

TÍNH CHẤT CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT TỪ CỦA HỆ VẬT LIỆU $\text{BaFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$

NGUYỄN QUANG CƯỜNG¹

HOÀNG TRỌNG PHÚC², NGUYỄN TRUNG KIÊN³

ĐẶNG NGỌC TOÀN^{4,*}, NGUYỄN NGỌC HIẾU⁴, NGUYỄN THỊ PHƯƠNG THẢO⁴

¹Học viên cao học, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế

²Trung tâm Thí nghiệm, Trường Đại học Duy Tân

³Trung tâm Giáo dục - Đào nghề Đồng Hới, Quảng Bình

⁴Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Trường Đại học Duy Tân

*Email: dangtoan2107@gmail.com

Tóm tắt: Tính chất cấu trúc và tính chất từ của mẫu đa tinh thể $\text{BaFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.15$) được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn được khảo sát cụ thể bằng sự kết hợp phương pháp nhiễu xạ neutron và phương pháp đo từ độ. Đối với $x \leq 0.025$, vật liệu sở hữu cấu trúc tinh thể dạng brownmillerite tam tà với tính đối xứng không gian $P2_1/c$ và thể hiện trạng thái trật tự phản sắt từ ở nhiệt độ phòng. Giá trị mômen từ trung bình của các ion sắt của pha từ này tại nhiệt độ 300 K giảm từ $3.25(5) \mu_B$ khi $x = 0$ xuống $2.15(5) \mu_B$ khi $x = 0.025$. Đối với $0.05 \leq x \leq 0.15$, cấu trúc tinh thể mẫu nghiên cứu có dạng lục giác 6H với tính đối xứng không gian $P6_3/mmc$. Trong pha lục giác này, sự pha tạp Ti làm phá vỡ hoàn toàn trạng thái trật tự từ dài dạng xoắn ốc được phát hiện trong vật liệu 6H $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ và gây ra chuyển pha từ sang dạng đám thủy tinh từ.

Từ khóa: Nhiễu xạ neutron, cấu trúc tinh thể, tính chất từ, vật liệu multiferroic.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Vật liệu thể hiện mối tương quan mạnh giữa tính chất điện môi và từ tính thu hút sự quan tâm lớn trong cộng đồng các nhà nghiên cứu khoa học không chỉ bởi các tiềm năng ứng dụng thực tiễn trong nhiều lĩnh vực như bộ lọc tùy chỉnh viba, sản xuất ăng ten, cảm biến từ, đầu dò spin điện tử, mà còn bởi các hiện tượng vật lý phức tạp bên trong chúng [1]. Thông thường, hiệu ứng từ điện môi được phát hiện trong các vật liệu đa pha điện từ bởi vì hằng số điện môi về bản chất liên quan trực tiếp đến độ phân cực điện và liên quan gián tiếp đến trạng thái trật tự từ. Tuy nhiên, hiệu ứng từ điện môi có thể xảy ra trong một số vật liệu không sở hữu độ phân cực điện dư. Và trong trường hợp này, sự kết hợp giữa hiệu ứng từ trở và hiệu ứng Maxwell-Wagner là nguyên nhân của hiệu ứng từ điện môi [2]. Gần đây, hiệu ứng từ điện môi mạnh với bản chất tương tự đã được phát hiện trong vật liệu $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ sở hữu cấu trúc 6H lục phương tâm khối thuận điện [3]. Hơn nữa, vật liệu này được phát hiện sở hữu hằng số điện môi khổng lồ $\epsilon \sim 10^7$ tại nhiệt độ phòng [3]. Sự đồng tồn tại hiệu ứng từ điện môi mạnh và hằng số điện môi khổng lồ hứa hẹn khả năng ứng dụng thực tiễn cao đối với loại vật liệu này.

