ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN

TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

BÁO CÁO TỔNG KẾT ĐỀ TÀI KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ CẤP ĐẠI HỌC

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP THỤ SÓNG VI BA CỦA HỆ HẠT La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO₃

Mã số: ĐH2015-TN06-10

Chủ nhiệm đề tài: ThS. Chu Thị Anh Xuân

Thái Nguyên, 3/ 2018

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN

TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

BÁO CÁO TỔNG KẾT ĐỀ TÀI KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ CẤP ĐẠI HỌC

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP THỤ SÓNG VI BA CỦA HỆ HẠT La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO₃

Mã số: ĐH2015-TN06-10

Xác nhận của tổ chức chủ trì

Chủ nhiệm đề tài

(ký, họ tên, đóng dấu)

(ký, họ tên)

Chu Thị Anh Xuân

Thái Nguyên, 3/ 2018

DANH SÁCH NHỮNG THÀNH VIÊN THAM GIA NGHIÊN CỨU ĐỀ TÀI VÀ ĐƠN VỊ PHỐI HỢP CHÍNH

Danh sách những thành viên tham gia nghiên cứu đề tài:

STT	Họ và tên	Cơ quan công tác
1	ThS. Nguyễn Văn Khiển	Trường ĐH Khoa học - ĐHTN
2	ThS. Lê Thị Tuyết Ngân	Trường ĐH Khoa học - ĐHTN

Đơn vị phối hợp chính:

Phòng Thí nghiệm các Vật liệu Từ và Siêu dẫn – Viện KH Vật liệu – Viện
Hàn lâm khoa học & công nghệ Việt Nam.

- Người đại diện: PGS.TS. Đỗ Hùng Mạnh

DANH MỤCBẢNG BIỂU		
DANH MỤC HÌNH VĨ		
DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT		
THÔNG TIN KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU		
MỞ ĐẦU		
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN		
1.1. Lịch sử hình thành và phát triển của vật liệu hấp thụ sóng vi ba		
1.2. Sự tán xạ và phản xạ sóng điện từ gây bởi vật liệu		
1.3. Các kỹ thuật khử phản xạ		
1.3.1. Khử phản xạ bằng cấu trúc hình dạng	14	
1.3.2. Kỹ thuật khử phản xạ chủ động	15	
1.3.3. Kỹ thuật khử phản xạ bị động	15	
1.3.4. Kỹ thuật khử phản xạ bằng vật liệu hấp thụ	16	
1.4. Các cơ chế hấp thụ sóng vi ba		
1.4.1. Cơ chế tổn hao điện môi	17	
1.4.2. Cơ chế tổn hao từ	21	
1.4.3. Cơ chế tổn hao xoáy	24	
1.4.4. Ảnh hưởng của hiệu ứng hấp thụ bề mặt	24	
CHƯƠNG 2. CÁC KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM		
2.1. Công nghệ chế tạo mẫu		
2.2. Các phương pháp đo khảo sát tính chất đặc trưng của vật liệu		

MỤC LỤC

2.2.1. Phân tích cấu trúc bằng nhiễu xạ tia X	29
2.2.2. Kính hiển vi điện tử quét (SEM)	30
2.2.3. Từ kế mẫu rung (VSM)	31
2.2.4. Phép đo phản xạ và truyền qua sóng vi ba	32
2.2.4.1. Quy trình chuẩn bị các lớp vật liệu hấp thụ	32
2.2.4.2. Phép đo phản xạ và truyền qua trong không gian tự do	34
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	38
3.1. Các đặc trưng cơ bản và tính chất hấp thụ sóng vi ba của hệ hạt nano sắt từ $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO_3$ ($x = 0; 0,1$)	38
3.1.1. Kết quả phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X và chụp ảnh bề mặt SEM	38
 3.1.2. Kết quả khảo sát tính chất từ của các hệ hạt nano chế tạo	40
3.1.3. Tính chất hấp thụ sóng vi ba của hệ hạt $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO_3$ (x = 0; 0,1)	41
3.2. Các đặc trưng cơ bản và tính chất hấp thụ sóng vi ba của hệ hạt nano kim loại Fe	45
3.2.1. Ảnh hưởng của thời gian nghiền lên cấu trúc của các hạt nano	
kim loại Fe	45
kim loại Fe 3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian nghiền lên tính chất từ của hệ hạt nano Fe	45 47

3.3. Tính chất hấp thụ sóng vi ba của các hệ hạt nano tổ hợp sắt từ/điện	
môi	54
3.3.1. Tính chất hấp thụ sóng vi ba của hệ hạt nano tổ hợp (100-x)	
$La_{1,5}Sr_{0,5}NiO_{4}/xLa_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3}$	55
3.3.2. Tính chất hấp thụ sóng vi ba của hệ hạt nano tổ hợp (100-	
$x)Fe/xLa_{1.5}Sr_{0.5}NiO_4$	58
KÉT LUẬN	62
TÀI LIỆU THAM KHẢO	67

DANH MỤC BẢNG BIỀU

Bảng 1. Các tham số đặc trưng của các lớp hấp thụ

 $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_{x}O_{3}$ /paraffin với x = 0; 0,1.

Bảng 2. Kích thước hạt tinh thể trung bình của mẫu bột Fe theo các thời gian nghiền khác nhau.

Bảng 3. Giá trị độ từ hoá bão hoà của các mẫu Fe theo thời gian nghiền khác nhau

Bảng 4. Giá trị độ từ hoá bão hoà của các mẫu Fe theo thời gian bảo quản trong không khí.

Bảng 5. Giá tri f_p tính toán theo mô hình lý thuyết và quan sát thực nghiệm của tất cả các mẫu có tỷ lệ khối lượng khác nhau

Bảng 6. Tổng hợp các tham số đặc trưng hấp thụ sóng vi ba

cho các lớp hấp thụ (100-x) $La_{1.5}Sr_{0.5}NiO_4/xLa_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$

Bảng 7. Các tham số đặc trưng của tất cả các mẫu (100-x)Fe/xLSNO

với x = 3; 6; 9; 12%.

DANH MỤC HÌNH VĨ

Hình 1.1. Cấu trúc đa lớp và cấu trúc dạng kim tự tháp

Hình 1.2. Hằng số điện môi phụ thuộc vào tần số.

Hình 2.1. Sơ đồ máy nghiền hành tinh.

Hình 2.2. Quy trình chế tạo hạt nano sắt từ $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO_3$ (x = 0; 0,1).

Hình 2.3. Quy trình chế tạo hạt nano Fe

Hình 2.4. Sơ đồ nguyên lý hệ đo XRD.

Hình 2.5. Các tín hiệu nhận được từ mẫu

Hình 2.6. Sơ đồ minh họa cho một hệ đo VSM.

Hình 2.7. Ảnh chụp một tấm hấp thụ kích thước 100 mm x 100 mm x 3 mm trải trên khuôn mica thiết kế sẵn.

Hình 2.8. Sơ đồ lắp đặt phép đo phản xạ và truyền qua sóng vi ba với hệ đo VNA.

Hình 2.9. Mô hình sóng tới và sóng phản xạ tại các bề mặt của một mẫu hấp thụ.

Hình 3.1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO_3$ tại 300K.

Hình 3.2. Ảnh hiển vi điện tử quét của mẫu

 $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO_3$ với x = 0 (a) và x = 0,1 (b).

Hình 3.3. Đường cong từ trễ của vật liệu

 $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO_3$ với x = 0 và x = 0,1 đo tại nhiệt độ phòng.

Hình 3.4. Sự phụ thuộc của RL vào tần số của

các tấm vật liệu $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO_3$ /paraffin với x = 0; 0,1.

Hình 3.5. Sự phụ thuộc của RL và $|Z/Z_0|$ vào tần số của

các tấm vật liệu $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO_3$ /paraffin với (a) x = 0; (b) x = 0,1.

Hình 3.6. Sự phụ thuộc của RL và $|S_{11}|$ vào tần số f của

các tấm vật liệu La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO₃/paraffin khi có đế Al phẳng phía sau.

Hình 3.7. Giản đồ nhiễu xạ tia X của hệ hạt nano kim loại Fe với các thời gian nghiền khác nhau.

Hình 3.8. Ảnh hiển vi điện tử quét của mẫu Fe_3h và mẫu Fe_10h.

Hình 3.9. Đường cong từ hóa M(H) cho các mẫu tại nhiệt độ phòng

Hình 3.10. Sự phụ thuộc của M_s theo thời gian bảo quản của mẫu Fe_10h

Hình 3.11. Sự phụ thuộc của RL vào tần số của các mẫu có độ dày d=3mm khi không có đế Al và với tỉ lệ khối lượng bột/paraffin khác nhau.

Hình 3.12. Sự phụ thuộc của RL và $|Z/Z_0|$ vào tần số của các tấm vật liệu Fe/paraffin với: (a) r = 3/1; (b) r = 4/1; (c) r = 4,5/1 và (d) r = 5/1.

Hình 3.13. Sự phụ thuộc của $|S_{11}|$ và RL vào tần số của các tấm vật liệu Fe/paraffin với tỷ lệ khối lượng khác nhau được gắn đế Al phía sau.

Hình 3.14. Đường cong RL(f) và $|Z/Z_0|(f)$ của tất cả các mẫu trong vùng tần số 4-18 GHz, (a) x = 0; (b) x = 4; (c) x = 8 và (d) x = 10.

Hình 3.15. Sự phụ thuộc của $|S_{11}|$ và RL vào tần số của các tấm vật liệu (100-x)LSNO/xLSMO được gắn đế Al phía sau.

Hình 3.16. Đường cong RL(f) tại vùng tần số cao ~ 14 GHz và tại vùng tần số thấp ~ 6 GHz (hình nhỏ đính kèm) của các mẫu có độ dày d = 3mm khi không có đế Al.

Hình 3.17. Sự phụ thuộc của RL và $|Z/Z_0|$ vào tần số của các tấm vật liệu (100-x)Fe/xLSNO với x = 3; 6; 9; 12%.

DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT

MAM	Vật liệu hấp thụ sóng vi ba (Microwave Absorbing Material)
M _S	Từ độ bão hòa
EDX	Phổ tán sắc năng lượng tia X
RAM	Vật liệu hấp thụ sóng radar (Radar Absorbing Material)
RL	Độ tổn hao phản xạ (Reflection Loss)
SEM	Ảnh hiển vi điện tử quét
VSM	Phương pháp từ kế mẫu rung
XRD	Phương pháp nhiễu xạ tia X
Z	Trở kháng (Impedance)

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN **TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC**

THÔNG TIN KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

1. Thông tin chung:

Tên đề tài: Chế tạo và nghiên cứu khả năng hấp thụ sóng vi ba của hệ hạt La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO₃.

- Mã số: ĐH2015-TN06-10.

- Chủ nhiệm đề tài: ThS. Chu Thị Anh Xuân.

- Tổ chức chủ trì: Trường Đại học Khoa học – Đại học Thái Nguyên.

- Thời gian thực hiện: 24 tháng (1/2015 – 12/2016).

2. Mục tiêu:

- Chế tạo thành công các hệ hạt nano sắt từ và vật liệu nano tổ hợp dựa trên nền hệ hạt nano sắt từ.

- Nghiên cứu các tính chất cơ bản của các vật liệu thu được.

- Khảo sát tính chất hấp thụ sóng vi ba của các hệ hạt nano kim loại sắt từ và hệ hạt nano tổ hợp sắt từ/điện môi. Xác định mối tương quan giữa các thông số hấp thụ (vùng tần số hấp thụ cộng hưởng, độ rộng vùng hấp thụ, cường độ hấp thụ) với các thông số vật lý cơ bản của vật liệu (như cấu trúc, thành phần, nồng độ, kích thước, các tham số về tính chất điện và từ).

3. Tính mới và sáng tạo:

 Chế tạo vật liệu nano dạng bột với khối lượng lớn bằng phương pháp nghiền cơ năng lượng cao sử dụng máy nghiền hành tinh.

- Tập trung nghiên cứu các đặc trưng cơ bản và tính chất hấp thụ sóng vi ba của vật liệu nano sắt từ La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO₃ (với x = 0; 0,1), vật liệu nano kim loại Fe và vật liệu nano tổ hợp sắt từ/điện môi thông qua phép đo phản xạ và truyền qua sóng vi ba trong vùng tần số từ 4-18 GHz. Đã khảo sát và chỉ ra rằng hiệu ứng cộng hưởng phù hợp trở kháng được quan sát thấy trong các mẫu La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO₃/paraffin ở vùng tần số cao. Tuy nhiên, hiệu ứng này không được quan sát rõ ràng trong vùng tần số cao từ 14-16 GHz cho các lớp hấp thụ Fe/paraffin không có đế kim loại (trừ mẫu có d = 3 mm và r = 4/1). Thay vào đó, các mẫu có đế kim loại đã cho thấy sự tồn tại của hiệu ứng cộng hưởng phù hợp pha với giá trị rất thấp của RL được quan sát tại tần số cộng hưởng (5.6 GHz) xuống đến dưới -56 dB cho các lớp hấp thụ Fe/paraffin có r = 4,5/1, d = 3 mm và r = 4/1, d = 1,5 mm.

- Đã nghiên cứu ảnh hưởng của đế kim loại lên các cơ chế hấp thụ cộng hưởng và chứng tỏ trong khi cả hai hiệu ứng cộng hưởng đều có thể được quan sát trong các mẫu có đế kim loại thì hiệu ứng cộng hưởng phù hợp pha không được thể hiện trong các mẫu không có đế kim loại. Quan sát này cũng có thể được sử dụng như một phương pháp đơn giản để phân biệt hai hiệu ứng cộng hưởng này.

4. Kết quả nghiên cứu:

- Đã chế tạo thành công các hệ hạt nano sắt từ $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO_3$ (với x = 0; 0,1) và kim loại Fe bằng phương pháp nghiền cơ nănng lượng cao sử dụng máy nghiền hành tinh.

- Đã khảo sát ảnh hưởng của nồng độ thay thế Ti cho Mn lên tính chất từ của hệ hạt nano La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO₃. Qua đó thấy rằng tính chất từ tính của vật liệu giảm mạnh theo x.

- Đã khảo sát ảnh hưởng của thời gian nghiền lên cấu trúc và tính chất từ của bột nano kim loại Fe. Qua đó thấy rằng thời gian nghiền có ảnh hưởng mạnh đến kích thước hạt cũng như từ tính của vật liệu. Tuy nhiên, nghiên cứu cũng cho thấy thời gian nghiền bột Fe nguyên liệu ban đầu trong 10h là phù hợp nhất cho các nghiên cứu tính chất hấp thụ sóng vi ba tiếp theo.

- Đã khảo sát tính chất hấp thụ sóng vi ba của các lớp hấp thụ $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO_3$ /paraffin, Fe/paraffin, (100-x)Fe/xLa_{1,5}Sr_{0,5}NiO_4 và (100-x)La_{1,5}Sr_{0,5}NiO_4/xLa_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3 thông qua phép đo phản xạ và truyền qua sóng vi ba trong dải tần số từ 4 – 18 GHz. Bản chất vật lý của các hiệu ứng và khả năng hấp thụ của vật liệu được nghiên cứu và giải thích.

5. Sản phẩm:

5.1. *Sản phẩm khoa học:* Có 01 bài báo đăng trên tạp chí Khoa học Quốc tế (ISI), 01 bài báo đăng trên tạp chí Khoa học cấp Quốc gia và 04 bài báo đăng trên tạp chí Khoa học cấp Đại học.

- Chu Thị Anh Xuân, Tạ Ngọc Bách, Đỗ Hùng Mạnh, Ngô Thị Hồng Lê, Nguyễn Xuân Phúc và Đào Nguyên Hoài Nam (2016), "Tính chất hấp thụ sóng điện từ của hệ hạt nano kim loại Fe trong vùng tần số vi ba", Tạp chí Khoa học Đại học Sư phạm 2, ISSN 1859-2325(44), tr. 16-23.
- 2. Chu Thị Anh Xuân, Tạ Ngọc Bách, Đỗ Hùng Mạnh, Ngô Thị Hồng Lê, Nguyễn Xuân Phúc và Đào Nguyên Hoài Nam (2016), "Chế tạo và nghiên cứu tính chất hấp thụ sóng vi ba của tổ hợp hạt nano (100x)La_{1,5}Sr_{0,5}NiO₄/xNiFe₂O₄", *Tạp chí Khoa học Công nghệ Đại học* Thái Nguyên, ISSN 1859-2171(157), tr. 177-181.
- 3. Chu Thi Anh Xuan, Pham Truong Tho, Nguyen Van Đang (2017), "Crystal structures and magnetic properties of Bi_{0.84}La_{0.16}Fe_{0.98}Ti_{0.02}O₃ polycrystalline ceramic", *Tap chí Khoa học Công nghệ Đại học* Thái Nguyên, ISSN 1859-2171(169), tr. 165-169.

