

TÍNH CHẤT ĐIỆN VÀ TỪ CỦA HỆ VẬT LIỆU MULTIFERROIC NANOCOMPOSITE $x\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_4/(1-x)\text{BaTiO}_3$

Trần Đăng Thành¹, Đào Sơn Lâm¹, Đinh Chí Linh¹, Bùi Xuân Khuyên¹, Phạm Thị Thanh¹,
Đỗ Hùng Mạnh¹, Đặng Đức Dũng², Lê Thị Giang³, Lê Viết Bái³

TÓM TẮT

Trong báo cáo này, chúng tôi trình bày một số đặc trưng điện, từ của hệ vật liệu multiferroic nanô tinh thể dạng tổ hợp $x\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_4/(1-x)\text{BaTiO}_3$. Các mẫu nghiên cứu được chế tạo bằng phương pháp nghiền phản ứng kết hợp xử lý nhiệt. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X mẫu bột đã chỉ ra sự đồng tồn tại độc lập hai pha nanô tinh thể $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_4$ có cấu trúc tetragonal và BaTiO_3 có cấu trúc cubic trong mẫu. Kích thước tinh thể trung bình xác định được là 15 và 35 nm tương ứng với các pha $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_4$ và BaTiO_3 . Giá trị hằng số mạng của các pha tinh thể này hầu như không thay đổi cho thấy không xảy ra sự khuếch tán hay phản ứng hóa học giữa chúng. Việc pha thêm $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_4$ vào vật liệu nền BaTiO_3 đã góp phần cải thiện đáng kể các đặc trưng sắt điện và sắt từ, góp phần tăng cường độ phân cực điện của vật liệu. Các tương tác điện-từ trong hệ vật liệu multiferroic nanô tinh thể $x\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_4/(1-x)\text{BaTiO}_3$ sẽ được thảo luận thông qua các số liệu thực nghiệm thu được từ các kỹ thuật đo đường cong điện trở $P(E)$ và từ trở $M(H)$.

Từ khóa: Multiferroic, tương tác điện-từ, $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_4/\text{BaTiO}_3$, nanocomposite.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Sự phát triển nhanh chóng của lĩnh vực vi mạch tích hợp đòi hỏi các thiết bị điện tử ngày càng phải được thu nhỏ và có đặc tính đa chức năng. Gốm điện tử nền BaTiO_3 (BTO) với các đặc trưng sắt điện tốt đã và đang được ứng dụng rộng rãi trong nhiều linh kiện và thiết bị điện tử bao gồm các tụ điện đa lớp, thiết bị điều khiển dòng điện, lò sưởi tự điều khiển, nhiệt điện trở, cảm biến nhiệt độ và thiết bị bảo vệ quá dòng [1,2]. Để đảm bảo các mạch tích hợp có độ ổn định cao khi hoạt động trong điều kiện nhiệt độ thay đổi, các vật liệu sử dụng làm tụ điện cần phải có hằng số điện môi lớn và ổn định, tổn hao điện môi thấp trong một phạm vi nhiệt độ rộng [3-5]. Trong khi đó, tính chất điện môi của vật liệu chủ yếu phụ thuộc vào thành phần và cấu trúc vi mô. Do đó, việc kiểm soát thành phần và cấu trúc vi mô đã trở thành mục tiêu chính để cải thiện các đặc tính của gốm BTO.

Như chúng ta đã biết, tương tác điện-từ trong các vật liệu multiferroic đơn pha cấu trúc tinh thể thường rất yếu. Điều này đã làm hạn chế tiềm năng ứng dụng của chúng [6]. Sự kết hợp giữa các vật liệu có từ tính và đặc trưng sắt điện thường được áp dụng nhằm

¹ Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam; Email: thanhtd@ims.vast.ac.vn

² Viện Vật lý Kỹ thuật, Đại học Bách Khoa Hà Nội

³ Khoa Kỹ thuật Công nghệ, Trường Đại học Hồng Đức

tạo ra các vật liệu multiferroic đa pha cấu trúc có hiệu ứng điện-từ lớn hơn ở vùng nhiệt độ phòng [7,8]. Gần đây, nhiều hệ vật liệu multiferroic dạng tổ hợp (composite) không chứa chì đã được quan tâm nghiên cứu. Các tác giả tập trung điều chỉnh thành phần hoặc vi cấu trúc của vật liệu thông qua việc pha tạp, tổ hợp đa pha cấu trúc và điều kiện công nghệ chế tạo [9-14]. Trong số đó, nhiều tác giả đã nghiên cứu, mở rộng vật liệu tổ hợp nền BTO bằng cách tổ hợp BTO với các loại vật liệu khác như: điện môi CaZrO_3 [11], sắt từ $(\text{Ni},\text{Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$ [12,13], $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ [14]... nhằm cải thiện một số phẩm chất điện (tăng hằng số điện môi, tăng độ phân cực điện môi) hoặc phẩm chất từ (tăng từ độ) của vật liệu. Tuy nhiên, việc sử dụng vật liệu $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{NiO}_4$ (LSNO) làm chất pha thêm vào nền BTO hầu như chưa được quan tâm nghiên cứu.