Bên cạnh đó, vật liệu $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ còn thể hiện các tính chất vật lý phức tạp như tính chất cấu trúc và tính chất từ phụ thuộc vào nồng độ khiếm khuyết oxy bất kiểm soát δ [4]. Giá trị của δ dao động trong khoảng từ 0 đến 0.5 và sự thay đổi của nồng độ khiếm khuyết oxy dẫn đến một loạt các chuyển pha cấu trúc với tính chất từ hoàn toàn khác biệt: lập phương ($\delta \sim 0$), lục giác 6H ($0.08 < \delta < 0.37$), tứ giác ($0.19 < \delta < 0.25$), tam tà ($0.33 < \delta < 0.36$), trực thoi ($0.36 < \delta < 0.38$), và tam tà brownmillerite $\text{ABO}_{2.5}$ ($\delta \sim 0.5$) [4]. Trong các pha cấu trúc của $\text{BaFeO}_{3-\delta}$, pha lục giác 6H thể hiện tính chất từ phức tạp và gây khá nhiều tranh cãi [3-4]. Các nghiên cứu trước phát hiện hai chuyển pha từ xảy ra ở nhiệt độ 250 K và 160 K đối với vật liệu khối 6H $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ [4]. Chuyển pha ở nhiệt độ cao hơn được cho rằng liên quan đến sự chuyển pha từ trạng thái thuận từ sang trạng thái ferri từ hoặc sang trạng thái sắt từ, trong khi đó, chuyển pha tại nhiệt độ thấp hơn liên quan đến sự hình thành của pha phản sắt từ [4]. Tuy nhiên, sử dụng phương pháp Mössbauer và các phép đo từ độ, Iga và các cộng sự [5] chứng minh rằng trạng thái từ tính là thuận từ và không phát hiện bất kỳ trạng thái trật tự từ nào trong khoảng nhiệt độ 160 - 250 K và trạng thái từ dưới nhiệt độ T_N không phải là pha phản sắt từ đơn giản mà là trạng thái hỗn hợp của phản sắt từ với các vùng trật tự từ ngắn. Mô hình từ tính này đã được xác nhận bằng các kết quả đo nhiễu xạ neutron và tán xạ neutron góc nhỏ [4]. Hơn nữa, chuyển pha từ phát hiện bằng phương pháp đo từ độ tại 160 K được chứng minh là không liên quan đến sự hình thành của trật tự phản sắt từ xoắn ốc, mà là liên quan đến sự hình thành các domain từ [4]. Kết quả khác biệt của các nghiên cứu trước đối với tính chất từ của pha lục giác 6H của $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ có thể liên quan đến sự khác biệt về chất lượng mẫu nghiên cứu do điều kiện chế tạo mẫu khác nhau.

Mặt khác, các nghiên cứu trước chỉ ra rằng sự pha tạp các ion Ti^{4+} được phát hiện làm tăng cường tính sắt từ của màng mỏng $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ thông qua sự tăng nồng độ ion Fe^{4+} và giảm sự khiếm khuyết oxy [6]. Bên cạnh đó, sự lai hóa mạnh giữa các quỹ đạo $3d^0$ trống của Ti^{4+} và $2p$ của các nguyên tử oxy dự đoán sẽ gây ra sự lệch chuyển của Ti^{4+} từ tâm hình bát diện kéo theo sự xuất hiện của độ phân cực tự phát cục bộ đồng thời cải thiện tính chất điện môi. Tuy nhiên, ảnh hưởng của sự pha tạp Ti đến tính chất vật lý của vật liệu $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ vẫn chưa được làm sáng tỏ. Chính vì thế, trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành nghiên cứu một cách cụ thể tính chất cấu trúc và tính chất từ của hệ vật liệu $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ pha tạp Ti sử dụng kết hợp phương pháp nhiễu xạ neutron và các phép đo từ.