- 4. Ta Ngoc Bach, Chu Thi Anh Xuan, Do Hung Manh, Ngo Thi Hong Le, Nguyen Xuan Phuc and Dao Nguyen Hoai Nam, Microwave absorption properties of La_{1,5}Sr_{0,5}NiO₄/ La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ nanocomposite with and without metal backing, Journal of Science of HNUE - Mathematical and Physical Sci., ISSN 2354-1059 (2016), Vol 61(7), pp. 128-137.
- 5. Chu T.A. Xuan and Ta N. Bach, Ngo T.H. Le, Do H. Manh, Nguyen X. Phuc, and Dao N.H. Nam (2016), "Microwave absorption properties of iron nanoparticles prepared by ball-milling", Journal of Electronic Materials, Vol. 45(5), DOI: 10.1007/s11664-015-4248-9.
- 6. Chu Thi Anh Xuan, Ta Ngoc Bach, Tran Dang Thanh, Ngo Thi Hong Le, Do Hung Manh, Nguyen Xuan Phuc, Dao Nguyen Hoai Nam (2016), "High-energy ball milling preparation of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ and (Co,Ni)Fe₂O₄ nanoparticles for microwave absorption applications", Vietnam Journal of Chemistry, International Edition, 54(6), pp. 704-709, DOI: 10.15625/0866-7144.2016-00391.

5.2. Sản phẩm đào tạo:

* Có 02 đề tài NCKH sinh viên:

- Lê Thị Bình (2015), "Sự tương tác của sóng điện từ với môi trường vật chất", Sinh viên lớp CN Vật lý K10, Khoa Vật lý và Công nghệ - Trường ĐHKH.
- 2. Diệp Thị Ninh (2016), "Khảo sát khả năng hấp thụ sóng vi ba của hệ hạt nano kim loại Fe theo độ dày tấm hấp thụ", Sinh viên lớp CN Vật lý K11, Khoa Vật lý và Công nghệ Trường ĐHKH.

6. Phương thức chuyển giao, địa chỉ ứng dụng, tác động và lợi ích mang lại của kết quả nghiên cứu:

- Về giáo dục & đào tạo: Đề tài đã trực tiếp tổ chức cho các thành viên và sinh viên tham gia thực hiện các nội dung của đề tài. Nâng cao năng lực nghiên cứu của chủ nhiệm đề tài và các thành viên tham gia.

- Về kinh tế - xã hội: Kết quả của đề tài có ý nghĩa định hướng ứng dụng trong nghiên cứu cơ bản về vật liệu có khả năng hấp thụ mạnh sóng điện từ trong vùng tần số sóng vi ba định hướng cho các ứng dụng trong công nghiệp điện tử, quốc phòng và an ninh.

Ngày tháng năm 2018

Tổ chức chủ trì

(ký, họ và tên, đóng dấu)

Chủ nhiệm đề tài

(ký, họ và tên)

ThS. Chu Thị Anh Xuân

TNU – UNIVERSITY OF SCIENCE

INFORMATION ON RESEARCH RESULTS

1. General information:

- Project title: Preparation and study of microwave absorption capability of nanoparticles $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO_3$.

- Code number: ĐH2015-TN06-10

- Coordinator: Master. Chu Thi Anh Xuan
- Implementing institution: TNU University of Science.

- Duration: 24 months (from 1/2015 to 12/2016).

2. Objective(s):

- Synthesis the ferromagnetic nanoparticles, iron nanoparticles and ferromagnetic - based composites.

- Characteration the physical properties of prepared samples by X-ray diffraction, scanning electron microscope, electron dispersive X-ray spectroscopy and vibrating sample magnetometer.

- Investigation the microwave apsorption of $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO_3$ (x = 0; 0,1) nanoparticles, iron nanoparticles and ferromagnetic/dielectric nanocomposites. Study the correlation between the absorbtion parameters (frequency regions of the resonance absorption, band width of the absorbing frequency ranges, intensity of absorbance peaks) with the basic physical characteristics of the materials (structure, composition, concentration, size, parameters of electrical and magnetic properties).

3. Creativeness and innovativeness:

- Using high-energy planetary ball milling to prepare large among of sample.

- The relation of physical properties and microwave absorption properties of $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO_3$ (with x = 0; 0,1) nanoparticles, iron nanoparticles and ferromagnetic/dielectric nanocomposites have been revealed through the transmission/reflection measurement in a wide range frequency of 4-18 GHz. The impedance matching resonance in $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO_3$ /paraffin was observed at high frequency However, the impedance matching resonance was not clearly observed at high frequency region from 14 to 16 GHz for metal unbacked Fe/paraffin layers (except for samples with d = 3 mm and r = 4/1). On the other hand, metal backed samples with r = 4.5 /1, d = 3 mm and r = 4/1, d = 1.5 mm showed the existence of a phasematching resonance with small value of RL down to -56 dB at resonant frequency 5.4 GHz.

- We have studied the influence of metal backing on resonance absorption mechanisms and verified that the resonance effects can be observed in metal backed samples, whereas the phase matching effect cannot be detected in unbacked samples. This observation could be used as a method to effectively distinguish these matching effects.

4. Research results:

- Synthesis $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO_3$ (with x = 0; 0,1) nanoparticles, iron nanoparticles and ferromagnetic-based composites.

- The influence of Ti substitutions for Mn on the magnetic properties of $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Ti_xO_3$ nanoparticles was investigated. It was found that the magnetic properties of the material decreased strongly when x increase.

- The effect of grinding time on the crystal structure and magnetic properties of Fe nanoparticles have been investigated. It was found that the

grinding time was strongly influence on the particle size as well as on the magnetic properties of samples. The microwave absorption showed the best performance for 10h of milling time for Fe powder.

- Investigation the microwave absorption properties of the absorption layers $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO_3$ /paraffin, Fe/paraffin, (100-x)Fe/xLa_{1,5}Sr_{0,5}NiO_4 and (100-x)La_{1,5}Sr_{0,5}NiO_4/xLa_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3 through the transmissions and reflections measurements in the frequency range from 4 to 18 GHz. The relation of the absorption capability and the physical properties of sample have been investigated.

5. Products:

5.1. Science Products:

- Ta Ngoc Bach, Chu Thi Anh Xuan, Do Hung Manh, Ngo Thi Hong Le, Nguyen Xuan Phuc and Dao Nguyen Hoai Nam, Microwave absorption properties of La_{1,5}Sr_{0,5}NiO₄/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ nanocomposite with and without metal backing, Journal of Science of HNUE - Mathematical and Physical Sci., ISSN 2354-1059 (2016), Vol 61(7), pp. 128-137.
- Chu Thi Anh Xuan, Ta Ngoc Bach, Đo Hung Manh, Ngo Thi Hong Le, Nguyen Xuan Phuc và Đao Nguyen Hoai Nam (2016), "Fabrication and study on microwave absorption properties of (100-x)La_{1,5}Sr_{0,5}NiO₄/ xNiFe₂O₄ nanocomposite", Journal of Science and Technology of Thai Nguyen University, ISSN 1859-2171(157), pp. 177-181.
- Chu Thi Anh Xuan, Pham Truong Tho, Nguyen Van Đang (2017), "Crystal structures and magnetic properties of Bi_{0.84}La_{0.16}Fe_{0.98}Ti_{0.02}O₃ polycrystalline ceramic", Journal of Science and Technology of Thai Nguyen University, ISSN 1859-2171(169), pp. 165-169.
- Chu Thi Anh Xuan, Ta Ngoc Bach, Đo Hung Manh, Ngo Thi Hong Le, Nguyen Xuan Phuc và Đao Nguyen Hoai Nam (2016), "Electromahnetic

wave absorption properties of Fe nanoparticles in the range of microwave frequencies", Journal of Science of HPU2, ISSN 1859-2325(44), pp. 16-23.

- 5. Chu T.A. Xuan and Ta N. Bach, Ngo T.H. Le, Do H. Manh, Nguyen X. Phuc, and Dao N.H. Nam (2016), "Microwave absorption properties of iron nanoparticles prepared by ball-milling", Journal of Electronic Materials, Vol. 45(5), DOI: 10.1007/s11664-015-4248-9.
- 6. Chu Thi Anh Xuan, Ta Ngoc Bach, Tran Dang Thanh, Ngo Thi Hong Le, Do Hung Manh, Nguyen Xuan Phuc, Dao Nguyen Hoai Nam (2016), "High-energy ball milling preparation of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ and (Co,Ni)Fe₂O₄ nanoparticles for microwave absorption applications", Vietnam Journal of Chemistry, International Edition, 54(6), pp. 704-709, DOI: 10.15625/0866-7144.2016-00391.

5.2. Product Training:

* 02 Student research projects:

- Le Thi Binh (2015), "Interaction of Electromagnetic wave with Materials", Physical student, Department of Physics and Technology, Thai Nguyen University of Sciences.
- Diep Thi Ninh (2016), "Investigation of Microwave absorption capability of Fe nanoparticles with different thickness of absorbtion layers", Department of Physics and Technology, Thai Nguyen University of Sciences.

6. Transfer alternatives, application institutions, impacts and benefits of research results:

- Education and Training: The study has directly organized for members and students involved in the implementation of the contents of the subject. It helps project leader and the participants to advance the capacity in study.

- Economy and Society: The results of this project have significant orientations for application in the fundamental research of the materials which is capable of absorbing strongly oriented to the applications in the electronics industry, defense and sensor technology.

Thai Nguyen, April, 2018

Implementing institution

Coordinator

Master. Chu Thị Anh Xuan

MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, việc ứng dụng sóng điện từ trong dải tần số GHz đã và đang trở nên phổ biến do nhu cầu phát triển ngày càng cao của các thiết bị điện tử trên các phương tiên quân sư và viễn thông [14]. Cùng với đó vấn đề giảm thiểu ảnh hưởng của sóng điện từ đang trở nên cấp thiết hơn bao giờ hết. Vì vậy, vật liệu che chắn và hấp thụ sóng điện từ đã và đang thu hút được sự quan tâm của nhiều nhóm nghiên cứu trên cả hai lĩnh vực khoa học cơ bản và công nghê. Trong đó, vật liêu hấp thu sóng vi ba (Microwave Absorption Materials - MAM) và vật liệu hấp thụ sóng radar (Radar Absorption Materials - RAM) được đặc biệt quan tâm và đầu tư nghiên cứu với các ứng dụng đa dạng và hiệu quả trong nhiều lĩnh vực khoa học kỹ thuật khác nhau như: kỹ thuật angten truyền sóng, kỹ thuật chống nhiễu điện từ cho các thiết bị điện tử hoặc tổ hợp các thiết bị điện tử di động, kỹ thuật phòng tối, che chắn sóng điện từ trong an toàn bức xạ và y tế, bảo vệ sức khỏe con người cũng như các đối tượng sinh học khác khỏi tác động không mong muốn của sóng điện từ, ... Trong quân sự, vật liệu hấp thụ sóng radar trong dải tần số từ 8-12 GHz là yếu tố cốt lõi của công nghệ tàng hình cho các phương tiện chiến đấu (tên lửa tầm xa, tàu chiến và máy bay chiến đấu). Không chỉ ở những nước có nền công nghiệp điện tử và công nghiệp vũ khí hiện đại, mà ngay ở những quốc gia đang trên con đường hiện đại hóa, việc nghiên cứu các vật liệu MAM/RAM ngày càng trở nên cấp bách và cần phải đẩy nhanh quá trình đưa các vật liêu vào trong các ứng dung thực tế. Thâm chí, một số các quốc gia châu Á đã chế tao thành công và sử dung sơn tàng hình radar cho các phương tiện chiến đấu của họ trên biển và trên không [6].

Trong số các vật liệu hấp thụ mạnh sóng điện từ, vật liệu kim loại sắt từ là một trong những hệ vật liệu thu hút được sự quan tâm đặc biệt của các nhóm nghiên cứu trên thế giới do các tính chất và cấu trúc điển hình cũng như những tiềm năng ứng dụng to lớn của chúng. Một đặc trưng nổi bật của vật liệu này là có thể giữ ốn định các giá trị thông số điện từ lớn trong dải tần số cao do chúng có từ độ bão hòa lớn và giới hạn Snoek nằm trong vùng tần số GHz [13], [24], [34]. Tuy nhiên, vật liệu kim loại sắt từ thường có độ dẫn cao dẫn đến dị hướng từ tinh thể và độ từ thẩm giảm do ảnh hưởng của hiện tượng tổn hao dòng xoáy và do đó làm hạn chế các ứng dụng trong vùng tần số cao. Việc tăng dị hướng từ bề mặt và giảm tổn hao dòng xoáy có thể được thực hiện bằng cách giảm kích thước hạt xuống đến kích thước nanomet và điều này mở ra nhiều hướng nghiên cứu mới trên các hạt nano kim loại sắt từ sử dụng như một vật liệu hấp thụ sóng điện từ.

Khả năng hấp thụ sóng vi ba của một chất hấp thụ có thể được đánh giá thông qua giá trị của độ tổn hao phản xạ RL, được tính toán theo công thức RL = 20log|(Z - Z₀)/(Z + Z₀)|. Trong đó, Z = Z₀($\mu_{\rm R}/\varepsilon_{\rm R}$)^{1/2}tanh[i(2 π d/c) ($\mu_{\rm R}\varepsilon_{\rm R}$)^{1/2}] là trở kháng đầu vào của chất hấp thụ, Z₀ là trở kháng của không khí, f là tần số của sóng điện từ, d là độ dày lớp hấp thụ và c là vận tốc ánh sáng trong chân không. Khả năng hấp thụ sóng vi ba tối ưu và một giá trị âm rất lớn của RL có thể đạt được khi (i) trở kháng đầu vào của các chất hấp thụ gần bằng với trở kháng của môi trường truyền sóng tới, |Z| = Z₀, hay ($\mu_{\rm R}/\varepsilon_{\rm R}$)^{1/2}tanh[i(2 π d/c) ($\mu_{\rm R}\varepsilon_{\rm R}$)^{1/2}] = 1 (cơ chế phù hợp trở kháng - Z Matching), hoặc (ii) độ dày lớp hấp thụ thỏa mãn điều kiện phù hợp pha (Phase Matching), hay hiệu ứng một phần tư bước sóng (quarter-wavelength) [25] với d = (2n+1)c/[4f($|\varepsilon_{\rm R}||\mu_{\rm R}|$)^{1/2}], n = 0, 1, 2, ...

Gần đây, đã có rất nhiều các công bố khoa học về khả năng hấp thụ sóng điện từ trong vùng tần số GHz của vật liệu nano tổ hợp dựa trên nền Fe, một chất sắt từ mềm điển hình và có sẵn trong tự nhiên. Theo các công bố đó, giá trị độ tổn hao phản xạ RL có thể đạt đến – 64 dB cho hệ vật liệu tổ hợp Fe-C/BaTiO₃ [31], - 37.5 dB tại 10.4 GHz cho hệ hạt nano α -Fe(N) [11], RL ~ - 52 dB tại 5.8 GHz cho hệ vật liệu tổ hợp với nhựa thông bao gồm 40% thể tích của α -Fe/C hoặc - 60 dB tại 10.7 GHz cho vật liệu Fe₂B [14], ...

Chính vì những lý do trên, chúng tôi đã chọn đề tài nghiên cứu là "*Chế* tạo và nghiên cứu khả năng hấp thụ sóng vi ba của hệ hạt La_{0,7}Sr_{0,3}Mn₁. _xTi_xO₃".

Mục tiêu của đề tài:

- Chế tạo thành công hệ hạt nano sắt từ La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO₃ (với x = 0; 0,1), hệ hạt nano kim loại sắt và vật liệu nano tổ hợp dựa trên nền hệ hạt nano sắt từ.

- Nghiên cứu các tính chất cơ bản của các vật liệu thu được.

- Khảo sát tính chất hấp thụ sóng vi ba của các hệ hạt nano sắt từ và hệ hạt nano tổ hợp sắt từ/điện môi. Xác định mối tương quan giữa các thông số hấp thụ (vùng tần số hấp thụ cộng hưởng, độ rộng vùng hấp thụ, cường độ hấp thụ) với các thông số vật lý cơ bản của vật liệu (như cấu trúc, thành phần, nồng độ, kích thước, các tham số về tính chất điện và từ).

Đối tượng nghiên cứu: Các hệ hạt nano sắt từ $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO_3$ (với x = 0; 0,1), hệ hạt nano kim loại sắt và hệ hạt nano tổ hợp dựa trên nền hệ hạt nano sắt từ.

Phương pháp nghiên cứu: Phương pháp nghiên cứu của đề tài là phương pháp thực nghiệm. Các kết quả thu được chủ yếu dựa trên quá trình phân tích đánh giá các số liệu thực nghiệm từ việc chế tạo vật liệu cho đến đo đạc khảo sát tính chất và xử lý, biện luận kết quả sử dụng các mô hình lý thuyết phù hợp.