Theo các công bố trước đây, LSNO được gọi là vật liệu có hằng số điện môi khổng lồ. Tại nhiệt độ phòng, giá trị hằng số điện môi của vật liệu này đạt cỡ 10^6 - 10^7 trong vùng tần số thấp và đạt cỡ 10^5 trong vùng tần số trên 100 kHz [15,16]. Do vậy, trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng vật liệu LSNO làm chất pha thêm vào nền BTO tạo thành hệ tổ hợp nanô tinh thể (nanocomposite) $x\text{LSNO}/(1-x)\text{BTO}$ nhằm cải thiện các phẩm chất điện và từ của vật liệu. Chúng tôi nhận thấy khi pha thêm 20% mol LSNO vào nền BTO đã cải thiện đáng kể các phẩm chất sắt điện và từ độ của vật liệu.

2. THỰC NGHIỆM

Bốn mẫu tổ hợp nanô tinh thể $x\text{LSNO}/(1-x)\text{BTO}$ với $x = 0; 0,1; 0,2$ và $0,3$ được chế tạo thành công bằng phương pháp nghiền phản ứng kết hợp xử lý nhiệt. Quá trình chế tạo được tiến hành theo hai bước như sau: Bước thứ nhất, chúng tôi chế tạo hai loại vật liệu nanô tinh thể LSNO và BTO riêng rẽ từ các hóa chất ban đầu (độ sạch $\geq 99,9\%$) tương ứng là La_2O_3 , SrO, NiO và BaO, TiO_2 . Các hóa chất này sau khi sấy khô, cân theo công thức danh định và nạp vào hai bình nghiền riêng biệt tương ứng là LSNO và BTO. Bình thứ nhất được nghiền phản ứng 6 giờ. Hỗn hợp bột sau đó được ép thành viên và nung tại 700°C trong 1 giờ [17] nhằm tạo thành nanô tinh thể LSNO. Bình thứ hai được nghiền phản ứng 3 giờ, sau đó, hỗn hợp bột được ép thành viên và nung tại 700°C trong 5 giờ [18] để tạo thành nanô tinh thể BTO. Các quá trình nghiền phản ứng được thực hiện trong không khí, tại nhiệt độ phòng, bình nghiền và bi nghiền được chế tạo từ thép tôi có độ cứng cao, sử dụng thiết bị nghiền cơ năng lượng cao Spex-8000D. Tỷ lệ khối lượng bi/bột được chọn là 4,8 [17]. Bước thứ hai, các viên mẫu LSNO và BTO được nghiền thành bột mịn bằng cối đá mã nã. Sau đó các bột này được trộn đều với nhau theo tỷ lệ mol nhằm tạo thành hỗn hợp bột $x\text{LSNO}/(1-x)\text{BTO}$ với $x = 0; 0,1; 0,2$ và $0,3$. Các mẫu sau đó được ép thành các viên dạng trụ dẹt có đường kính 12 mm, dày 2 mm với áp lực 7000 kg/cm^2 . Các viên mẫu này tiếp tục được ủ tại 500°C trong 5 giờ [18] nhằm tăng độ cứng và độ xếp chặt của mẫu. Toàn bộ các quá trình xử lý nhiệt đều được thực hiện trong môi trường không khí với tốc độ thay đổi nhiệt độ là $5^\circ\text{C}/\text{phút}$. Cấu trúc tinh thể, kích thước và hình thái hạt của các mẫu sau khi chế tạo được khảo sát thông qua kỹ thuật nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction: XRD) sử dụng thiết bị Equinox 5000 (Thermo Scientific, bức xạ $\text{Cu-K}\alpha$, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) và chụp ảnh hiển vi điện tử quét (scanning electron microscopy: SEM) sử

dụng thiết bị Fe-SEM S4800 (Hitachi). Các đặc trưng điện và từ được khảo sát thông qua đường trễ điện $P(E)$ đo trên thiết bị Precision LC II Model 609 và đường trễ từ $M(H)$ đo trên hệ đo các tính chất vật lý (physical property measurement system: PPMS) sử dụng chức năng từ kế mẫu rung. Tất cả các phép đo đều được thực hiện tại nhiệt độ phòng.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

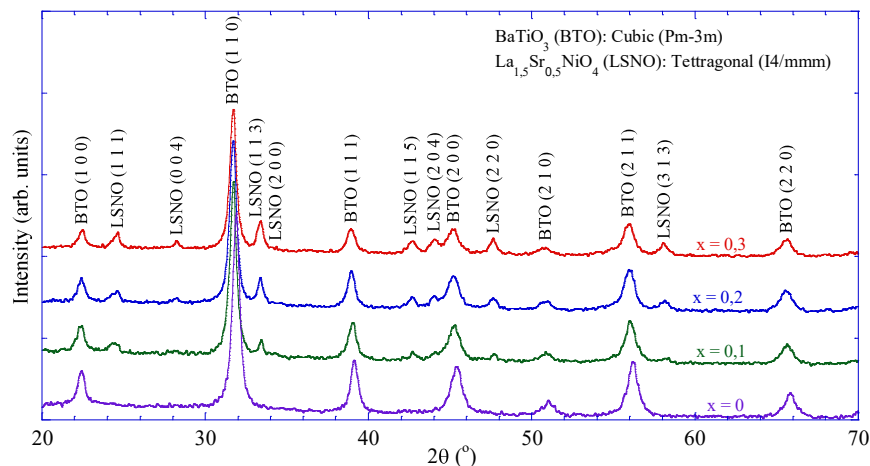
Kết quả phân tích giản đồ XRD của các mẫu BTO và LSNO thu được trong bước thứ nhất cho thấy các mẫu BTO và LSNO đã chế tạo thành công, đơn pha tinh thể. Kích thước tinh thể trung bình ($\langle D \rangle$) của các pha BTO và LSNO được xác định thông qua phương pháp Williamson-Hall [19].

$$\beta \cos \theta = 4 \varepsilon \sin \theta + \frac{K \lambda}{\langle D \rangle} \quad (1)$$

Trong đó: β và ε lần lượt là độ rộng tại nửa chiều cực đại của vạch XRD và ứng suất mạng tinh thể; θ là góc nhiễu xạ Bragg; $K = 0,9$ là hệ số hình học; $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ là bước sóng của bức xạ tia X. Giá trị của β gây ra bởi hiệu ứng kích thước nanomet đã được hiệu chỉnh thông qua biểu thức [19].

