọng giúp nó trở nên hết sức hữu hiệu trong việc nghiên cứu các trật tự từ bên trong các vật liệu. Chính vì vậy mà nhiễu xạ nơtron đã và đang được ứng dụng rất nhiều trong việc nghiên cứu cấu trúc tinh thể và các pha trật tự từ trong vật liệu đa pha điện từ. Sosnowska và cộng sự đã xác định thành công cấu trúc từ xoắn ốc của vật liệu đa pha điện từ $BiFeO_3$ bằng nhiễu xạ neutron [2]. Kết quả nghiên cứu này đã tạo tiền đề để các nhà nghiên cứu sử dụng nhiễu xạ neutron trong nghiên cứu tính chất điện từ của nhiều vật liệu đa pha điện từ khác [3-5]. Đặc biệt, hiện nay với việc có thể điều khiển chính xác các thông số nhiệt động như nhiệt độ, áp suất, các phép đo nhiễu xạ tia X ở các vùng nhiệt độ, áp suất khác nhau đã góp phần làm sáng tỏ dần bản chất các pha điện, từ và các mối tương quan điện từ trong các vật liệu đa pha điện từ [6-7].

Các vật liệu đa pha điện từ đã được quan tâm nghiên cứu từ cuối của thế kỉ thứ 20. Tên gọi "vật liệu đa pha điện từ" được định nghĩa lần đầu bởi Hans Schmid vào năm 1994 để chỉ những vật liệu có nhiều hơn một trong ba pha sắt điện, sắt từ và sắt đàn hồi trong cùng một pha cấu trúc [8]. Người ta chia các vật liệu đa pha điện từ làm hai loại : Loại I (cơ chế hình thành pha sắt điện và sắt từ là khác nhau) và loại II (có mối tương quan từ điện mạnh) [9]. Trong số các vật liệu đa pha điện từ, vật liệu double perovskite $A_2BB'O_6$ (A: ion kiềm hoặc đất hiếm, B và B': các ion kim loại chuyển tiếp) đã và đang thu hút sự quan tâm nghiên cứu lớn của các nhà khoa học do cấu trúc từ phức tạp của chúng như tính bất thỏa từ gây ra bởi sự sắp xếp đặc biệt của các tương tác từ cạnh tranh [10-14]. Trong số các vật liệu double perovskite, vật liệu

Pr_2FeCrO_6 bởi vì hiệu ứng từ điện trở và khả năng ứng dụng của nó trong lĩnh vực spintronic [15].

Hiện nay, vật liệu đa pha điện từ cũng đang thu hút nhiều sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học trong nước. Có thể kể đến một số nhóm nghiên cứu tại Viện Khoa học Vật liệu – Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam, Đại học Quốc gia Hà Nội, Đại học Sư phạm Hà Nội, Đại học Bách khoa Hà Nội, Đại học Thái Nguyên, Đại học Huế, Đại học Đà Nẵng, Đại học Duy Tân… Có thể thấy hiện nay các nhà khoa học trong nước đang tập trung vào hai hướng để phát triển các vật liệu đa pha điện từ. Hướng thứ nhất là pha tạp các iôn kim loại chuyển tiếp có từ tính vào các vật liệu sắt điện như $BaTiO_3$ [16,17] Một hướng khác là nghiên cứu cải thiện mối tương quan từ điện trong các vật liệu đa pha điện từ cổ điển như $BiFeO_3$ bằng cách pha tạp vào các vị trí Bi và Fe [18-20]. Tuy nhiên, việc ứng dụng kỹ thuật nhiễu xạ neutron vào nghiên cứu các vật liệu đa pha điện từ còn gặp nhiều hạn chế về mặt thiết bị.

Hiện nay, ở Việt Nam vẫn chưa có trung tâm nghiên cứu được trang bị hệ thống nhiễu xạ neutron, dẫn đến sự hạn chế trong việc khai thác công nghệ phân tích tiên tiến này. Do đó, việc nghiên cứu áp dụng phương pháp nhiễu xạ neutron vào khảo sát vật liệu đa pha điện từ là cần thiết và có ý nghĩa khoa học, thực tiễn sâu sắc. Thêm vào đó, việc khảo sát đồng thời cấu trúc tinh thể và cấu trúc từ của vật liệu có cấu trúc double perovskite như Pr_2FeCrO_6 – một loại vật liệu có nhiều tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực spintronic bằng phương pháp neutron chưa được thực hiện. Vì vậy, trong giới hạn của luận văn này chúng tôi đề xuất khảo sát cấu trúc tinh thể và pha trật tự từ trong các phức oxide có cấu trúc double perovskite bằng cách sử dụng phương pháp nhiễu xạ neutron nhằm hiểu rõ hơn về đặc tính của vật liệu Pr_2FeCrO_6. Đồng thời cho thấy sự cần thiết của việc đầu tư nghiên cứu và quan tâm hơn tới ứng dụng của nhiễu xạ neutron trong khoa học và cuộc sống.

3. Mục tiêu đề tài

Mục tiêu chính của đề tài là chế tạo thành công vật liệu Pr_2FeCrO_6 bằng phương pháp phản ứng pha rắn, và khảo sát một cách hệ thống tính chất cấu trúc tinh thể và cấu trúc từ của vật liệu nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ neutron. Từ việc khảo sát sẽ góp phần làm sáng tỏ mối liên hệ giữa cấu trúc và tính chất điện – từ của vật liệu đa pha điện từ.

4. Nội dung nghiên cứu

Cấu trúc của luận văn: luận văn gồm 3 chương:

Chương 1: Tổng quan

Chương 2: Phương pháp nghiên cứu

Chương 3: Kết quả và thảo luận

Kết luận và kiến nghị

Tài liệu tham khảo.

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

Đề tài sử dụng nhiễu xạ neutron để nghiên cứu cấu trúc từ và cấu trúc tinh thể của vật liệu đa pha điện từ. Đây là hướng nghiên cứu hiện đại với công cụ phân tích có độ chính xác cao. Thông qua phương pháp nhiễu xạ neutron, các nhà nghiên cứu có thể làm rõ cấu trúc vật liệu ở mức nguyên tử – điều kiện tiên quyết để hiểu và điều khiển tính chất vật lý của chúng. Phương pháp nhiễu xạ neutron dựa trên nguyên lý tán xạ đàn hồi của neutron và tương tác neutron với mạng tinh thể và moment từ. Qua đó cho phép các nhà nghiên cứu phân biệt rõ các pha tinh thể và xác định sự định hướng của moment từ nhờ vào tính nhạy cảm với spin hạt nhân và moment từ.

Bên cạnh đó, nhiễu xạ neutron còn có khả năng xuyên sâu vào vật liệu, cho phép nghiên cứu cấu trúc bên trong mà không làm thay đổi trạng thái mẫu, đặc biệt hữu ích đối với các vật liệu từ có cấu trúc phức tạp hoặc chứa nhiều pha. Với sự phát triển của các nguồn neutron mạnh và kỹ thuật phân tích hiện đại, phương pháp này ngày càng trở thành công cụ quan trọng trong vật lý vật liệu và khoa học vật liệu. Việc áp dụng nhiễu xạ neutron vào nghiên cứu vật liệu đa pha điện từ không chỉ giúp làm sáng tỏ các cơ chế vật lý cơ bản mà còn định hướng cho việc thiết kế và chế tạo vật liệu chức năng mới.

Ngoài ra, nghiên cứu cấu trúc từ và cấu trúc tinh thể bằng nhiễu xạ neutron còn đóng vai trò then chốt trong việc hiểu rõ các hiện tượng ghép giữa tính chất điện và từ – đặc trưng của vật liệu đa pha điện từ. Những thông tin chi tiết thu được từ phổ nhiễu xạ cho phép xác định các tham số mạng, vị trí nguyên tử, trật tự từ và sự chuyển pha trong vật liệu, từ đó hỗ trợ việc điều chỉnh thành phần hoặc điều kiện chế tạo để tối ưu hóa tính chất ứng dụng. Đây là nền tảng khoa học quan trọng trong việc thúc đẩy sự phát triển của các công nghệ tiên tiến với các ứng dụng trong cảm biến từ, bộ nhớ spintronics, hay thiết bị điều khiển điện – từ thông minh. Những kết quả thu được từ nghiên cứu này có thể được ứng dụng trong các lĩnh vực như vi điện tử, công nghệ

thông tin, năng lượng tái tạo và hàng không – vũ trụ. Đồng thời, việc làm chủ và ứng dụng kỹ thuật nhiễu xạ neutron trong nước còn giúp nâng cao năng lực nghiên cứu cơ bản và phát triển công nghệ vật liệu, góp phần vào quá trình công nghiệp hóa, hiện đại hóa đất nước. Từ đó chỉ ra sự cần thiết của việc đầu tư xây dựng và phát triển năng lực nghiên cứu nhiễu xạ neutron tại Việt Nam.

6. Những đóng góp của luận văn

- Tổng hợp lý thuyết về vật liệu đa pha điện từ.
- Phân tích vai trò và hiệu quả của nhiễu xạ neutron trong nghiên cứu cấu trúc và trật tự từ.
- Ứng dụng nhiễu xạ neutron để phân tích vật liệu thuộc nhóm double perovskite, làm rõ mối liên hệ giữa cấu trúc và tính chất từ – điện.
- Đề xuất kiến nghị về việc phát triển kỹ thuật nhiễu xạ neutron trong nghiên cứu khoa học vật liệu ở Việt Nam.

Chương 1. TỔNG QUAN LÝ THUYẾT

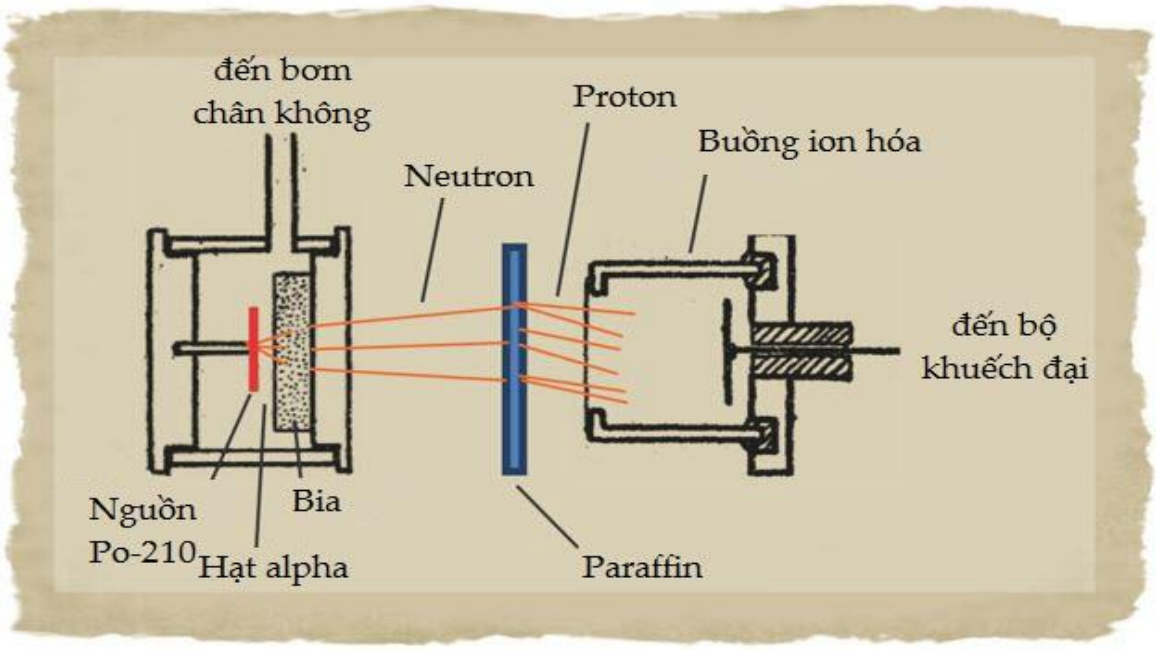
1.1 SƠ LƯỢC VỀ LỊCH SỬ NEUTRON

Lịch sử của hạt neutron bắt đầu từ những năm đầu của thế kỷ XX, khi các nhà khoa học bắt đầu hiểu rõ hơn về cấu trúc của nguyên tử. Trong mô hình nguyên tử của Rutherford năm 1911, nguyên tử được mô tả là có một hạt nhân nhỏ mang điện tích dương, được bao quanh bởi các electron mang điện tích âm. Tuy nhiên, mô hình của Rutherford không giải thích được lý do nguyên tử có khối lượng lớn trong khi khối lượng của electron rất nhỏ. Rutherford đề xuất rằng có một loại hạt khác, không mang điện và có khối lượng lớn, tồn tại trong hạt nhân để giải thích cho khối lượng của nguyên tử. Ông gọi hạt này là neutron, dựa trên từ Latinh "neuter" có nghĩa là trung tính và hậu tố Hy Lạp "-on" được sử dụng trong tên của các hạt hạ nguyên tử như electron và proton [21].

Sự tồn tại của neutron được tiên đoán chính xác bởi nhà hóa học người Mỹ W.D. Harkins vào năm 1920. Ông cũng là người đầu tiên sử dụng từ "neutron" trong mối liên hệ với hạt nhân nguyên tử. Trong suốt những năm 1920, các nhà vật lý đã cố gắng tìm kiếm bằng chứng về sự tồn tại của neutron thông qua các thí nghiệm. Tuy nhiên, các nỗ lực này không thành công do những hạn chế về công nghệ và hiểu biết vật lý học vào thời điểm đó. Các mô hình hạt nhân nguyên tử được cấu tạo bởi các proton và "electron hạt nhân" đã gặp phải nhiều vấn đề, đặc biệt là việc cố gắng đưa các mô hình phù hợp với nguyên lý bất định của Heisenberg trong cơ học lượng tử.

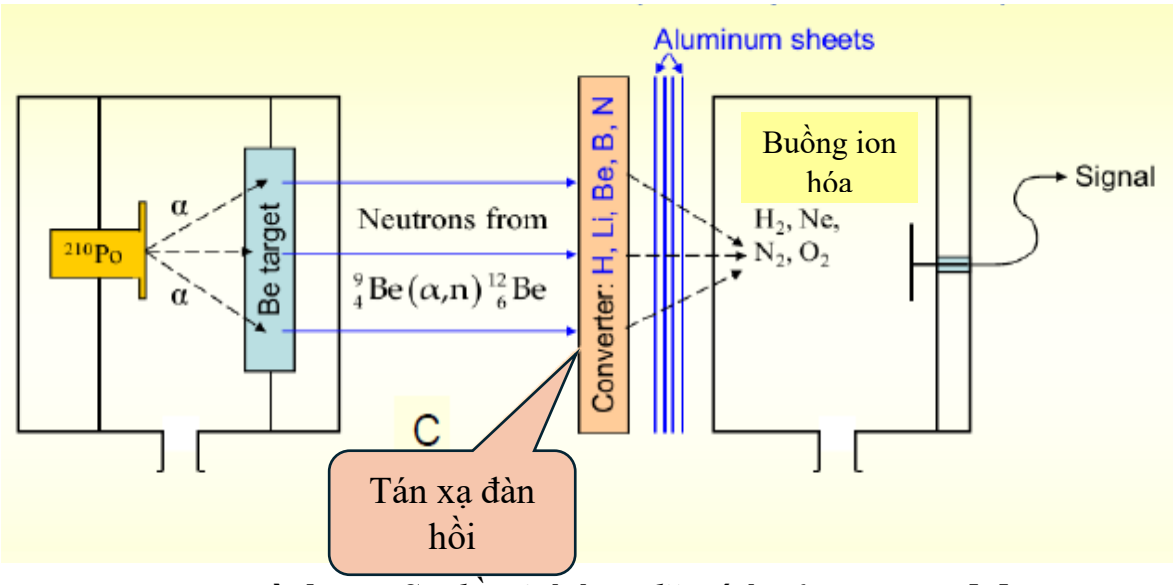
Vào năm 1931, hai nhà khoa học là Walther Bothe và Herbert Becker ở Đức phát hiện ra một bức xạ xuyên thấu bất thường, ít bị hấp thụ trong chì khi tiến hành bắn phá Lithium (Li), Beryllium (Be), Boron (B) và các nguyên tố khác bằng các hạt anpha từ Polonium. Bức xạ này có đặc tính là không bị ảnh hưởng bởi điện trường, vì vậy Bothe và Becker cho rằng nó là bức xạ gamma [21]. Năm 1932, hai nhà khoa học ở Pháp là Frédéric Joliot và Irène Joliot – Curie đã nhận thấy bức xạ này khi tác dụng lên parafin hoặc bất kì hợp chất nào chứa hydro, thì bức xạ có thể phóng ra chùm proton năng lượng lên đến 5MeV. Điều này không thể thuyết phục được nhà vật lý người Anh James Chadwick về cách giải thích về tia gamma. Lý do là để có thể làm tán xạ được hạt proton từ paraffin thì chùm gamma cần phải có năng lượng rất lớn (50 MeV) [22].

Cuối cùng, vào năm 1932, sau hai tuần nghiên cứu, James Chadwick đã thực hiện một loạt các thí nghiệm trên những tấm chắn khác nhau như Heli, Nitơ và Liti, chứng minh được sự tồn tại của neutron cũng như tìm được những đặc tính của neutron.



Hình 1.1. *Sơ đồ thí nghiệm giúp James Chadwick khám phá ra neutron vào năm 1932 [3].*

Chadwick quan sát thấy khi bắn các hạt alpha vào beryllium, một loại bức xạ không mang điện được phát ra, chùm hạt có khả năng đâm xuyên lớn và không gây ion hóa buồng Wilson. Từ đó, ông kết luận đây chính là một hạt không có điện tích gọi là neutron mà Rutherford đã tiên đoán [3].



Hình 1.2. *Sơ đồ minh họa đặc tính của neutron [4]*

Phát hiện đã mở ra một kỷ nguyên mới trong vật lý hạt nhân và đã đóng góp quan trọng vào sự phát triển của công nghệ hạt nhân, bao gồm cả việc chế tạo bom nguyên tử vào năm 1945. Đồng thời, phát hiện này đã giúp Chadwick nhận giải Nobel Vật lý vào năm 1935.

Từ phát hiện của Chadwick, neutron đã trở thành một chủ đề nghiên cứu chính trong vật lý hạt nhân. Các nhà khoa học đã khám phá ra neutron có thể gây ra các phản ứng hạt nhân khi chúng va chạm với các nguyên tử khác, dẫn đến việc tạo ra các nguyên tố mới và giải phóng năng lượng. Sự va chạm của neutron với các nguyên tử khác đã dẫn đến sự phát triển của lò phản ứng hạt nhân và năng lượng hạt nhân, cung cấp một nguồn năng lượng mới cho nhân loại. Neutron có nhiều ứng dụng trong các lĩnh vực khác nhau, từ y học trong việc điều trị ung thư bằng phương pháp bắn neutron, đến công nghiệp trong việc kiểm tra vật liệu và cấu trúc bằng phương pháp phân tích neutron.