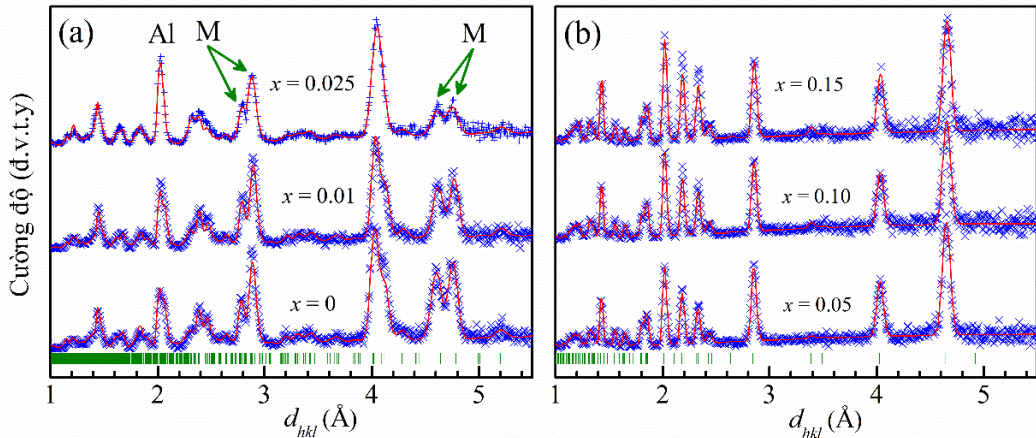
2. CHI TIẾT THÍ NGHIỆM

Mẫu đa tinh thể $\text{BaFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.15$) được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn thông thường. Các tiền chất BaCO_3 (99.997%), Fe_2O_3 (99.9%), TiO_2 (99.99%) được cân theo đúng tỷ phần định lượng và được trộn đều và nghiền bằng cối mã não để tạo tính đồng nhất cao trong hỗn hợp. Sau khi được nghiền trộn, hỗn hợp được ép thành viên và nung sơ bộ lần lượt tại nhiệt độ 900°C và 1100°C trong 12 giờ. Quá trình nung thiêu kết được tiến hành tại nhiệt độ 1300°C trong 12 giờ.

Số liệu nhiễu xạ neutron được đo đạc trên phổ kế neutron DN-12 (lò phản ứng IBR-2M, Phòng thí nghiệm Vật lý neutron, Viện Liên hợp nghiên cứu hạt nhân Dubna, Liên bang Nga) trong dải nhiệt độ từ 10 - 300 K. Phổ kế DN-12 có độ phân giải $\Delta d/d = 0.015$ đối với

khoảng cách nhỏ nhất giữa các mặt phẳng $d = 2$ Å, cường độ dòng neutron trên mẫu vào khoảng 2.10^6 n/cm²/s, dải bước sóng neutron rộng ($1 \text{ Å} < \lambda < 12 \text{ Å}$). Thiết bị điều lạnh chuyên biệt dựa trên nguyên tắc máy lạnh có chu kỳ khép kín được sử dụng để làm lạnh. Số liệu nhiễu xạ được xử lý theo phương pháp Rietveld sử dụng chương trình Fullprof [7]. Các phép đo từ độ phụ thuộc nhiệt độ theo chế độ làm lạnh mẫu có từ trường FC và không có từ trường ZFC và đường cong từ trễ của các mẫu được đo trên hệ đo các tham số vật lý PPMS.