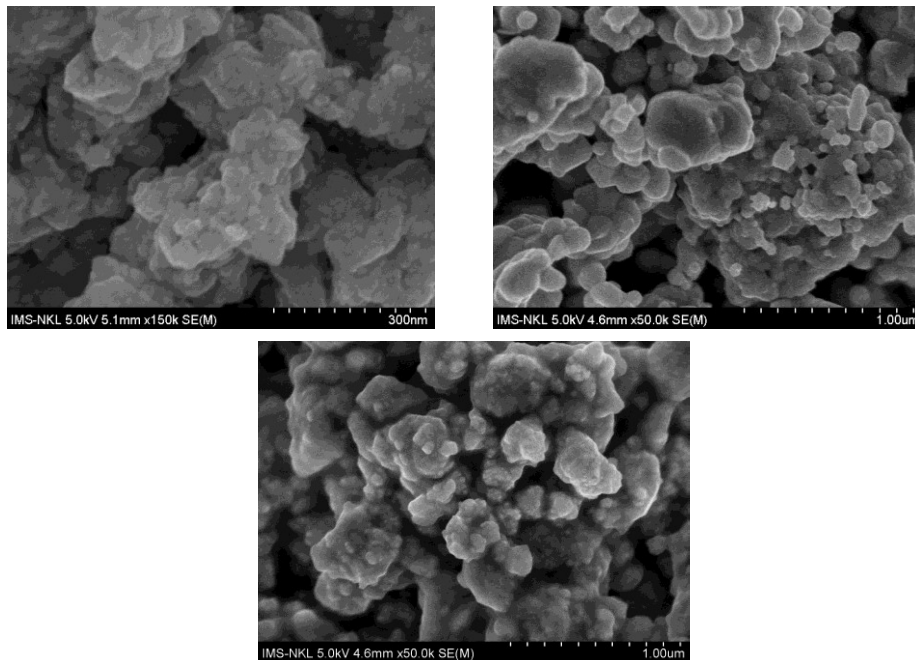
$$\beta^2 = (\beta_{Obs})^2 - (\beta_{Ins})^2 \quad (2)$$

Trong đó: β_{Obs} là độ rộng tại nửa chiều cao cực đại của vạch XRD thu được trên mẫu nghiên cứu và β_{Ins} là độ mở rộng vạch nhiễu xạ do dụng cụ gây ra. Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng bột Si làm mẫu chuẩn và giả định $\beta_{Ins} = \beta_{(111)}$ xác định được từ vạch (1 1 1) của bột Si. Kết quả tính toán cho thấy $\langle D \rangle = 15 \pm 2$ và 35 ± 2 nm tương ứng với các pha LSNO và BTO. Trên giản đồ XRD của các mẫu x LSNO/(1-x)BTO với các nồng độ LSNO khác nhau ($x = 0; 0,1; 0,2$ và $0,3$), ta chỉ quan sát thấy các vạch XRD đặc trưng cho các pha LSNO và BTO được đánh dấu bởi các chỉ số Miller tương ứng (hình 1). Khi nồng độ LSNO trong mẫu tổ hợp x LSNO/(1-x)BTO tăng, các vạch XRD đặc trưng cho pha BTO có cường độ giảm dần, trong khi đó cường độ các vạch XRD đặc trưng cho pha LSNO tăng dần.



Hình 1. Giản đồ XRD mẫu bột của hệ vật liệu tổ hợp x LSNO/(1-x)BTO với $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3$

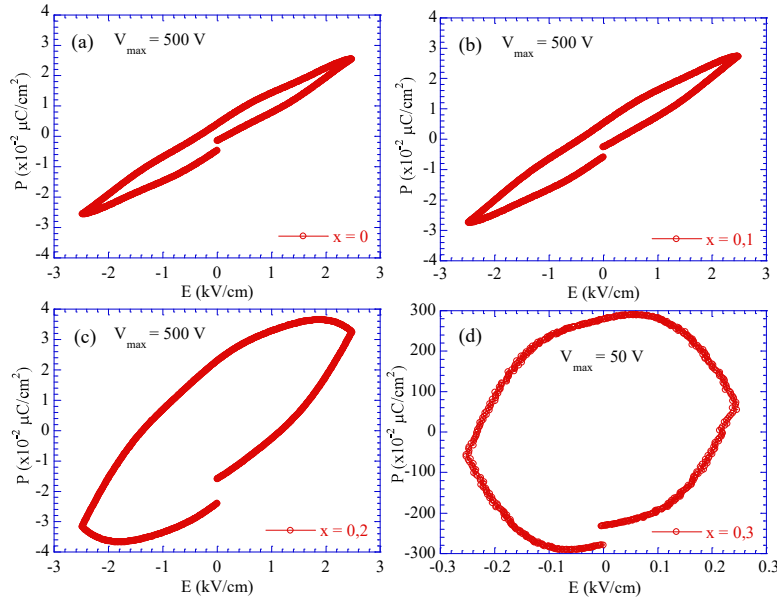
Kết quả phân tích cấu trúc tinh thể của các pha LSNO và BTO cho thấy pha BTO có cấu trúc tinh thể thuộc hệ cubic (nhóm đối xứng không gian $Pm-3m$), hằng số mạng $a \approx 4,013 \text{ \AA}$, thể tích ô mạng $V \approx 64,63 \text{ \AA}^3$. Trong khi đó, pha LSNO có cấu trúc tinh thể thuộc hệ tetragonal (nhóm đối xứng không gian $I4/mmm$), hằng số mạng $a = b \approx 3,834 \text{ \AA}$, $c \approx 12,752 \text{ \AA}$, thể tích ô mạng $V \approx 187,45 \text{ \AA}^3$. Giá trị các hằng số mạng của các pha LSNO và BTO hầu như không thay đổi khi x tăng. Điều này chứng tỏ quá trình nung mẫu tổ hợp $x\text{LSNO}/(1-x)\text{BTO}$ tại 500°C trong 5 giờ không gây ra sự khuếch tán hay phản ứng hóa học giữa các pha nanô tinh thể LSNO và BTO trong mẫu. Nói cách khác, hai pha nanô tinh thể LSNO và BTO tồn tại đồng thời trong mẫu dưới dạng tổ hợp, và được gọi là nanocomposite. Đặc trưng này cũng có thể dự đoán được thông qua phân tích các ảnh SEM của chúng.