1.2. TÍNH CHẤT CỦA NEUTRON

Neutron là một trong những hạt cơ bản tạo nên nguyên tử, nằm ở hạt nhân cùng với proton. Khối lượng của neutron là $1,675.10^{-27}$ kg, gần bằng khối lượng của proton. Neutron đóng vai trò quan trọng trong việc xác định các đồng vị của nguyên tố, vì số lượng neutron trong hạt nhân có thể thay đổi mà không ảnh hưởng đến số proton, định danh cho nguyên tố đó. Điểm khác biệt lớn nhất của neutron so với các hạt khác là neutron không mang điện, tức là neutron có điện tích trung hòa. Điều này cho phép neutron có khả năng đâm xuyên qua các lớp vật chất mà không bị lực điện từ tác động nhiều như proton hay electron [25]. Neutron được mô tả là một hạt fermion, thuộc nhóm hadron, và có thể phân rã thành proton, electron và antineutrino thông qua quá trình phân rã beta [26]. Cấu trúc quark của neutron bao gồm một hạt quark up và hai hạt quark down, liên kết với nhau bởi tương tác mạnh thông qua hạt gluon. Tương tác mạnh cũng giữ cho các nucleon trong hạt nhân liên kết với nhau, tạo ra lực hạt nhân- một trong bốn tương tác cơ bản của vật lý hạt. Vì vậy, neutron đóng vai trò quan trọng trong việc duy trì sự ổn định của hạt nhân, tạo ra sự cân bằng lực đẩy giữa các proton mang điện tích dương trong hạt nhân.

Các tính chất khác của neutron, như spin ½ và tính chất không mang điện, làm cho neutron trở thành công cụ quan trọng trong nghiên cứu vật lý hạt nhân và vật lý vật chất ngưng tụ. Neutron được sử dụng trong các thí nghiệm phản xạ neutron để nghiên cứu cấu trúc và động học của vật chất.

Ngoài ra, neutron còn có vai trò trong việc sản xuất các đồng vị phóng xạ dùng trong y học và công nghiệp, cũng như được sử dụng trong nghiên cứu vật lý thiên văn hạt nhân, giúp hiểu biết về quá trình tổng hợp các nguyên tố trong vũ trụ.

Thêm vào đó, neutron cũng tham gia vào các phản ứng hạt nhân như phân hạch và tổng hợp. Các phản ứng này là nguyên nhân tạo ra năng lượng trong các nhà máy điện hạt nhân và bom hạt nhân. Trong lĩnh vực nghiên cứu, neutron được sử dụng trong các kỹ thuật chụp ảnh để nghiên cứu cấu trúc vật liệu. Neutron cũng có thể biến đổi thành proton thông qua quá trình phóng xạ beta, một quá trình quan trọng trong hiện tượng phóng xạ tự nhiên [26] và các ứng dụng khác của neutron trong y học và công nghiệp.

Các đặc tính cơ bản của neutron:

Bảng 1.1 *Các thông số cơ bản của hạt neutron [5]*

Đặc điểm	**Giá trị**
Khối lượng (m)	$1,675.10^{-27}$ kg (1,008662u)
Điện tích (q_n)	0 C
Spin (s)	+1/2
Momen từ (μ)	$-1,91348\mu_n$ ($\mu_n = e\hbar/2m_pc$)
Năng lượng (E)	$\frac{h^2}{2m\lambda^2}$ (MeV)
Tính hấp dẫn (g)	979,7 cm/s^2
Thời gian sống trung bình (t)	887

1.3. TƯƠNG TÁC GIỮA NEUTRON VÀ VẬT CHẤT

Neutron có khả năng tương tác với vật chất thông qua các va chạm vật lý giữa những hạt neutron với các hạt nhân nguyên tử. Khi neutron va chạm vào hạt nhân, neutron có thể gây ra phản ứng tán xạ, trong đó neutron bị lệch hướng và mất một phần năng lượng của mình. Phản ứng tán xạ có thể là đàn hồi, nơi neutron và hạt nhân mục tiêu đều bảo toàn tổng năng lượng và động lượng; hoặc không đàn hồi, nơi năng lượng được truyền từ neutron sang hạt nhân, làm cho hạt nhân trở nên kích thích và phát ra bức xạ gamma. Ngoài ra, neutron cũng có thể bị hấp thụ bởi hạt nhân, dẫn đến các phản ứng hấp thụ như bắt giữ phóng xạ, phân hạch hạt nhân, hoặc phát ra các hạt mang điện như proton hoặc hạt alpha.

Một trong những đặc điểm quan trọng của neutron là neutron có thể xuyên qua vật chất mà không bị ảnh hưởng bởi các electron xung quanh hạt nhân hoặc bởi trường điện do hạt nhân mang điện tích dương tạo ra. Điều này là do neutron không mang điện, và do đó, neutron không tương tác trực tiếp với các hạt mang điện. Tuy nhiên, khi neutron va chạm với hạt nhân, neutron có thể gây ra ion hóa gián tiếp, ví dụ như khi neutron va chạm vào hạt nhân hydro, tạo ra proton phóng xạ (proton nhanh).

Độ tương tác của neutron với vật chất được mô tả thông qua các tiết diện ngang. Tiết diện ngang được định nghĩa là thước đo xác suất xảy ra tương tác giữa neutron và hạt nhân mục tiêu. Tiết diện ngang vi mô được đo bằng đơn vị barn, 1 bar = 10^{-28} m^2 [27] và thể hiện 'diện tích mục tiêu' hiệu quả mà một hạt nhân tương tác với neutron tới gần với mức xác suất là 100%. Tiết diện ngang vĩ mô phụ thuộc vào tiết diện ngang vi mô và mật độ của vật liệu, được tính theo công thức [28]:

$$\sum = \sigma.N \qquad (1.1)$$

với σ là tiết diện ngang vi mô và N là mật độ hạt nhân.

Để nghiên cứu quá trình tương tác của neuton với vật chất, neutron được theo các mức năng lượng. Bao gồm [28]:

- Năng lượng từ 0-1 eV là neutron nhiệt hay còn gọi là neutron chậm. Đây là các neutron khi ở trong các môi trường kích thước lớn, neutron sẽ ở trạng thái cân bằng nhiệt động với các nguyên tử của môi trường xung quanh, ít có khả năng mất hay hấp thụ năng lượng, và phân bố năng lượng theo phân bố Maxwell.
- Năng lượng từ 1 eV- 1 keV là neutron trên nhiệt.
- Năng lượng từ 1 keV- 1 MeV là neutron trung gian hay còn gọi là neutron cộng hưởng. Vì xác suất tương tác của các neutron với các hạt nhân có tính cộng hưởng khi chúng ở trong mức năng lượng này.
- Năng lượng neutron từ 1 MeV - 10 MeV là neutron nhanh.

Các neutron có thể tương tác với hạt nhân theo nhiều cách khác nhau, bao gồm tán xạ, hấp thụ neutron, bắt giữ phóng xạ, phân hạch hạt nhân, và phát ra neutron.

Đối với sự tán xạ của neutron sẽ phụ thuộc vào việc neutron có xuyên sâu vào bên trong hạt nhân hay không. Từ đó neutron được chia thành 2 loại tán xạ [28]:

- ✓ Tán xạ đàn hồi.
- ✓ Tán xạ không đàn hồi, tán xạ đàn hồi cộng hưởng các phản ứng hạt nhân: (n,γ), (n,p), (n,α)….

a. Tán xạ đàn hồi

Tán xạ đàn hồi là tương tác xảy ra khi hạt nhân không thay đổi hoặc hạt nhân có các thành phần đồng vị.

Tán xạ đàn hồi gồm tán xạ đàn hồi thế và tán xạ đàn hồi cộng hưởng. Khi xảy ra tương tác tán xạ đàn hồi thì neutron không thể xuyên sâu vào bên trong hạt nhân [28].

- ✓ Tán xạ đàn hồi thế là quá trình tán xạ đàn hồi xảy ra khi cho neutron nhanh tương tác với các hạt nhân có số nguyên tử nhỏ [27].

Biểu thức xác định tiết diện tán xạ đàn hồi thế σ_{el} được biểu diễn như sau [29]:

$$\sigma_{el} = 4\pi R^2 \qquad (1.2)$$

Trong đó, R là bán kính hạt nhân.

Tiết diện của tán xạ này không phụ thuộc vào năng lượng của hạt nhân.

Năng lượng của neutron trong quá trình tán xạ đàn hồi sẽ bị giảm dần khi đi qua môi trường. Từ đó, neutron bị làm chậm đi. Trong tán xạ đàn hồi, động năng của neutron phân bố giữa neutron và các hạt nhân. Sau quá trình tán xạ, động năng và xung lượng của neutron được bảo toàn nên có biểu thức sau [30]:

$$\varepsilon.E < E' < E \qquad (1.3)$$

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

Theo công thức (1.3), khi neutron tán xạ về phía trước, ta có động năng của neutron trước và sau va chạm không thay đổi, tức là E = E'. Neutron sẽ giật lùi về phía sau khi E' = εE [30].

Mức độ năng lượng của neutron bị mất đi khi xảy ra tán xạ đàn hồi được thể hiện thông qua đại lượng tham số va chạm ξ. Biểu thức tính tham số va chạm [28]:

$$\xi = \overline{\ln\frac{E}{E'}} = 1 + \frac{\varepsilon \ln\varepsilon}{1-\varepsilon} \qquad (1.4)$$

- ✓ Tán xạ đàn hồi cộng hưởng là quá trình khi neutron tới tương tác với hạt nhân và bị hạt nhân bắt giữ rồi chuyển lên trạng thái kích thích. Sau cùng, hạt nhân sẽ phát ra neutron và trở về trạng thái cơ bản.

Biểu thức xác định tiết diện tán xạ đàn hồi cộng hưởng σ_{er} được biểu diễn như sau [27]:

$$\sigma_{er} \sim \frac{1}{\sqrt{E}} \qquad (1.5)$$

Tiết diện tán xạ đàn hồi cộng hưởng σ_{er} phụ thuộc vào năng lượng E của neutron.

b. Tán xạ không đàn hồi.

Tán xạ không đàn hồi là quá trình neutron sẽ chuyển lên trạng thái kích thích do bị hạt nhân hấp thụ neutron (kí hiệu n, n'). Khi chuyển về trạng thái cơ bản, hạt nhân sẽ phát ra neutron cùng với bức xạ γ [29]. Ngược với tương tác tán xạ đàn hồi thế, tán xạ không đàn hồi thường xảy ra giữa neutron có năng lượng cao với các hạt nhân có số nguyên tử lớn. Động năng của neutron bay đến sẽ được tính bằng tổng năng lượng của hạt nhân sau tương tác, của neutron và của các bức xạ γ được phát ra [31]. Khi xảy ra tán xạ không đàn hồi thì neutron xuyên sâu vào bên trong hạt nhân [28].

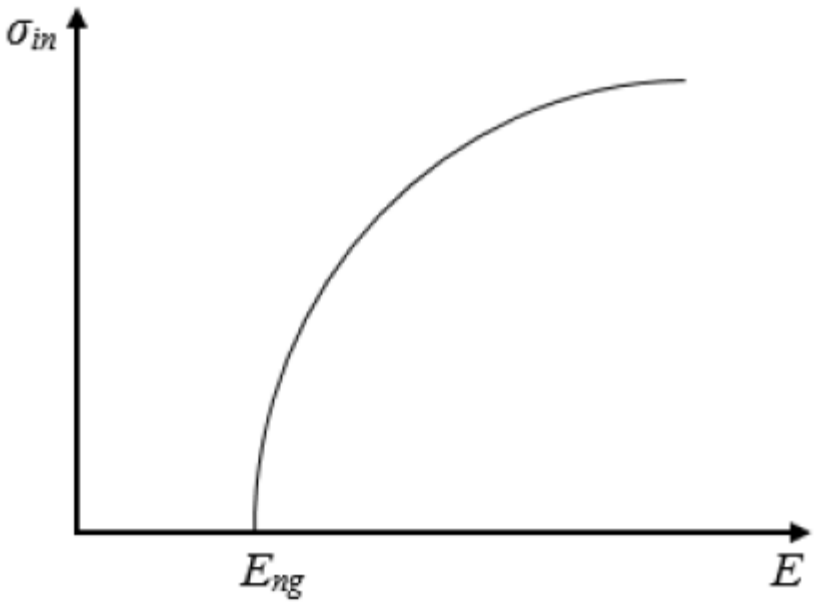
Năng lượng của tiết diện tán xạ không đàn hồi có giá trị ngưỡng với mức năng lượng ngưỡng E_{ng} được tính theo công thức [29]:

$$E_{ng} = (1 + \frac{1}{A}).E_1 \qquad (1.6)$$

Trong đó, E_1 là năng lượng hạt nhân ở mức kích thích đầu tiên và A là số khối của nguyên tử.

Từ công thức trên có thể thấy, giá trị năng lượng ngưỡng E_{ng} sẽ giảm đi khi số khối nguyên tử A tăng lên.

Trái với sự không phụ thuộc vào năng lượng của tiết diện tán xạ đàn hồi thế, tiết diện tán xạ không đàn hồi (inelastic) σ_{in} phụ thuộc vào năng lượng neutron E và được thể hiện trên hình 1.3 [31]:



Hình 1.3. *Sự phụ thuộc của tiết diện tán xạ không đàn hồi vào năng lượng E [13]*

Quá trình bắt giữ neutron cũng diễn ra tương tự, nhưng các hạt nhân chỉ phát ra tia gamma (kí hiệu n, γ). Xác suất bắt giữ neutron chậm cao hơn so với neutron nhanh. Vì khi ở gần các hạt nhân, các neutron chậm dễ đi vào hơn. Chính vì vậy mà sự bắt giữ diễn ra dễ hơn, kéo theo phản ứng hạt nhân dễ xảy ra hơn. Sự bắt giữ neutron sẽ giải phóng ra một mức năng lượng lớn.

Sự chậm lại của neutron làm tăng khả năng tương tác của chúng, ví dụ như trong phản ứng phân hạch. Điều này là do khi neutron chậm lại, neutron có nhiều cơ hội hơn để bị hấp thụ bởi hạt nhân mục tiêu.

Quá trình làm chậm neutron là quá trình neutron nhanh mất năng lượng thông qua chuỗi các va chạm đàn hồi liên tiếp nhau với hạt nhân của nguyên tử vật chất. Quá trình làm chậm neutron trong một số vật liệu xảy ra khi tương tác tán xạ đàn hồi thế vượt trội hơn các quá trình tương tác khác [29].

c. Phản ứng bắt neutron [(n, γ)]

Phản ứng (n,γ) là quá trình trong đó một neutron bị hạt nhân bắt giữ, dẫn đến hình thành một trạng thái kích thích của hạt nhân mới. Hạt nhân ở trạng thái kích thích sau đó sẽ chuyển về mức cơ bản bằng cách phát ra một hoặc nhiều photon gamma. Phản ứng bắt neutron thường xảy ra ở năng lượng thấp (neutron nhiệt).

Phương trình phản ứng dạng tổng quát:

$$ {}^{A}_{Z}X + n \rightarrow {}^{A+1}_{Z}X * \rightarrow {}^{A+1}_{Z}X + \gamma $$

Phản ứng (n, γ) có vai trò quan trọng trong tổng hợp các đồng vị phóng xạ, trong chuỗi phản ứng hạt nhân sao và trong kỹ thuật phân tích kích hoạt neutron (NAA). Đây cũng là cơ chế chủ yếu dẫn đến quá trình tổng hợp hạt nhân trong vũ trụ thông qua quá trình **s** (bắt neutron chậm) và **r** (bắt neutron nhanh).

Ví dụ: $^{197}Au + n \rightarrow {}^{198}Au + \gamma$

Hạt nhân ^{198} Au được tạo ra là một đồng vị phóng xạ, được sử dụng trong y học hạt nhân.

d. Phản ứng tỏa hạt tích điện [(n, p), (n, α)]

- **Phản ứng (n, p)**

Phản ứng (n, p) xảy ra khi neutron tương tác với một hạt nhân và làm bật ra một proton. Sản phẩm là hạt nhân con có số proton nhỏ hơn hạt nhân gốc một đơn vị, nhưng số khối giữ nguyên. Phản ứng này thường đòi hỏi neutron có năng lượng trung bình đến cao, do proton là hạt mang điện và cần vượt qua rào Coulomb để thoát ra khỏi hạt nhân.

Phương trình tổng quát:

$$^{A}_{Z}X + n \rightarrow {}_{Z-1}^{A}Y + p$$

Ví dụ: $^{14}N + n \rightarrow {}^{14}C + p$

Phản ứng này được sử dụng trong xác định tuổi bằng phương pháp ^{14}C, vì carbon-14 là đồng vị phóng xạ quan trọng trong khảo cổ học.

- **Phản ứng (n, α)**

Trong phản ứng (n, α), neutron bị hấp thụ và hạt nhân sản phẩm phát ra một hạt alpha (heli-4). Phản ứng này thường xảy ra ở các hạt nhân nhẹ và trung bình, và tương tự như (n, p), nó cũng cần năng lượng kích hoạt lớn hơn so với (n, γ).

Phương trình:

$$^{A}_{Z}X + n \rightarrow {}^{A-4}_{Z-2}Y + \alpha$$

Ví dụ: $^{10}B + n \rightarrow {}^{7}Li + \alpha$

Phản ứng này có ứng dụng trong kỹ thuật phát hiện neutron và trong liệu pháp bắt neutron bởi boron (BNCT) dùng trong điều trị ung thư.

e. Phản ứng phát neutron [(n,2n), (n,3n)]

Phản ứng (n, 2n) là một phản ứng thu năng lượng, trong đó một neutron tới có năng lượng đủ lớn gây ra sự phát xạ đồng thời hai neutron từ hạt nhân

bia. Tổng số nucleon được bảo toàn, nhưng số neutron tự do sau phản ứng tăng lên.

Phương trình phản ứng:

$$^{A}_{Z}X + n \rightarrow {}^{A-2}_{Z}X + 2n$$

Ví dụ: $^{9}Be + n \rightarrow {}^{8}Be + 2n$

Phản ứng (n, 2n) chủ yếu xảy ra ở neutron có năng lượng từ 10–20 MeV trở lên, là vùng năng lượng quan trọng trong công nghệ lò phản ứng nhanh và trong sản xuất các nguồn neutron phụ trợ.

Tương tự, phản ứng (n, 3n) đòi hỏi năng lượng cao hơn nữa và có tiết diện nhỏ hơn.

f. Phản ứng phân hạch do neutron [(n, f)]

Phản ứng phân hạch xảy ra khi neutron kích thích hạt nhân nặng (như uranium-235, plutonium-239) phân tách thành hai mảnh nhẹ hơn và giải phóng nhiều năng lượng cùng với các neutron thứ cấp. Quá trình này là cơ sở của các lò phản ứng hạt nhân và bom nguyên tử.

Phương trình phản ứng:

$$^{235}U + n \rightarrow {}^{141}Ba + {}^{92}Kr + 3n + Q$$

Năng lượng phản ứng Q khoảng 200 MeV, trong đó phần lớn năng lượng ở dưới dạng động năng của mảnh phân hạch và động năng của neutron phát ra. Số lượng neutron thứ cấp trung bình là 2,5–3 cho phép phản ứng dây chuyền được duy trì.