3. KẾT QUẢ

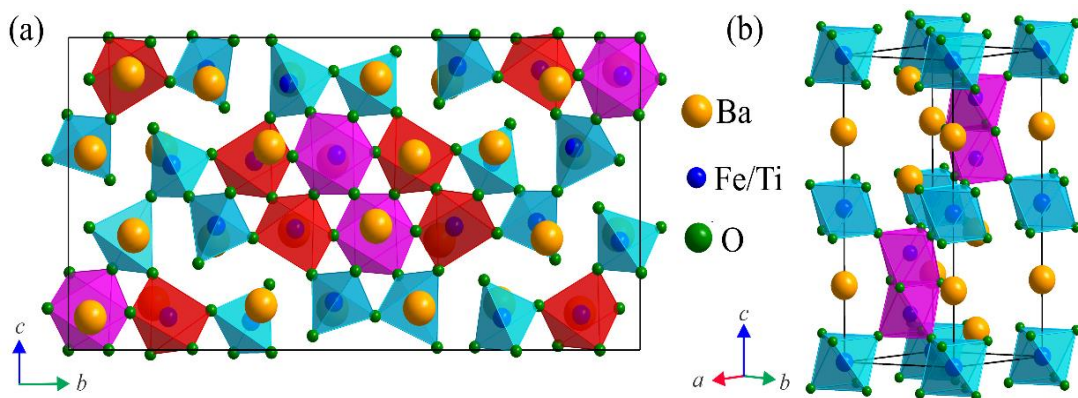


Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ neutron của $\text{BaFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) ở nhiệt độ phòng và kết quả xử lý bằng phương pháp Rietveld. Các điểm thực nghiệm và tính toán được trình bày. Các vạch thẳng đứng ở bên dưới thể hiện cho vị trí tính toán của các đỉnh nhiễu xạ của các pha cấu trúc. Các đỉnh từ mạnh nhất được đánh dấu bằng biểu tượng “M” và kí hiệu “Al” đánh dấu đóng góp vào cường độ đỉnh nhiễu xạ của vỏ nhôm bọc mẫu.

Giản đồ nhiễu xạ neutron của các hợp chất $\text{BaFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.15$) được trình bày trên hình 1. Trên hình 1, có thể thấy rằng phổ nhiễu xạ của các mẫu với nồng độ pha tạp Ti thấp $x \leq 0.025$ khá tương đồng, ngoại trừ sự giảm mạnh cường độ của các đỉnh nhiễu xạ nằm tại $d_{hkl} = 2.77 \text{ Å}$, 2.91 Å , 4.59 Å và 4.76 Å (kí hiệu “M” trên hình 1) khi nồng độ Ti tăng. Kết quả phân tích số liệu cụ thể cho thấy rằng các mẫu vật liệu này sở hữu cấu trúc tinh thể dạng brownmillerite tam tà với tính đối xứng $P2_1/c$ với các hằng số mạng $a \approx 6.9 \text{ Å}$, $b \approx 11.6$, $c \approx 23.3 \text{ Å}$ và $\beta \approx 98.7^\circ$. Mô hình cấu trúc tinh thể được biểu diễn trên hình 2a. Đồng thời, các đỉnh nhiễu xạ kí hiệu “M” trên hình 1a là đỉnh từ của pha trật tự phản sắt từ dài. Trong cấu trúc pha phản sắt từ này, các cặp spin lân cận định hướng ngược chiều nhau. Giá trị mômen từ trung bình của các ion sắt của pha từ này tại nhiệt độ 300 K giảm từ $3.25(5) \mu_B$ khi $x = 0$ xuống $2.15(5) \mu_B$ khi $x = 0.025$.