Hình 2. Ảnh SEM của mẫu LSNO (a), BTO (b) và mẫu $x\text{LSNO}/(1-x)\text{BTO}$ với $x = 0,3$ (c)

Hình 2 trình bày minh họa ảnh SEM của các mẫu LSNO (a), BTO (b) và tổ hợp $x\text{LSNO}/(1-x)\text{BTO}$ với $x = 0,3$ (c). Từ hình 2(a) ta thấy, các hạt LSNO khá mịn và đồng đều, kích thước hạt khoảng 10-20 nm. Nhiều hạt nhỏ kết đám lại với nhau tạo thành các đám hạt có kích thước lớn hơn. Biên hạt nhòe nên khó phân tách danh giới giữa các hạt. Trong khi đó, hình 2(b) cho thấy BTO có kích thước hạt lớn hơn (khoảng 30 - 100 nm). Quan sát ảnh SEM của mẫu tổ hợp $x\text{LSNO}/(1-x)\text{BTO}$ với $x = 0,3$ trong hình 2(c) ta thấy trong mẫu này tồn tại hai loại hạt có kích thước khác nhau: các hạt có kích thước nhỏ được phân bố đều xung quanh và trên bề mặt các hạt có kích thước lớn hơn. Từ đó, chúng tôi cho rằng pha LSNO đã được phân tán đều trong nền BTO tạo thành vật liệu tổ hợp $x\text{LSNO}/(1-x)\text{BTO}$. Trong đó, các hạt có kích thước nhỏ hơn (10 - 20 nm) được cho là của pha LSNO và các hạt có kích thước lớn hơn (30-100 nm) được cho là của pha BTO. Kết

hợp các kết quả phân tích XRD và SEM cho phép chúng ta nhận định rằng vật liệu tổ hợp hai pha BTO và LSNO đã được chế tạo thành công ở dạng nanocomposite $x\text{LSNO}/(1-x)\text{BTO}$ bằng phương pháp nghiền phản ứng kết hợp xử lý nhiệt.



Hình 3. Đường cong điện trễ $P(E)$ của các mẫu nanocomposite $x\text{LSNO}/(1-x)\text{BTO}$ với $x = 0$ (a); $0,1$ (b); $0,2$ (c) và $0,3$ (d). Trong đó các mẫu $x = 0-0,2$ được đo trong điện thế cực đại $V_{\text{max}} = 500 \text{ V}$ và mẫu $x = 0,3$ đo trong điện thế cực đại $V_{\text{max}} = 50 \text{ V}$

Hình 3 trình bày các đường cong điện trễ $P(E)$ của hệ nanocomposite $x\text{LSNO}/(1-x)\text{BTO}$ với nồng độ LSNO tăng dần từ 0 ($x = 0$) đến 30% mol ($x = 0,3$). Trong đó, các mẫu $x = 0 - 0,2$ tương ứng với các hình 3(a) - (c) được đo trong điện thế cực đại $V_{\text{max}} = 500 \text{ V}$ và mẫu $x = 0,3$ (hình 3(d)) được đo trong điện thế cực đại $V_{\text{max}} = 50 \text{ V}$. Hình 3 cho thấy các đường cong điện trễ $P(E)$ của các mẫu nanocomposite $x\text{LSNO}/(1-x)\text{BTO}$ với $x = 0 - 0,3$ đều có đặc trưng của vật liệu sắt điện. Chúng ta nhận thấy rằng việc pha thêm LSNO đã làm nở rộng đường cong điện trễ $P(E)$, cải thiện đáng kể các đặc trưng sắt điện của vật liệu. Tuy nhiên, độ phân cực điện của các mẫu $x = 0$ và $0,1$ chưa đạt đến trạng thái bão hòa khi đo trong điện thế cực đại $V_{\text{max}} = 500 \text{ V}$. Trong khi đó, trong cùng điều kiện đo, độ phân cực điện của mẫu $x = 0,2$ đạt trạng thái bão hòa tại điện trường $E = 1,9 \text{ kV}/\text{cm}$ và có biểu hiện suy giảm độ phân cực điện trong điện trường cao hơn. Hiện tượng suy giảm độ phân cực điện trong vật liệu diễn ra mạnh hơn và sớm hơn đối với mẫu $x = 0,3$. Do vậy, đường điện trễ $P(E)$ của mẫu $x = 0,3$ chỉ có thể đo được trong vùng điện thế thấp ($V_{\text{max}} = 50 \text{ V}$). Tuy nhiên, do nồng độ LSNO cao nên mẫu $x = 0,3$ có độ phân cực điện khá cao, cỡ vài $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ khi đo trong điện thế $V_{\text{max}} = 50 \text{ V}$. Khi điện thế đặt vào mẫu $x = 0,3$ lớn hơn 50 V , đường trễ $P(E)$ bị suy biến nhanh và đáng chú ý đường $P(E)$ của mẫu này không còn thể hiện các đặc trưng sắt điện. Hiện tượng này được cho là có liên quan đến cường độ dòng điện rò cao trong mẫu. Bảng 1 trình bày giá trị các đại lượng đặc trưng của pha sắt điện gồm độ phân cực điện cực đại (P_{max}), độ phân cực điện bão hòa (P_s) đối với mẫu $x = 0,2$ và $0,3$, độ phân cực điện dư (P_r) và trường kháng điện (E_c) xác định được từ hình 3. Các giá trị của P_s , P_{max} , P_r và E_c của hệ nanocomposite $x\text{LSNO}/(1-x)\text{BTO}$ có xu hướng