Các hạt nhân phân hạch được chia thành hai nhóm:

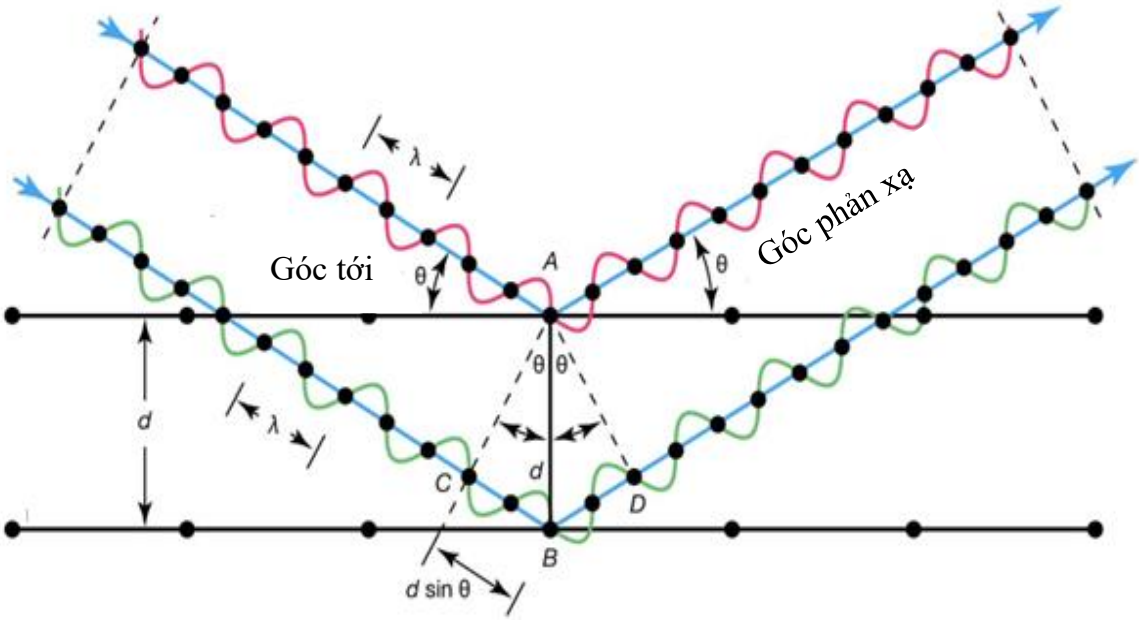
- Phân hạch cảm ứng bởi neutron nhiệt: như ^{235}U, ^{239}Pu
- Phân hạch cảm ứng bởi neutron nhanh: như ^{238}U

Neutron chậm (nhiệt) có khả năng gây phân hạch cao trong hạt nhân ^{235}U nhờ tiết diện lớn ở năng lượng thấp (~580 barn tại 0,025 eV).

1.4. PHƯƠNG PHÁP NHIỄU XẠ NEUTRON.

Bản chất của nhiễu xạ neutron là dạng tán xạ đàn hồi.

Nhiễu xạ neutron tuân theo định luật Bragg.



Hình 1.4. *Mô hình nhiễu xạ neutron trên tinh thể [32]*

Khi chiếu một chùm tia neutron có khả năng xâm nhập sâu với góc tới θ thì theo định luật Bragg, hiệu quang trình sẽ bằng số nguyên n lần bước sóng λ [32]:

$$2d\sin\theta = n\lambda \qquad (1.7)$$

Trong đó, d là khoảng cách giữa các mặt phẳng mạng liên tiếp; θ là góc tới (góc Bragg), được tạo bởi neutron tới và mặt phẳng mạng tinh thể.

Nhiễu xạ neutron là một phương pháp quan trọng trong việc xác định cấu trúc nguyên tử hoặc cấu trúc từ của vật liệu, đặc biệt các phức oxide có cấu trúc Spinel và Perovskite. Kỹ thuật nhiễu xạ neutron cho phép các nhà khoa học tìm hiểu các khía cạnh khác nhau của vật liệu như thành phần cấu tạo và cấu trúc, tính chất hóa học, nồng độ tạp chất và các điểm khuyết tật trong cấu trúc của vật liệu.

Nhiễu xạ neutron có ưu điểm có thể áp dụng cho cả các tinh thể rắn, khí, lỏng và chất vô định hình. Trong quá trình nhiễu xạ, các neutron tán xạ đàn hồi, có nghĩa là chúng có thể có năng lượng cao hơn hoặc thấp hơn so với các neutron ban đầu. Kỹ thuật tương tự như nhiễu xạ tia X, nhưng sử dụng neutron thay vì tia X. Kĩ thuật nhiễu xạ neutron cho phép xuyên qua vật liệu dễ dàng hơn và cung cấp thông tin khác biệt về cấu trúc vật liệu, đồng thời khảo sát được tính chất từ của vật liệu.

Do có những điểm đặc biệt, nhiễu xạ neutron được xem là một công cụ quan trọng trong khoa học vật liệu và sinh học cấu trúc. Nhiễu xạ neutron

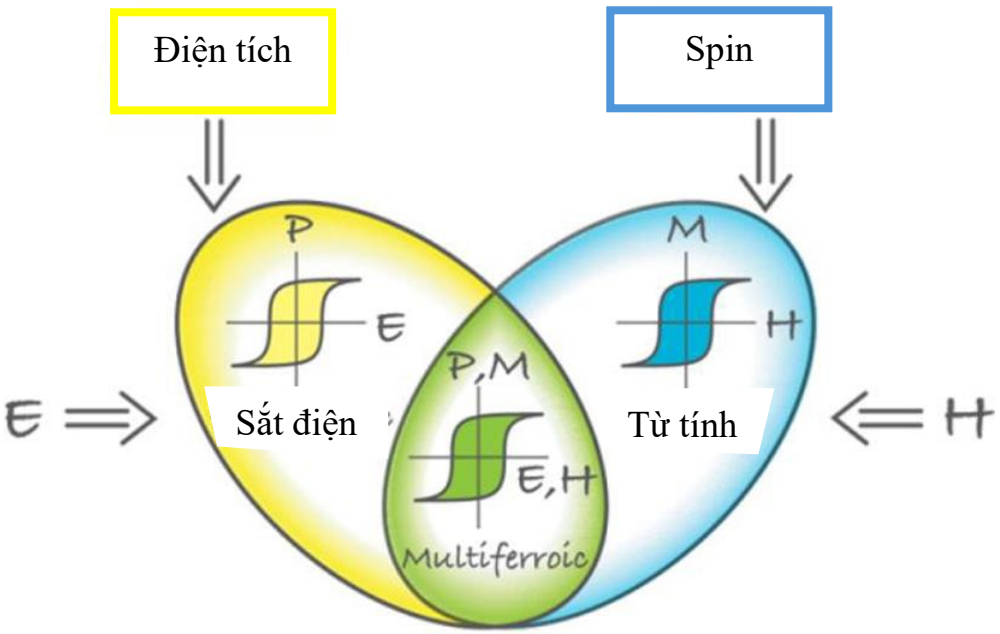
mang lại những khả năng độc đáo trong việc nghiên cứu cấu trúc nguyên tử và đặc điểm của các vật liệu.

Hiện nay, nhiễu xạ neutron đang thể hiện vai trò quan trọng, được ứng dụng rộng rãi trong việc phân tích cấu trúc tinh thể, tính chất từ và sự chuyển pha của các vật liệu khác nhau, đặc biệt là các vật liệu có cấu trúc phức tạp như vật liệu đa pha điện từ.

1.5. TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU ĐA PHA ĐIỆN TỪ

Vật liệu đa pha điện từ đại diện cho một loại vật liệu hấp dẫn đã thu hút được sự chú ý đáng kể nhờ khả năng độc đáo của chúng để thể hiện đồng thời nhiều tính chất sắt chính trong cùng một pha. Bản thân thuật ngữ 'multiferroic' là một minh chứng cho bản chất nhiều mặt của chúng, kết hợp các từ 'multiple' và 'ferroic', dùng để chỉ sự liên kết của các miền từ tính trong sắt từ, lưỡng cực điện trong sắt điện và biến dạng trong sắt đàn hồi. Lịch sử của vật liệu đa pha điện từ có thể bắt nguồn từ đầu thế kỷ XX khi có những sự hiểu biết ban đầu về từ tính, tĩnh điện và lý thuyết điện từ đến thiết kế phức tạp và ứng dụng các vật liệu đa chức năng hiện đại. Đến những năm 1960, những vật liệu đa pha điện từ mới bắt đầu được nghiên cứu một cách nghiêm túc. Công trình nghiên cứu sâu rộng của Hans Schmid vào năm 1994 đã chính thức giới thiệu thuật ngữ 'multiferroic' và mở rộng việc phân loại vật liệu sắt để bao gồm những vật liệu có hai hoặc nhiều bộ sắt [8].

Định nghĩa về vật liệu đa sắt đã phát triển theo thời gian, với sự hiểu biết hiện tại bao gồm các vật liệu thể hiện tính chất sắt từ, sắt điện và hoặc tính sắt đàn hồi trong một pha [8]. Một số định nghĩa còn bao gồm cả phản sắt từ và sắt từ như một phần của họ đa sắt.



Hình 1.5. *Vật liệu multiferroics mang cả hai tính chất: tính sắt điện và tính sắt từ [33]*

Có nhiều cách để phân loại vật liệu đa pha điện từ, một trong những cách phân loại đó là dựa vào nguồn gốc của tính chất sắt điện và tính từ. Theo cách phân loại này, vật liệu đa pha sắt được chia thành hai nhóm: vật liệu đa pha điện từ loại I và vật liệu đa pha điện từ loại II [2]:

- Loại I (như vật liệu có cấu trúc perovskite) là loại vật liệu đa pha điện từ có cơ chế hình thành pha sắt điện và sắt từ là khác nhau. Hiệu ứng từ điện của vật liệu loại 1 cũng yếu hơn do bản chất về trật tự điện và từ khác nhau.
- Loại II là loại vật liệu đa pha điện từ có mối tương quan từ điện mạnh [9] do có các cấu trúc trật tự từ phức tạp khi kết hợp cấu trúc từ của vật liệu với từ trường.

Trong số các vật liệu đa pha điện từ với mối tương quan từ điện mạnh thì vật liệu có cấu trúc spinel và vật liệu perovskite được quan tâm nghiên cứu mạnh bởi các nhà khoa học do cấu trúc từ phức tạp của chúng như tính bất thỏa từ gây ra bởi sự sắp xếp đặc biệt của các tương tác từ cạnh tranh [14].

Cấu trúc của vật liệu đa pha điện từ rất phức tạp, thường bao gồm sự sắp xếp phức tạp của các nguyên tử cho phép các trật tự sắt khác nhau cùng tồn tại. Sự phức tạp về cấu trúc là chìa khóa cho hành vi đa chức năng của vật liệu. Chính khả năng kết hợp các đặc tính từ và điện, đem lại nhiều ứng dụng trong việc tạo ra các thiết bị có thể được điều khiển tự động bởi các kích thích bên ngoài như điện trường hoặc từ trường.

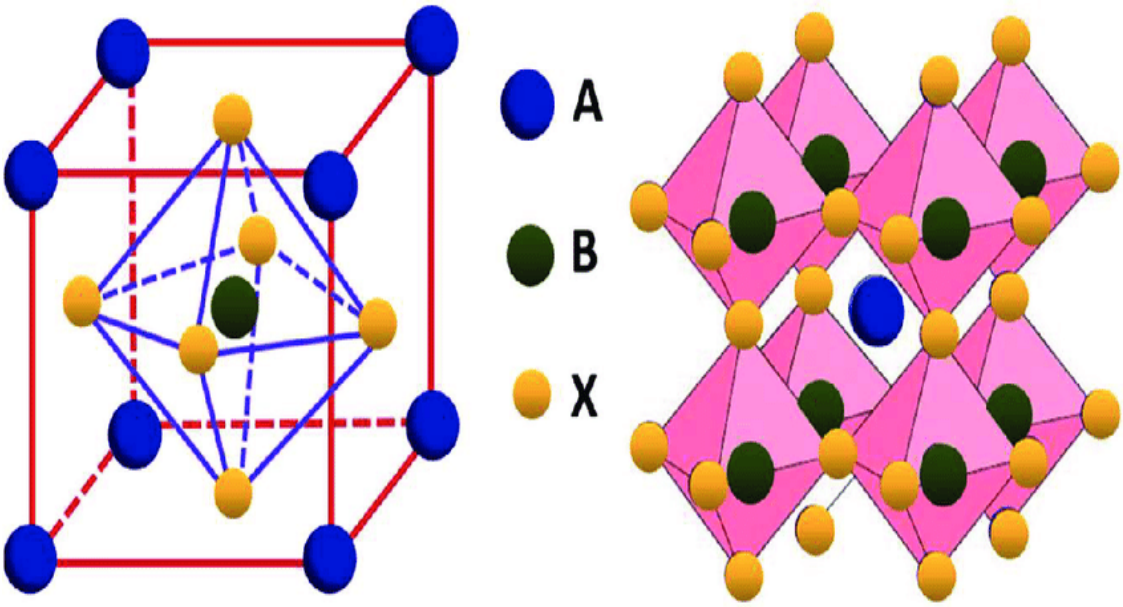
Một trong những tính năng hấp dẫn nhất của vật liệu đa sắt là hiệu ứng điện từ của chúng, trong đó một điện trường ứng dụng có thể điều khiển từ hóa và ngược lại, một từ trường ứng dụng có thể điều khiển sự phân cực điện. Sự kết hợp chéo các đặc tính điện và từ này mở ra khả năng cho các ứng dụng công nghệ mới, chẳng hạn như điện tử học spin, cảm biến và các thiết bị lưu trữ dữ liệu tiết kiệm năng lượng. Các loại chất đa sắt thường được phân loại dựa trên bản chất của các trật tự sắt của chúng và các cơ chế thúc đẩy tính đa chất sắt của chúng. Ví dụ, một số vật liệu thể hiện tính chất sắt điện không phù hợp, trong đó sự phân cực điện được gây ra bởi một loại trật tự từ tính cụ thể, trong khi những vật liệu khác có thể thể hiện tính chất sắt điện thích hợp, với sự phân cực tồn tại độc lập với trạng thái từ tính.

Nghiên cứu về vật liệu đa pha điện từ không chỉ giới hạn ở việc tìm hiểu các đặc tính cơ bản của chúng mà còn mở rộng sang việc tổng hợp các vật liệu mới và khám phá các ứng dụng tiềm năng của chúng. Các nhà nghiên cứu tiếp tục nghiên cứu nhiều hợp chất, màng mỏng và cấu trúc nano khác nhau để tăng cường khả năng ghép điện từ và khám phá các vật liệu thể hiện đặc tính đa sắt mạnh ở nhiệt độ phòng, điều này rất quan trọng cho các ứng dụng thực tế. Tương lai của vật liệu đa sắt rất hứa hẹn, với những nghiên cứu đang diễn ra nhằm khắc phục những hạn chế hiện tại, chẳng hạn như sự liên kết điện từ yếu trong một số vật liệu và thách thức đạt được các đặc tính đa sắt mạnh mẽ ở nhiệt độ cao hơn. Khi lĩnh vực này phát triển, người ta dự đoán rằng vật liệu đa pha điện từ sẽ đóng một vai trò then chốt trong việc phát triển các thiết bị đa chức năng thế hệ tiếp theo, đánh dấu một cột mốc quan trọng trong sự tiến bộ của khoa học và công nghệ vật liệu.

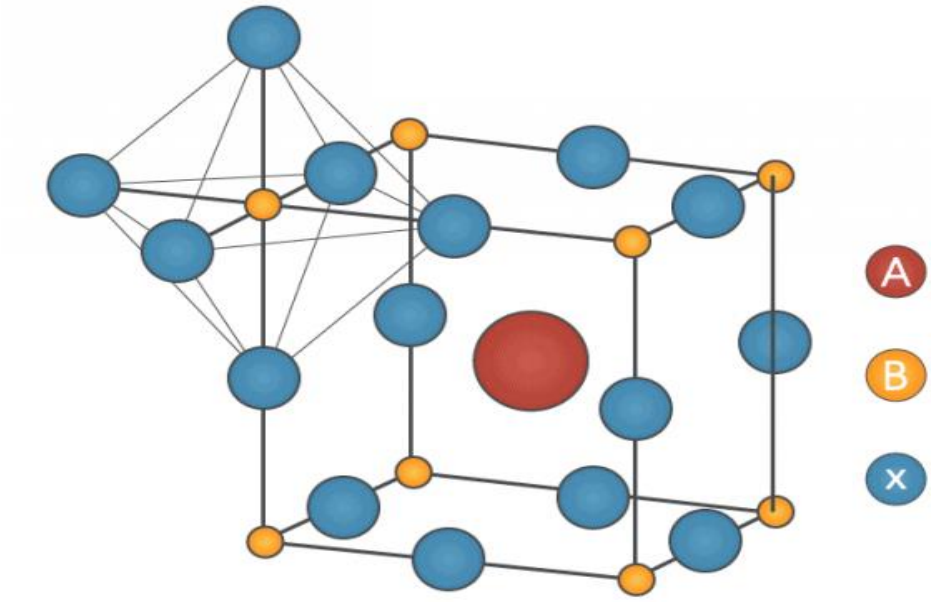
1.6. TỔNG QUAN VỀ PHỨC HỢP OXIT CÓ CẤU TRÚC PEROVSKITE

Các oxit có cấu trúc Perovskite là một loại vật liệu hấp dẫn đã thu hút được sự chú ý đáng kể nhờ các đặc tính độc đáo và ứng dụng tiềm năng của chúng trong các lĩnh vực khác nhau. Thuật ngữ "perovskite" dùng để chỉ một cấu trúc tinh thể cụ thể được đặt tên theo khoáng chất perovskite là canxi titanate có công thức hóa học $CaTiO_3$. Cấu trúc này được đặc trưng bởi công thức chung của ABX_3 [34] trong đó, “A” và “B” là các cation có kích thước khác nhau và “X” là anion liên kết với cả hai. Vị trí “A” thường bị chiếm giữ bởi một cation lớn hơn như các cation kim loại kiềm

thổ hoặc nguyên tố đất hiếm ví dụ như Ba, Ca, Bi, Y,…. Vị trí "B" bị chiếm giữ bởi một cation nhỏ hơn, thường là kim loại chuyển tiếp thuộc nhóm d như Fe, Co, Cr, Ti. Các anion thường là oxy, tạo thành sự phối hợp bát diện với các cation ở vị trí "B" [35]. Sự sắp xếp này dẫn đến một cấu trúc rất linh hoạt, có thể chứa nhiều nguyên tố khác nhau, cho phép tổng hợp nhiều hợp chất khác nhau với các đặc tính đa dạng.



Hình 1.6. *Cấu trúc perrovskite ABX_3 lập phương lí tưởng [36].*



Hình 1.7. *Sự sắp xếp của các bát diện trong cấu trúc*

Cấu trúc perovskite không bị giới hạn ở dạng khối lý tưởng. Cấu trúc perovskite cũng có các hình dạng đối xứng tứ giác, trực giao và thậm chí thấp

hơn do các biến dạng khác nhau cũng như độ nghiêng của bát diện BO_6. Những biến dạng của cấu trúc có thể ảnh hưởng đáng kể đến các tính chất của vật liệu, dẫn đến các hiện tượng như sắt điện, áp điện và siêu dẫn. Ví dụ, khả năng của các oxit perovskite thể hiện tính sắt điện trong đó, vật liệu có sự phân cực điện tự phát có thể bị đảo ngược khi chịu tác dụng của điện trường bên ngoài. Sự phân cực điện tự phát có tác dụng lớn trong các ứng dụng như chế tạo bộ nhớ không bay hơi và chế tạo tụ điện.