Nội dung nghiên cứu gồm: (i) Chế tạo các mẫu vật liệu dạng bột có kích thước hạt cỡ nano mét bằng phương pháp phản ứng pha rắn kết hợp nghiền cơ năng lượng cao sử dụng máy nghiền hành tinh. (ii) Phân tích cấu

trúc tinh thể của các mẫu vật liệu bằng giản đồ nhiễu xạ tia X. (iii) Thực hiện các phép đo tính chất từ của vật liệu và (iv) khảo sát khả năng hấp thụ sóng vi ba trong dải tần số từ 4-18 GHz. Do vậy, nội dung của đề tài ngoài phần mở đầu và kết luận được chia thành 3 chương như sau:

Chương 1 trình bày tổng quan các kiến thức cơ bản về: sự tương tác giữa sóng điện từ và môi trường vật chất, các cơ chế hấp thụ chủ yếu xảy ra trong các loại vật liệu điển hình, những nghiên cứu gần đây về cấu trúc và tính chất hấp thụ sóng vi ba của các hệ vật liệu sắt từ, hệ hạt nano kim loại sắt và các hệ hạt nano tổ hợp.

Chương 2 trình bày các kỹ thuật thực nghiệm sử dụng để chế tạo và nghiên cứu cấu trúc tinh thể, tính chất từ và tính chất hấp thụ sóng vi ba của vật liệu.

Chương 3 trình bày các kết quả phân tích cấu trúc, các kết quả đo tính chất từ và chủ yếu là các kết quả khảo sát khả năng hấp thụ sóng vi ba của vật liệu trong dải tần số từ 4-18 GHz.

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

1.1. Lịch sử hình thành và phát triển của vật liệu hấp thụ sóng vi ba

Vật liệu hấp thụ sóng vi ba (MAM – Microware Absorbing Material) và vật liệu hấp thụ sóng rada (RAM – Radar Absorbing Material) đã được sử dụng trong các lĩnh vực thương mại, kỹ thuật phòng tối và làm giảm các tín hiệu phản xạ từ các tòa nhà hoặc các cấu trúc thượng tầng xung quanh các trạm rada quan sát. Gần đây, công nghệ truyền thông tại tần số vi ba đang thúc đẩy sự phát triển của các loại vật liệu hấp thụ cũng như các bề mặt lọc lựa tần số. Trong phần này, chúng tôi dưa ra một đánh giá ngắn gọn về lịch sử phát triển của MAM/RAM làm cơ sở trong việc nghiên cứu, tìm hiểu các loại vật liệu và cấu trúc hấp thụ sẽ được giới thiệu trong các phần tiếp theo. Mặc dù vậy, do tính chất bí mật trong một số lĩnh vực ứng dụng của MAM/RAM, một số phần sẽ chỉ được giới thiệu sơ sài hoặc không được giới thiệu đến.

Sự ra đời và phát triển của các hệ thống rada trước và trong Chiến tranh Thế giới lần thứ 2 đã dẫn đến sự cần thiết phải nghiên cứu sự tương tác giữa sóng điện từ tại dải tần số rada và một số loại vật liệu. Trong đó, các nghiên cứu được tập trung nhiều nhất nhất là tìm cách làm suy giảm tín hiệu phản xạ trở lại với mục đích không những giảm được nhiễu điện từ mà còn giảm được sự phát hiện của rada đối phương bằng cách sử dụng các vật liệu hấp thụ có thiết kế phù hợp.

Ngay sau sự ra đời của radar, vào những năm 1930, vật liệu hấp thụ sóng vi ba, đặc biệt là vật liệu hấp thụ trong dải tần số sóng radar (8 ÷12 GHz) đã bắt đầu được nghiên cứu, phát triển và công bố trong một số các công trình khoa học [7, 30]. Các tấm hấp thụ được thiết kế dựa trên sự kết hợp chặt chẽ giữa vật liệu được chọn với các cơ chế tổn hao khác nhau nhằm tối ưu hóa sự hấp thụ trên một dải tần rộng. Do đó, các tấm hấp thụ có thể có nhiều hình

dạng và cấu trúc khác nhau trải rộng từ các cấu trúc kim tự tháp dày đến các lớp phủ mỏng dạng đa lớp và đơn lớp.

Công trình nghiên cứu đầu tiên về các lớp hấp thụ gồm hai thành phần than carbon (carbon black - C), và TiO₂, đã được đăng ký ở Pháp năm 1936. Hiện tượng hấp thụ được quan sát trong loại vật liệu này là loại cộng hưởng một phần tư bước sóng, sử dụng than Carbon để tăng độ dẫn (thành phần tổn hao điện trở) và TiO₂ để tăng hằng số điện môi (thành phần tổn hao điện môi) nhằm giảm độ dày lớp hấp thụ.

Trong Chiến tranh thế giới lần thứ 2, tại Đức, do nhu cầu ngụy trang cho tàu ngầm chiến đấu tránh khỏi sư dò tìm của radar đối phương, các nhà khoa học đã nghiên cứu và chế tạo thành công vật liệu "Wesh" dạng composit với "chất nhồi" là bột hỗn hợp carbonyl Fe và "chất mang" là cao su tổng hợp có khả năng hấp thụ mạnh sóng vi ba tại tần số cộng hưởng 3 GHz cho lớp hấp thụ có độ dày 0,3 inch. Ngoài ra, các lớp này cũng có thể được ghép với nhau để mở rông vùng tần số hạt động của vật liệu. Họ cũng đã chế tạo thành công các lớp hấp thụ Jaumann, là một loại cấu trúc hấp thụ đa lớp bao gồm các tấm điện trở đặt xen kẽ với các tấm nhựa cứng, có độ dày khoảng 3 inch với sự suy giảm điện trở từ mặt trước ra mặt sau theo quy luật hàm số mũ. Các lớp hấp thụ này cho độ tổn hao phản xạ đạt đến - 20dB trong dải tần số rất rộng từ 2 – 15 GHz. Tuy nhiên, do một số hạn chế, các loại vật liệu kể trên có thời gian sống khá ngắn trong các điều kiện môi trường khắc nghiệt và do đó gây cản trở lớn trong việc triển khai ứng dụng trong thực tế. Cũng trong thời gian này, tại phòng thí nghiệm bức xạ MIT, Mỹ, Halpern đã nghiên cứu và phát triển vật liệu "HARP- Halpern Anti Radiation Paint" dựa trên vật liệu than carbon và hệ hạt kim loại Fe. Các lớp vật liệu MX- 10 được sử dụng trên máy bay quân sư, có bề dày 0,025 inch hình thành trên cơ sở vật liêu có hằng số điện môi cao, được phân tán đều, định hướng cao trong pha nền cao su và cacbon black và trải trên đế nhôm mỏng. Vật liệu này có khả năng hấp thụ

mạnh sóng điện từ trong dải tần số sóng rada (X - band) với giá trị độ tốn hao phản xạ đạt cực tiểu khoảng từ -15 dB đến -20 dB [10]. Với tàu chiến đấu trên biển, lớp vật liệu hấp thụ được sử dụng có độ dày 0,07 inch, là composite gồm các hạt sắt từ trộn trong nền cao su, có hằng số điện môi cao và độ từ thấm đủ để tạo ra cộng hưởng dải rộng trong vùng tần số rada.

Cấu trúc hấp thụ dạng màn chẳn cộng hưởng - Salisbury cũng được phát triển [23] với cấu trúc ban đầu được làm bằng vải phủ than chì và dán trên khung gỗ được hỗ trợ sản xuất bởi công ty cao su Hoa Kỳ (US Rubber Company). Sự phát triển của cấu trúc hấp thụ dạng màn chắn cộng hưởng Salisbury cũng đã kéo theo sự ra đời của cấu trúc hấp thụ dạng kim tự tháp dài, là cấu trúc có đỉnh được định hướng theo phương truyền sóng tới và bên trong được bao phủ bới các lớp màn chắn Salisbury. Chính sự phản xạ nhiều lần giữa các lớp hấp thụ dẫn đến sự suy giảm tối đa các tín hiệu phản xạ [19]. Sau này, cấu trúc hấp thụ dạng màn chắn Salisbury được nghiên cứu và cải tiến, nó có thể gồm một lớp hấp thụ điện môi hay một lớp polymer dẫn đặt cách bề mặt kim loại một khoảng ¼ bước sóng [16]. Cho đến khi tầm quan trọng của vật liệu ferrites được biết đến, ngoại trừ các lớp hấp thụ đều thuộc loại vật liệu hấp thụ sóng điện từ dải hẹp.

Sau chiến tranh (1945-1950), các công trình nghiên cứu về MAM/RAM được thực hiện chủ yếu theo hướng tìm kiếm các vật liệu hoặc cấu trúc hấp thụ dải rộng nhằm mục đích ứng dụng trong kỹ thuật buồng tối [7]. Trong giai đoạn này, các vật liệu hấp thụ (chủ yếu là carbon, than chì, oxit sắt, bột sắt, bột nhôm, đồng) trộn với các chất kết dính (thường là một số loại nhựa hoặc gốm, chất tạo độ xốp như xà phòng, chất xơ, vỏ bào) và được tạo thành các cấu trúc hấp thụ dạng kim tự tháp hay dạng nón theo khuôn mẫu thiết kế sẵn [10].

Những năm 1950 chứng kiến sự phát triển vượt bậc của MAM/RAM bằng việc đưa vào sản xuất thương mại MAMs dựa trên vật liệu carbon, có tên gọi là "Spondex", bởi công ty Sponge Products Company, công ty liên hợp Emerson and Cuming và tập đoàn công nghiệp McMillan. Vật liệu này được trải thành các lớp hấp thụ có độ dày 2 inch sử dụng "chất mang" là lông động vật, cho hệ số tổn hao phản xạ đạt xuống đến -20 dB trong dải tần số 2,4 ÷ 10 GHz. Ngoài ra, các lớp hấp thụ trong dải tần số thấp hơn cũng được sản xuất với độ dày từ 4 ÷ 8 inch. Cũng trong thập kỷ này, Severin và Meyer đã bắt đầu các nghiên cứu của mình về các thiết bị mạch tương tự (circuit analog devices) xuất phát từ việc sử dụng các lý thuyết mạch mô tả các thành phần hay các quá trình xảy ra trong các chất hấp thụ, và do đó để mô hình hóa công suất phản xạ [27]. Kỹ thuật này đã được sử dụng trong các nghiên cứu về vật liệu hấp thụ âm thanh trước đó. Severin và Meyer đã làm thực nghiệm chế tạo ra các vật liệu hấp thụ dựa trên các vòng nạp trở kháng, lá kim loại có rãnh, các lưỡng cực nạp trở kháng, các dải vật liệu điện trở hay vật liệu từ tính với các định hướng khác nhau, cấu trúc dạng mặt và các tải từ tính của các vật liệu hấp thụ. Điều này mở ra sự bắt đầu cho một lĩnh vực mới trong nghiên cứu các bề mặt lọc lựa tần số (Frequency Selective Surfaces -FSS) [17].

Trong hai thập kỷ tiếp theo, các loại vật liệu hấp thụ sử dụng trong các thiết bị mạch tương tự tiếp tục được nghiên cứu và phát triển. Đặc biệt, các nghiên cứu cũng chứng tỏ rằng độ dày của các lớp hấp thụ giảm đi đáng kể khi sử dụng các lớp đệm ferrite [25] và các cấu trúc hấp thụ dạng kim tự tháp dùng trong kỹ thuật buồng tối cho độ tổn hao phản xạ xuống đến -60 dB. Đồng thời, trong giai đoạn này, các lớp hấp thụ Jaumann được chế tạo thành công bằng việc sử dụng công nghệ in lưới, trong đó các tấm hấp thụ được tạo ra bằng cách phủ một lớp sơn chứa carbon dạng hạt hay dạng sợi, hoặc chứa kim loại hay hợp kim Ni-Cr lên một cấu trúc dạng lưới, dạng đan xen hay

dạng tổ ong. Cần lưu ý thêm rằng, dù chưa có thực nghiệm nhưng đã có một phát minh mô tả hiện tượng hấp thụ sóng điện từ bằng plasma.

Vào những năm 1980, kỹ thuật tối ưu hóa được sử dụng trong các quá trình chế tạo cũng như thiết kế các vật liệu và cấu trúc hấp thụ. Việc cải thiện khả năng hấp thụ dải rộng của các lớp hấp thụ Jaumann được dự đoán có thể đạt được nếu sử dụng các tấm trở kháng có độ nghiêng khác nhau và được sắp xếp phân tầng [8]. Lý thuyết đường truyền được sử dụng để tính toán hệ số phản xạ từ các tính chất của vật liệu, và áp dụng cả cho các mặt lọc lựa tần số được xem như các mạch tương đương. Những vật liệu được sử dụng cho các MAM/RAM trong giai đoạn này cũng khá đa dạng bao gồm cả các vật liệu quen thuộc như than carbon, graphite, carbonyl – Fe, ferrite và các loại vật liệu mới như các chất điện môi nhân tạo, vật liệu chiral hay các vật liệu polymer dẫn, được đánh giá là vật liệu hấp thụ sóng vi ba tiềm năng sau này.

Từ những năm 1990 cho đến nay, MAM/RAM ngày càng thu hút được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học trên thế giới. Nhiều loại cấu trúc thiết kế cũng như vật liệu sử dụng cho các MAM/RAM đã được tiếp tục nghiên cứu và phát triển. Đã có nhiều các công nghệ tối ưu hóa cấu trúc Jauman, trong đó có tối ưu hóa bằng thuật toán phát sinh. Mạch analog và bề mặt lọc lựa tần số tiếp tục là lĩnh vực được quan tâm lớn nhất. Polyme dẫn và vật liệu composite được sử dụng rộng rãi với sợi và vải sợi phủ polyme dẫn hấp thụ sóng điện từ. Một loại vật liệu mới trong lĩnh vực polyme dẫn là RAM linh động cũng được quan tâm nghiên cứu, trong đó tần số cộng hưởng của vật liệu hấp thụ điều chỉnh được thông qua các giá trị điện trở và điện dung của vật liệu hấp thụ [21].

Nhiều quốc gia trên thế giới đã và đang đầu tư nghiên cứu chế tạo vật liệu hấp thụ sóng điện từ, tuy nhiên các công trình công bố còn rất hạn chế.

Vật liệu hấp thụ sóng điện từ được bắt đầu nghiên cứu từ cuối những năm 1990 trên các polyme dẫn điện do các cán bộ Viện Hóa, Viện Hàn lâm Khoa hoc thực hiện. Theo đó, vật liệu polyme dẫn điện đã được chế tạo thành công, nghiên cứu tính chất và ứng dụng, đặc biệt đã nghiên cứu khả năng hấp thụ sóng điện từ. Nhóm nghiên cứu của GS Nguyễn Đức Nghĩa cũng đã chế tạo thành công vật liệu hấp thụ sóng điện từ trên cơ sở vật liệu polyanilin, polypyrol, gia cường cacbon black, CNT, oxit sắt từ; chế tạo cấu trúc hấp thụ khác nhau như dạng chóp nón, dạng đa lớp, vật liệu gradien... thử nghiệm tại hiện trường thực tế tại Học viện Hải quân (Nha Trang), đạt kết quả rất tốt [3]. TS. Hoàng Anh Sơn và cộng sự đã chế tạo và nghiên cứu các tính chất cơ điện và chắn sóng điện từ của vật liệu tổ hợp polyme và MWCNT định hướng trong chế tạo lớp phủ chắn sóng điện từ. Nhóm nghiên cứu của GS.TS Nguyễn Việt Bắc, Viên Khoa học và Công nghệ Quân sự cũng đã thành công trong một số nghiên cứu khả năng hấp thụ sóng vi ba chống nhiễu điện từ của một số hệ vật liệu như các lớp phủ vật liệu composite feritte từ tính nên cao su (2003), các lớp phủ polyferocen và spinel ferit trên nền kim loại (2011). TS Dương Ngọc Hiền và cộng sự, Viện Vật lý kỹ thuật – Đại học Bách khoa Hà Nôi cũng có các nghiên cứu về khả năng hấp thu sóng điên từ ở dải tần 7,5 -12 GHz của vật liệu polyme dẫn PPy, PANi và bột Al₂O₃ và khảo sá độ giảm cường đô sóng điên từ SE. Một nhóm các cán bộ thuộc Viên Kỹ thuật quân sư (Bộ Quốc Phòng) đã nghiên cứu về tính chất hấp thụ sóng radar băng tần X của một số vật liệu nano tổ hợp (BiFeO3 - CoFe2O4, rubber -Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄, ferrite barium – cobalt) và đã có một số báo cáo trong Hội nghị Vật lý Chất rắn Toàn quốc 2011 tại Vũng tàu [1], [2]. Nhóm nghiên cứu của PGS.TS. Vũ Đình Lãm, Viện Khoa học vật liệu đã rất thành công trong các nghiên cứu tính chất hấp thụ gần như tuyệt đối theo phương xác định tại tần số công hưởng trong vùng tần số GHz của giả vật liêu hấp thu hoàn hảo sóng điện từ (MetaMaterials) [4], [29]. Ngoài ra, tại Viện Khoa học Vật liệu, từ 1/2012, nhóm nghiên cứu của TS. Đào Nguyên Hoài Nam cũng đã bắt đầu các nghiên cứu về mối liên hệ giữa hiện tượng hấp thụ cộng hưởng sóng vi ba và cơ chế hồi phục Neel trong các hệ hạt nano sắt từ. Cùng với các đề tài nghiên cứu cơ bản, một số luận án tiến sĩ cũng đã được thực hiện và bảo vệ thành công trong lĩnh vực chế tạo, nghiên cứu các hệ vật liệu hấp thụ sóng điện từ trong dải tần số vi ba.