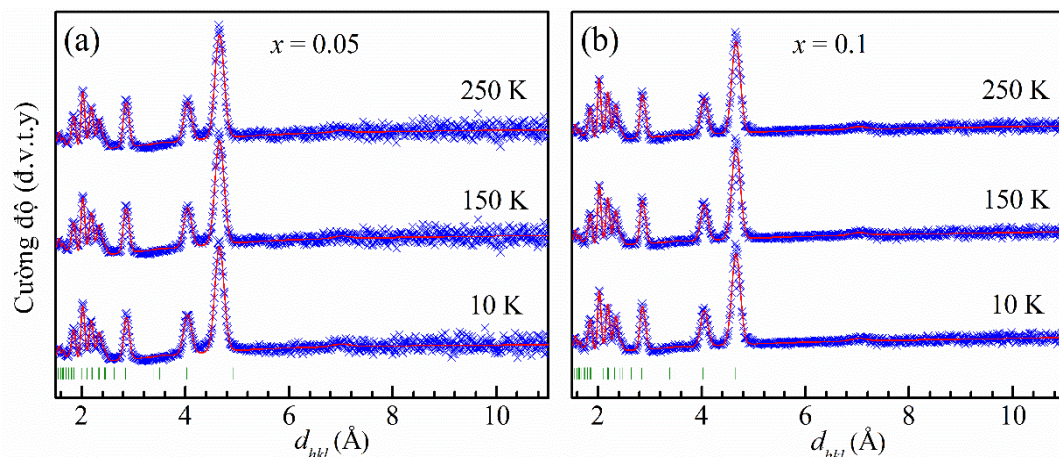
Khi tiếp tục tăng nồng độ pha tạp Ti, tại $x \geq 0.05$, chúng tôi phát hiện sự thay đổi rõ rệt của phổ nhiễu xạ (hình 1b). Điều này chứng tỏ sự hình thành của pha cấu trúc tinh thể mới. Kết quả phân tích số liệu chỉ ra rằng pha cấu trúc mới sở hữu cấu trúc tinh thể dạng lục giác 6H với tính đối xứng không gian $P6_3/mmc$ với hằng số mạng $a \approx 5.7 \text{ Å}$, $c \approx 13.3 \text{ Å}$. Mô hình cấu trúc của pha lục giác này được thể hiện trên hình 2b. Ngoài ra,

trạng thái trật tự từ dài không được phát hiện trên phổ nhiễu xạ của các mẫu trên ở nhiệt độ phòng.



Hình 2. Mô hình cấu trúc tinh thể của pha tam tà $P2_1/c$ (a) và pha lục giác $P6_3/mmc$ (b) của hệ vật liệu $\text{BaFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$

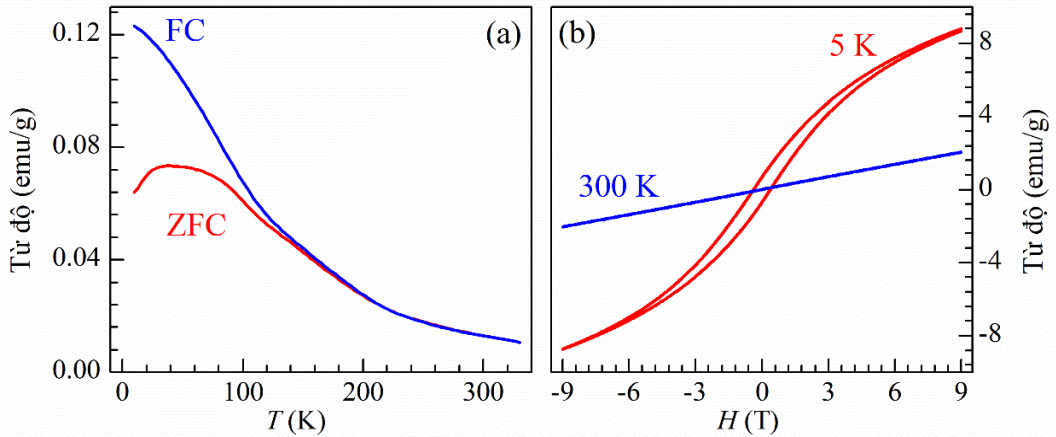
Như đã nêu ở bên trên, do các công bố trước phát hiện trạng thái trật tự phản sắt từ dạng xoắn ốc hình thành trong pha lục giác 6H của $\text{BaFeO}_{3-\beta}$ ở nhiệt độ dưới $T_N = 130$ K [4], chính vì thế để làm rõ tính chất từ của pha lục giác này, phổ nhiễu xạ neutron ở nhiệt độ thấp của mẫu nghiên cứu với nồng độ Ti là $x = 0.05$ và 0.1 đã được đo đạc trong dải biến thiên d_{hkl} lớn hơn đến 12 Å. Tuy nhiên, trên phổ nhiễu xạ neutron ở nhiệt độ thấp đến 10 K không phát hiện dấu hiệu của sự hình thành của pha trật tự phản sắt từ dạng xoắn ốc.