tăng dần khi nồng độ LSNO tăng. Tuy nhiên, trường kháng điện E_c của vật liệu có xu hướng giảm khi nồng độ LSNO tăng đến 30% mol (mẫu $x = 0,3$). Điều này chỉ ra rằng nồng độ LSNO thích hợp có tác dụng rõ ràng trong việc tăng cường tính chất sắt điện của BTO. Các công bố trước đây đã chỉ ra rằng các đặc trưng sắt điện của vật liệu gốm bị ảnh hưởng mạnh bởi pha tinh thể, cấu trúc vi mô, thành phần và các khuyết tật mạng tinh thể [20]. Hơn nữa, sự biến dạng mạng tinh thể xảy ra trong vật liệu khi có tác dụng của điện trường ngoài cũng chi phối sự ổn định của pha sắt điện. Các đặc tính sắt điện ưu việt là kết quả của trật tự phân cực khoảng dài (long-range polar ordering) của các lưỡng cực điện [21] và bất kỳ sự xáo trộn nào trong trật tự phân cực sẽ làm thay đổi các đặc trưng sắt điện của vật liệu. Sự tăng cường đáng kể trong phân cực dư P_r đối với mẫu $x = 0,2$ có thể là do cả sự biến dạng vi cấu trúc gây ra bởi việc bổ sung LSNO và giảm dòng rò [22]. Thêm vào đó, độ phân cực điện của vật liệu đã được cải thiện khi nồng độ LSNO tăng có thể là do hiệu ứng điện tích không gian, mà sự đóng góp của chúng vào tính sắt điện tăng lên khi hàm lượng LSNO tăng [23], hoặc cũng có thể do sự gia tăng hằng số điện môi của vật liệu gây ra bởi LSNO. Với bản chất là vật liệu có hằng số điện môi khổng lồ [15,16], LSNO đã góp phần làm tăng cường các moment lưỡng cực điện, kết quả là làm tăng độ phân cực điện và trường kháng điện của vật liệu.

Bảng 1. Một số đại lượng đặc trưng điện và từ của các mẫu nanocomposite x LSNO/(1- x)BTO

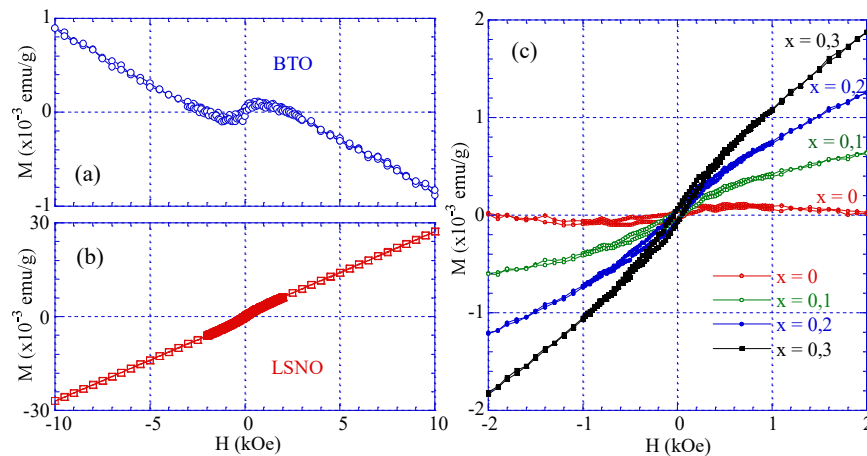
| x (LSNO) | 0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 |
|---|--------|-------|-------|--------|
| P_s ($\times 10^{-2}$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) | - | - | 3,67 | 289,52 |
| P_{max} ($\times 10^{-2}$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) | 2,56 | 2,75 | 3,67 | 289,52 |
| P_r ($\times 10^{-2}$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) | 0,4 | 0,54 | 2,31 | 275,30 |
| E_c (kV/cm) | 0,34 | 0,43 | 1,34 | 0,23 |
| M_{1kOe} ($\times 10^{-3}$ emu/g) | - 0,08 | 0,41 | 0,74 | 1,07 |
| H_c (Oe) | - | 70,10 | 49,90 | 43,70 |