1.2. Sự tán xạ và phản xạ sóng điện từ gây bởi vật liệu

Tán xạ là quá trình làm phân tán năng lượng và phương truyền của sóng điện từ (Electromagnetic - EM) khi truyền tới vật liệu. Một phần năng lượng của sóng điện từ sẽ bị phân tán (hoặc phản xạ), thay đổi hướng, pha, hoặc bước sóng so với sóng tới. Đó là kết quả của sự tương tác giữa sóng điện từ với các điện tử và ion trong vật liệu. Trường tán xạ được xác định bởi các thông số đặc trưng của vật liệu như hệ số điện thẩm, từ thẩm, độ dẫn, kích thước, hình dạng của vật thể và tần số của sóng tới.

Ở tần số vô tuyến, các kim loại coi như một vật dẫn hoàn hảo và có rất nhiều các điện tử tự do, các điện tử này rất dễ dao động để cộng hưởng với tần số của sóng tới và tạo ra một trường điện từ mới (trường tán xạ) có cùng tần số và biên độ với trường tới. Kim loại không những phản xạ hoàn hảo các sóng trong vùng tần số quang học mà còn phản xạ rất tốt những bức xạ vi ba. Điều này có thể được hiểu rằng kim loại gần như không làm tiêu hao năng lượng của sóng tới. Trong trường hợp vật liệu không dẫn điện, chúng không chứa các điện tử tự do nên sự dao động của các điện tử không được truyền từ nguyên tử này sang nguyên tử khác trong vật liệu. Tuy nhiên, hiện tượng cộng hưởng vẫn có thể xảy ra khi sóng điện từ tương tác với mômen spin hoặc mômen lưỡng cực điện của các ion và nguyên tử trong vật liệu. Đây chính là cơ sở cho các hiện tượng tổn hao từ và tổn hao điện môi chủ yếu được khai thác trong các vật liệu hấp thụ sóng viba hiện nay. Sóng điện từ bị phản xạ tại mặt phân cách giữa hai môi trường có trở kháng khác nhau, các thông số của sóng điện từ có thể thu được bằng cách giải các phương trình Maxwell với điều kiện biên tại bề mặt phân cách giữa hai môi trường không khí và vật liệu. Chỉ số khúc xạ được xác định bằng biểu thức [33]:

$$n = \sqrt{\mu_r \varepsilon_r} \tag{1.1}$$

Trong đó: μ_r , ε_r tương ứng là độ điện thẩm và từ thẩm tương đối, cả hai đại lượng này đều là số phức và có biểu thức như sau:

$$\varepsilon_{\rm r} = \varepsilon_{\rm r} - {\rm i}\varepsilon_{\rm r}^{"} \qquad (1.2)$$

$$\mu_{\rm r} = \mu_{\rm r} - i\mu_{\rm r}$$
(1.3)

Trở kháng nội (Z) của vật liệu được xác định:

$$Z = \sqrt{\frac{\varepsilon_{\rm r}}{\mu_{\rm r}}} \tag{1.4}$$

Lưu ý rằng, biểu thức tính chỉ số khúc xạ và trở kháng đều chứa cả hai thành phần điện và từ.

Xuất phát từ các phương trình vật lý mô tả quá trình phản xạ của sóng khi gặp mặt phân cách giữa hai môi trường, các điều kiện phản xạ tối thiểu được xem xét và đưa ra.

Thứ nhất, xét biểu thức mô tả hệ số phản xạ của sóng điện từ tại bề mặt phân cách:

$$\Gamma = \frac{\eta - \eta_{o}}{\eta + \eta_{o}} = \frac{z - z_{o}}{z + z_{o}}$$
(1.5)

Trong đó: Γ là hệ số phản xạ; η_0 , η lần lượt là đại lượng đặc trưng của môi trường truyền sóng tới (hoặc không khí) và vật liệu. Ở đây, η có thể được thay thế bằng đại lượng Z =1/ η , gọi là trở kháng nội của vật liệu. Hệ số phản

xạ giảm về không khi $\eta = \eta_0$, hay nói cách khác các lớp vật liệu này phải có trở kháng phù hợp với trở kháng của môi trường sóng tới. Trở kháng nội của không gian tự do được xác định bởi:

$$Z_0 = \frac{\vec{E}}{\vec{H}} = \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}} \approx 3770 \text{hms}$$
(1.6)

Trong đó \vec{E} và \vec{H} là vecto điện trường và từ trường của sóng điện từ, μ_0 và ε_0 là độ từ thẩm và điện thẩm của không gian tự do (môi trường không khí, $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} F/m$ và $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} H/m$). Vì vậy, một vật liệu có trở kháng $Z = Z_0 = 377\Omega$ thì sẽ không phản xạ sóng vi ba nếu môi trường tới là môi trường không khí.

Mặt khác, hiện tượng phù hợp trở kháng lý tưởng cũng có thể xảy ra khi vật liệu có độ từ thẩm và điện thẩm bằng nhau. Đây chính là điều kiện thứ hai để thu được sự phản xạ tối thiểu. Trong trường hợp này phương trình (1.1) được viết lại như sau:

$$\Gamma = \frac{\frac{Z_{Z_0}^{-1}}{Z_{Z_0}^{+1}}}{\frac{Z_{Z_0}^{+1}}{Z_0}}$$
(1.7)

Với

$$\frac{Z}{Z_0} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}}$$
(1.8)

Trong đó: $\varepsilon_r = \frac{\varepsilon - i\varepsilon}{\varepsilon_0}; \mu_r = \frac{\mu - i\mu}{\mu_0}$ là các thành phần thực và ảo của độ điện thẩm và độ từ thẩm phức. Theo (1.8), nếu môi trường tới là không gian tự do, thành phần thực và ảo của độ từ thẩm và điện thẩm bằng nhau, tương ứng với $\varepsilon_r = \mu_r$, khi đó hệ số phản xạ bằng không, tức là ta không quan sát thấy có thành phần phản xạ trở lại môi trường tới của sóng điện từ.

Điều kiện thứ ba, đây là trường hợp đặc biệt xảy ra khi vật liệu hấp thụ được phủ lên đế kim loại. Ta thấy, có sự tổn hao sóng điện từ khi sóng truyền trong môi trường hấp thụ. Công suất tổn hao của sóng tỉ lệ với độ dày truyền sóng (d) theo hàm số $e^{-\alpha d}$, α là hệ số tổn hao của vật liệu và được tính bởi biểu thức sau:

$$\alpha = -\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0} \omega (a^2 + b^2)^{1/4} \sin\left(\frac{1}{2} \tan^{-1}\left(-\frac{a}{b}\right)\right)$$
(1.9)

Trong đó, $a = (\varepsilon_r \mu_r - \varepsilon_r \mu_r) và b = (\varepsilon_r \mu_r - \varepsilon_r \mu_r)$. Để có công suất tổn hao lớn trong khi độ dày nhỏ thì α phải lớn, có nghĩa là $\varepsilon', \varepsilon'', \mu', \mu''$ phải lớn. Cần lưu ý rằng điều kiện này phải phù hợp với điều kiện đầu tiên (phương trình 1.1). Ở đây, giá trị của độ từ thẩm và điện thẩm lớn thì sẽ làm tăng khả năng khử phản xạ.

Cuối cùng, để thu được hệ số phản xạ bằng không, sóng phản xạ tại hai mặt của lớp vật liệu hấp thụ phải tự triệt tiêu lẫn nhau, tức là chúng ngược pha với nhau. Đây chính là điều kiện phối hợp pha hay điều kiện phối hợp một phần tư bước sóng. Điều kiện này chỉ xảy ra khi độ dày lớp vật liệu hấp thụ thỏa mãn điều kiện d = $(2n+1)c/(4 f \sqrt{|\varepsilon_r||\mu_r|})$, n = 0, 1, 2, ...

1.3. Các kỹ thuật khử phản xạ

Có bốn kỹ thuật cơ bản để giảm thiểu thành phần phản xạ khi có sóng điện từ chiếu tới bề mặt của một vật thể, đó là: (1) khử phản xạ bằng cấu trúc hình dạng, (2) khử phản xạ sử dụng vật liệu hấp thụ, (3) khử phản xạ bị động, và (4) khử phản xạ chủ động. Trong đó, hai kỹ thuật thường được sử dụng nhiều nhất là khử phản xạ bằng cấu trúc, hình dạng và sử dụng vật liệu hấp thụ.

1.3.1. Khử phản xạ bằng cấu trúc hình dạng

Trong kỹ thuật khử phản xạ bằng cấu trúc hình dạng dựa theo nguyên tắc sóng điện từ bị phản xạ tại mặt tiếp xúc giữa hai môi trường có trở kháng khác nhau ($Z_0 \neq Z_r$). Việc giảm sự khác biệt trở kháng tại mặt tiếp xúc giữa

hai môi trường (môi trường truyền sóng và môi trường vật liệu) sẽ làm giảm hiện tượng phản xạ này. Để giảm sự khác biệt trở kháng giữa các môi trường nói trên, ta có thể sử dụng cấu trúc đa lớp được tạo thành bằng cách ghép các lớp chống phản xạ có các giá trị trở kháng Z_r khác nhau. Ngoài ra, việc thiết kế các vật thể gồm các mặt phẳng sao cho có thể lái các tia phản xạ không theo hướng của sóng tới hoặc sóng tới có thể bị phản xạ nhiều lần trên các mặt phẳng của vật thể (cấu trúc dạng kim tự tháp, cấu trúc có nhiều góc cạnh).



Hình 1.1. Cấu trúc đa lớp và cấu trúc dạng kim tự tháp

1.3.2. Kỹ thuật khử phản xạ chủ động

Trong kỹ thuật khử phản xạ chủ động, ta sử dụng máy phát sóng điện từ cao tần (làm bằng các vật liệu áp điện đặc biệt, ví dụ như thạch anh, khi đặt trong một điện trường ngoài chúng sẽ dao động cơ học ở tần số cao) gắn trên bề mặt vật thể, phát ra sóng có tần số bằng tần số sóng chiếu tới nhưng ngược pha. Khi hai sóng này gặp nhau sẽ giao thoa và triệt tiêu lẫn nhau. Theo đó, có thể dùng những máy phát radar gắn sẵn trên vật thể rồi phát ra sóng có tần số đúng bằng tần số của sóng radar chiếu tới để triệt tiêu sóng radar tới, nhưng điều này rất khó thực hiện và gần như không khả thi.

1.3.3. Kỹ thuật khử phản xạ bị động

Giống như trong quang học, ánh sáng chỉ phản xạ tại mặt phân cách giữa hai môi trường có chiết suất khác nhau, sóng điện từ chỉ phản xạ tại mặt phân cách giữa hai môi trường vật chất có trở kháng khác nhau.

Hệ số phản xạ được tính theo công thức:

$$\Gamma = \frac{z_{\rm r} - z_{\rm o}}{z_{\rm r} + z_{\rm o}} \, \mathrm{va} \, Z_{\rm r} = Z_{\rm o} \sqrt{\mu_{\rm r} / \varepsilon_{\rm r}}$$
(1.10)

Trong đó: Z_r là trở kháng của vật liệu

Z₀ là trở kháng của mối trường truyền sóng

 μ_r là độ thẩm từ tương đối

 ϵ_r là độ điện thẩm tương đối

Từ công thức (1.10) ta thấy, nếu sử dụng các vật liệu có cùng trở kháng với môi trường truyền sóng (thường là môi trường không khí), $Z_r = Z_0 \approx$ 377Ω, thì về nguyên tắc sẽ không có phản xạ sóng điện từ. Điều kiện này cũng có thể đạt được bằng phương pháp phối hợp trở kháng đơn lớp khi vật liệu hấp thụ có $\varepsilon_r = \mu_r$. Hoặc thiết kế độ dày lớp hấp thụ d = (2n+1) $\frac{\lambda}{4}\sqrt{\varepsilon_r \mu_r}$ để thỏa mãn điều kiện sóng tới và sóng phản xạ ngược pha và triệt tiêu lẫn nhau.

1.3.4. Kỹ thuật khử phản xạ bằng vật liệu hấp thụ

Với nguyên tắc chung là hấp thụ và chuyển hóa năng lượng sóng điện từ thành năng lượng nhiệt. Để khử phản xạ, ta sử dụng các tấm vật liệu hấp thụ gắn trên bề mặt vật thể nhằm hấp thụ năng lượng sóng điện từ và chuyển hóa thành năng lượng nhiệt thông qua các cơ chế tổn hao.

Các vật liệu có thể hấp thụ sóng điện từ theo nhiều cơ chế khác nhau nhưng trong thực tế vật liệu hấp thụ sóng điện từ nói chung, vật liệu hấp thụ sóng viba và sóng radar nói riêng chỉ được cấu thành từ 3 vật liệu cơ bản đó
là vật liệu dẫn, vật liệu điện môi và vật liệu từ tính. Vì vậy, các cơ chế hấp thụ sóng điện từ của vật liệu cũng sẽ được trình bày trên cơ sở các cơ chế hấp thụ xảy ra trong ba loại vật liệu trên và được chúng tôi gới thiệu cụ thể trong phần dưới đây.

1.4. Các cơ chế hấp thụ sóng vi ba

Các vật liệu có thể hấp thụ sóng điện từ theo nhiều cơ chế khác nhau tùy thuộc vào đặc tính của từng loại. Ở đây, chúng tôi chỉ trình bày cụ thể về các cơ chế hấp thụ sóng điện từ trong vùng tần số sóng vi ba. Trên thực tế, hầu hết các vật liệu hấp thụ sóng vi ba đều được thiết kế dựa trên ba cơ chế hấp thụ cơ bản: tổn hao xoáy, tổn hao điện môi và tổn hao từ.

 Tổn hao xoáy (còn gọi là dòng Foucault) là cơ chế hấp thụ cơ bản của các vật liệu dẫn điện. Điện trở của vật dẫn chính là yếu tố tổn hao và chuyển đổi năng lượng của dòng Foucault thành nhiệt năng.

- Vật liệu điện môi hấp thụ sóng điện từ thông qua sự phân cực tần số cao của các dipole lưỡng cực điện. Do năng lượng sóng điện từ được hấp thụ và chuyển hóa thành nhiệt, hiện tượng này được gọi là đốt nóng điện môi (dielectric heating). Đây cũng chính là nguyên tắc hoạt động của lò vi sóng.

Hiện tượng đốt nóng từ (magnetic heating) cũng xảy ra khá tương tự với đốt nóng điện môi khi một vật liệu từ được đặt trong môi trường sóng vi ba: các mômen spin bị phân cực ở tần số cao, gây tổn hao và vì thế tỏa nhiệt.

Với cả hai loại vật liệu từ và điện môi, giả sử τ_0 là thời gian hồi phục vi mô (thời gian cần thiết cho việc đảo chiều của vector phân cực), hiện tượng cộng hưởng sẽ xảy ra khi sóng điện từ có tần số f₀ ~ $1/\tau_0$ và tại đó hấp thụ sẽ đạt cực đại. Điều này có nghĩa rằng, để đạt được hiệu suất hấp thụ cao nhất, vật liệu cần phải được chế tạo sao cho hiệu ứng cộng hưởng phải xảy ra trong vùng tần số quan tâm. Ngoài yêu cầu về khả năng hấp thụ cao, các MAM và RAM còn phải thỏa mãn điều kiện có hệ số phản xạ sóng điện từ thấp.

1.4.1. Cơ chế tổn hao điện môi

Vật liệu điện môi được xác định là vật liệu cách điện, dễ bị phân cực khi đặt trong điện trường và đây chính là nguồn gốc của tổn hao điện môi. Phân cực có thể xảy ra do sự quay lưỡng cực điện, dịch chuyển điện tử, ion hóa và các hiệu ứng nhiệt. Quá trình quay của các lưỡng cực điện làm cho các nguyên tử và ion dao động, gây tổn hao và sinh nhiệt. Tuy nhiên, sự quay của lưỡng cực điện không phải thay đổi một cách tự do mà nó cần phải thắng được lực ma sát, năng lượng sẽ bị tổn hao trong quá trình ma sát và va chạm giữa các phân tử. Nhiệt lượng tổng cộng được tạo ra bởi quá trình này liên quan trực tiếp đến khả năng liên kết của chính bản thân các phân tử và liên quan đến tần số của điện trường ngoài. Ở vùng tần số rất cao, lưỡng cực không kịp định hướng theo điện trường bên ngoài, do đó hiệu ứng tổn hao và đốt nóng không xảy ra.



Hình 1.2. Hằng số điện môi phụ thuộc vào tần số.