Hình 3. Giảm đồ nhiễu xạ neutron của $\text{BaFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ với $x = 0.05$ (a) và 0.1 (b) ở nhiệt độ thấp và kết quả xử lý bằng phương pháp Rietveld. Các điểm thực nghiệm và tính toán được trình bày. Các vạch thẳng đứng ở bên dưới thể hiện cho vị trí tính toán của các đỉnh nhiễu xạ của các pha lục giác

Đường cong từ độ ZFC và FC của mẫu $x = 0.05$ được trình bày trên hình 4a. Ở vùng nhiệt độ cao, đường ZFC và FC hầu như trùng nhau và thể hiện xu hướng thuận từ tăng đều khi nhiệt độ giảm. Sau đó, tại nhiệt độ $T = T_{irr} = 200$ K, đường ZFC và FC bắt đầu phân tách và

sự phân tách tăng mạnh khi tiếp tục làm lạnh. Khi nhiệt độ tiếp tục giảm, đường từ độ FC tăng đều trong khi đó đường ZFC thể hiện đỉnh rộng tại nhiệt độ gần $T_g = 70$ K. Các dấu hiệu trên là đặc trưng chung cho các trạng thái thủy tinh từ (spin-glass), trạng thái đám thủy tinh từ (cluster glass), hay trạng thái siêu thuận từ (superparamagnetism) [8]. Tuy nhiên, đối với trạng thái thủy tinh từ nhiệt độ T_{irr} và T_g khá gần nhau trái ngược với kết quả thu được đối với mẫu nghiên cứu $T_{irr} \gg T_g$ [8]. Bên cạnh đó, đường từ trễ ở nhiệt độ 5 K thể hiện vòng từ trễ với trường kháng từ lớn chứng tỏ sự tồn tại của tương tác sắt từ. Hiện tượng này không được mong đợi đối với trạng thái siêu thuận từ [8]. Dựa trên các luận điểm trên, có thể kết luận trạng thái đám thủy tinh từ là trạng thái từ nền đối với pha lục giác 6H của hệ vật liệu $\text{BaFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. Sự chuyển pha từ trạng thái phản sắt từ dài sang dạng đám thủy tinh từ gây ra bởi sự pha tạp Ti cũng được phát hiện đối với hệ vật liệu $\text{SrFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ [9]. Điều này có thể được giải thích là do sự phá vỡ tương tác từ giữa các spin của ion Fe gây ra bởi sự pha loãng từ do ion Ti không có từ tính [9,10].



Hình 4. a) Các đường từ độ ZFC và FC phụ thuộc nhiệt độ đo trong từ trường 100 Oe và b) đường cong từ trễ tại $T = 300$ K và 5 K đối với mẫu $x = 0.05$