Hơn nữa, oxit perovskite được biết đến với các đặc tính đa chức năng bao gồm hằng số điện môi cao, độ dẫn ion và độ từ điện trở. Những đặc điểm này làm cho oxit perovskite phù hợp với rất nhiều ứng dụng công nghệ, từ quang điện và laser đến điốt phát sáng và tế bào quang điện. Tính linh hoạt của oxit perovskite mở rộng đến việc sử dụng các oxit trong máy phát sáng, thiết bị dùng để phát hiện và đo bức xạ bằng cách chuyển đổi các photon năng lượng cao thành ánh sáng khả kiến, mở ra hướng đi mới trong lĩnh vực lưu trữ năng lượng.

Việc tổng hợp các oxit có cấu trúc perovskite có thể đạt được thông qua nhiều phương pháp khác nhau như phản ứng ở trạng thái rắn, quá trình sol-gel và tổng hợp thủy nhiệt. Mỗi phương pháp có thể ảnh hưởng đến các tính chất cuối cùng của vật liệu bằng cách tác động đến các thông số như kích thước hạt, độ tinh khiết và nồng độ khuyết tật. Các nhà nghiên cứu tiếp tục khám phá quá trình tổng hợp và biến đổi các oxit perovskite để điều chỉnh các đặc tính cho các ứng dụng cụ thể, chẳng hạn như nâng cao hiệu quả của oxit perovskite trong pin mặt trời hoặc cải thiện tính ổn định trong các điều kiện hoạt động khác nhau.

Tóm lại, kỹ thuật nhiễu xạ neutron đóng vai trò rất quan trọng trong việc nghiên cứu các phức oxit có cấu trúc Perovskite. Kỹ thuật này cho phép xác định cấu trúc tinh thể và vị trí nguyên tử của vật liệu, cung cấp cái nhìn cụ thể và đầy đủ nhất về tính chất của các vật liệu. Từ đó ứng dụng các vật liệu này vào cuộc sống, giúp ngành khoa học vật liệu phát triển hơn nữa. Các phức oxit với cấu trúc Spinel, chẳng hạn như ferrit magnetite thể hiện các đặc tính điện và từ độc đáo khiến chúng hữu ích trong nhiều ứng dụng, bao gồm xúc tác và lưu trữ dữ liệu. Tương tự, các phức oxit với cấu trúc perovskite, chẳng hạn như chất siêu dẫn nhiệt độ cao và pin nhiên liệu oxit rắn, đã cho thấy nhiều hứa hẹn trong các ứng dụng liên quan đến năng lượng. Nhìn chung,

kỹ thuật nhiễu xạ neutron đã được chứng minh là công cụ vô giá trong nghiên cứu các vật liệu thuộc nhóm oxit với cấu trúc perovskite.

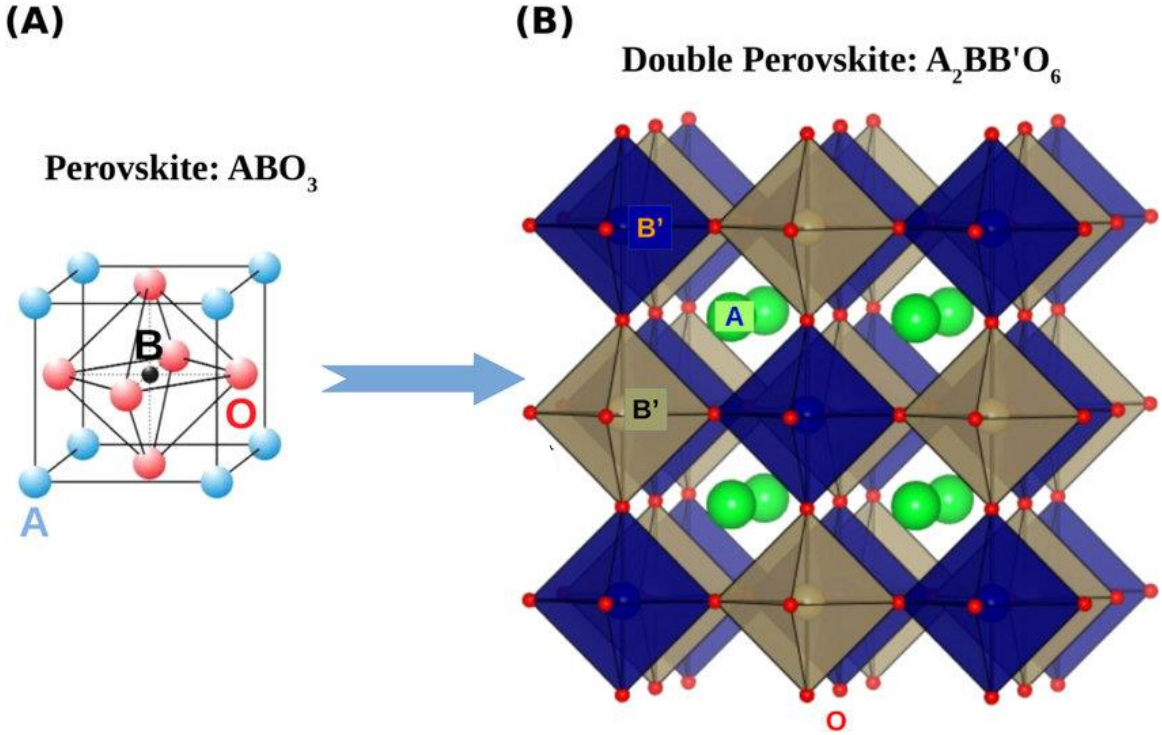
1.7. TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU Pr_2FeCrO_6

Pr_2FeCrO_6 là một hợp chất điển hình thuộc nhóm perovskite có cấu trúc kép (double perovskite). Vật liệu Pr_2FeCrO_6 thu hút sự quan tâm trong nghiên cứu do các tính chất điện tử, từ tính và quang học đặc biệt, có tiềm năng ứng dụng trong các thiết bị spintronics, bộ nhớ từ điện trở khổng lồ (GMR), cảm biến từ, bộ nhớ đa năng và thiết bị điện tử nano [37].

Các vật liệu perovskite kép có công thức chung là $A_2BB'O_6$, trong đó [38]:

- A là cation đất hiếm hoặc kiềm thổ (ở đây là Praseodymium - Pr).
- B và B' là các cation kim loại chuyển tiếp (Fe và Cr).
- O là nguyên tử oxy tạo nên cấu trúc mạng tinh thể .

Trong cấu trúc perovskite điển hình, các ion A chiếm vị trí ở tâm của các ô lập phương lớn, trong khi các ion B và B' lần lượt nằm ở trung tâm của các khối tứ diện nhỏ, được bao quanh bởi các ion oxy tạo thành mạng lưới BO_6 và $B'O_6$ [38].

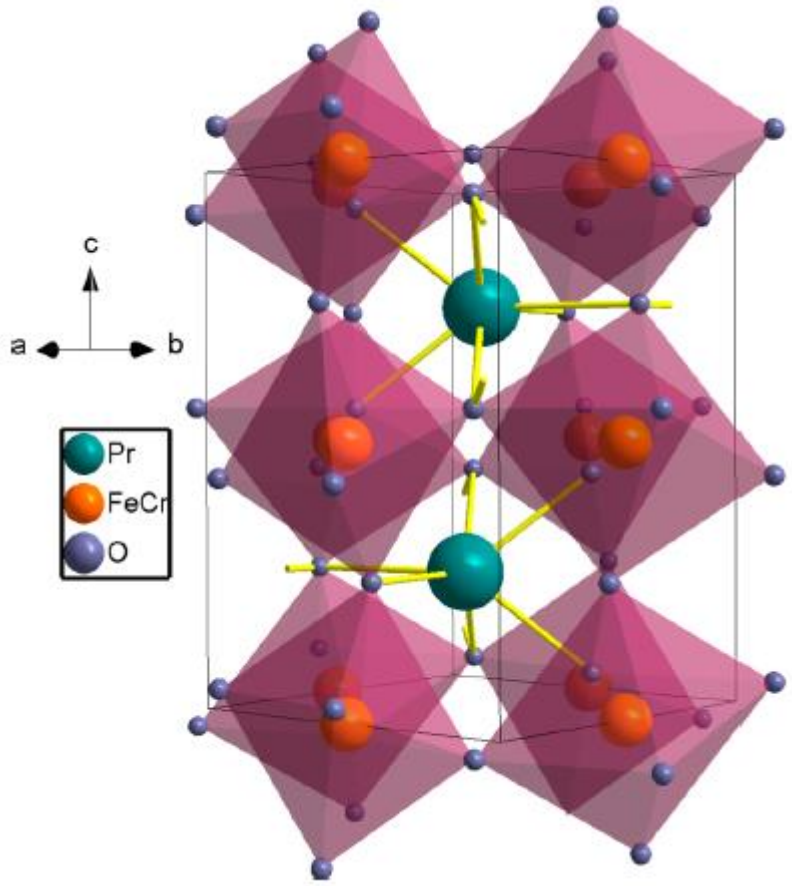


Hình 1.8. *Dạng cấu trúc double perovskite $A_2BB'O_6$ [39]*

1.7.1. Cấu trúc tinh thể

- Pr_2FeCrO_6 thường kết tinh theo hệ lập phương hoặc đơn tà, với sự sắp xếp luân phiên của các ion Fe^{3+} và Cr^{3+} tại các vị trí B và B' trong mạng

tinh thể còn A là ion đất hiếm Pr^{3+} [40]. Sự trật tự hoặc vô trật tự của các ion kim loại chuyển tiếp đóng vai trò quyết định đến tính chất vật lý của vật liệu.



Hình 1.9. *Sự sắp xếp của các bát diện trong cấu trúc [40].*

- Cấu trúc này được hình thành bởi các octahedron $[FeO_6][FeO_6][FeO_6]$ và $[CrO_6][CrO_6][CrO_6]$ liên kết với nhau qua nguyên tử oxy, tạo nên mạng lưới 3D ổn định.
- Tùy vào điều kiện tổng hợp, vật liệu có thể biểu hiện sự trật tự hoặc mất trật tự của các ion Fe^{3+} và Cr^{3+} trên mạng tinh thể.
- Cấu trúc của vật liệu Pr_2FeCrO_6 có thể bị ảnh hưởng bởi các yếu tố như bán kính ion, nhiệt độ nung và tốc độ làm nguội [41]. Một số nghiên cứu cho thấy vật liệu có thể kết tinh theo hệ lập phương (không gian nhóm Fm-3m) hoặc đơn tà ($P2_1/n$) khi xảy ra hiện tượng biến dạng mạng do kích thước khác nhau giữa các ion B và B'. Hệ số dung sai Goldschmidt cũng được sử dụng để đánh giá sự ổn định cấu trúc [42] khi mức độ méo lệch mạng tinh thể còn bị ảnh hưởng bởi áp lực nội và sự sai lệch kích thước giữa các ion A và B.

1.7.2. Tính chất từ

- Pr_2FeCrO_6 thường thể hiện tính sắt từ (FM) hoặc phản sắt từ (AFM), chủ yếu bắt nguồn từ tương tác siêu trao đổi giữa ion Fe^{3+} ($3d^5$) và ion Cr^{3+} ($3d^3$) thông qua các ion O^{2-} trung gian [43].
- Nếu có sự sắp xếp trật tự B/B', vật liệu có thể thể hiện tính chất sắt từ ở nhiệt độ phòng hoặc thấp hơn. Bên cạnh đó, mômen từ của ion Pr^{3+} ($4f^2$) cũng góp phần tạo ra các hiệu ứng từ học phức tạp như trạng thái spin glass hoặc hiện tượng điều biến mômen từ ở nhiệt độ thấp [44].
- Nhiệt độ chuyển pha từ tính của vật liệu này nằm trong khoảng nhiệt độ từ 100K đến 300K, phụ thuộc vào điều kiện tổng hợp và mức độ mất trật tự cation.
- Sự có mặt của ion đất hiếm Pr^{3+} cũng có thể dẫn đến hiệu ứng từ điện hoặc hiệu ứng từ điện trở.

1.7.3 Tính chất điện và điện trở

Pr_2FeCrO_6 là vật liệu bán dẫn với cơ chế dẫn điện được cho là nhảy điện tử giữa các ion kim loại qua oxy trong đó mức độ trật tự Fe/Cr đóng vai trò quan trọng trong việc thiết lập các dải năng lượng và rào cản dẫn điện [45]. Độ dẫn điện và trở kháng của vật liệu phụ thuộc nhiều vào mức độ trật tự mạng tinh thể và điều kiện tổng hợp.

1.7.4 Tính chất điện môi và từ điện

Một số nghiên cứu cho thấy Pr_2FeCrO_6 có thể biểu hiện liên kết giữa điện và từ – gọi là ME khi tổng hợp ở dạng màng mỏng epitaxial [46]. Điều này mở ra khả năng ứng dụng vật liệu trong các thiết bị điều khiển bằng từ trường hoặc điện trường.

Các nghiên cứu gần đây cũng cho thấy vật liệu có thể biểu hiện hằng số điện môi cao và có thể điều chỉnh được bằng từ trường, cho thấy tiềm năng ứng dụng trong các tụ điện cao cấp hoặc cảm biến từ điện.

1.7.5. Ứng dụng tiềm năng

- **Ứng dụng trong công nghệ spintronics**

Một trong những ứng dụng nổi bật của Pr_2FeCrO_6 là trong lĩnh vực spintronics – công nghệ điện tử dựa trên sự điều khiển không chỉ điện tích mà cả spin của electron. Với khả năng dẫn điện phân cực spin và tính chất từ học đa dạng, vật liệu Pr_2FeCrO_6 có thể được sử dụng làm lớp hoạt động trong các thiết bị như van từ kháng, bộ lọc spin, hoặc bộ nhớ từ điện trở (MRAM) và transistor spin [37, 47].

Sự kết hợp giữa trật tự từ và tính dẫn điện phân cực spin cao của Pr_2FeCrO_6 làm cho vật liệu trở thành một ứng viên tiềm năng cho các thiết bị có hiệu suất cao, khả năng ghi/xoá nhanh và tiêu thụ điện năng thấp.

- **Ứng dụng trong các cảm biến từ và từ điện**

Nhờ vào ME và độ nhạy với từ trường của Pr_2FeCrO_6 cho phép ứng dụng trong các cảm biến từ điện có độ phân giải cao - nơi sự thay đổi từ trường gây ra biến thiên điện áp hoặc ngược lại [46, 48]. Các cảm biến này rất hữu ích trong lĩnh vực hàng không vũ trụ, y sinh (cảm biến từ trường sinh học), và kỹ thuật đo lường chính xác. Bên cạnh đó, vật liệu cũng có tiềm năng ứng dụng trong các bộ biến đổi năng lượng, chuyển hóa dao động cơ học hoặc biến đổi từ trường thành điện năng.

- **Ứng dụng trong tụ điện và linh kiện điện tử**

Hằng số điện môi cao và sự ổn định nhiệt giúp vật liệu thích hợp sử dụng làm lớp điện môi trong các tụ điện vi mô công suất cao, bộ cộng hưởng và thiết bị lưu trữ điện dung đặc biệt trong các hệ vi mạch yêu cầu tích hợp dày đặc [49]. Khi tổng hợp ở dạng màng mỏng hoặc cấu trúc nano, vật liệu cho thấy khả năng điều chỉnh tính chất điện môi bằng từ trường ngoài, mở rộng phạm vi ứng dụng trong các thiết bị điện tử thông minh và mạch tích hợp đa chức năng.

- **Ứng dụng trong thiết bị bộ nhớ và lưu trữ dữ liệu**

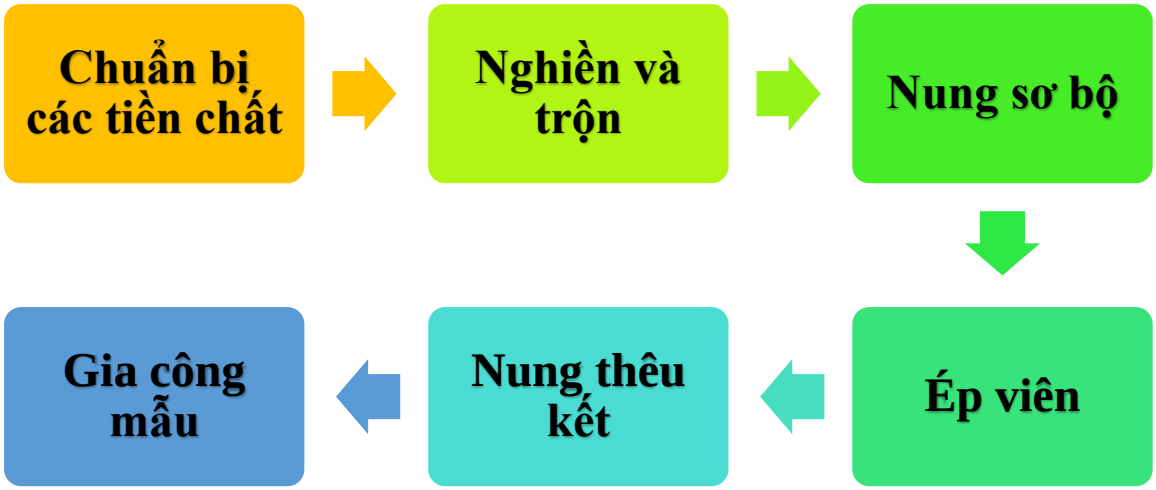
Tính chất từ phụ thuộc nhiệt độ và từ trường của Pr_2FeCrO_6 mở ra triển vọng sử dụng trong các thiết bị lưu trữ không bay hơi, chẳng hạn như bộ nhớ từ điện hoặc bộ nhớ kháng từ (MRAM). Đặc biệt, khả năng chuyển pha từ và điện dưới tác dụng của trường ngoài giúp thiết bị đạt tốc độ đọc/ghi cao và khả năng ổn định dữ liệu lâu dài [47,50].

Chương 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO MẪU

Phương pháp được sử dụng để chế tạo mẫu ở đây là phương pháp phản ứng pha rắn sử dụng các oxit ban đầu có độ tinh khiết cao. Phương pháp chế tạo các vật liệu đa tinh thể này tương đối đơn giản, dễ thực hiện và phù hợp với điều kiện hiện có của phòng thí nghiệm.

Quy trình chế tạo mẫu vật liệu đa pha điện từ Pr_2FeCrO_6 bằng phương pháp pha rắn được thực hiện theo quy trình sau [51]:



Hình 2.1. *Quy trình chế tạo mẫu bằng phương pháp phản ứng pha rắn*

a. Chuẩn bị các tiền chất ban đầu

* Lựa chọn các tiền chất

Các tiền chất cần chuẩn bị gồm:

- Praseodymium oxide Pr_2O_3 đây là nguồn cung cấp Pr^{3+}.
- Iron oxide (Fe_2O_3): đây là nguồn cung cấp Fe^{3+}.
- Chromium oxide (Cr_2O_3): đây là nguồn cung cấp Cr^{3+}.

Khi lựa chọn các tiền chất, cần phải lựa chọn các chất có độ tinh khiết cao ($\geq$ 99,9%) để đảm bảo chất lượng của sản phẩm cuối cùng.