Hằng số điện môi (ε) được định nghĩa là tỉ số giữa mật độ thông lượng điện (D) và cường độ điện trường (E): Hằng số điện môi chỉ ra khả năng phân cực của vật liệu theo cường độ điện trường.

$$D = \varepsilon E \tag{1.11}$$

Hằng số điện môi tương đối (ε_r) (thông thường đối với không gian tự do là $\varepsilon_0 = 8,85.10^{-12}$ F/m) được định nghĩa:

$$\varepsilon_r = \varepsilon/\varepsilon_0 \tag{1.12}$$

Một trong những thông số quan trọng của một chất điện môi là thời gian hồi phục (τ) của các lưỡng cực điện. Hiện tượng cộng hưởng sẽ xảy ra khi chu kỳ biến đổi của điện trường ngoài bằng với tần số hồi phục của lưỡng cực. Đối với chất điện môi đồng nhất, thời gian hồi phục bao gồm thời gian định hướng của lưỡng cực điện và đảo hướng lưỡng cực điện khi thay đổi hướng của điện trường ngoài.

Hằng số điện môi ε đạt tới giới hạn khi tần số tăng dần và khi vượt qua giới hạn ở tần số cao, hằng số điện môi gần như không thay đổi do các lưỡng cực điện rơi vào trạng thái đóng băng. Trong khi phần thực của hằng số điện môi phức (ε_r) đặc trưng cho mức độ khả năng lưu trữ năng lượng, phần ảo (ε_r ") đại diện cho công suất tổn hao. Tổn hao điện môi (tanð) được xác định bằng tỉ số ε "/ ε ', cho biết công suất tổn hao của năng lượng lưu trữ. Sự thay đổi phức tạp của tính chất điện môi được thấy trong đồ thị hằng số điện môi (hình 1.2). Tổn hao điện môi được gây ra bởi sự phân cực điện tử, phân cực nguyên tử, phân cực tự phát (phân cực lưỡng cực) và phân cực bề mặt (ion dẫn).

- Phân cực điện tử

Nguyên tử gồm các điện tử quay xung quanh hạt nhân. Dưới tác dụng của một điện trường ngoài, phân bố mật độ điện tử có sự thay đổi khoảng cách tương đối so với hạt nhân, từ đó hình thành một lưỡng cực điện. Nói chung, các nguyên tử có nhiều điện tử thì phân cực mạnh hơn. Hiệu ứng này diễn ra vô cùng nhanh và chỉ xuất hiện trong vùng điện từ trường có tần số rất cao.

- Phân cực tự phát

Trong một số vật liệu điện môi, các lưỡng cực định hướng tự phát và hình thành nên các đômen lưỡng cực điện. Các mômen lưỡng cực điện vì thế được định hướng tự phát mà không cần sự có mặt của điện trường ngoài. Sự định hướng của các mômen lưỡng cực tự phát này dưới tác dụng của điện trường ngoài sẽ gây ra tổn hao điện môi ở vùng tần số sóng viba [9].

- Phân cực nguyên tử

Cũng giống như phân cực lưỡng cực, phân cực nguyên tử được tạo ra khi có điện trường ngoài, các nguyên tử liên kết với nhau bằng cách chia sẻ các điện tử của chúng. Trái ngược với phân cực tự phát, sự phân cực nguyên tử không có lưỡng cực vĩnh cửu. Dưới tác dụng của điện trường, các phân tử có xu hướng dao động theo điện trường ngoài. Sự dao động này gây ra sự thay đổi vị trí tương đối của các nguyên tử, do đó các trung tâm điện tích dương và âm có thể lệch nhau. Cả hai phân cực điện tử và nguyên tử thường xảy ra rất nhanh và không thay đổi so với vùng sóng vi ba và đó là lý do tại sao nó ít hoạt động ở vùng tần số vi ba [15].

- Ion dẫn

Trong vật liệu điện môi, ion dẫn sinh ra là do sự thay đổi cục bộ của điện tích khi có tác dụng của điện trường ngoài. Tổn hao ion dẫn chỉ ở mức tối thiểu và khác so với tổn hao lưỡng cực điện. Sự khác biệt này là do sự quay và định hướng theo điện trường của các lưỡng cực điện, trong khi ion dẫn dao động dưới ảnh hưởng của điện trường ngoài. Khi điện tích chuyển động, nó có thể va chạm với các phân tử hoặc nguyên tử bên cạnh. Những va chạm là

do kích thích hoặc do chuyển động và từ đó tạo ra nhiệt. Cả hai trường hợp ion dẫn và phân cực lưỡng cực đều là nguồn chính để tạo ra nhiệt. Ngoài ra, các tổn hao dẫn lại chiếm ưu thế ở các tần số thấp hơn 30Hz, trong khi ở tần số cao hơn tần số này thì cơ chế tổn hao lưỡng cực chiếm ưu thế hơn.

Như vậy, vật liệu điện môi hấp thụ sóng điện từ thông qua sự phân cực tần số cao của các lưỡng cực điện làm cho các phân tử và ion dao động, gây tổn hao và sinh nhiệt. Hiện tượng này còn gọi là hiện tượng đốt nóng điện môi. Đây cũng chính là nguyên tắc hoạt động của các lò vi sóng.

Công suất hấp thụ sóng điện từ của một chất điện môi được tính theo công thức:

$$P = 2\pi\varepsilon''(f)\varepsilon_0 f E^2 = 2\pi\varepsilon_0 f E^2 \varepsilon_r tan\delta(f)$$
(1.13)

Trong đó: ε'' là phần ảo của độ điện thẩm phức của vật liệu, ε_0 là độ điện thẩm của môi trường. f và E là tần số và cường độ điện trường của sóng tới, ε_r là độ điện thẩm tương đối và tan $\delta(f)$ là hệ số tổn hao phụ thuộc vào tần số.

Theo điều kiện phối hợp trở kháng với môi trường sóng tới, để khử hiện tượng phản xạ, vật liệu cần có trở kháng $Z = Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \approx 377 \ \Omega$. Điều kiện này cũng đạt được khi $\epsilon_r = \mu_r \ (\mu_r \ là độ từ thẩm tương đối, thường bé hơn <math>\epsilon_r$ trong các chất điện môi). Ngoài ra, để sóng phản xạ tại hai mặt của lớp điện môi tự triệt tiêu lẫn nhau, ngoài điều kiện phối hợp trở kháng, dộ dày lớp điện môi cần thỏa mãn $d = (2n + 1) \frac{\lambda}{4} \sqrt{\epsilon' \mu'}$, (n = 0, 1, 2, ...)

1.4.2. Cơ chế tổn hao từ

Sóng điện từ bao gồm hai thành phần điện trường và từ trường. Thành phần điện trường của sóng điện từ tương tác với các vật liệu điện môi, trong khi thành phần từ trường lại tương tác với vật liệu từ tính. Theo một số khía cạnh nào đó, hiện tượng vật lý xảy ra trong cơ chế tổn hao từ cũng tương tự như sự tổn hao gây bởi sự phân cực tần số cao của các lưỡng cực điện. Khi tác dụng một từ trường ngoài vào vật liệu từ tính, mômen từ có xu hướng quay và định hướng theo từ trường ngoài. Sự quay của các lưỡng cực từ là nguồn gốc của tổn hao từ. Cảm ứng từ \vec{B} của một vật liệu dưới tác dụng của từ trường ngoài (\vec{H}) được thể hiện bởi biểu thức sau:

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \tag{1.14}$$

Trong đó μ là độ từ thẩm của vật liệu. Độ từ thẩm tương đối (μ_r) (với không gian tự do là $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} H/m$).

$$\mu_r = \mu/\mu_0 \tag{1.15}$$

Độ từ thẩm phụ thuộc tần số và cũng là một đại lượng phức giống như độ điện thẩm và được biểu diễn dưới dạng:

$$\mu = \mu' - j\mu'' = \mu_0 (\mu'_r - j\mu''_r) \qquad (1.16)$$

Năng lượng lưu trữ trong quá trình từ hóa được thể hiện bởi phần thực (μ) của độ từ thẩm phức (μ) , trong đó phần ảo (μ) thể hiện công suất tổn hao. Vật liệu sắt từ hoặc ferrite từ cũng được sử dụng rộng rãi trong trong công nghệ che chắn, hấp thụ và chống nhiễu điện từ (EMI). Một chất sắt từ (hay ferri từ) có khả năng hấp thụ và chuyển hóa sóng điện từ thành năng lượng nhiệt theo nhiều cơ chế khác nhau. Tùy thuộc vào bản chất của vật liệu và vùng tần số của sóng điện từ mà cơ chế hấp thụ nào sẽ trở nên trội hơn. Các hạt nano từ hấp thụ sóng điện từ và giải phóng nhiệt năng theo các cơ chế cơ bản sau:

- Cơ chế tổn hao từ trễ:

Năng lượng theo theo tổn hao từ trễ được ước lượng theo diện tích lớp từ trễ $W = \int BdH$. Khi được đặt trong một sóng điện từ xoay chiều có tần số kích thích f, công suất tổn hao sẽ là $P = f \int BdH$. Tuy nhiên trong trường hợp thấp

 $(H \ll H_c)$, tổn hao từ trễ rất bé và gần như bằng 0 khi hệ hạt trong trạng thái siêu thuận từ.

- Tổn hao do hiện tượng cộng hưởng sắt từ:

Cộng hưởng sắt từ (hay còn gọi là cộng hưởng tự nhiên) xảy ra khi tần số sóng kích thích bằng tần số của moment spin dao động quanh trục dị hướng, với tần số cộng hưởng là 1 hàm tỉ lệ thuận với trường dị hướng H_A : $f_{FMR} = \frac{1}{2\pi}g \frac{e\mu_0}{2m}H_A$, trong đó g \approx 2 là hệ số hồi chuyển từ cơ, e và m là điện tích và khối lượng của điện tử. Trở ngại đáng kể nhất của cơ chế này là điều kiện giới hạn Snoek: $f_{FMR} = \frac{vM_s}{3\pi}$, theo đó tại một tần số cộng hưởng f_{FMR} cố định, độ lớn của từ thẩm μ bị hạn chế bởi giá trị từ độ bão hòa M_s . Do cộng hưởng sắt từ cũng nằm trong vùng viba, hầu hết mọi người đều cho rằng đây là cơ chế hấp thụ trong các vật liệu MAM/RAM sắt từ.

- Cơ chế tổn hao hồi phục:

Tổn hao hồi phục gây ra do sự quay moment từ của hạt nano chống lại năng lượng dị hướng $K_u V$ (K_u là hằng số dị hướng, V là thể tích hạt nano). Công suất tổn hao có thể được viết: $p(f, H) = \mu_0 \pi \chi''(f) H^2 f$, trong đó χ'' là độ cảm từ xoay chiều ảo được biểu diễn $\chi''(f) = x_0 \emptyset/(1 + \emptyset^2), \quad \emptyset = f \tau_N$ và $\chi_0 = \mu_0 M_s^2 V/(K_B T)$. Trong trường hợp hệ hạt được đặt trong chất lỏng, τ_N sẽ được thay bằng thời gian hồi phục hiệu dụng $\tau_{eff} = \tau_N \tau_B/(\tau_N + \tau_B)$ do sự có mặt của hồi phục Brown với thời gian hồi phục τ_B . Do hiện tượng cộng hưởng, hấp thụ sẽ đạt cực đại tại tần số $f = \frac{1}{\tau_N}$. Ở điều kiện nhiệt độ phòng, K_u thường là nhỏ và với các hệ hạt nano có kích thước bé, ta có $K_B T \ge K_u V$. Khi đó $\tau_N = \tau_0$ và sẽ nằm trong vùng $\sim 10^{-9} - 10^{-10}s$. Đây là điều kiện lý tưởng để vật liệu có hấp thụ cộng hưởng trong vùng tần số GHz. Ngoài ra, do τ_N phụ thuộc vào cả các tham số như K_u, V, hay tương tác giữa các hạt nano, do đó có thể khống chế vùng cộng hưởng thông các việc điều chỉnh các tham số vật liệu như nồng độ và kích thước của các hạt từ. Công suất tốn hao cũng có thể được tăng cường trong các vật liệu có độ từ thẩm ban đầu μ_i và từ độ bão hòa M_s cao.

1.4.3. Cơ chế tổn hao xoáy

Tổn hao xoáy xảy ra khi có sóng điện từ lan truyền trong một vật dẫn. Công suất tổn hao trong trường hợp tổng quát có thể được viết: $P = \pi^2 B_p^2 d^2 f^2 / 6 k \rho D$ (trong đó B_p là cường độ vector từ trường của sóng điện từ, d là kích thước, k là tham số điều chỉnh hình dạng, ρ là điện trở suất, và D là khối lượng riêng của vật liệu). Tổn hao này rất đáng kể trong những mẫu có độ dẫn điện cao và kích thước lớn. Với hệ các hạt nano rời rạc, tổn hao xoáy tổng cộng thường bé, nhưng mật độ (hay hiệu suất) tổn hao lại lớn hơn so với vật liệu khối, và sẽ chỉ gây phản xạ yếu khi kích thước các hạt rất bé hơn bước sóng λ của sóng tới và bé hơn *độ thấm sâu skin*.

Các vật liệu MAM/RAM trên cơ sở tổn hao xoáy thường bao gồm các hạt kim loại hoặc carbon có độ dẫn điện cao (gọi là chất "nhồi" – filler) được trộn đều trong một chất mang như polymer, silicon, cao su, sợi vải, ... Với kích thước các hạt bé (bé hơn độ thấm sâu skin), các hạt này hấp thụ hiệu quả sóng điện từ, nhưng lại có hệ số phản xạ thấp. Ngoài việc làm cho sóng điện từ phản xạ qua lại nhiều lần giữa các hạt dẫn điện bên trong lớp MAM/RAM góp phần tăng cường khả năng hấp thụ do tổn hao tán xạ, các hạt nano kim loại hình thành nên vô số các vi tụ điện trong lòng vật liệu và vì thế nâng cao hằng số điện môi ε (đây thực chất là một chất điện môi nhân tạo).

1.4.4. Ảnh hưởng của hiệu ứng hấp thụ bề mặt

Vật liệu từ tính được sử dụng rộng rãi trong các ứng dụng hấp thụ sóng vi ba do nó có khả năng hấp thụ tốt hơn so với các vật liệu điện môi. Tuy nhiên, hiệu suất hấp thụ sóng vi ba của các vật liệu từ tính bị khống chế bởi hai giới hạn, đó là hiệu ứng Snoke và hiệu ứng Skin. Hiệu ứng Skin xuất hiện trên bề mặt của vật liệu, giới hạn độ thấm sâu của sóng điện từ trong một vùng không gian nhất định. Độ lớn của điện trường nội tại thấm vào vật liệu được xác định bởi:

$$E = E_0 \cdot e^{-d/\delta} \tag{1.17}$$

Với d là độ dày thấm sâu. Độ thấm sâu Skin δ (Skin depth) là khoảng cách được tính bằng 1/e lần độ thấm sâu, giá trị này phụ thuộc vào độ dẫn điện của vật liệu cũng như sóng điện từ truyền tới. Sự phụ thuộc này được thể hiện như sau:

$$E = E_0 \cdot e^{-d/\delta}$$
(1.18)
$$\delta = \sqrt{\frac{2\rho}{\omega\mu}}$$
(1.19)

Ở đây ω là tần số góc của dòng điện, $\omega = 2\pi f$, μ là độ từ thẩm tuyệt đối, $\mu = \mu_0 . \mu_r$. Do đó biểu thức có thể được viết như sau:

$$\delta = \sqrt{\frac{2\rho}{2\pi f \mu_0 \cdot \mu_r}} = \frac{1}{\sqrt{\pi \mu_0}} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{\mu_r f}}$$
(1.20)

Trong đó: f là tần số của sóng lan truyền, ρ là điện trở suất của môi trường, $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} H/m$, μ_r là độ từ thẩm tương đối của vật liệu. Hiệu ứng Skin có thể làm tổn hao năng lượng của sóng tới bằng cách tạo ra những dòng điện xoáy trên bề mặt của vật liệu. Vì vậy, để nâng cao hiệu suất hấp thụ của vật liệu, kích thước hạt phải nhỏ, để sóng điện từ có thể xâm nhập sâu vào bên trong tất cả các hạt. Ví dụ, sắt có độ thấm sâu Skin vào khoảng 1 μ m tương ứng với vùng sóng vi ba [21]. Theo kết quả từ [12], tác giả chứng minh rằng các hạt cacbonyl sắt kích thước 1 μ m cho thấy hiệu suất hấp thụ sóng vi ba tốt hơn so với các hạt có kích thức 10 μ m, thông qua các kết quả thực nghiệm và tính toán lý thuyết.

CHƯƠNG 2: CÁC KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM

Trong chương này, phương pháp chế tạo mẫu vật liệu nghiên cứu, các phương pháp đo đạc để khảo sát thành phần hóa học, cấu trúc tinh thể và nghiên cứu các đặc trưng quang học của vật liệu đã chế tạo được sẽ được giới thiệu.