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành khảo sát một cách chi tiết ảnh hưởng của sự pha tạp Ti đến cấu trúc tinh thể và tính chất từ của hệ vật liệu $\text{BaFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$. Đối với nồng độ pha tạp Ti thấp dưới $x \leq 0.025$, cấu trúc tinh thể của mẫu nghiên cứu có dạng tam tà brownmillerite với tính đối xứng không gian $P21/c$. Sự tồn tại của trạng thái phản sắt từ dài được phát hiện tại nhiệt độ phòng. Sự thay thế Ti vào vị trí của Fe làm giảm giá trị mômen từ trung bình của pha từ này từ $3.25(5) \mu_B$ tại $x = 0$ xuống $2.15(5) \mu_B$ tại $x = 0.025$. Tại $x = 0.05$, cấu trúc tinh thể chuyển từ cấu trúc tam tà brownmillerite ban đầu sang cấu trúc tinh thể lục giác với tính đối xứng không gian $P6_3/mmc$. Trong pha lục giác này, sự pha tạp Ti làm phá vỡ hoàn toàn trạng thái trật tự từ dài dạng xoắn ốc được phát hiện trong vật liệu 6H $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ và gây ra chuyển pha từ sang dạng đám thủy tinh từ. Các kết quả có thể giải thích bởi sự phá vỡ tương tác từ giữa các spin của ion Fe gây ra bởi sự pha loãng từ do ion Ti không có từ tính.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2017.364.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura (2003). *Magnetic control of ferroelectric polarization*, Nature 426, 55-58.
- [2] G. Catalan (2006). *Magnetocapacitance without magnetoelectric coupling*, Appl. Phys. Lett. 88, 102902-1-102902-3.
- [3] A. Sagdeo, K. Gautam, P. R. Sagdeo, M. N. Singh, S. M. Gupta, A. K. Nigam, R. Rawat, A. K. Sinha, H. Ghosh, T. Ganguli, and A. Chakrabarti (2014). *Large dielectric permittivity and possible correlation between magnetic and dielectric properties in bulk $\text{BaFeO}_{3-\delta}$* , Appl. Phys. Lett. 105, 042906-1-042906-6.
- [4] K. Mori, T. Kamiyama, H. Kobayashi, K. Oikawa, T. Otomo, and S. Ikeda (2003). *Structural evidence for the charge disproportionation of Fe^{4+} in $\text{BaFeO}_{3-\delta}$* , J. Phys. Soc. Japan 72, 2024-2028.
- [5] F. Iga, Y. Nishihara, G. Kido, and Y. Takeda (1992). *Mössbauer effect and high-field magnetization of BaFeO_{3-y}* , J. Magn. Magn. Mater. 104-107, 1969-1972.
- [6] F. Aziz, M. Chandra, A. Khare, P. Pandey, and K.R. Mavani (2014). *Effects of Ti-doping on evolution of coexisting magnetic phases in $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ thin films at room temperature*, J. Appl. Phys. 115, 223907-1-223907-7.
- [7] J. Rodríguez-Carvajal (1993). *Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction*, Phys. B 192, 55-69.
- [8] D.J. Goossens, K.F. Wilson, M. James, A.J. Studer, and X.L. Wang (2004). *Structural and magnetic properties of $\text{Y}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{CoO}_{2.79}$* , Phys. Rev. B 69, 134411-1-134411-6.
- [9] A. Sendil Kumar, P.D. Babu, S. Srinath (2014). *Neutron diffraction studies and magnetism in Ti doped $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ systems*, J. Appl. Phys. 115, 103904-1-103904-4.
- [10] D.P. Kozlenko, N.T. Dang, T.L. Phan, S.E. Kichanov, L.H. Khiem, S.G. Jabarov, T.A. Tran, T. V. Manh, A.T. Le, T.K. Nguyen, and B.N. Savenko (2017). *The structural, magnetic and vibrational properties of Ti-doped BaMnO_3* . J. Alloys Compd. 695, 2539-2548.

Title: STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF $\text{BaFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ SYSTEM

Abstract: Polycrystalline samples $\text{BaFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.15$) have been prepared by the solid-state reaction method and their structural and magnetic properties have been investigated by means of neutron diffraction method and magnetization measurements. At $x \leq 0.025$, the samples adopt a triclinic brownmillerite crystal structure with symmetry $P2_1/c$ and demonstrate a long-range antiferromagnetic order at room temperature. Upon Ti doping, the room-temperature ordered magnetic moment of Fe spin gradually decreased from $3.25(5) \mu_B$ at $x = 0$ to $2.15(5) \mu_B$ at $x = 0.025$, indicating a suppression of the long-range antiferromagnetic phase. At $x = 0.05$, it was observed a structural phase transition from the initial triclinic brownmillerite structure to a hexagonal 6H one with symmetry $P6_3/mmc$. For the hexagonal phase, Ti doping was found to cause a full suppression of the AFM long-range helical order as previously reported for the undoped 6H $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ and transformed it into a cluster glass state.

Keywords: Neutron diffraction, crystal structure, magnetic property, multiferroics.