* Sau khi lựa chọn các tiền chất, ta tiến hành kiểm tra và xử lý trước nguyên liệu

- Sấy khô nguyên liệu từ nhiệt độ 120°C đến 150°C trong thời gian 4 đến 6 giờ để loại bỏ hơi ẩm.
- Nếu hóa chất đóng cục, cần nghiền sơ bộ trước khi cân.

b. Cân tỉ lệ thành phần

- Thực hiện cân khối lượng các tiền chất bằng cân điện tử có độ chính xác cao (± 0,0001 g) để tránh sai lệch khối lượng.
- Khối lượng các tiền chất được cân theo đúng tỷ lệ mol các chất là 2:1:1 theo phương trình phản ứng:

  $2Pr_2O_3 + Fe_2O_3 + Cr_2O_3 \rightarrow 2Pr_2FeCrO_6$

c. Trộn và nghiền cơ học

- Sau khi cân chính xác khối lượng của các tiền chất, thực hiện việc trộn hỗn hợp bột bằng cối mã não trong khoảng thời gian 3 giờ để thu được một hỗn hợp đồng nhất.

Hình 2.2. *Nghiền hỗn hợp bằng cối mã não*

- Dung môi ethanol hoặc acetone có thể được sử dụng để tăng hiệu quả trộn.
- Sau khi nghiền xong, làm khô hỗn hợp ở nhiệt độ 80°C đến 100°C trong thời gian từ 6 đến 12 giờ để loại bỏ dung môi.

d. Giai đoạn nung sơ bộ (Pre-sintering)

- Hỗn hợp được nung trong không khí ở nhiệt độ 900 °C kéo dài trong thời gian 4 giờ để tạo tiền chất và loại bỏ chất kết dính cũng như các tạp chất hữu cơ khác.
- Sau đó, hỗn hợp được làm nguội tự nhiên trong lò để tránh ứng suất nhiệt.

e. Ép viên

- Hỗn hợp bột mịn sau đó được nén thành viên bằng máy ép thủy lực ở áp suất 100 – 200 MPa để tạo thành viên dạng pellet (hình trụ hoặc đĩa).
- Để giảm thiểu độ rỗng trong viên nén, có thể sử dụng chất kết dính (ví dụ: polyvinyl alcohol - PVA).

f. Thiêu kết (Xử lý nhiệt)

- Nung hỗn hợp ép viên vừa thu được ở nhiệt độ 1150°C trong thời gian 4 giờ để hoàn thiện quá trình kết tinh.
- Quá trình được thực hiện trong môi trường khí O_2 hoặc không khí để tránh oxy hóa hoặc khử không mong muốn.
- Tốc độ gia nhiệt: từ nhiệt độ 3°C – 5°C/phút, thực hiện làm nguội chậm để đạt độ kết tinh tốt.
- Phương pháp làm nguội: để hỗn hợp hạ nhiệt tự nhiên trong lò.

Hình 2.3. *Lò nung hãng Nabertherm (Đức), nhiệt độ nung lên tới 1800°C.*

Bảng 2.1. *Bảng tóm tắt quy trình chế tạo mẫu bằng phương pháp phản ứng pha rắn*

Bước	**Mô tả**	**Thời gian**	**Nhiệt độ/ Thông số**
1. Chuẩn bị hóa chất	Sấy khô hóa chất	4 – 6 giờ	120°C – 150°C
2. Cân tỉ lệ	Định lượng chính xác thành phần		m_{Pr2O3} = 3,3950g m_{Fe2O3} = 0,8230g m_{Cr2O3}= 0,7819g
3. Nghiền cơ học	Tăng độ đồng nhất của bột	3 giờ	
4. Nung sơ bộ	Hình thành pha tiền chất	4 giờ	900°C
5. Ép viên	Tạo hình pellet	1 – 3 phút	100 – 200 MPa
6. Thiêu kết	Kết tinh hoàn thiện	4 giờ	1150°C

2.2. PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH CẤU TRÚC

2.2.1. Cơ sở phương pháp nhiễu xạ dạng bột

Khi một chùm tia X chiếu vào tinh thể, các mặt phẳng nguyên tử trong mạng tinh thể sẽ đóng vai trò như các mặt phản xạ, tạo ra các chùm tia phản xạ. Các chùm tia phản xạ này có thể giao thoa với nhau, tạo thành các tia nhiễu xạ. Trong một tinh thể tồn tại nhiều tập hợp mặt phẳng nguyên tử định hướng khác nhau, được mô tả bằng các chỉ số Miller (hkl). Sự sắp xếp có quy luật và tuần hoàn ba chiều của nguyên tử trong mạng tinh thể dẫn đến việc tán xạ chùm tia tới theo những hướng xác định, nơi các chùm tia phản xạ tăng cường lẫn nhau do hiện tượng giao thoa cộng hưởng, tạo ra các tia nhiễu xạ có cường độ mạnh. Các tia nhiễu xạ sẽ làm xuất hiện trên detector các vân giao thoa.

Khoảng cách giữa các mặt phẳng nguyên tử (hkl) được ký hiệu là d_{hkl}, và các tia nhiễu xạ chỉ thoát ra ở góc θ (trong đó góc phản xạ bằng góc tới) khi thỏa mãn điều kiện nhiễu xạ Bragg theo công thức (1.7)

Công thức xác định cường độ của chùm nhiễu xạ [52]:

$$I_{cal} = C \sum_{hkl} K_{hkl} |F_{khl}|^2 d_{hkl}^4 f(d_{hkl} - d_i) + I_b(d_i) \quad (2.1)$$

Trong đó:

C: Hệ số chuẩn hóa;

K_{hkl}: Tham số chuẩn hóa. Tham số chuẩn hóa phụ thuộc vào các giá trị tham số khác như các yếu tố hình học của detector, hấp thụ, chu kỳ lặp lại của mặt phẳng, và hình thái mẫu; tham số hấp thụ phụ thuộc mẫu nghiên cứu, tham số lặp lại của mặt phẳng, tham số chuẩn hóa phụ thuộc hình dạng mẫu đo với đối chùm bức xạ;

d_{hkl}^4 là hệ số tỉ lệ với hệ số Lorentz;

f là hàm mô tả hình dạng đỉnh nhiễu xạ;

I_b là cường độ nền;

F_{khl}: Tham số cấu trúc.

Tham số cấu trúc F_{khl} có thể được biểu diễn dưới các dạng khác nhau tùy theo loại cấu trúc [52]:

- Đối với cấu trúc tinh thể:

$$F_{hkl} = \sum_j b_j \, exp\left(2\pi i\left(hx_j + ky_j + lz_j\right)\right) \qquad (2.2)$$

với x_j, y_j và z_j là tọa độ của nguyên tử thứ j trong ô mạng cơ sở.

- Đối với cấu trúc từ:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j^m \vec{q}_{hkl} \, exp\left(2\pi i\left(hx_j + ky_j + lz_j\right)\right) \qquad (2.3)$$

với $\vec{q}_{hkl} = \overrightarrow{h_j} - \left(\vec{e}_{hkl}\overrightarrow{h_j}\right)\vec{e}_{hkl}$, và $\vec{e} = \frac{\vec{k}-\overrightarrow{k_0}}{|\vec{k}-\overrightarrow{k_0}|}$ - đơn vị véc-tơ tán xạ.

2.2.2. Phân tích số liệu bằng phương pháp Rietveld

Phương pháp Rietveld là phương pháp được phát triển bởi Hugo Rietveld [53]. Hiện nay, đây là phương pháp chuẩn trong việc phân tích và mô hình hóa dữ liệu nhiễu xạ. Phương pháp Rietveld cho phép tạo ra các mô hình cấu trúc tinh thể thông qua việc khớp phổ nhiễu xạ thực nghiệm với phổ tính toán, dựa trên nguyên lý bình phương tối thiểu. Hàm mục tiêu trong phép khớp được viết dưới dạng [52]:

$$c^2 = \sum_i w_i\left(I_{exp,i} - I_{cal,i}\right)^2 \qquad (2.4)$$

Trong đó:

w_i là trọng số tại vị trí i

I_{exp} là cường độ đo trên mẫu vật,

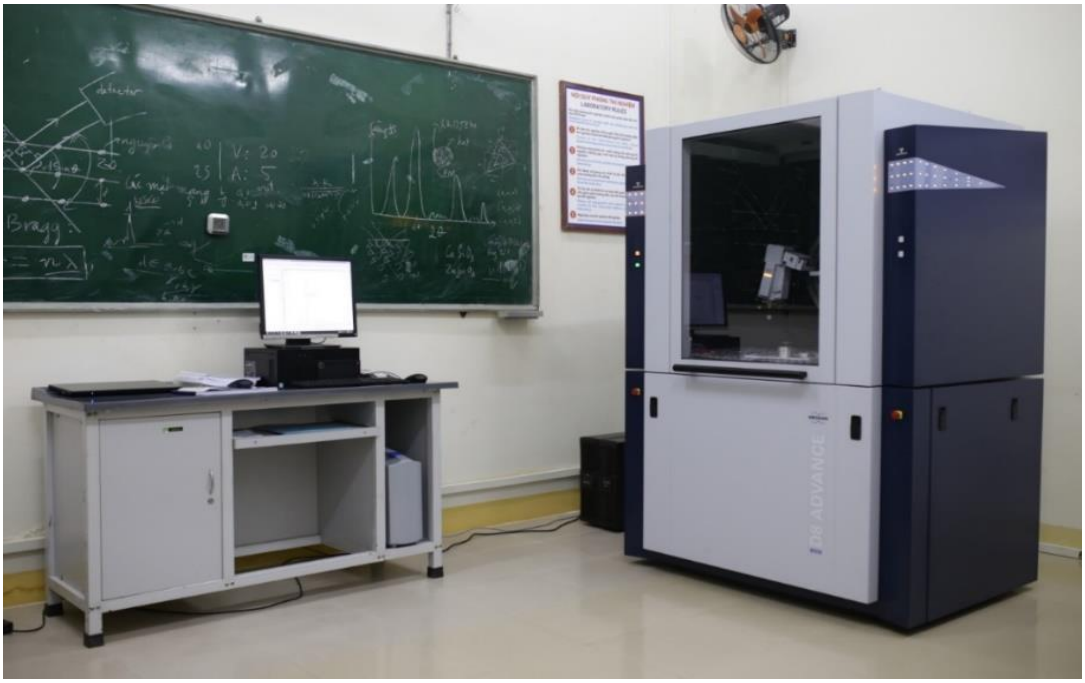
I_{cal} là giá trị cường độ tính toán từ mô hình.

Hệ số bình phương tối thiểu được xác định bằng cách lấy tổng trên tất cả các điểm của phổ đo đạc ở một khoảng cách d_i giữa hai mặt phẳng mạng.

Chất lượng của phép khớp mô hình được đánh giá thông qua các chỉ số R, với giá trị R<10% và $R_e \leq R_p \leq R_\omega \leq R_b$ thường được xem là đạt yêu cầu.

2.2.3. Phương pháp nhiễu xạ tia X

Các phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) được tiến hành trên hệ thống thiết bị D8 Advance Eco của hãng Bruker (Đức), đặt tại Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm – Đại học Đà Nẵng. Thiết bị sử dụng nguồn bức xạ Cu-Kα với bước sóng λ=1,54056 Å, trong khoảng góc nhiễu xạ 2θ từ 10° đến 80°. Thiết bị này cho phép thu nhận các phổ nhiễu xạ chất lượng cao, phục vụ cho việc phân tích cấu trúc pha, kích thước hạt tinh thể và các thông số mạng tinh thể.



Hình 2.4. *Hệ đo nhiễu xạ tia X D8 Advance Eco (Bruker, Đức).*

2.2.4. Phương pháp nhiễu xạ neutron

Neutron là hạt không mang điện, có khả năng tương tác với hạt nhân nguyên tử thông qua lực mạnh và với mômen từ của nguyên tử thông qua tương tác từ. Đặc tính này khiến nhiễu xạ neutron trở thành một công cụ mạnh trong nghiên cứu vật liệu, đặc biệt là các nguyên tố nhẹ như hydro và oxy, vốn khó phát hiện bằng nhiễu xạ tia X.

Không giống như tia X, độ dài tán xạ của neutron không phụ thuộc vào số hiệu nguyên tử, nên cho phép nhiễu xạ neutron khảo sát chính xác vị trí các ion nhẹ trong mạng tinh thể. Đồng thời, nhờ mang mômen từ, neutron có thể được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc từ và các hiệu ứng từ vi mô. Khả năng

xuyên sâu và không phá hủy của neutron cũng là một lợi thế lớn, giúp khảo sát vật liệu ở dạng khối hoặc trong điều kiện làm việc thực tế.

2.2.4.1. Hệ phổ kế DN-12

Các phép đo nhiễu xạ neutron trong nghiên cứu của bài luận văn được thực hiện trên phổ kế thời gian bay (Time-of-Flight, TOF) DN-12, đặt tại lò phản ứng xung IBR-2, Viện Liên hợp Nghiên cứu Hạt nhân Dubna (Liên bang Nga). Nguyên lý hoạt động của phổ kế TOF dựa trên việc xác định bước sóng của neutron thông qua thời gian bay từ nguồn phát đến detector, theo công thức:

$$\lambda = \frac{ht}{m(L_0+L_1)} \qquad (2.5)$$

Trong đó:

h: Hằng số Planck,

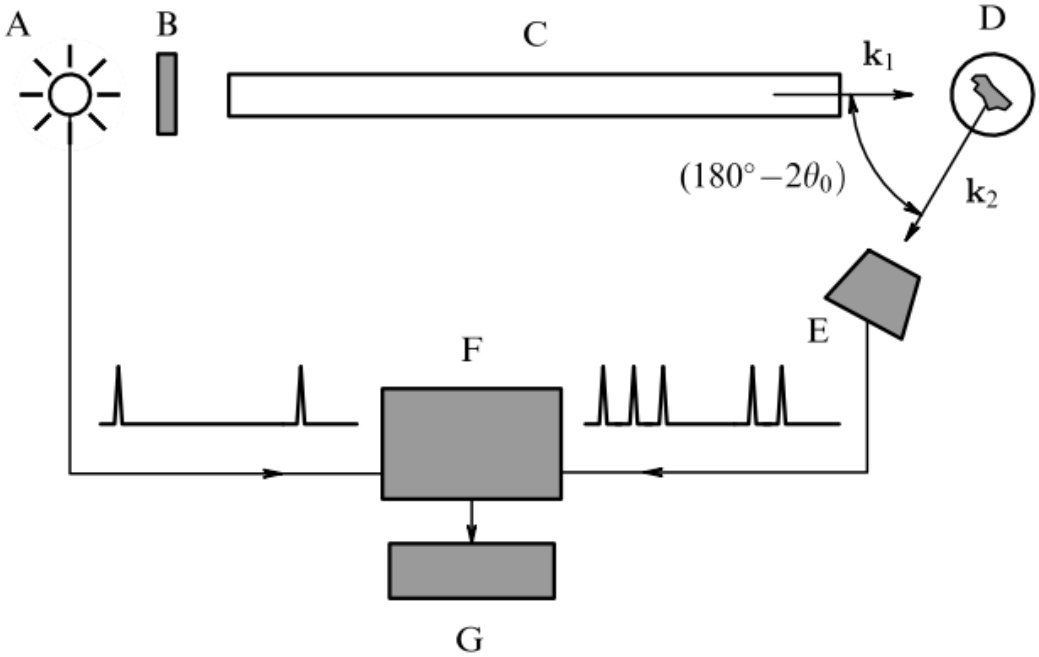
t: Thời gian bay,

m: Khối lượng neutron,

L_0 là khoảng cách từ nguồn đến mẫu và

L_1 khoảng cách từ mẫu đến detector.

Sơ đồ hệ thống thiết bị được trình bày trong Hình 2.4, với các bộ phận chính gồm: A: nguồn neutron xung, B: điều tiết chùm, C: ống dẫn neutron, D: vị trí đặt mẫu, E: hệ thống detector và hệ xử lý tín hiệu (gồm bộ phận phân tích F và bộ phận xử lý G).



Hình 2.5. *Cấu trúc hệ thống nhiễu xạ theo phương pháp thời gian bay [54].*

Neutron sau khi đi qua các bộ phận chuẩn trực sẽ tán xạ trên mẫu và tín hiệu được ghi nhận bởi các detector được đặt tại các góc xác định.

Bảng 2.2. *Các thông số kỹ thuật chính của phổ kế DN-12*

Thông số	**Giá trị**
Dòng neutron tới mẫu	2×10^6 n/cm^2/s
Bước sóng khả dụng	0,8 – 10 Å
Góc tán xạ	90°
Khoảng cách nguồn –mẫu	26,0 m
Khoảng cách mẫu –detector	0,4 m
Độ phân giải (Δd/d)	0,015 tại d= 2 Å
Dải nhiệt độ hoạt động	10 K – 300 K

Hình 2.6. *Hệ thống detector của phổ kế DN-12.*

2.2.4.2. Hệ phổ kế DN-6

Phổ kế DN-6 là thiết bị chuyên dụng có khả năng đo nhiễu xạ neutron trong các điều kiện áp suất và nhiệt độ khắc nghiệt. Hệ thống cho phép nghiên cứu các cấu trúc tinh thể và các pha từ của vật liệu trong các điều kiện vật lý khác nhau. Thiết bị được tích hợp buồng áp suất cao sử dụng đế sapphire hoặc kim cương, cùng với hệ thống làm lạnh helium và bộ điều nhiệt, giúp khảo sát vật liệu trong dải nhiệt độ từ 5K – 320 K.