2.1. Công nghệ chế tạo mẫu

Hiện nay có rất nhiều phương pháp khác nhau để chế tạo vật liệu nano. Thông thường, các hạt nano được chế tạo bằng phương pháp "top-down", "bottom-up" hoặc các phương pháp hoá học (đồng kết tủa, sol-gel, thuỷ nhiệt, polyon, ..). Tuy nhiên, với quy mô phòng thí nghiệm hiện tại, các phương pháp trên chỉ cho phép chế tạo mẫu với số lượng bé vật liệu nano (từ khoảng một vài miligam cho tới một vài gam). Trong khi đó, các phép đo phản xạ, truyền qua sóng vi ba luôn cần một số lượng vật liệu rất lớn (vài chục cho tới hàng trăm gam). Do đó, việc sử dụng phương pháp này là rất khó khăn và gần như không khả thi. Vì những lý do trên, các hệ hạt nano được chúng tôi chế tạo sử dụng phương pháp phản ứng pha rắn kết hợp với nghiền cơ năng lượng cao sử dụng máy nghiền hành tinh và một quy trình xử lý nhiệt thích hợp sau nghiền.

Mặc dù phương pháp chế tạo này có một vài hạn chế nhất định như sản phẩm dễ nhiễm tạp, sai hỏng bề mặt cao do sự va chạm giữa bi và bột có tần suất rất lớn trong quá trình nghiền, nhưng phương pháp này đơn giản, dễ thực hiện, có tính lặp lại cao và phù hợp cho việc sản xuất một lượng lớn các hạt nano đáp ứng được yêu cầu của các phép đo phản xạ và truyền qua sóng vi ba. Mặt khác, các sai hỏng không mong muốn hoàn toàn có thể được khống chế tối đa bằng một quá trình xử lý nhiệt phù hợp. Tùy thuộc vào từng loại vật liệu được nghiền, kích thước hạt có thể đạt xuống đến cỡ hàng chục nano mét. Quá trình nghiền có thể được xem như quá trình động học cao, trong đó sự va chạm là yếu tố chính góp phần chuyển năng lượng động từ công cụ nghiền vào bột cần nghiền. Phương trình cơ bản mô tả mối liên hệ giữa động năng (E_{kin}) , khối lượng m_b và vận tốc v_b của bi là:

$$E_{kin} = 1/2m_b v_b^2$$
 (2.1)

Frequency in Hz

Hình 2.1. Sơ đồ máy nghiền hành tinh.

Từ phương trình trên có thể thấy vận tốc của môi trường nghiền là thông số đóng góp quan trọng trong phương pháp nghiền. Ngoài ra, quá trình nghiền còn phụ thuộc vào nhiều thông số khác như:

- Loại vật liệu làm bình, bi nghiền
- Môi trường nghiền
- Nhiệt độ nghiền
- Các chất hoạt động bề mặt
- Thời gian nghiền
- Kích thước bình nghiền, loại và kích thước bi
- Tỉ lệ trọng lượng bi/bột

Tất cả các mẫu dùng trong khuôn khổ nghiên cứu của đề tài đều được chế tạo bằng phương pháp nghiền cơ năng lượng cao, sử dụng thiết bị nghiền hành tinh 1 cối FRITSCH P6 (Hình 2.1).

* Quy trình chế tạo các hệ hạt nano sắt từ $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO_3$ (LMTO):



Hình 2.2. Quy trình chế tạo hạt nano sắt từ $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO_3$ (x = 0; 0,1).

Vật liệu ban đầu được sử dụng là các muối cacbonat (SrCO₃) hoặc các oxit (La₂O₃, TiO₂, MnO₂) có độ sách trên 96%. Sản phẩm thu được là vật liệu sắt từ dạng bột có kích thước hạt nanomet La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO₃ (x = 0; 0,1).

* Quy trình chế tạo hệ hạt nano kim loại Fe:



Hình 2.3. Quy trình chế tạo hạt nano Fe

Vật liệu ban đầu được sử dụng là kim loại Fe dạng bột, có kích thước < 150 µm với độ sạch đạt trên 98%. Sản phẩm thu được là hệ hạt nano kim loại Fe được kí hiệu là Fe_1h; Fe_3h; Fe_5h; Fe_10h; Fe_15h và Fe_20h tương ứng với các thời gian nghiền nghiền bột Fe ban đầu trong 1h, 3h, 5h, 10h, 15h và 20h.

Bột nguyên liệu ban đầu được cân theo tỉ lệ bi/bột là 3/1, sau đó được nạp vào bình cùng với bi và nghiền với tốc độ và thời gian phù hợp. Môi trường nghiền là không khí, nhiệt độ tổng hợp mẫu là nhiệt độ phòng. Trong quá trình nghiền, bình nghiền được thay đổi vị trí để tránh sự kết đám của bột.

2.2. Các phương pháp khảo sát tính chất đặc trưng của vật liệu

2.2.1. Phân tích cấu trúc bằng nhiễu xạ tia X

Nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction - XRD) là một trong những phương pháp phổ biến được sử dụng trong nghiên cứu cấu trúc tinh thể vật rắn.

Nguyên lý của phương pháp nhiễu xạ tia X (Hình 2.3) dựa trên hiện tượng nhiễu xạ của tia X trên các mặt phẳng mạng tinh thể khi điều kiện Bragg được thoả mãn:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta) \tag{2.2}$$



Hình 2.4. Sơ đồ nguyên lý hệ đo XRD.

Trong đó, d_{hkl} là khoảng cách giữa hai mặt nguyên tử gần nhất trong họ mặt (hkl), θ là góc nhiễu xạ, λ là bước sóng kích thích, n = 1,2,.. là bậc nhiễu xạ.

Kích thước tinh thể và ứng suất mạng trong các hạt bột có thể xác định được qua kỹ thuật mở rộng vạch tia X. Các vạch nhiễu xạ tia X mở rộng do: (a) ảnh hưởng của thiết bị, (b) kích thước hạt nhỏ và (c) ứng suất mạng trong từng hạt. Nhìn chung, hầu hết kích thước tinh thể được xác định bằng cách sử dụng công thức Scherrer:

$$d = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta}$$
(2.3)

Ở đây, D(Å) là đường kính hạt nano tinh thể; λ là bước sóng tia X; B là độ rộng bán phổ.

Tập hợp các cực đại nhiễu xạ Bragg dưới các góc 20 khác nhau được ghi nhận bởi Detector cho ta giản đồ nhiễu xạ tia X. Từ giản đồ nhiễu xạ tia X chúng ta xác định được thành phần pha, cấu trúc, kích thước tinh thể... Các phép đo XRD của các mẫu chế tạo trong đề tài được thực hiện trên hệ nhiễu xạ kế tia X Siemens D-5000 sử dụng bức xạ CuK_{α} ($\lambda = 1,5406$ Å) được đặt tại Viện Khoa học Vật liệu - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2.2. Kính hiển vi điện tử quét (SEM)

Kính hiển vi điện tử quét (SEM) là một loại kính hiển vi có thể tạo ra ảnh với độ phân giải cao bằng cách sử dụng một chùm điện tử (chùm các electron) hẹp quét trên bề mặt mẫu. Độ phân giải của SEM được xác định từ kích thước chùm điện tử hội tụ. Ngoài ra độ phân giải còn phụ thuộc vào tương tác giữa vật liệu tại bề mặt mẫu vật và điện tử. Chúng cho phép đánh giá các đặc trưng của các vật liệu vô cơ cũng như hữu cơ trong khoảng kích thước từ nm tới µm. Trong đề tài này, vi cấu trúc của vật liệu được chụp bằng kính hiển vi điện tử quét Hitachi S-4800 tại Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Thiết bị này có độ phân giải tối đa lên tới 2 nm và độ phóng đại cao nhất là 800 000 lần. Đồng thời, thiết bị này còn có cấy ghép kèm hệ phân tích phổ tán sắc năng lượng (Energy Dispersion X-ray Spectrommeter – EDX) EMAX ENERGY của hãng Horiba (Nhật Bản), sử dụng để xác định phần trăm khối lượng các nguyên tử của các nguyên tố thông qua phân tích thành phần hóa học của vật rắn, dựa vào việc ghi lại phổ tia X phát ra từ mẫu do tương tác với các bức xạ (mà chủ yếu là chùm điện tử có năng lượng cao kính hiển vi điện tử).



Hình 2.5. Các tín hiệu nhận được từ mẫu trên hệ kính hiển vi điện tử quét.

2.2.3. Từ kế mẫu rung (VSM)

Tính chất từ của vật liệu được khảo sát trên hệ từ kế mẫu rung (VSM) tại Phòng thí nghiệm Vật liệu Từ và Siêu dẫn, Viện Khoa học Vật liệu – Viện Hàn lâm và Khoa học Công nghệ Việt Nam. Các phép đo đường cong từ hoá được tiến hành nhằm xác định trạng thái từ, giá trị mômen từ bão hoà M_s , lực kháng từ H_c và trong một vài trường hợp được tính toán để xác định giá trị tuyệt đối của từ thẩm $| \mu_r |$.

Từ kế mẫu rung (VSM) được phát minh bởi Simon Foner vào năm 1955 tại phòng thí nghiệm Lincohn MIT và hệ đo này hoạt động dựa trên định luật cảm ứng điện từ Faraday.



Hình 2.6. Sơ đồ minh họa cho một hệ đo VSM.

Với phép đo thực hiện trên hệ VSM, mẫu được rung trong một từ trường đồng nhất với tần số cố định trong vùng cuộn dây thu bằng cách sử dụng một màng rung điện động gắn liền với cần mẫu. Tín hiệu xoay chiều lấy ra từ các cuộn dây thu được khuếch đại bằng một máy khuếch đại lọc lựa tần số nhạy pha (Lock-in Amplifier 5210). Việc biến tín hiệu từ độ thành tín hiệu điện xoay chiều là ưu điểm chính của thiết bị VSM, điều này cho phép nâng cao độ nhạy và thu nhận kết quả đo một cách liên tục.

2.2.4. Phép đo phản xạ và truyền qua sóng vi ba

2.2.4.1. Quy trình chuẩn bị các lớp vật liệu hấp thụ

Để chuẩn bị mẫu cho phép đo phản xạ và truyền qua sóng vi ba, hỗn hợp được tạo thành từ bột nano (chất nhồi) và paraffin (chất mang) được trải thành các lớp mỏng, phẳng với các độ dày hoặc tỷ lệ khác nhau (hình 2.6) trên một khuôn mica thiết kế sẵn. Các phép đo này được thực hiện trong môi trường không khí (hay còn được gọi là không gian tự do) với bước sóng vi ba trải rộng từ 1,67cm đến 7,49cm tương ứng với dải tần số vi ba từ 4GHz đến 18GHz. Mặt khác, do yêu cầu của phép đo phản xạ và truyền qua trong không gian tự do, kích thước của mẫu sẽ phải lớn hơn bước sóng của sóng vi ba truyền tới để tránh sự tán xạ sóng từ các cạnh. Vì vậy, khuôn mi ca được lựa chọn cho phép trải được các lớp hấp thụ có diện tích bề mặt là 10 cm \times 10 cm.



Hình 2.7. Ảnh chụp một tấm hấp thụ kích thước 100 mm x 100 mm x 3 mm trải trên khuôn mica thiết kế sẵn.

Khối lượng bột nano và paraffin được sử dụng để trải các lớp hấp thụ được tính toán cụ thể như sau:

$$m_{nano} = S.r.d.\rho_{nano}$$
(2.8)

$$m_{\text{paraffin}} = S.(1-r).d.\rho_{\text{paraffin}}$$
(2.9)

Trong đó:

- + S là diện tích lớp phủ, được chọn bằng 10 cm x 10 cm.
- $+\ m_{nano}$ và $m_{paraffin}$ lần lượt là khối lượng bột nano và parafin.

+ ρ_{nano} và $\rho_{paraffin}$ = 0,9 g/cm³ lần lượt là khối lượng riêng của bột nano và paraffin.

+ d là độ dày lớp phủ được chọn bằng 0,3 cm.

+ r là tỷ lệ thể tích vật liệu dạng bột có kích thước hạt nano, được chọn bằng 0,4:

$$r = \frac{V_{\text{nano}}}{V_{\text{nano}} + V_{\text{paraffin}}} = 0,4$$
(2.10)

Nấu chảy paraffin và trộn đều hỗn hợp bột nano và paraffin đã được tính toán khối lượng như yêu cầu. Tiến hành trải vào khuôn mica đã thiết kế sẵn với cùng diện tích nhưng có các độ dày khác nhau, ta thu được các lớp vật liệu hấp thụ như mong muốn.

2.2.4.2. Phép đo phản xạ và truyền qua sóng vi ba trong không gian tự do

Có rất nhiều phương pháp đo đạc khác nhau để xác định khả năng hấp thụ sóng điện từ nói chung, sóng vi ba nói riêng của một chất hấp thụ. Trong khuôn khổ thực hiện đề tài, việc khảo sát tính chất hấp thụ sóng vi ba trong dải tần số từ 4 – 18 GHz được thực hiện thông qua các phép đo phản xạ và truyền qua trong không gian tự do sử dụng thiết bị phân tích Vector Network Analyzer (Anritsu MS2028B VNA Master), với điều kiện đo đạc có sẵn tại phòng khử vọng (phòng tối) thuộc Viện Rada - Viện Khoa học và Kỹ thuật Quân sự (hình 2.8). Đây cũng là phương pháp thông dụng và phổ biến nhất cho phép xác định các tham số phản xạ và truyền qua sóng vi ba của vật liệu trong một dải tần số rộng.



Hình 2.8. Sơ đồ lắp đặt phép đo phản xạ và truyền qua sóng vi ba với hệ đo VNA.

Trong phương pháp đo đạc này, các hiện tượng xảy ra đối với sóng vi ba tại mặt chuyển tiếp giữa không gian tự do (không khí) và bề mặt của các lớp hấp thụ được xem xét. Khi chiếu bức xạ điện từ tới bề mặt lớp vật liệu, một phần chùm bức xạ điện từ thâm nhập vào lớp vật liệu, phần còn lại của nó lại

bị phản xạ trở lại môi trường tới (thành phần sóng phản xạ ban đầu) do sự khác nhau về trở kháng của không khí và vật liệu. Sự khác biệt giữa trở kháng của không khí ($Z_0 \sim 377\Omega$) và trở kháng nội tại của vật liệu (Z) càng lớn thì sự phản xạ này càng lớn. Trong trường hợp đặc biệt, không có sóng điện từ bị phản xạ từ bề mặt lớp vật liệu khi $Z \approx Z_0 \approx 377\Omega$, hiện tượng này được gọi là



sự phù hợp trở kháng.

Hình 2.9. Mô hình sóng tới và sóng phản xạ

tại các bề mặt của một mẫu hấp thụ.

Theo một cách khác, các lớp vật liệu hấp thụ có thể được trải trên một đế kim loại phẳng. Như vậy, thành phần bức xạ điện từ thâm nhập vào lớp vật liệu sẽ được phản xạ lại hoàn toàn và truyền ngược trở lại mặt tiếp giáp vật liệu – không khí. Khi đó, tại mặt ranh giới vật liệu – không khí này, một phần bức xạ điện từ lại được phản xạ trong nội tại lớp vật liệu và phần còn lại đi ra khỏi vật liệu trở về môi trường không khí (thành phần sóng tái phát xạ - re-

emitted wave). Sẽ có hiện tượng giao thoa giữa sóng phản xạ và sóng tái phát xạ. Nếu độ dày lớp vật liệu bằng một phần tư bước sóng (d = $\lambda/4\sqrt{\epsilon\mu}$ hoặc $\lambda/4\sqrt{\epsilon'\mu'}$ + n* $\lambda/2\sqrt{\epsilon'\mu'}$) với n = 0, 1, 2, 3,..., thành phần sóng điện từ trở về môi trường không khí sẽ bị thay đổi pha đi một góc π so với sóng tới, trong khi đó thành phần sóng phản xạ ban đầu không chịu bất kỳ sự thay đổi nào, thành phần sóng tái phát xạ và thành phần sóng phản xạ ban đầu vì thế sẽ triệt tiêu lẫn nhau. Khi đó, không có hiện tượng sóng bị phản xạ tại bề mặt của lớp vật liệu hấp thụ trở lại môi trường không khí, hiện tượng này gọi là sự phù hợp pha.

Từ các số liệu đo đạc được, các tham số đặc trưng của vật liệu hấp thụ như độ điện thẩm ϵ ', ϵ " và độ từ thẩm μ ', μ '' sẽ được tính toán thông qua thuật toán Nicolson-Ross-Weir [5], [19], [31]:

$$V_{1} = S_{21} + S_{11}, V_{2} = S_{21} - S_{11}, X = \frac{(1 - V_{1} \cdot V_{2})}{(V_{1} - V_{2})}$$

$$G = X \pm \sqrt{X^{2} - 1}, \qquad |G| \le 1$$

$$z = (V_{1} - G) / (1 - V_{1}G)$$

$$k = (1 - V_{1})(1 + G) / [id(1 - GV_{1}]]$$

$$\mu_{r} = \mu' - i\mu'' = \frac{2(1 - V_{2})}{[ik_{0}d(1 + V_{2})]'}, \ \varepsilon_{r} = \varepsilon' - i\varepsilon'' = (\frac{k}{k_{0}})^{2} / \mu_{r} \qquad (2.11)$$

Với, S là ma trận truyền tín hiệu thu được trực tiếp từ thiết bị phân tích, $k_0 = 2\pi f / c$, c là vận tốc ánh sáng, d là độ dày của mẫu đo, k là số sóng, z là hệ số truyền qua, ε_r và μ_r là độ điện thẩm và từ thẩm tương đối.