Trong đó các mẫu mẫu $x = 0-0,2$ được đo trong điện thế cực đại $V_{\text{max}} = 500$ V và mẫu $x = 0,3$ đo trong điện thế cực đại $V_{\text{max}} = 50$ V

Quan sát các đường cong điện trở $P(E)$ trên hình 3 ta thấy mẫu có hàm lượng LSNO cao (trên 20% mol, ứng với các hình 4(c) và 4(d)) sẽ có hiện tượng bão hòa sớm, sau đó suy giảm độ phân cực điện. Điện trường xảy ra phân cực điện bão hòa giảm khi nồng độ LSNO tăng. Hiện tượng này có thể liên quan đến sự tiêu tán năng lượng do dòng rò gây bởi hiệu ứng dẫn ion của pha LSNO [24]. Theo các nghiên cứu trước đây [16,24], LSNO có cấu trúc giả hai chiều (quasi 2D) thuộc hệ $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Một số ion O^{2-} trong cấu trúc này có độ linh động khá cao và dễ dàng tham gia vào quá trình dẫn ion khi có tác nhân kích thích (kích thích bằng điện trường hoặc nhiệt độ). Theo kết quả công bố trong tài liệu [24], trạng thái dẫn điện của vật liệu $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ dễ dàng bị thay đổi từ trạng thái dẫn điện kém sang trạng thái dẫn điện tốt khi có xung điện kích thích. Sự thay đổi này được giải thích là do tác dụng của xung điện kích thích đã giải phóng các ion O^{2-} trong cấu trúc, hình thành các kênh dẫn điện thông qua các ion O^{2-} . Do vậy, LSNO là một chất có hằng số điện môi khổng lồ nhưng độ tổn hao điện môi của vật liệu này cũng rất lớn. Chúng tôi cho rằng đây là lý do dẫn đến

độ phân cực điện của mẫu $x = 0,3$ có giá trị cao, bão hòa sớm nhưng sau đó suy giảm nhanh khi cường độ điện trường tăng. Trong điện trường cao, độ phân cực điện của vật liệu trở nên mạnh hơn nhưng không thể duy trì do cường độ dòng rò tăng [25]. Từ đó cho thấy khoảng 20% mol có thể là nồng độ LSNO thích hợp để pha thêm vào nền BTO tạo thành hệ nanocomposite $x\text{LSNO}/(1-x)\text{BTO}$ đạt được các đặc trưng sắt điện tốt nhất.

Đặc trưng sắt từ của vật liệu nanocomposite $x\text{LSNO}/(1-x)\text{BTO}$ đã được khảo sát thông qua các đường từ trễ $M(H)$ tại nhiệt độ phòng. Hình 4 trình bày các đường cong $M(H)$ với các nồng độ LSNO khác nhau. Trong đó, các hình 4(a) và 4(b) biểu diễn các đường cong $M(H)$ của các mẫu đơn pha BTO và LSNO trong từ trường ± 10 kOe. Theo công bố trước đây [26], BTO là một chất nghịch từ hoặc thuận từ với giá trị từ độ rất nhỏ bởi hợp chất này chứa các ion Ba^{2+} , Ti^{4+} và O^{2-} không có từ tính. Tuy nhiên, trong mẫu của chúng tôi, đường cong $M(H)$ của BTO thể hiện đồng thời các đặc trưng của chất nghịch từ và thuận từ. Sự có mặt của pha thuận từ trong BTO có thể liên quan đến sự thiếu hụt ôxy trong cấu trúc, dẫn đến một số ion Ti^{4+} chuyển thành ion Ti^{3+} . Moment từ gây ra bởi spin của các ion Ti^{3+} đã đóng góp vào từ độ dương của vật liệu. Tuy nhiên, pha thuận từ trong BTO là rất nhỏ (cỡ 10^{-5} emu/g) và chỉ biểu hiện trong vùng từ trường rất thấp (cỡ 1 kOe). Giá trị từ độ nghịch từ xác định được trên đường cong $M(H)$ của BTO cũng rất nhỏ (cỡ 10^{-4} emu/g). Trong khi đó, giá trị từ độ của LSNO khá nhỏ (cỡ 10^{-2} emu/g) và hầu như không có tính trễ trên đường $M(H)$ chứng tỏ LSNO là một chất thuận. Nhận định này phù hợp với kết quả đã công bố trước đây trên mẫu khối LSNO [16]. Sự tồn tại pha thuận từ trong LSNO được cho là có liên quan đến spin của các ion Ni^{2+} và Ni^{3+} tồn tại trong vật liệu. Mặc dù LSNO là một chất thuận từ ở nhiệt độ phòng nhưng từ độ của nó cao hơn đáng kể so với BTO. Do vậy, khi LSNO được phân tán đều trong nền BTO đã góp phần làm tăng từ độ của cả hệ. Kết quả là từ độ của các mẫu nanocomposite $x\text{LSNO}/(1-x)\text{BTO}$ tăng dần khi nồng độ LSNO tăng như được chỉ ra trong hình 4(c).