Bảng 2.3. *Các thông số kỹ thuật chính của phổ kế DN-6*

Thông số	**Giá trị**
Dòng neutron tới mẫu	$3,5\times10^7$ n/cm^2/s
Khoảng cách TOF	30,5 m
Giới hạn đo d_{hkld}	0,5 – 11,2 Å (tùy theo góc 2θ)
Độ phân giải (Δd/d)	0,025 – 0,030 tại d=2 Å
Dải áp suất	Tối đa 50 hPa (với đế kim cương)
Dải nhiệt độ	5K – 320 K

Thời gian đo phụ thuộc vào điều kiện thí nghiệm:

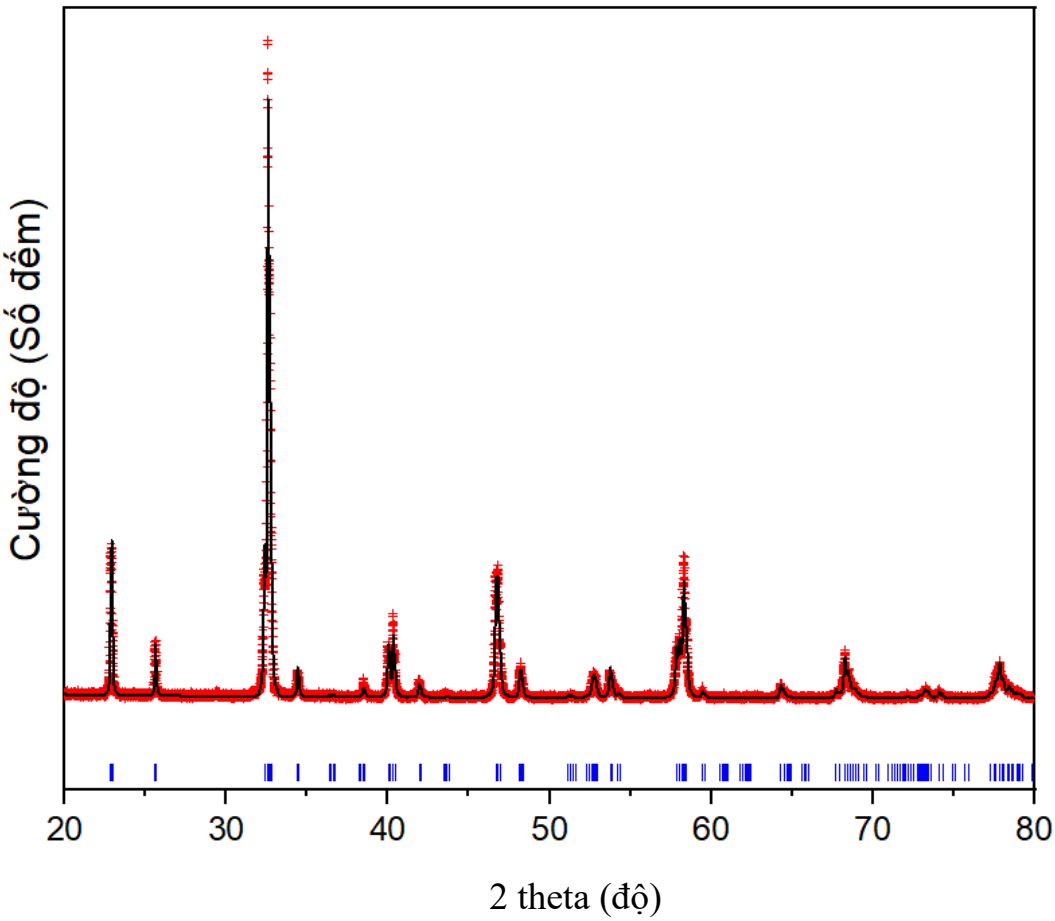
- Dưới điều kiện thường: trong thời gian 0,1 giờ với thể tích mẫu ~50 mm³.
- Ở áp suất cao với đế sapphire: thời gian từ 2 – 4 giờ (thể tích mẫu V ~1 mm³).
- Ở áp suất cao với đế kim cương: thời gian từ 20 – 40 giờ (thể tích mẫu V ~0,01 mm³).

Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. CẤU TRÚC TINH THỂ CỦA Pr_2FeCrO_6 TẠI NHIỆT ĐỘ PHÒNG

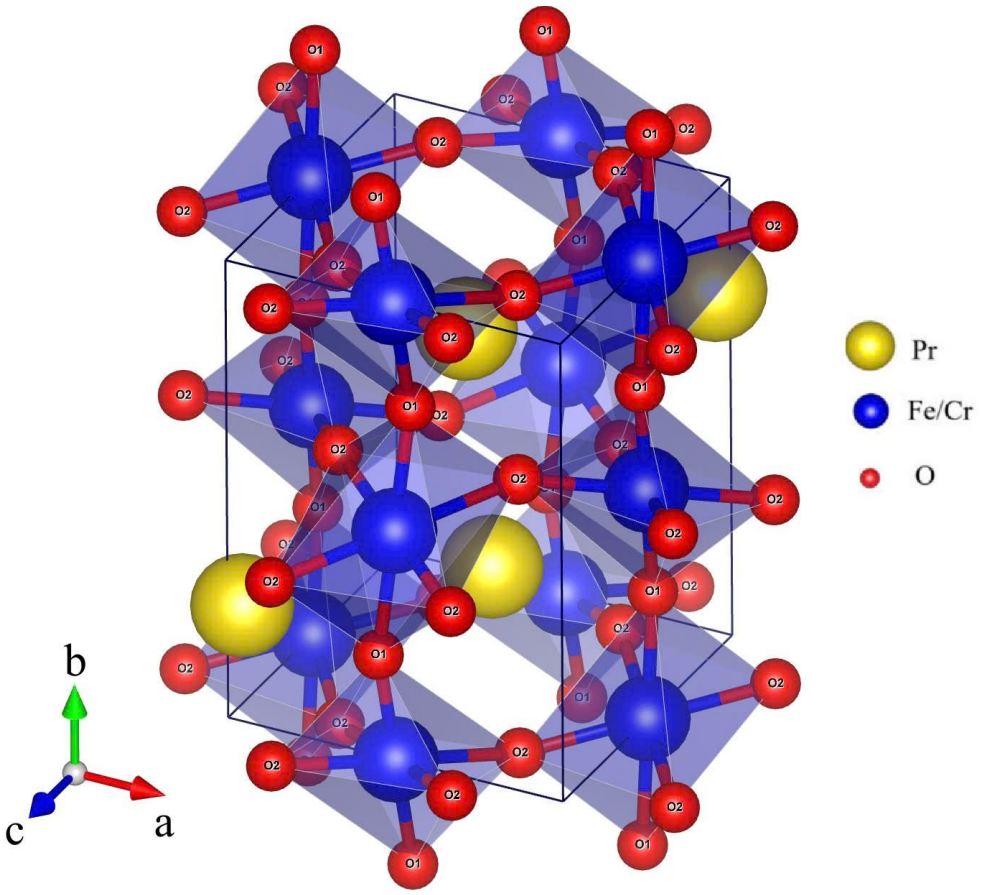
Đặc trưng cấu trúc tinh thể của vật liệu double perovskite Pr_2FeCrO_6 tại nhiệt độ phòng được nghiên cứu bằng phép đo nhiễu xạ tia X. Giản đồ nhiễu xạ tia X và sự tinh chỉnh của nó bằng phương pháp tinh chỉnh Reitveld sử dụng phần mềm FullProf được mô tả ở hình 3.1. Kết quả tinh chỉnh cho thấy vật liệu Pr_2FeCrO_6 được chế tạo là đơn pha, tại nhiệt độ phòng nó có cấu trúc trực thoi thuộc nhóm đối xứng Pnma với các hằng số mạng a = 5,530 Å, b = 7,754 Å, c = 5,168 Å. Vị trí của các nguyên tử Pr *4c* (0,014; 1/4; -0,072), Fe/Cr *4b* (0; 0; 1/2), O1 *4c* (0,484 ; 1/4; z = -0,026) và O2 *8d* (0,274 ; -0,059 ; 0,708). Các chiều dài liên kết giữa các ion Fe/Cr và O là Fe/Cr–O1 = 1,947Å, Fe/Cr–O2 = 2,019 Å. Các góc liên kết giữa các ion Fe/Cr và O là Fe/Cr–O1–Fe/Cr = 168,5°, Fe/Cr–O2–Fe/Cr = 148,8°. Cấu trúc tinh thể của Pr_2FeCrO_6 được mô tả ở hình 3.2.

Kết quả thu được từ giản đồ XRD về cấu trúc tinh thể của vật liệu Pr_2FeCrO_6 tương tự như các kết quả của các nhà khoa học khác trên thế giới đã công bố trên tạp chí khoa học[40].



Hình 3.1. *Giản đồ XRD của vật liệu Pr_2FeCrO_6 ở nhiệt độ phòng.*

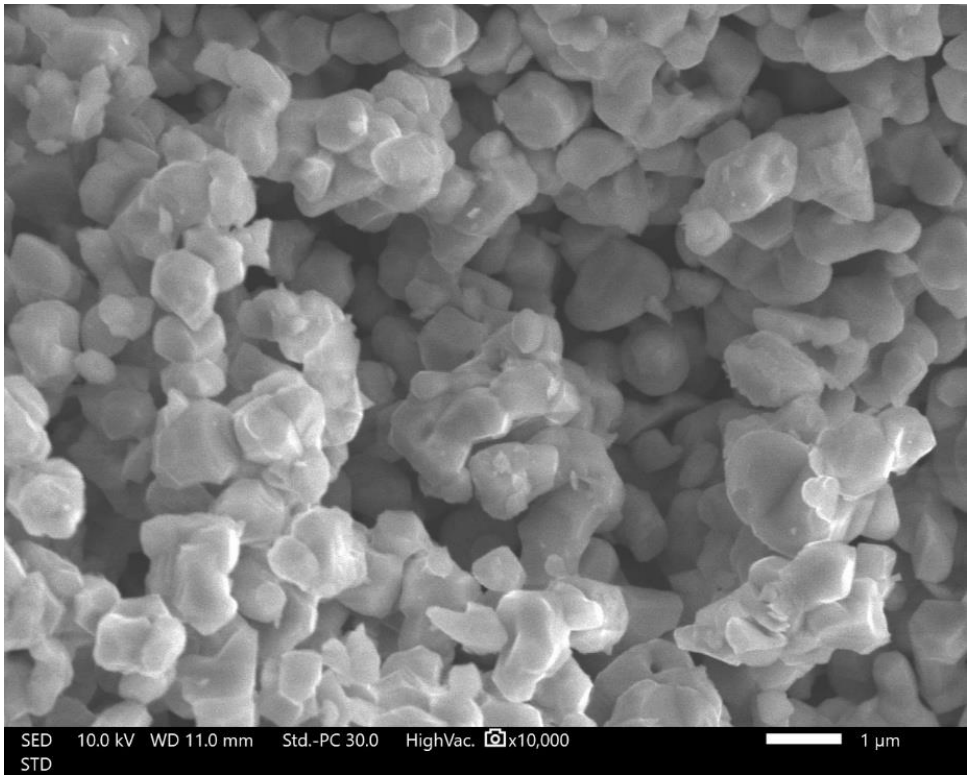
Các biểu tượng "+" là kết quả thực nghiệm. Đường cong là kết quả khớp hàm bằng phương pháp tinh chỉnh Reitveld trên phần mềm FullProf. Vị trí của các đỉnh cấu trúc được chỉ ra bằng các vạch thẳng đứng màu xanh ở dưới.



Hình 3.2. *Cấu trúc tinh thể trực thoi thuộc nhóm đối xứng Pnma của* Pr_2FeCrO_6.

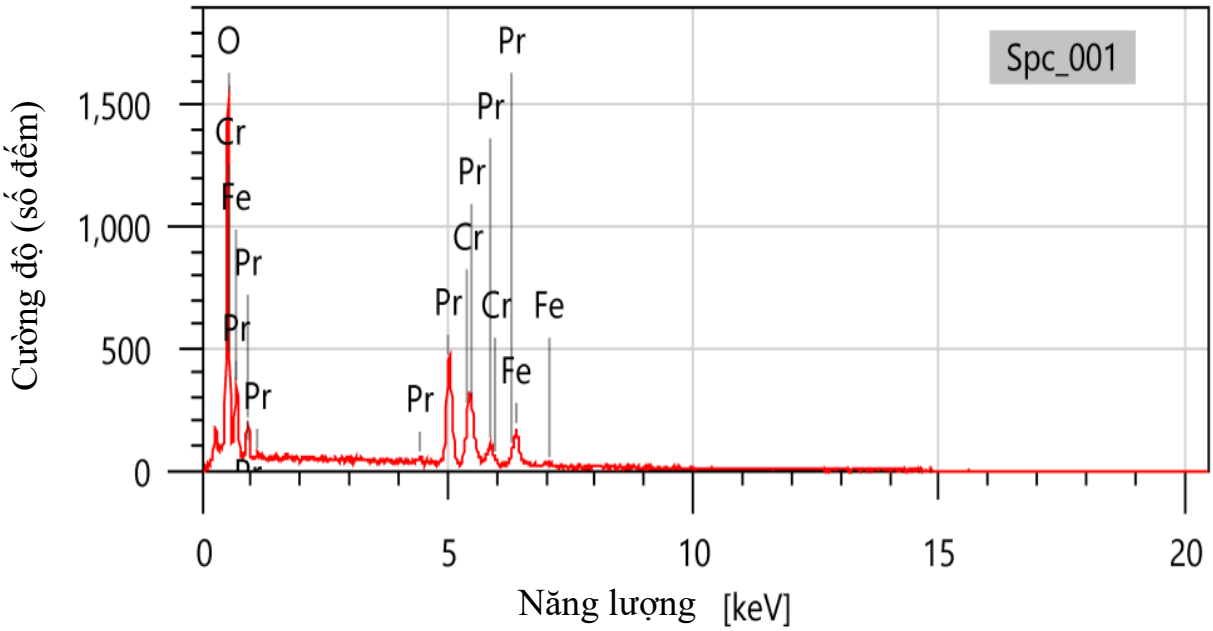
3.2. HÌNH THÁI BỀ MẶT VÀ THÀNH PHẦN HÓA HỌC

Hình thái bề mặt và thành phần hóa học của vật liệu Pr_2FeCrO_6 được nghiên cứu bằng phương pháp chụp ảnh kính hiển vi điện tử quét và phổ tán sắc năng lượng tia X. Hình thái bề mặt của Pr_2FeCrO_6 được mô tả ở hình 3.3. Như có thể thấy ở hình 3.3, Pr_2FeCrO_6 kết tinh dưới dạng các hạt gần như khối cầu với kích thước hạt khoảng 1 μm.



Hình 3.3. *Hình thái bề mặt của vật liệu Pr_2FeCrO_6 được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét.*

Phổ tán sắc năng lượng tia X của vật liệu Pr_2FeCrO_6 được thể hiện ở hình 3.4. Từ phổ này, chúng ta không phát hiện thấy bất kỳ đỉnh lạ nào. Điều đó chứng tỏ độ tinh khiết của vật liệu được chế tạo. Tỉ lệ nguyên tử của các nguyên tố như mô tả ở bảng 3.1 phù hợp với công thức hóa học của Pr_2FeCrO_6.

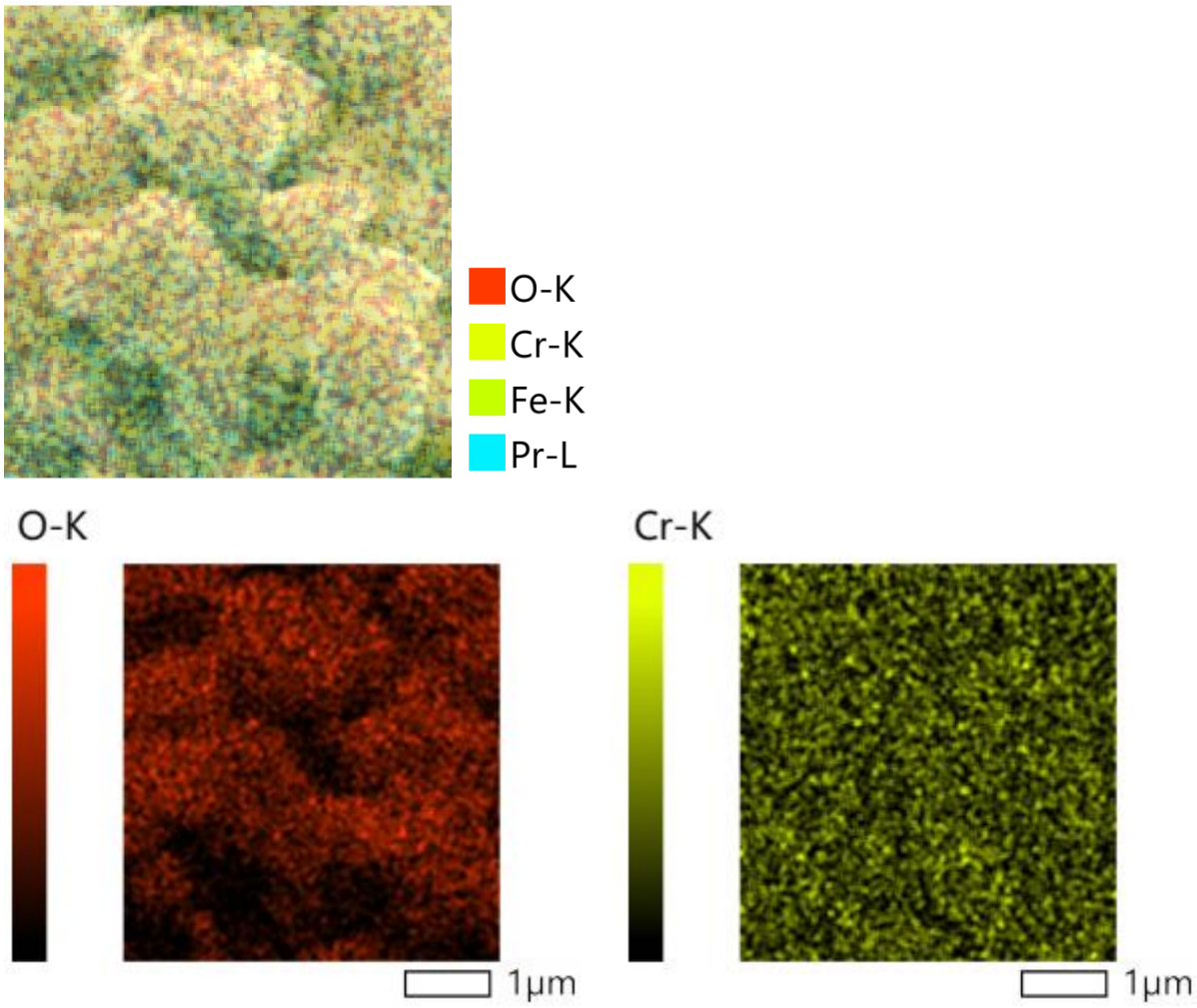


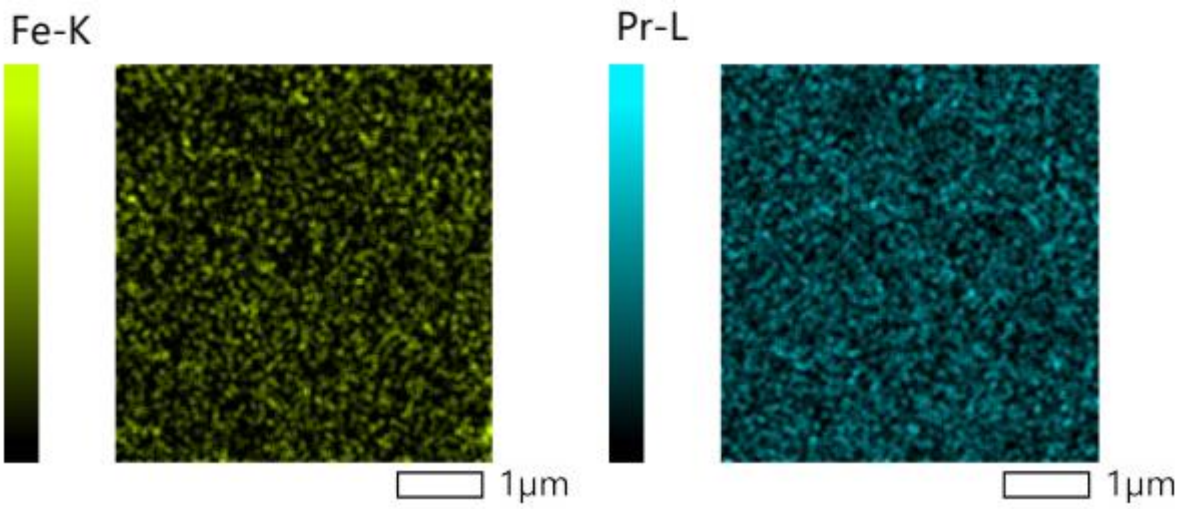
Hình 3.4. *Phổ tán sắc năng lượng tia X của Pr_2FeCrO_6.*

Bảng 3.1. *Tỉ lệ phần trăm nguyên tử của các nguyên tố trong vật liệu Pr_2FeCrO_6.*

Nguyên tố	Lớp	% Khối lượng	% nguyên tử
O	K	18,57± 0,20	58,78 ± 0,63
Cr	K	9,73 ± 0,31	9,48 ± 0,30
Fe	K	10,92 ± 0,36	9,90 ± 0,32
Pr	L	60,78 ± 0,90	21,84 ± 0,32
Total		100,00	100,00

Ngoài ra, để kiểm tra sự phân bố đều của các nguyên tố trong vật liệu Pr_2FeCrO_6, EDS mapping đã được thực hiện trên một vùng với diện tích ~4 µm × 5 µm trên bề mặt của Pr_2FeCrO_6 và kết quả được trình bày ở hình 3.5. Như có thể thấy ở hình 3.5, sự phân bố của các ion Pr, Fe, Cr và O là đồng đều trong toàn bộ bề mặt khảo sát.