Trở kháng của vật liệu, Z, và độ tổn hao phản xạ, RL, được xác định bởi công thức:

$$Z = \sqrt{\mu_{\rm r}/\varepsilon_{\rm r}} \tanh[-i(2\pi \,\mathrm{d}/\lambda)\sqrt{\mu_{\rm r}\varepsilon_{\rm r}}] \qquad (2.12)$$

$$RL(dB) = 20\log|(Z - Z_0)/(Z + Z_0)|$$
(2.13)

Đối với trường hợp các lớp hấp thụ được trải trên đế kim loại, Z và RL có thể thu được trực tiếp từ hệ số phản xạ phức S₁₁:

$$Z = Z_0 (1 + S_{11}) / (1 - S_{11})$$
(2.14)

$$RL = 20\log_{10}|S_{11}|$$
 (2.15)

Để xử lý các số liệu đo đạc và xác định được các đại lượng nói trên, chúng tôi xây dựng chương trình tính toán dựa trên ngôn ngữ macro của chương trình xử lý số liệu KaleidaGraph.

CHƯƠNG 3

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Trong chương này trình bày kết quả nghiên cứu đặc trưng cấu trúc, hình thái, kích thước hạt, tính chất từ và đặc biệt là tính chất hấp thụ sóng vi ba trong dải tần số từ 4 – 18 GHz của các hệ hạt nano sắt từ $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO_3$ (x = 0; 0,1), hệ hạt nano kim loại Fe và hệ hạt nano tổ hợp (100-x) Fe/x $La_{1.5}Sr_{0.5}NiO_4$ (x = 3; 6; 9; 12%); (100-x) $La_{1.5}Sr_{0.5}NiO_4/xLa_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ (x = 0; 2; 4; 6; 8; 10%).

3.1. Các đặc trưng cơ bản và tính chất hấp thụ sóng vi ba của hệ hạt nano sắt từ $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO_3$ (x = 0; 0,1)

3.1.1. Kết quả phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X và chụp ảnh bề mặt SEM

Các hệ hạt nano $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO_3$ (x = 0; 0,1) sau khi chế tạo được khảo sát cấu trúc tinh thể, sự hình thành pha tinh thể và xác định kích thước hạt trung bình thông qua việc phân tích số liệu giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) mẫu bột tại nhiệt độ phòng. Các phép đo nhiễu xạ tia X được thực hiện trên máy đo Siemens D5000 với góc quét 20 từ 20⁰ đến 80⁰ và bước quét là 0,02⁰. Từ giản đồ nhiễu xạ tia X (hình 3.1), ta thấy các mẫu đều thể hiện cấu trúc mặt thoi kiểu perovskite với nhóm không gian R-3c. Mặt khác, khi so sánh với phổ chuẩn không thấy xuất hiện các đỉnh lạ nào cho thấy sự tồn tại của tạp chất hoặc các pha thứ cấp, chứng tỏ mẫu chế tạo kết tinh tốt và sạch pha tinh thể.

Đối với mẫu bột, sau quá trình nghiền nano, do hiệu ứng kích thước các vạch nhiễu xạ được mở rộng. Kích thước hạt trung bình được xác định thông qua công thức Scherrer dựa trên độ bán rộng của các vạch nhiễu xạ của các hạt nano tinh thể có kích thước dưới 100nm. Kết quả tính toán cho thấy kích thước hạt nano tinh thể trung bình cho hệ hạt La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO₃ là vào khoảng 40-50 nm. Cần lưu ý rằng, trong trường hợp các hạt nano thu được có

cấu trúc đa tinh thể hoặc có lớp bất trật tự bề mặt dày đáng kể, kích thước hạt trung bình tính toán được từ số liệu XRD thông qua công thức Scherrer thường bé hơn kích thước thực của hạt. Như một phương pháp so sánh, các phép đo ảnh SEM đã được thực hiện và được trình bày trên hình 3.2.



Hình 3.1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO₃ tại 300K.



Hình 3.2. Ảnh hiển vi điện tử quét của mẫu
La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO₃ với x = 0 (a) và x = 0,1 (b).
Từ ảnh SEM của mẫu bột La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO₃ với x = 0 (hình 3.2a) và x
= 0,1 (hình 3.2b) cho thấy các hạt có hình dạng gần như hình cầu và khá đồng đều, kích thước hạt được xác định vào khoảng 100 - 300 nm, lớn hơn khá nhiều

so với giá trị tính theo phổ XRD. Có thể giải thích sự chênh lệch về kích thước hạt tính được trong phép phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X và chụp ảnh bề mặt SEM như sau: phép chụp ảnh bề mặt không thể phân biệt được các hạt ở cạnh nhau hoặc chồng lấp lên nhau, trong khi mẫu chế tạo ở đây là mẫu đa tinh thể nên kích thước tính được từ ảnh SEM là kích thước của cả hạt, trong khi đó, kích thước thu được từ phổ X-ray là kích thước của các tinh thể bên trong. Vì vậy, thông thường đối với mẫu đa tinh thể, kích thước hạt xác định bằng ảnh SEM sẽ rất lớn hơn kích thước xác định từ phổ X-ray.

3.1.2. Kết quả khảo sát tính chất từ của các hệ hạt nano chế tạo

Hình 3.3 chỉ ra kết quả khảo sát tính chất từ của vật liệu $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-}$ _xTi_xO₃ tại nhiệt độ phòng trên hệ đo VSM.



Hình 3.1. Đường cong từ trễ của vật liệu

 $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO_3$ với x = 0 và x = 0,1 đo tại nhiệt độ phòng.

Kết quả cho thấy khi x = 0,0, vật liệu $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ có đặc tính của một vật liệu từ mềm với giá trị M_s ~ 56 emu/g và H_c nhỏ không đáng kể (~ 15 Oe). Đặc tính từ mềm của $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ là một đặc điểm khá thuận lợi cho việc phát triển các vật liệu có khả năng hấp thụ mạnh sóng vi ba theo cơ chế tổn hao từ. Tuy nhiên, khi thay thế Ti vào vị trí của Mn vơi nồng độ x = 0,1, từ tính của vật liệu giảm mạnh xuống đến ~ 15 emu/g. Kết quả này cũng khá phù hợp với một số nghiên cứu trước đó trên hệ vật liệu $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO_3$. Điều này được giải thích là do sự suy giảm của độ dài các liên sắt từ (ferromagnetic - FM) và tương tác trao đổi kép (double-exchange- DE) đặc trưng cho tính sắt từ của vật liệu khi thay thế một phần ion phi từ Ti⁴⁺ vào vị trí của ion từ tính Mn⁴⁺.

3.1.3. Tính chất hấp thụ sóng vi ba của hệ hạt $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO_3$ (x = 0; 0,1)

Tính chất hấp thụ sóng vi ba của các hạt nano sắt từ $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO_3$ đã được khảo sát trong dải tần số từ 4GHz đến 18GHz. Sự phụ thuộc của hệ số tổn hao phản xạ RL và trở kháng Z vào tần số của các lớp vật liệu LMTO có độ dày d = 3 mm với các nồng độ thay thế x khác nhau (x = 0; 0,1) được chỉ ra trên hình 3.4 và hình 3.5 a-b.



Hình 3.4. Sự phụ thuộc của RL vào tần số của các tấm vật liệu $La_{0,7}$ Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO₃/paraffin với x = 0; 0,1.

Quan sát trên đường cong RL(f) của mẫu La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ (x = 0) ta thấy có xuất hiện đỉnh hấp thụ cộng hưởng khá rõ với giá trị RL đạt cực tiểu bằng -11,5 dB tại tần số cộng hưởng $f_{r1} \sim 14,3$ GHz. Đối với mẫu La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,9}Ti_{0,1} O₃ (x = 0,1), hiệu ứng hấp thụ cộng hưởng trong vùng tần số cao xảy ra tại hai tần số cộng hưởng $f_{r1} \sim 11,66$ GHz và $f_{r1} \sim 13,6$ GHz tương ứng với giá trị cực tiểu của độ tổn hao phản xạ RL đạt -18,3 dB và -12,4 dB.



Hình 3.5. Sự phụ thuộc của RL và $|Z/Z_0|$ vào tần số của các tấm vật liệu La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO₃/paraffin với (a) x = 0; (b) x = 0,1.

Bảng 1. Các tham số đặc trưng của các lớp hấp thụ $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO_3/paraffin với x = 0; 0,1.$

Х	0		0,1	
$f_{p} (n = 2) (GHz)$	5,5	15,0	5,6	13,2
f _{r1} (GHz)	-	14,3	11,5	13,6
$f_{r2}(GHz)$	5,6	-	5,7	-
$RL(f_{r1})(dB)$	-	-11,5	-18,3	-12,4
$RL(f_{r2})(dB)$	-5,0	-	-3,0	-

Cơ chế hấp thụ xảy ra tại các đỉnh cộng hưởng được xác định thông qua việc xem xét mối liên hệ giữa hai đường phụ thuộc tần số của RL và tỉ số $|Z|/Z_0$ trong vùng tần số lân cận các đỉnh cộng hưởng (Hình 3.5). Ta thấy, với cả hai mẫu giá trị trở kháng tại tần số cộng hưởng f_{r1} đều rất gần với điều kiện $|Z/Z_0| = 1$. Điều này chứng tỏ sự hấp thụ mạnh sóng vi ba tại đây là do cơ chế phù hợp trở kháng quyết định. Trên thực tế, bất kỳ một loại vật liệu nào cũng đều hấp thụ năng lượng sóng điện từ theo một cơ chế đặc trưng và tùy thuộc vào đặc tính của từng loại vật liệu. Việc xác định cơ chế hấp thụ cũng như bản chất của các quá trình cộng hưởng tại các khe hấp thụ sẽ giúp chúng ta tìm ra biện pháp tốt hơn để cải thiện hiệu suất của một chất hấp thụ. Đối với các lớp hấp thụ dựa trên hệ vật liệu La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO₃ được nghiên cứu trong đề tài này, hiệu ứng hấp thụ được chúng tôi hy vọng có thể được tối ưu hóa thông qua việc thay đổi trong một dải rộng nồng độ thay thế nguyên tố Ti cho vị trí của nguyên tố Mn.

Như đã đề cập trong chương 1, khả năng hấp thụ sóng vi ba tối ưu và một giá trị âm rất lớn của RL có thể đạt được khi một trong hai điều kiện phù hợp trở kháng và phù hợp pha được thoã mãn, đó cũng chính là hai cơ chế hập thụ cộng hưởng chính thường được quan sát rõ nhất trong các vật liệu hấp thụ. Theo đó, khi điều kiện trở kháng đầu vào của vật liệu bằng trở kháng của môi trường không khí được thỏa mãn, $|Z| \approx Z_0 = 377 \Omega$, chúng ta sẽ không thu được thành phần sóng phản xạ quay trở lại môi trường truyền sóng, tương ứng với năng lượng sóng tới hoàn toàn bị tiêu tan khi nó lan truyền trong vật liệu, tức là có một sự hấp thụ hoàn hảo làm cho hệ số phản xạ S₁₁ bằng không. Trên thực tế, cho dù điều kiện $|Z| = Z_0$ được thoã mãn thì cũng chưa thể đảm bảo chắc chắn rằng sẽ có một sự hấp thụ tuyệt đối, nhưng lại là cơ sở để hiệu ứng hấp thụ xảy ra mạnh nhất trong vật liệu nghiên cứu. Mặt khác, các khe cực tiểu hấp thu có thể xuất hiện không chỉ do một hiện tượng công hưởng mà đó là sự kết hợp của nhiều điều kiện cộng hưởng khác nhau, trong đó có cả sự phù hợp trở kháng và phù hợp pha. Trong trường hợp điều kiện cộng hưởng phù hợp pha được thoã mãn, sóng phản xạ từ hai mặt của lớp hấp thụ sẽ triệt tiêu lẫn nhau khi đô lêch pha giữa hai sóng này bằng π . Hiên tương này xảy ra khi tần số sóng tới có giá trị gần nhất với tần số cộng hưởng được tính theo công thức:

$$f_{p} = (2n+1)c / (4d\sqrt{|\varepsilon_{r}||\mu_{r}|})$$
(3.1)

Một sự hấp thụ hoàn hảo hay sự triệt tiêu hoàn toàn sóng phản xạ trong thực tế rất khó xảy ra do sự chênh lệch rất lớn của cường độ tín hiệu phản xạ từ mặt trước và mặt sau của các lớp vật liệu. Tuy nhiên, cường độ tín hiệu sóng phản xạ cũng vì thế mà bị suy giảm đi rất nhiều, trong một vài trường hợp, tín hiệu phản xạ đo được $|S_{11}|$ có giá trị tiến rất gần đến 0 tại các tần số cộng hưởng. Để quan sát rõ hơn các hiệu ứng cộng hưởng xảy ra tại các khe cực tiểu hấp thụ, chúng tôi tiến hành phép đo phản xạ sóng vi ba cho các tấm LMTO/paraffin với một đế kim loại phẳng (Al) gắn chặt phía sau. Kết quả được chỉ ra trên hình 3.6.



Hình 3.6. Sự phụ thuộc của RL và $|S_{11}|$ vào tần số f của

các tấm vật liệu La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO₃/paraffin khi có để Al phẳng phía sau.

Theo đó, ta thấy giá trị của RL giảm đáng kể tương ứng với sự giảm về gần giá trị không của tín hiệu phản xạ $|S_{11}|$ tại các khe hấp thụ cực tiểu. Độ tổn hao phản xạ cực tiểu đạt xuống tới gần -22 dB tại tần số cộng hưởng 16,7 GHz (x = 0,0). Chứng tỏ khi có đế Al phẳng gắn sau các tấm hấp thụ, cơ chế hấp thụ phối hợp pha được thể hiện tại tần số cộng hưởng pha trong tất cả các tấm vật liệu LMTO/paraffin chế tạo được.

3.2. Các đặc trưng cơ bản và tính chất hấp thụ sóng vi ba của hệ hạt nano kim loại Fe

3.2.1. Ảnh hưởng của thời gian nghiền lên cấu trúc của các hạt nano kim loại Fe

Hình 3.7 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của tất cả các mẫu được thực hiện trên hệ máy đo Siemens D5000 với góc quét 2θ từ 20^0 đến 85^0 và bước quét là $0,02^0$ tại Viện Khoa học vật liệu.



Hình 3.7. *Giản đồ nhiễu xạ tia X*

của hệ hạt nano kim loại Fe với các thời gian nghiền khác nhau.

Từ kết quả phân tích giản đồ XRD, ta thấy xuất hiện các vạch nhiễu xạ tương ứng với cấu trúc lập phương tâm khối (BCC) của pha tinh thể α -Fe tại các vị trí 45°, 65° và 85°. Các vạch này có vị trí gần như không thay đổi với tất cả các mẫu, đồng thời không thấy xuất hiện các vạch nhiễu xạ mới cho thấy pha α -Fe là khá bền và ổn định trong suốt quá trình nghiền cơ năng lượng cao. Tuy nhiên, ta có thể quan sát thấy các vạch nhiễu xạ đặc trưng cho pha α -Fe mở rộng ra và có cường độ giảm đi khi thời gian nghiền tăng lên, chứng tỏ rằng kích thước hạt tinh thể của vật liệu giảm và ứng suất nội tăng trong quá trình nghiền [22]. Để tính kích thước hạt tinh thể trung bình của các mẫu, chúng tôi sử dụng phần mềm thương mại X'Pert High Score, kết quả được trình bày trong Bảng 1.



Hình 3.8. *Ảnh hiển vi điện tử quét của mẫu* Fe_*3h và mẫu* Fe_10h. Bảng 2. *Kích thư*ớc h*a*t tinh thể trung bình của mẫu bột Fe theo các thời

gian nghiền khác nhau.

Tên mẫu	Fe_1h	Fe_3h	Fe_5h	Fe_10h	Fe_15h	Fe_20h
D (nm)	76	42	28	21	20	19

Theo đó, kích thước hạt tinh thể trung bình giảm khá nhanh khi thời gian nghiền tăng lên từ 1h đến 10h và gần như không thay đổi khi thời gian nghiền tiếp tục tăng trên 10h. Rõ ràng, sự va đập năng lượng cao giữa bi và bột vật liệu trong quá trình nghiền đã làm cho kích thước hạt giảm mạnh. Cần lưu ý rằng, kích thước hạt trung bình tính toán được từ số liệu XRD thường bé hơn rất nhiều so với kích thước thực của hạt xác định được bằng cách quan sát trực tiếp trên ảnh chụp kính hiển vi điện tử quét (FE SEM Hitachi S-4800 tại Viện Khoa học Vật liệu). Hình 3.8 đưa ra ảnh kính hiển vi điện tử quét SEM cho các mẫu Fe_3h và Fe_10h. Theo đó, các hạt Fe có hình dạng và kích

thước khá đồng đều với D vào khoảng 100-200 nm với mẫu Fe_3h và khoảng 70-80 nm, lớn hơn đáng kể so giá trị tính theo phổ XRD.