Hình 4. Đường cong từ trễ $M(H)$ của BTO (a), LSNO (b) và các mẫu nanocomposite $x\text{LSNO}/(1-x)\text{BTO}$ với $x = 0 - 0,3$

Trên hình 4, ngoài đặc trưng thuận từ với từ độ khoảng 10^{-3} emu/g, chúng ta còn quan sát thấy sự xuất hiện của pha sắt từ yếu. Do có sự đóng góp của pha sắt từ yếu này mà các đường cong $M(H)$ của vật liệu có dáng điệu phi tuyến tính, đồng thời gây ra hiện tượng trễ

từ trong khoảng từ trường dưới 3 kOe với H_c khoảng vài chục Oe. Sự xuất hiện trạng thái sắt từ yếu trên nền thuận từ của các mẫu nanocomposite $x\text{LSNO}/(1-x)\text{BTO}$ gợi ý rằng khi pha thêm LSNO vào nền BTO đã tạo điều kiện hình thành và/hoặc tăng cường các trật tự dải (stripe-ordered) tạo bởi các ion Ni^{2+} - Ni^{3+} trong pha LSNO [27]. Kết quả là hình thành trật tự sắt từ yếu trên nền thuận từ của vật liệu. Giá trị từ độ xác định được tại từ trường 1 kOe ($M_{1\text{kOe}}$) và lực kháng từ H_C của các mẫu nanocomposite $x\text{LSNO}/(1-x)\text{BTO}$ được trình bày trong Bảng 1. Trong đó, giá trị $M_{1\text{kOe}}$ tăng tuyến tính từ 10^{-5} lên 10^{-3} emu/g và H_C giảm dần từ 70 Oe đối với mẫu $x = 0,1$ xuống 44 Oe đối với mẫu $x = 0,3$.

4. KẾT LUẬN

Từ các kết quả đã phân tích ở trên, chúng tôi kết luận rằng đã chế tạo thành công các mẫu nanocomposite $x\text{LSNO}/(1-x)\text{BTO}$ bằng phương pháp nghiền phản ứng kết hợp xử lý nhiệt. Các mẫu nanocomposite này đều có các đặc trưng của vật liệu multiferroic, đồng tồn tại các pha sắt điện và sắt từ. Việc pha thêm LSNO vào nền BTO đã góp phần làm tăng các đặc trưng sắt điện và hình thành trật tự sắt từ yếu trong vật liệu. Nồng độ LSNO thích hợp để tạo thành nanocomposite LSNO/BTO có các đặc trưng multiferroic tốt nhất là khoảng 20% mol.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] L. X. Li, J. Y. Yu, Y. R. Liu, N. Zhang, J. X. Chen (2015), Synthesis and characterization of high performance CaZrO_3 -doped X8R BaTiO_3 -based dielectric ceramics, *Ceram. Int.* 41, 8696.
- [2] D. Y. Lu, X. L. Gao, Q. L. Liu (2019), Synergistic effect of terbium and calcium ions on the temperature stability and dielectric loss of BaTiO_3 -based ceramics, *J. Alloys Compd.* 808, 151713.
- [3] L. W. Wu, X. H. Wang, L. T. Li (2016), Core-shell $\text{BaTiO}_3@ \text{BiScO}_3$ particles for local graded dielectric ceramics with enhanced temperature stability and energy storage capability, *J. Alloys Compd.* 688, 113.
- [4] W. P. Cao, W. L. Li, T. R. G. L. Bai, Y. Yu, T. D. Zhang, Y. F. Hou, Y. Feng, W. D. Fei (2016), Enhanced electrical properties in lead-free NBT–BT ceramics by series ST substitution, *Ceram. Int.* 42, 8438.
- [5] G. Liu, Y. Li, M. Q. Shi, L. J. Yu, P. Chen, K. Yu, Y. Yan, L. Jin, D. W. Wang, J. H. Gao (2019), An investigation of the dielectric energy storage performance of $\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ -modified BaTiO_3 Pb-free bulk ceramics with improved temperature/frequency stability, *Ceram. Int.* 45, 19189.
- [6] M. P. Singh and P. Murugavel (2005), The single-phase multiferroic oxides—from bulk to thin film, *J. Phys.: Condens. Matter* 17, R803.
- [7] V. M. Petrov, G. Srinivasan, M.I. Bichurin, A. Gupta (2007), Theory of magnetoelectric effects in ferrite piezoelectric nanocomposites, *Phys. Rev. B* 75, 224407.
- [8] D. A. Filippov, V. M. Laletin, N. N. Poddubnaya, V. V. Shvartsman, D. C. Lupascu, J. Zhang, G. Srinivasan (2019), Magnetostriction via magnetoelectricity: using