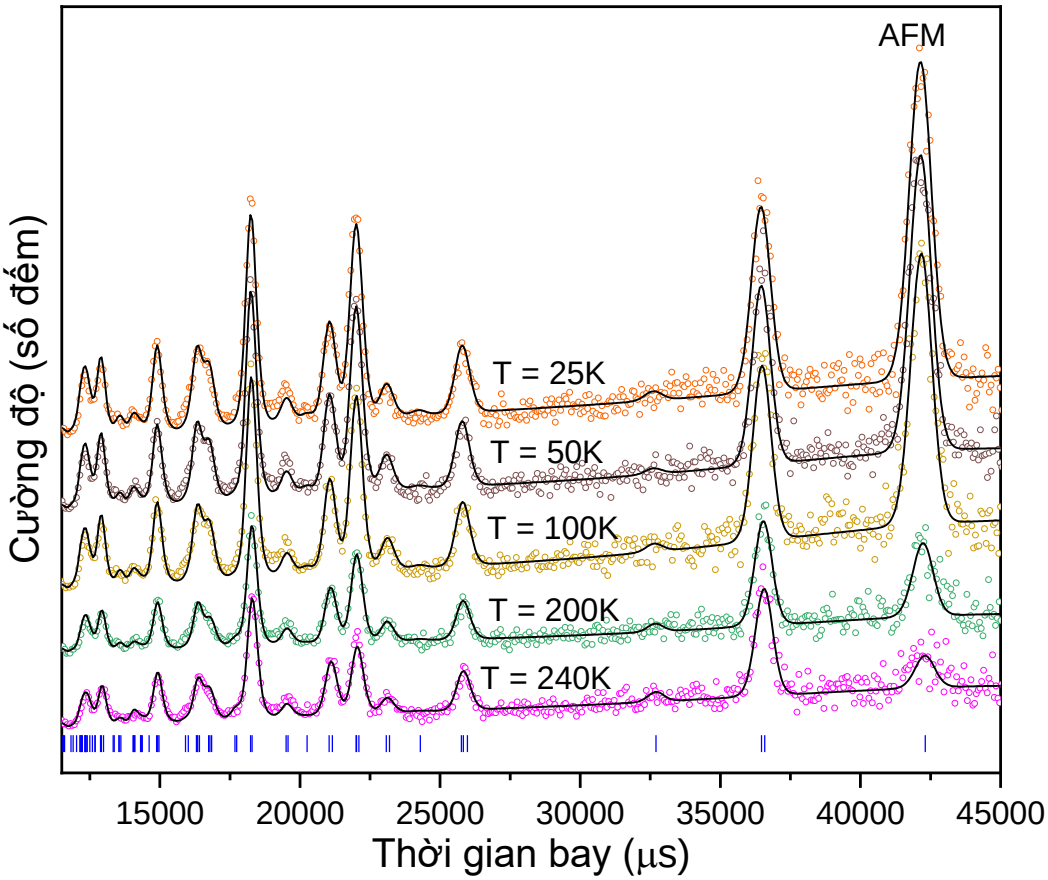




Hình 3.5. *EDS mapping được thực hiện trên một vùng bề mặt đại diện của Pr_2FeCrO_6.*

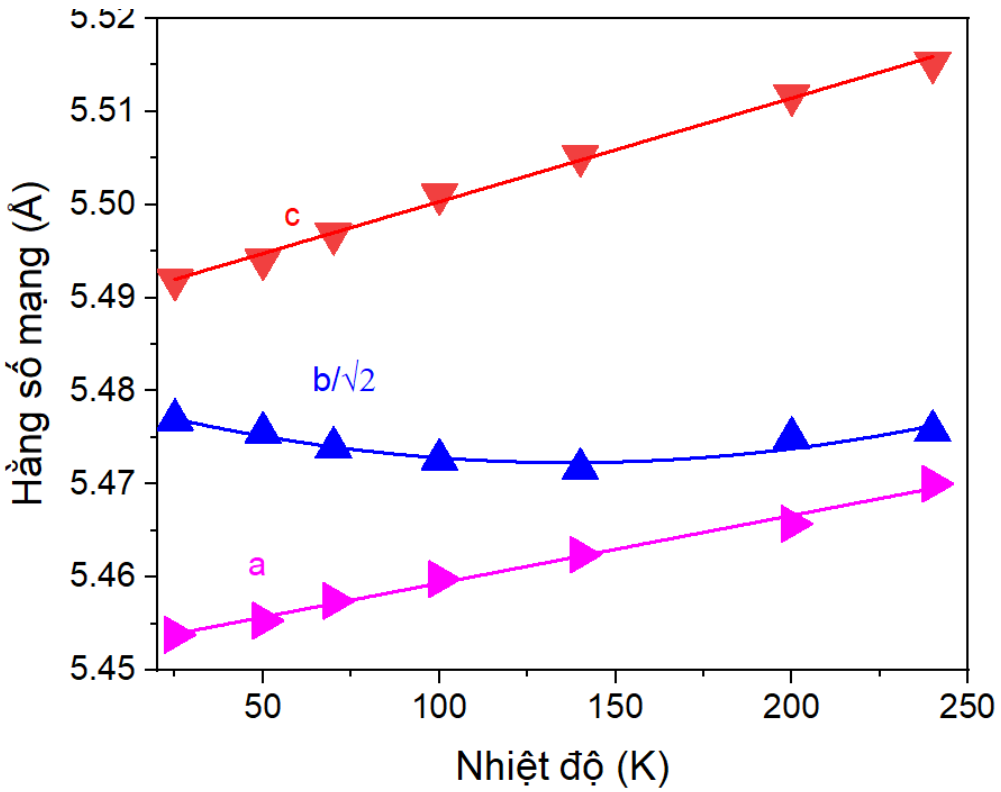
3.3. SỰ PHỤ THUỘC NHIỆT ĐỘ CỦA CÁC ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC VÀ TỪ TÍNH CỦA VẬT LIỆU Pr_2FeCrO_6

Các phép đo nhiễu xạ neutron tại các nhiệt độ khác nhau đã được thực hiện để khảo sát sự phụ thuộc của cấu trúc tinh thể và pha từ của vật liệu double perovskite Pr_2FeCrO_6 vào nhiệt độ. Giản đồ NPD của Pr_2FeCrO_6 được đo tại các nhiệt độ khác nhau từ 250 K đến 25 K và thực hiện sự tinh chỉnh thực nghiệm bằng phương pháp Reitveld sử dụng phần mềm FullProf được trình bày ở hình 3.6. Kết quả tinh chỉnh dữ liệu NPD cho thấy hình dạng các đỉnh cấu trúc của vật liệu là giống nhau ở các mức nhiệt độ khác nhau. Điều này chứng tỏ cấu trúc trực thoi Pnma của vật liệu Pr_2FeCrO_6 vẫn không thay đổi trong toàn bộ phạm vi nhiệt độ đã nghiên cứu (xem bảng 3.2). Đáng chú ý là khi thực hiện sự thay đổi hàm lượng oxy trong quá trình tinh chỉnh, kết quả cho thấy rằng quá trình tinh chỉnh hàm lượng oxy không dẫn đến sự phù hợp tốt hơn đáng kể nào giữa dữ liệu tính toán và dữ liệu thực nghiệm.

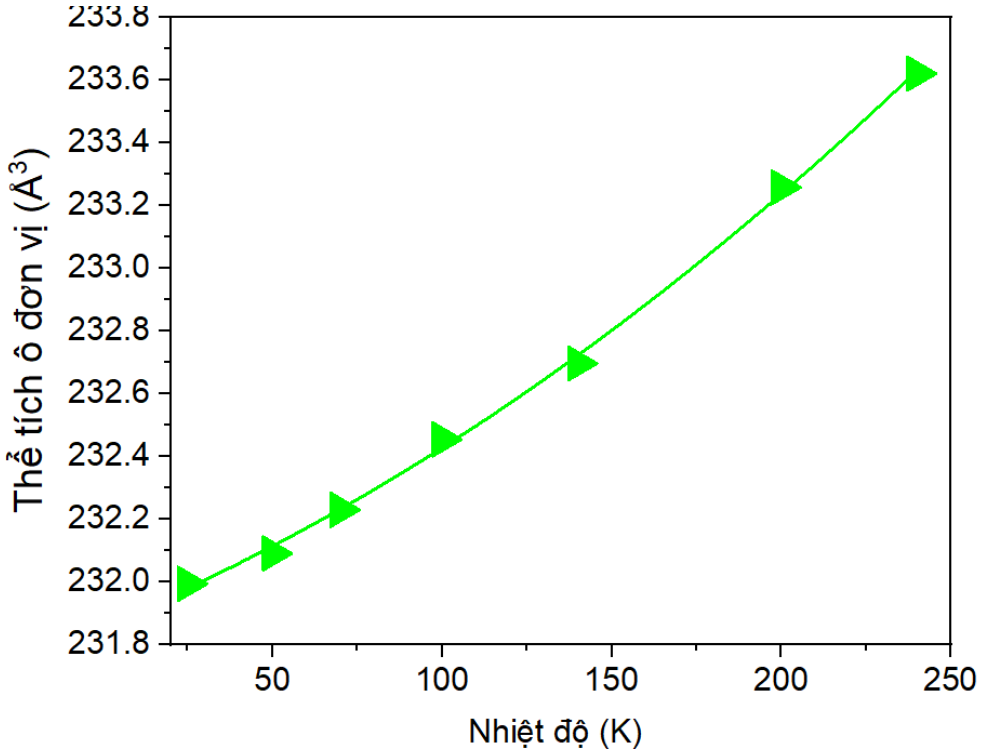


Hình 3.6. *Giản đồ NPD của Pr_2FeCrO_6 tại các nhiệt độ khác nhau.*

Các biểu tượng tròn là kết quả thực nghiệm. Các đường cong là kết quả khớp hàm bằng phương pháp tinh chỉnh Reitveld trên phần mềm FullProf. Vị trí của các đỉnh cấu trúc được chỉ ra bằng các vạch thẳng đứng màu xanh ở dưới.



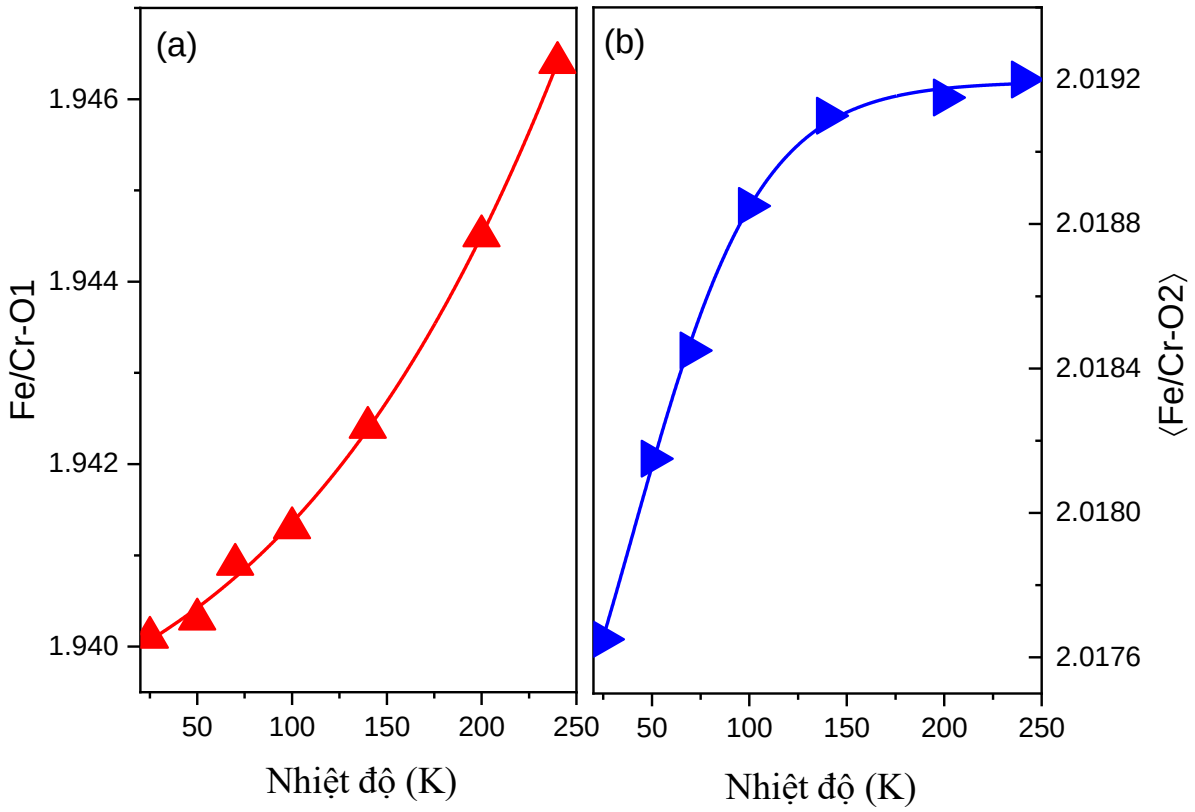
Hình 3.7. *Sự phụ thuộc nhiệt độ của các hằng số mạng của* Pr_2FeCrO_6.



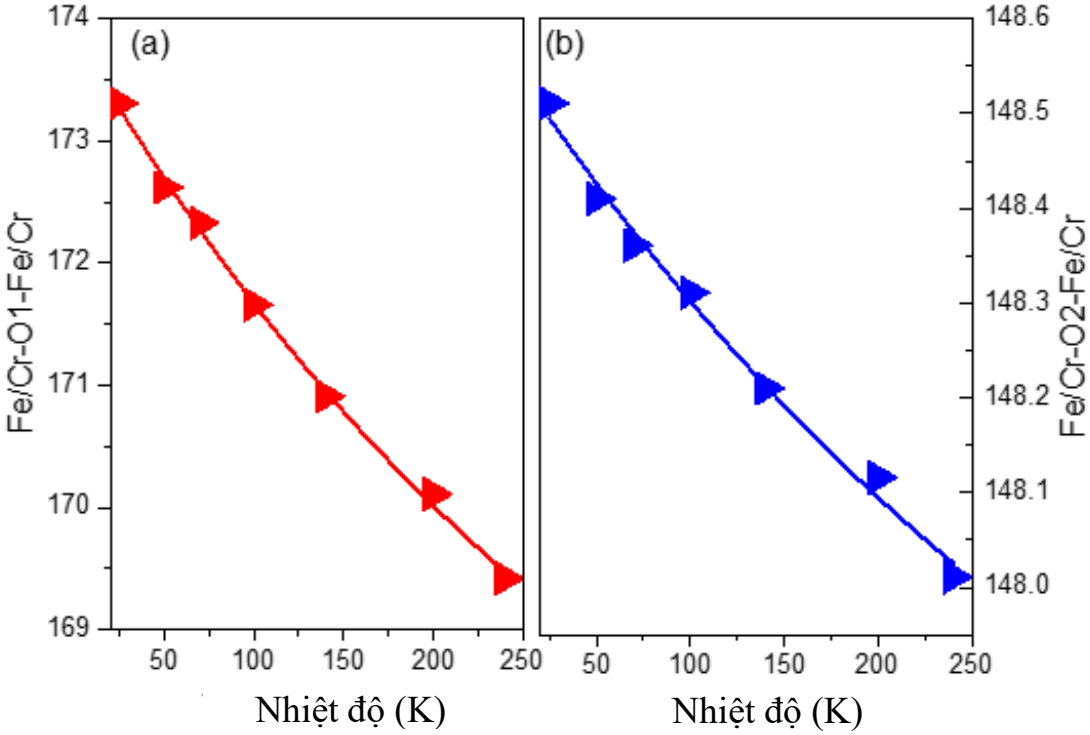
Hình 3.8. *Sự thay đổi trong thể tích ô đơn vị của* Pr_2FeCrO_6 *theo nhiệt độ.*

Từ kết quả NPD, các hằng số mạng của cấu trúc trực thoi của Pr_2FeCrO_6 được xác định. Hình 3.7 biểu diễn sự phụ thuộc vào nhiệt độ của các hằng số mạng này. Trong quá trình giảm nhiệt độ tăng, các hằng số mạng a và c giảm trong khi hằng số mạng b thay đổi không đáng kể. Kết quả là thể tích ô đơn vị

giảm khi giảm nhiệt độ như có thể được quan sát ở hình 3.8. Đây là hiện tượng co giãn vì nhiệt của vật liệu. Tuy nhiên, sự thay đổi theo nhiệt độ khác nhau giữa các hằng số mạng phản ảnh sự bất đẳng hướng trong giản nở vì nhiệt của vật liệu Pr_2FeCrO_6. Ngoài ra, sự thay đổi của các chiều dài liên kết và góc liên kết giữa các ion Fe/Cr và O theo nhiệt độ cũng được xác định dựa vào phân tích dữ liệu nhiễu xạ neutron. Kết quả được thể hiện ở hình 3.9 và hình 3.10. Do ảnh hưởng của sự co lại khi giảm nhiệt độ mẫu vật liệu Pr_2FeCrO_6, các chiều dài liên kết giữa các ion Fe/Cr và O cũng giảm. Tuy nhiên, sự co lại trong các khoảng cách liên kết tạo ra sự tăng trong các góc liên kết như thể hiện ở hình 3.10.