- magnetoelectric response to determine the magnetostriction characteristics of composite multiferroics, *Technical Physics Letters* 45, 1152.
- [9] J. H. Li, S. F. Wang, Y. F. Hsu, T. F. Chung, J. R. Yang (2018), Effects of Sc_2O_3 and MgO additions on the dielectric properties of BaTiO_3 -based X8R materials, *J. Alloys Compd.* 768, 122.
- [10] X. T. Zhang, B. Cui, J. Wang, Q. Jin (2019), The effect of a barium titanate xerogel precursor on the grain size and densification of fine-grained BaTiO_3 ceramics, *Ceram. Int.* 45, 10626.
- [11] X. Han, L. Zhao, Z. Zhang, J. Zhang, Q. Jin, R. Xu, B. Cui, X. Lei (2020), Excellent dielectric properties and enhanced temperature stability of CaZrO_3 -modified BaTiO_3 ceramic capacitors *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 31 13088.
- [12] R. Gao, Y. Z. Xue, Z. Wang, G. Chen, C. Fu, X. Deng, X. Lei, W. Cai (2020), Effect of particle size on magnetodielectric and magnetoelectric coupling effect of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ composite fluids, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 31, 9026.
- [13] S. V. Meenakshi, R. Saravanan, N. Srinivasan, O. V. Saravanan, D. Dhayanithi, N. V. Giridharan (2020), Charge density analysis, structural, electrical and magnetic studies of $(1-x)\text{BaTiO}_3 + x\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ceramic composite, *J. Electron. Mater.* 49, 7349.
- [14] M. Saleem, M. A. Dar, A. Mishra (2020), Structural and transport properties of composite of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ and BaTiO_3 materials, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 31, 8546.
- [15] J. Rivas, B. Rivas-Murias, A. Fondado, J. Mira, M. A. Senaris-Rodriguez (2004), Dielectric response of the charge-ordered two-dimensional nickelate $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_4$, *Appl. Phys. Lett.* 85 6224.
- [16] T. D. Thanh, N. V. Dang, L. V. Hong, T. L. Phan, S. C. Yu (2014), Dielectric resonance effect with negative permittivity in a $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_{4+\delta}$ ceramic, *J. Korean Phys. Soci.* 65, 1663.
- [17] T. D. Thanh, L. V. Hong, N. X. Phuc (2008), Grain-size effect on the dielectric properties of $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_4$ nano-particle materials, *J. Korean Phys. Soci.* 53, 3593.
- [18] D. S. Lam, D. C. Linh, H. T. Anh, D. D. Dung, D. H. Manh, N. H. Dan, T. D. Thanh (2021), Multiferroic $(\text{NiZn})\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ composites prepared by high energy ball milling and thermal processing methods, *Proceedings of The 10th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology (IWAMSN 2021)*, 18-20 August, 2021 - Hanoi, Vietnam.
- [19] N. T. Dung, N. V. Dang, T. D. Thanh (2021), Electrical and magnetic properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ nanoparticle prepared by reactive milling method, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 12, 015010.
- [20] S. K. Das, R. N. Mishra, B. K. Roul (2014), Magnetic and ferroelectric properties of Ni doped BaTiO_3 , *Solid State Commun.* 191, 19.
- [21] M. Kuehn and H. Kliem (2009), The method of local fields: A bridge between molecular modelling and dielectric theory, *J. Electrostat.* 67, 203.

- [23] Y. Wang and C. W. Nan (2008), Site modification in BiFeO₃ thin films studied by Raman spectroscopy and piezoelectric force microscopy, *J. Appl. Phys.* 103, 114104.
- [24] T. D. Thanh, H. T. Van, D. T. A. Thu, L. V. Bau, N. V. Dang, D. N. H. Nam, L. V. Hong, S. C. Yu (2017), Structure, magnetic, and electrical properties of La₂NiO_{4+δ} compounds, *IEEE Trans. Magn.* 53, 8204904.
- [25] N. Adhlakha, K. Yadav, R. Singh (2014), Effect of BaTiO₃ addition on structural, multiferroic and magneto-dielectric properties of 0.3CoFe₂O₄-0.7BiFeO₃ ceramics, *Smart Mater. Struct.* 23, 105024.
- [26] 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), Local geometric and electronic structures and origin of magnetism in Co-doped BaTiO₃ multiferroics, *J. Appl. Phys.* 117, 17D904.
- [27] A. T. Boothroyd, P. G. Freeman, D. Prabhakaran, M. Enderle J. Kulda, (2004), Magnetic order and dynamics in stripe-ordered La_{2-x}Sr_xNiO₄, *Physica B* 345, 1.

ELECTRICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF MULTIFERROIC xLa_{1.5}Sr_{0.5}NiO₄/(1-x)BaTiO₃ NANOCOMPOSITES

Tran Dang Thanh, Dao Son Lam, Dinh Chi Linh, Bui Xuan Khuyen, Pham Thi Thanh,
Do Hung Manh, Dang Duc Dung, Le Thi Giang, Le Viet Bau

ABSTRACT

In this work, some electrical and magnetic properties of multiferroic xLa_{1.5}Sr_{0.5}NiO₄/(1-x)BaTiO₃ nanocomposites prepared by the reactive milling and the heat treatment methods have been investigated. XRD patterns show an independent coexistence of two nanocrystalline phases in the samples, where La_{1.5}Sr_{0.5}NiO₄ phase belongs to the tetragonal structure and BaTiO₃ phase belongs to the cubic one. The average crystal size is determined to be about 15 and 35 nm for La_{1.5}Sr_{0.5}NiO₄ and BaTiO₃ phases, respectively. The lattice parameters corresponding to these phases are almost unchanged, indicating that there is no diffusion or chemical reaction between La_{1.5}Sr_{0.5}NiO₄ and BaTiO₃. Doping La_{1.5}Sr_{0.5}NiO₄ into BaTiO₃-based has significantly improved the ferroelectric and ferromagnetic properties, contributing to an enhancement of the electrical polarization of material. Electromagnetic interactions in multiferroic xLa_{1.5}Sr_{0.5}NiO₄/(1-x)BaTiO₃ nanocomposites will be discussed through experimental P(E) and M(H) data.

Keywords: Multiferroic, electromagnetic interactions, La_{1.5}Sr_{0.5}NiO₄/BaTiO₃, nanocomposite.

* Ngày nộp bài: 24/9/2021; Ngày gửi phản biện: 28/9/2021; Ngày duyệt đăng: 11/10/2021

* Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí của nhiệm vụ nghiên cứu viên cao cấp, Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm KHCN Việt Nam, Mã số: NVCC04.12/21-21.