Hình 3.9. *Sự phụ thuộc nhiệt độ của các chiều dài liên kết trong Pr_2FeCrO_6.*

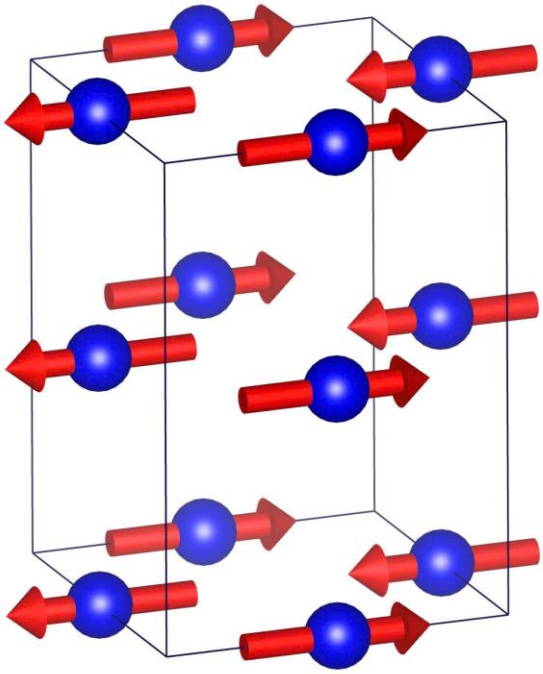


Hình 3.10. *Sự phụ thuộc nhiệt độ của các góc liên kết trong Pr_2FeCrO_6.*

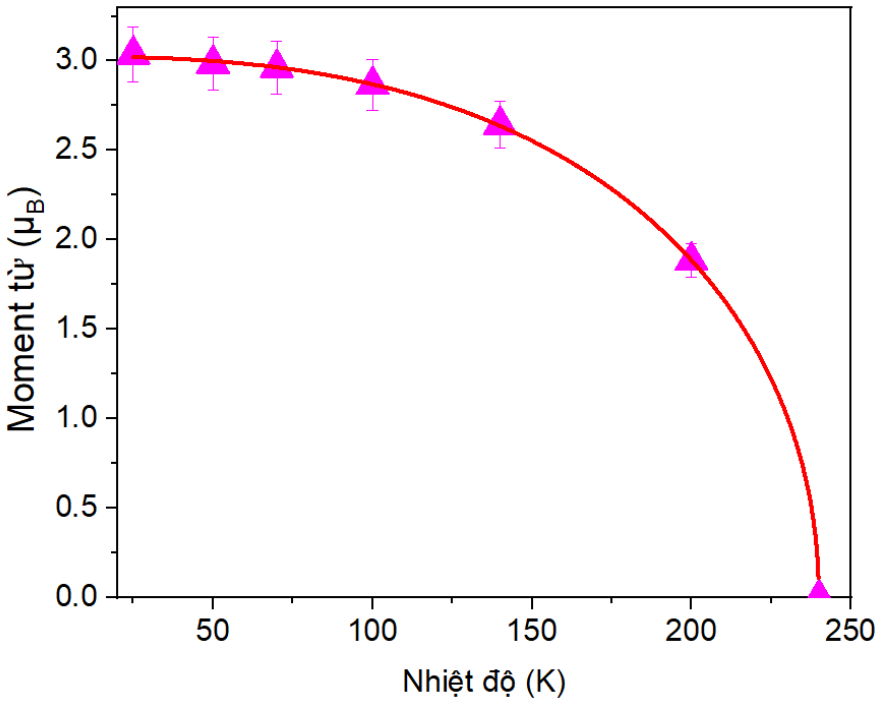
Từ nhiệt độ $T \leq T_N = 240$ K, ngoài các đỉnh cấu trúc, trong giản đồ NPD còn xuất hiện sự đóng góp từ tính vào cường độ phản xạ cấu trúc (011) tại d_{hkl} = 4,48 Å. Đỉnh đặc trưng của pha từ được ký hiệu là 'AFM'.Sự đóng góp của thành phần từ tính vào đỉnh nhiễu xạ tiếp tục tăng lên khi nhiệt độ tiếp tục giảm. Phân tích dữ liệu cho thấy đỉnh này tương ứng với sự hình thành của trật tự phản sắt từ loại G tầm xa, trong đó mỗi cặp spin lân cận gần nhất là phản song song như hình 3.11(a). Cần lưu ý rằng không có bất kỳ đóng góp của trật tự sắt từ nào vào cường độ phản xạ cấu trúc (101)/(020) tại d_{hkl} = 3,86Å. Điều này cho thấy sự vắng mặt của cả pha trật tự sắt từ tầm gần cũng như tầm xa trong vật liệu Pr_2FeCrO_6. Hình 3.11(b) mô tả sự phụ thuộc vào nhiệt độ của moment từ trung bình của pha phản sắt từ $\mu_{AFM}(T)$ và đường cong khớp của nó theo hàm [55]:

$$\mu_{AFM}(T) = \mu_{AFM0}\left(1 - \frac{T}{T_N}\right)^{\beta} \quad (3.1)$$

trong đó, μ_{AFM0} là moment từ trung bình của pha phản sắt từ tại T = 0 K, T_N là nhiệt độ Neel và β là tham số khớp. Giá trị khớp của T_N và μ_{AFM0} lần lượt là 240 K và 0,3 μ_B.



(a)



(b)

Hình 3.11. *(a) Trật tự phản sắt từ loại G của các spin tại vị trí Fe^{3+}/Cr^{3+}. (b) Moment từ trung bình của pha phản sắt từ loại G theo nhiệt độ.*

Bảng 3.2. *Các thông số cấu trúc và từ tính của Pr_2FeCrO_6 được xác đinh từ sự tinh chỉnh Rietveld dữ liệu NPD*

***T* (K)**	**25**	**50**	**100**	**200**	**240**
a (Å)	5,453(8)	5,455(3)	5,457(5)	5,459(8)	5,470(3)
b (Å)	7,745(5)	7,743(5)	7,741(3)	7,739(5)	7,743(8)
c (Å)	5,491(9)	5,494(1)	5,496(8)	5,501(1)	5,515(2)
La/Ca: *x*	0,013(1)	0,019(3)	0,018(1)	0,017(5)	0,015(4)
Z	−0,064(3)	−0,064(1)	−0,063(5)	−0,063(2)	−0,063(3)
O1 : *x*	0,503(4)	0,501(5)	0,484(3)	0,500(3)	−0,490(7)
Z	-0,020 (3)	-0,024(3)	-0,019(2)	-0,017(8)	0,023(9)
O2: *x*	0,277(6)	0,282(3)	0,295(3)	0,277(9)	0,294(9)
Y	-0,061(3)	-0,059(1)	-0,059(8)	-0,061(6)	-0,062(8)
Z	0,701(1)	0,703(1)	0,702(1)	0,702(1)	0,705(1)
Fe/Cr–O1	1,940(1)	1,940(3)	1,941(3)	1,944(5)	1,946(4)
Fe/Cr–O2〉	2,017(7)	2,018(2)	2,018(9)	2,019(1)	2,019(2)
Mn/Fe–O1–Mn/Fe	173,3(18)	172,6(2)	171,6(16)	170,1(1)	169,4 (2)
Mn/Fe–O2–Mn/Fe	148,5(11)	148,4(1)	148,3(11)	148,1(16)	148,0(17)
μ_{AFM} (μ_B)	3,03(7)	2,98(6)	2,86(7)	1,88 (4)	—
R_p (%)	4,90	4,50	4,78	4,73	5,32
R_{wp}(%)	6,35	6,09	6,35	6,30	7,16
R_e (%)	3,57	3,65	3,61	3,63	4,72

Vị trí của các ion trong cấu trúc trực thoi Pnma của Pr_2FeCrO_6: La/Ca *4c* (x, 1/4, z), Fe/Cr *4b* (0, 0, 1/2), O1 *4c* (x, 1/4, z), và O2 *8d* (x, y, z).

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

KẾT LUẬN

Đề tài đã thực nghiệm thành công chế tạo vật liệu Pr_2FeCrO_6 bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Kết quả nghiên cứu đã làm rõ được cấu trúc tinh thể và pha trật tự từ trong vật liệu Pr_2FeCrO_6 bằng phương pháp nhiễu xạ neutron. Cấu trúc tinh thể cũng được xác nhận bởi phương pháp nhiễu xạ tia X. Các kết quả nghiên cứu góp phần làm sáng tỏ thêm bản chất các tương tác từ trong vật liệu Pr_2FeCrO_6 với cấu trúc double perovskite. Từ các kết quả thu được có thể rút ra một số kết luận như sau:

- Vật liệu Pr_2FeCrO_6 có cấu trúc trực thoi thuộc nhóm đối xứng Pnma.
- Khi làm thực nghiệm tại các nhiệt độ khác nhau, kết quả cho thấy cấu trục tinh thể dạng trực thoi thuộc nhóm Pnma của vật liệu vẫn không có sự thay đổi. Vật liệu chỉ có sự thay đổi về hằng số mạng, thông số ô đơn vị, chiều dài liên kết giữa các ion và góc liên kết giữa các ion.
- Nhóm vật liệu tồn tại dạng cấu trúc phản sắt từ loại G khi nhiệt độ $T \leq T_N = 240$ K

KIẾN NGHỊ

Kết quả nghiên cứu của đề tài góp phần làm tài liệu tham khảo hữu ích cho sinh viên, học viên và các nhà nghiên cứu trong nghiên cứu về các vật liệu đa pha điện từ.

Ngoài ra, trong đề tài chỉ mới khảo sát và nghiên cứu về tác động của nhiệt độ lên cấu trúc và tính chất từ của vật liệu. Vì vậy, hướng phát triển đề tài là nghiên cứu về ảnh hưởng của áp suất cao đối với tính chất từ của vật liệu Pr_2FeCrO_6 bằng phương pháp nhiễu xạ neutron. Đây là một trong những hướng phát triển của đề tài.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. G.E. Bacon, 1975, *Neutron Diffraction*, Clarendon Press, Oxford.
2. I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, E. Steichele, 1982, Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 15(23), 4835–4846.
3. W. Ratcliff, J.W. Lynn, V. Kiryukhin, P. Jain, M.R. Fitzsimmons, 2016, Multiferroicity in complex oxides, *npj Quantum Materials*, 1(1), 16003.
4. P.G. Radaelli, L.C. Chapon, 2008, A neutron diffraction study of $TbMnO_3$ and $DyMnO_3$ multiferroics, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(43), 434213.
5. S.M. Disseler, et al., 2015, Magnetic order in Sr_2IrO_4 and its implications, *Physical Review Letters*, 114(21), 217602.
6. D.P. Kozlenko, N.T. Dang, R.P. Madhogaria, L.T.P. Thao, S.E. Kichanov, N. Tran, D.T. Khan, N. Truong-Tho, T.L. Phan, B.W. Lee, B.N. Savenko, A.V. Rutkauskas, L.H. Khiem, H.B. Nguyen, T.A. Tran, T. Kmječ, J. Kohout, V. Chlan, M.H. Phan, 2021, Magnetic and structural transitions in multiferroic materials under pressure, *Physical Review Materials*, 5(4), 044407.
7. D.P. Kozlenko, N.T. Dang, S.E. Kichanov, L.T.P. Thao, A.V. Rutkauskas, E.V. Lukin, B.N. Savenko, N. Tran, D.T. Khan, L.V. Truong-Son, L.H. Khiem, B.W. Lee, T.L. Phan, N.L. Phan, N. Truong-Tho, N.N. Hieu, T.A. Tran, M.H. Phan, 2022, Complex magnetic structures in $BiFeO_3$-based systems, *Physical Review B*, 105(9), 094430.
8. H. Schmid, 1994, Multi-ferroic magnetoelectrics, *Ferroelectrics*, 162(1), 317–338.
9. N.A. Spaldin, R. Ramesh, 2019, Advances in magnetoelectric multiferroics, *Nature Materials*, 18(3), 203–212
10. Y. Yamasaki, H. Miyasaka, T. Kaneki, T. Arima, 2006, Electric polarization and magnetism in RMn_2O_5, *Physical Review Letters*, 96(20), 207204.

11. R. Tackett, G. Lawes, B.C. Melot, M. Grossman, E.S. Toberer, R. Seshadri, 2007, Magnetic ordering and dielectric anomalies in Mn-based perovskites, *Physical Review B*, 76(2), 024409.
12. A.J. Rondinone, A.C.S. Samia, Z.J. Zhang, 1999, Size-dependent magnetic properties of $MnFe_2O_4$ nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry B*, 103(32), 6876–6880.
13. B.H. Liu, J. Ding, Z.L. Dong, C.B. Boothroyd, J.H. Yin, J.B. Yi, 2006, Magnetic properties of Co-doped ZnO nanocrystals, *Physical Review B*, 74(18), 184427.
14. Alexis Grimaud, Kevin J. May, Christopher E. Carlton, Yueh-Lin Lee, Marcel Risch, Wesley T. Hong, Jigang Zhou và Yang Shao-Horn, 2013, OER activity of perovskites Nature Communications 4, pp 2439
15. S. Ravi, 2020, Structural and optical studies on ferrite nanomaterials, *Materials Letters*, 278, 128448.
16. T.L. Phan, P.D. Thang, T.A. Ho, T.V. Manh, T.D. Thanh, V.D. Lam, N.T. Dang, S.C. Yu, 2015, Structural and magnetic properties of $BiFeO_3$ ceramics, *Journal of Applied Physics*, 117(1), 1–6.
17. N.V. Dang, N.T. Dang, T.A. Ho, N. Tran, T.L. Phan, 2018, Magnetic behavior of doped $BiFeO_3$ thin films, *Current Applied Physics*, 18(2), 150–156.
18. N. Truong-Tho, Dai Le Vuong, 2021, Study on the strain behavior and piezoelectric properties of lead-free $Bi_{0.5}(Na_{0.8}K_{0.2})_{0.5}TiO_3$ ceramics modified with Sn^{4+} ions, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(11), 16601–16611.
19. T.H. Le, N.V. Hao, N.H. Thoan, N.T.M. Hong, P.V. Hai, N.V. Thang, P.D. Thang, L.V. Nam, P.T. Tho, N.V. Dang, X.C. Nguyen, 2019, Structural and magnetic properties of $BiFeO_3$-based ceramics, *Ceramics International*, 45(13), 18480–18488.
20. P.T. Phong, N.H. Thoan, N.T.M. Hong, N.V. Hao, L.T. Ha, T.N. Bach, T.D. Thanh, C.T.A. Xuan, N.V. Quang, N.V. Dang, T.A. Ho, P.T. Tho, 2020, Multiferroic properties of co-doped $BiFeO_3$, *Journal of Alloys and Compounds*, 813, 152245.
21. W. Bothe, H. Becker, 1930, Künstliche Erregung von Kern-γ-Strahlen, Zeitschrift für Physik, 66, pp. 289–306.

22. Valery Nesvizhevsky, Jacques Villain, 2017, The discovery of the neutron and its consequences (1930–1940), Comptes Rendus Physique, 18(9–10) , pp. 592-600.
23. Joseph Reader, Charles W. Clark, 2013, 1932 a watershed year in nuclear physics, *physic today,* pp. 44-49.
24. Huỳnh Trúc Phương, 2016, *Vật lý lò phản ứng hạt nhân*, NXB ĐHQG-HCM.
25. Nguyễn Hữu Thắng, 2002, *Vật lý hạt nhân*, Trường Đại học Đà Lạt
26. The Editors of Encyclopaedia, 15 Feb. 2023, Beta decay, Encyclopedia Britannica, https://www.britannica.com/science/beta-decay.
27. Phạm Đình Khang, 1985, *Cơ sở các phương pháp thực nghiệm vật lý hạt nhân*, NXB NLNT Moskva.
28. Ngô Quang Huy, 2006, *Cơ sở vật lý hạt nhân*, NXB Khoa Học Và Kĩ Thuật.
29. Nguyễn Đức Kim, 2006, *Vật lý lò phản ứng dùng cho nhân viên vận hành nhà máy điện hạt nhân sử dụng ВВЭР và РБМК*, Moskva.
30. Nguyễn An Sơn, 2017, *Cơ sở vật lý hạt nhân*, NXB Đại Học Quốc Gia TP Hồ Chí Minh.
31. Ngô Quang Huy, 2004, *Vật lý lò phản ứng hạt nhân*, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội.
32. https://www.britannica.com/science/Bragg-law
33. Daniel Khomskii, 2009, Classifying multiferroics: Mechanisms and effects, *Physics*, 2, pp. 20-28.
34. Syono, Y., Akimoto, S. I., & Kohn, K. 1969. Structure relations of hexagonal perovskite-like compounds ABX3 at high pressure. *Journal of the Physical Society of Japan*, *26*(4), 993-999.
35. Vũ Thị Tuyết, 2017, *Chế tạo và nghiên cứu các tính chất điện từ của hạt nano* $BiFe_{1-x}Mn_xO_3$, Luận văn thạc sĩ Khoa học vật chất.
36. Aslam, M., Mahmood, T., Naeem, A., 2021, Organic Inorganic Perovskites: A Low-Cost-Efficient Photovoltaic Material, InTechOpen, London.
37. Serrate, D., Teresa, J. M. D., & Ibarra, M. R. 2007. Double perovskites with ferromagnetism above room temperature. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(2), 023201.

38. Vasala, S., & Karppinen, M., 2015. $A_2BB'O_6$ perovskites: A review. *Progress in Solid State Chemistry*, 43(1-2), 1–36.
39. Kumar, A., & Sharma, S**.,** 2022, Electronic, Magnetic and Optical Properties of Double Perovskite Compounds: A First Principle Approach, *Crystals,* 12(11), 1597
40. Mazumdar D., Das I., 2021**,** Structural, magnetic, and magnetocaloric properties of the multiferroic host double perovskite compound Pr_2FeCrO_6, *Physical Chemistry Chemical Physics,* 23(9), 5596–5606.
41. Blasse, G, 1965, Structural Chemistry of Perovskites, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 27(5), 993–1003.
42. Goldschmidt, V. M, 1926, *Die Gesetze der Krystallochemie*, Naturwissenschaften, 14, 477–485.
43. Goodenough, J. B, 1955, *Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites [La, M(II)]MnO_3*, Physical Review, 100(2), 564.
44. Kimura, T., Goto, T., Shintani, H., Ishizaka, K., Arima, T., & Tokura, Y, 2003, *Magnetic control of ferroelectric polarization*. Nature, 426(6962), 55–58.
45. Mott, N. F., & Davis, E. A, 2012, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* (2nd ed.), Oxford University Press.
46. Spaldin, N. A., & Fiebig, M, 2005, The renaissance of magnetoelectric multiferroics, *Science*, 309(5733), 391–392.
47. Bibes, M., & Barthélémy, A, 2007, Multiferroics: Towards a magnetoelectric memory, *Nature Materials*, 7(6), 425–426.
48. Eerenstein, W., Mathur, N. D., & Scott, J. F, 2006, *Multiferroic and magnetoelectric materials*, Nature, 442(7104), 759–765.
49. Scott, J. F, 2007, Applications of modern ferroelectrics, *Science*, 315(5814), 954–959.
50. Tsymbal, E. Y., & Žutić, I. (Eds.), 2011, *Handbook of Spin Transport and Magnetism*. CRC Press.
51. Lav Kush, Sanjav Srivastava, Sanjav Kumar Vajpai, Serguri V. Savilov, 2023, Effect of Sr-doping on electronic and thermal properties of $Pr_{2-x}Sr_xFeCrO_6$ ($0 \leq x \leq 1$) oxide materials synthesized by using sol-gel techique, *Journal of Asian Ceramic Societies,* 11(4), 1597–1607.

52. Lê Thị Phương Thảo, 2024, *Chế tạo và nghiên cứu một số tính chất vật lý của vật liệu đa pha điện từ*, Luận án tiến sĩ Vật lý chất rắn.
53. Rietveld 2014, The Rietveld method, *Physica Scripta*, 89 (9)
54. V.L. Aksenov 1999, DN-12 time-of-flight high-pressure neutron spectrometer for investigation of microsamples, *Physica B* 265 p. 258—262.
55. Kozlenko D P et al. 2022 High pressure enhanced magnetic ordering and magnetostructural coupling in the geometrically frustrated spinel Mn_3O_4 Phys. Rev. B **105** 094430.