3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian nghiền lên tính chất từ của hệ hạt nano Fe

Ngoài việc làm giảm mạnh kích thước hạt, quá trình nghiền cơ năng lượng cao còn có những ảnh hưởng đáng kể và ngoài mong đợi lên chất lượng của các hạt nano. Trong quá trình nghiền, mẫu có thể nhiễm tạp chất từ cối nghiền và bi nghiền. Mặt khác, do mẫu được nghiền trong môi trường không khí vì thế làm cho các hạt nano Fe có thể bị oxy hóa, hình thành một lớp oxit sắt bao quanh lớp ngoài của hạt. Lượng tạp chất cũng như lớp vỏ oxit sẽ tăng theo thời gian nghiền. Tuy nhiên, các phép đo XRD như đã trình bày ở trên đã không phát hiện ra sự tồn tại của bất kỳ một pha thứ cấp nào cho tất cả các mẫu, kể cả khi thời gian nghiền lên đến 20h. Việc không phát hiện thấy pha oxit sắt thứ cấp trên các phổ XRD cho thấy lượng pha này có thể là rất bé và nằm ngoài khả năng phát hiện của thiết bị XRD. Mặc dù các pha oxit thứ cấp không được phát hiện thấy trên các phổ XRD, nhưng sự hình thành của chúng sẽ ảnh hưởng trực tiếp lên tính chất từ của các hạt nano Fe.

Hình 3.9 chỉ ra kết quả các phép đo đường cong từ hoá ban đầu M(H) ở nhiệt độ phòng của các mẫu với thời gian nghiền khác nhau. Theo đó, giá trị độ từ hoá bão hoà M_s giảm dần một cách hệ thống khi thời gian nghiền tăng nhưng trở nên gần như bão hòa khi thời gian nghiền lớn hơn 10h (bảng 3). Hiện tượng này có thể được giải thích là do một số nguyên nhân như sự mất trật tự bề mặt khi hạt có kích thước bé, việc nhiễm các tạp chất phi từ hoặc có từ tính yếu từ bi và cối nghiền, hoặc quá trình oxy hóa bề mặt,... Từ kết quả phân tích kích thước hạt và tính chất từ của vật liệu theo thời gian nghiền, mẫu bột nano Fe_10h có kích thước hạt và tính chất từ ổn định nhất và được chọn làm đối tượng cho các nghiên cứu tiếp theo.



Hình 3.9. Đường cong từ hóa M(H) cho các mẫu tại nhiệt độ phòng
Bảng 3. Giá trị độ từ hoá bão hoà của các mẫu Fe
theo thời gian nghiền khác nhau

Tên mẫu	Fe(1h)	Fe(3h)	Fe(5h)	Fe(10h)	Fe(15h)	Fe(20h)
Ms (emu/g)	219	213	206	203	202	201

Mặt khác, toàn bộ quá trình bảo quản vật liệu chế tạo và các đo đạc tính chất của hệ hạt nano kim loại Fe đều được thực hiện trong môi trường không khí. Do đó, quá trình oxy hóa vẫn có thể tiếp diễn sau quá trình nghiền và gây ảnh hưởng trực tiếp lên tính chất cũng như độ ổn định của vật liệu. Để kiểm chứng điều này, chúng tôi đã tiến hành các phép đo M(H) và theo dõi sự biến đổi của từ độ bão hòa $M_s(t)$ theo thời gian của mẫu Fe_10h khi được bảo quản trong môi trường không khí (bảng 4). Đường cong biểu diễn sự phụ thuộc theo thời gian của $M_s(t)/M_s(0)$, với $M_s(0)$ là từ độ bão hoà của mẫu Fe_10h ngay sau khi nghiền (Hình 3.10), cho thấy M_s suy giảm liên tục theo thời gian, chứng tỏ quá trình oxy hóa tiếp tục tiếp diễn sau khi nghiền của các hạt nano Fe.

Thời gian bảo quản (ngày)	0	1	3	7	10	20	30
Ms (emu/g)	203	196	192	191	189	188	188

Bảng 4. Giá tr*ị độ từ* hoá bão hoà cửa các mẫu Fe theo thời gian bảo quản trong không khí.



Hình 3.10. Sự phụ thuộc của M_s theo thời gian bảo quản của mẫu Fe_10h

Trong môi trường không khí, các oxit hình thành bởi quá trình oxy hóa tự nhiên của vật liệu kim loại Fe thường là FeO và Fe₂O₃. Tại nhiệt độ phòng, các oxit này có đặc trưng của một chất thuận từ và đóng góp gần như không đáng kể vào từ độ của bột nano kim loại Fe. Đây chính là nguyên nhân làm suy giảm giá trị M_s của vật liệu và độ suy giảm của Ms tỷ lệ thuận với thể tích lượng oxit được hình thành. Để khẳng định một cách rõ ràng hơn quá trình oxy hoá trong không khí của các hạt nano kim loại Fe sau khi nghiền, chúng tôi tiến hành đo phổ tán sắc năng lượng EDX của mẫu Fe_10h theo thời gian bảo quản khác nhau (kết quả không được đưa ra ở đây). Theo đó, trong ba ngày đầu, tỷ phần của nguyên tố Fe giảm từ 100% xuống 94,96% trong khi đó tỉ phần của Oxi tăng từ 0% đến 5,04%, tương ứng với khoảng 4,5% thể tích

oxit Fe được hình thành . Trong các ngày tiếp theo, lượng Oxi có tăng nhưng chậm lại rất nhiều và không đáng kể sau 30 ngày. Điều này được giải thích là do bề mặt của các hạt Fe ngay sau quá trình nghiền tiếp xúc và phản ứng mạnh với các nguyên tố oxi trong không khí, từ đó hình thành một lớp oxit mỏng trên bề mặt hạt, lớp oxit này ngăn cản sự tiếp xúc của các nguyên tố Fe lớp bên trong với oxi và làm chậm quá trình oxi hóa lại. Để giảm thiểu tối đa lớp vỏ oxit hình thành quanh các hạt nano, việc trải các lớp hấp thụ sóng vi ba Fe/paraffin được tiến hành ngay trong vòng 24h sau khi nghiền, với thể tích oxi hóa của bột nano Fe được ước lượng vào khoảng 3%.

3.2.3. Tính chất hấp thụ sóng vi ba của hệ hạt nano kim loại Fe

Các lớp hấp thụ được sử dụng trong khảo sát khả năng hấp thụ của hệ hạt nano kim loại Fe được trải từ hỗn hợp bột nano Fe_10h ("chất nhồi") trộn đều trong paraffin ("chất mang") gần như trong suốt đối với sóng điện từ.



Hình 3.11. Sự phụ thuộc của RL vào tần số của các mẫu có độ dày d=3mm khi không có để Al và với tỉ lệ khối lượng bột/paraffin khác nhau.

Với hi vọng hiệu ứng hấp thụ có thể sẽ được tối ưu thông qua sự thay đổi của tỷ lệ khối lượng Fe/paraffin. Trong nghiên cứu này, chúng tôi chọn độ



dày tấm hấp thụ d = 3mm và thay đổi tỷ lệ khối lượng (r) giữa bột nano Fe và paraffin.

Hình 3.12. Sự phụ thuộc của RL và $|Z/Z_0|$ vào tần số của các tấm vật liệu Fe/paraffin với: (a) r = 3/1; (b) r = 4/1; (c) r = 4,5/1 và (d) r = 5/1.

Hình 3.11 biểu diễn đường phụ thuộc vào tần số f của hệ số tổn hao phản xạ RL của các lớp hấp thụ Fe/paraffin khi không có đế Al với các tỉ lệ r = 3/1; 4/1; 4,5/1 và 5/1 trong dải tần số 4 – 18GHz. Mặc dù trên đường cong RL(f) của tất cả các mẫu đều thể hiện một khe cực tiểu hấp thụ với độ tổn hao phản xạ đạt thấp nhất xuống đến -11 dB (r = 4/1) trong vùng tần số cao gần 14 GHz, nhưng cường độ đỉnh hấp thụ yếu và thay đổi không đáng kể theo tỷ lệ khối lượng từ 3/1 đến 5/1 cho thấy không có bằng chứng rõ ràng về việc có thể quan sát được hiệu ứng hấp thụ cộng hưởng trong toàn bộ dải tần số đo. Điều này cũng được chỉ ra trên đường Z(f) (hình 3.12a-d) khi mà điều kiện $|Z| = Z_0$ không được thõa mãn tại bất kỳ tần số f_z nào trong toàn bộ dải tần số

lượng bột nano Fe/paraffin còn khá hẹp để có thể ảnh hưởng mạnh đến khả năng hấp thụ của mẫu.

Bảng 5 đưa ra các giá trị tần số cộng hưởng pha ($f_p \sim 5$ GHz) tính toán theo mô hình phù hợp pha. Kết quả này cho thấy sự tồn tại của một đỉnh hấp thụ do hiệu ứng phù hợp pha trong vùng tần số thấp gần 5 GHz. Tuy nhiên, trên đường cong RL(f) lại cho thấy không có đỉnh cộng hưởng đáng kể nào tại vùng tần số này. Có thể giải thích hiện tượng trên là do sóng phản xạ từ mặt sau của tấm hấp thụ yếu hơn rất nhiều so với sóng phản xạ từ mặt trước, vì thế dù cho chúng lệch pha nhau một góc π thì cũng không thể triệt tiêu mà chỉ có thể bù trừ lẫn nhau một lượng nhỏ không đáng kể.

Bảng 5. Giá tri f_p tính toán theo mô hình lý thuyết và quan sát thực nghiệm của tất cả các mẫu có tỷ lệ khối *lượ*ng khác nhau

$r = m_{Fe}/m_{paraffin}$	3/1	4/1	4,5/1	5/1
$f_p(n = 2)(GHz) (tính toán)$	5,3	5,3	5,2	5,1
f _p (GHz) (quan sát)	6,6	6,1	5,8	5,9



Hình 3.13. Sự phụ thuộc của $|S_{11}|$ và *RL vào tần số của các tấm vật liệu Fe/paraffin với tỷ lệ khối lượng* khác nh*au được gắn đế Al phía sau.*
Để tăng tính chính xác của kết quả quan sát được, chúng tôi tiến hành đo tín hiệu phản xạ sóng vi ba từ bề mặt các lớp hấp thụ có gắn để kim loại (Al) phẳng. Đường phụ thuộc tần số của tín hiệu $|S_{11}|$ được mô tả trong hình 3.13a cho thấy sự giảm mạnh của $|S_{11}|$ tới gần giá trị 0 trong khoảng tần số gần ~ 6GHz cho hầu hết các mẫu (trừ mẫu có tỷ lệ khối lượng 5/1), tần số này rất gần với các giá trị tần số f_p tính toán được. Theo đó, ở đây cũng xuất hiện một đỉnh cực tiểu với giá trị RL đạt thấp nhất xuống đến - 56,7dB tại tần số 5,4GHz cho mẫu r = 4,5/1 (hình 3.13b). Sự giảm về gần đến không của tín hiệu phản xạ cũng chứng tỏ tại vùng tần số này hiện tượng phản xạ đã gần như không xảy ra trong các mẫu có để Al và là một minh chứng rõ ràng cho sự xuất hiện của hiệu ứng cộng hưởng phù hợp pha. Mặt khác, sự sai khác nhỏ giữa tần số pha f_p tính toán và quan sát được có thể do sự tiếp xúc không hoàn hảo của mẫu và tấm Al. Các kết quả này khá phù hợp với các kết quả đã được công bố bởi Wang và cộng sự trong [30], trong đó ảnh hưởng của tấm kim loại phẳng cũng đã được kiểm tra và hiệu ứng cộng hưởng phù hợp pha cũng đã xảy ra các lớp hấp thụ được ngắn mạch bởi tấm AL phẳng. Trong nghiên cứu trước đó của mình [26], chúng tôi cũng đã đề xuất rằng các phép đo phản xạ trên các mẫu có gắn đế kim loại phẳng có thể được sử dụng như một phương pháp để phân biệt hai cơ chế phù hợp trở kháng và phù hợp pha.

Nghiên cứu cũng chỉ ra rằng sự cộng hưởng phù hợp trở kháng Z không được quan sát trong tất cả các mẫu có và không có đế Al, thay vào đó chúng ta chỉ thấy một đỉnh cộng hưởng yếu xung quanh vùng tần số gần 14 GHz cho mẫu không có đế Al và một sự giảm mạnh của hệ số phản xạ |S₁₁|, thậm chí bị triệt tiêu hoàn toàn trong vùng tần số thấp đối với các mẫu có đế Al phía. Chúng tôi dự đoán rằng, cộng hưởng phù hợp trở kháng trong vùng tần số cao có thể sẽ được quan sát thấy trong các mẫu có tỉ lệ khối lượng Fe/paraffin hoặc độ dày thay đổi phù hợp hơn.

3.3. Tính chất hấp thụ sóng vi ba của các hệ hạt nano tổ hợp sắt từ/ điện môi

Các chất điện môi thường có độ từ thẩm rất bé so với độ điện thẩm. Ngược lại, hầu hết các vật liệu từ đều có hằng số điện môi thấp so với độ từ thẩm. Điều kiện phản xạ cực tiểu khi $\varepsilon_r = \mu_r$ vì thế gần như không xảy ra. Vì vậy, bằng cách kết hợp cả hai thành phần tổn hao từ và điện môi trong các vật liệu tố hợp từ - điện môi sẽ làm khả năng hấp thụ có thể được tăng cường. Khi đó, điều kiện phối hợp trở kháng $Z = Z_0$ được thỏa mãn và thành phần phản xạ của sóng điện từ có thể được khử hoàn toàn với các MAM có độ từ thâm tương đối bằng độ điện thẩm tương đối ($\varepsilon_{\rm R} = \mu_{\rm R}$). Hơn nữa, trong các nghiên cứu trước đây, chúng tôi đã phát hiện ra rằng $La_{1.5}Sr_{0.5}NiO_4$ (LSNO), một chất điện môi điển hình, có sự bất cân bằng rất lớn giữa hằng số điện môi ($\varepsilon_{\rm R}$ > 10⁷) và độ từ thẩm ($\mu_R = 1.006$), thể hiện khả năng hấp thụ mạnh sóng vi ba với giá trị cực tiểu của RL đạt tới -37 dB [21]. Với hy vọng cải thiện thành phần tốn hao từ của chất nền điện môi hoặc cải thiện thành phần tốn hao điện môi của chất nền sắt từ, đồng thời giảm sư bất cân bằng giữa hằng số điện môi và độ từ thẩm của vật liệu, một điều kiện quan trọng làm tăng khả năng hấp thụ sóng vi ba của vật liệu, chúng tôi tiến hành các nghiên cứu tính chất hập thụ sóng vi ba trong dải tấn số từ 4-18 GHz của hai hệ hạt nano tố hợp (100-x) La_{1.5}Sr_{0.5}NiO₄/xLa_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ và (100-x)Fe/xLa_{1.5}Sr_{0.5}NiO₄, trong đó x là phần trăm thể tích. Kết quả được chỉ ra trong các phần tiếp theo.

3.3.1. Tính chất hấp thụ sóng vi ba của hệ hạt nano tổ hợp (100-x) La_{1,5}Sr_{0,5}NiO₄/xLa_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃

Khi pha trộn dần dần các hạt nano sắt từ $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ (LSMO) với các hạt nano điện môi $La_{1,5}Sr_{0,5}NiO_4$ (LSNO) theo các tỷ lệ về thể tích x khác nhau (x = 0; 4; 8; 10%), chúng tôi thấy rằng đã có sự cải thiện đáng kể khả năng hấp thụ sóng vi ba của hệ hạt nano tổ hợp (100-x)LSNO/xLSMO. Các

giá trị RL thấp nhất thu được đối với các tấm hấp thụ với độ dày d = 3 mm khi x = 4 và x = 10 tương ứng cho các mẫu không có gắn tấm Al phẳng phía sau (hình 3.14a-d) và mẫu có gắn tấm Al phẳng phía sau (hình 3.16). Tổng hợp các thông số đặc trưng từ các phép đo này được chỉ ra trong bảng 6. Kết quả cho thấy tất cả các mẫu đều thể hiện một khe cộng hưởng trên đường cong RL(f) với một giá trị âm lớn của RL tại tần số f_{r1} gần 13 GHz. Tính chất hấp thụ sóng vi ba của hệ hạt nano tổ hợp (100-x)LSNO/xLSMO được tăng cường khi phần trăm thể tích thay thế LSMO lên đến x < 4%. Tuy nhiên, khi x tiếp tục tăng thì khả năng hấp thụ của vật liệu giảm trở lại. Giá trị nhỏ nhất của độ tổn hao phản xạ RL đạt xuống đến -28,5 dB tại tần số cộng hưởng f_{r1} ~ 13.6 GHz cho tấm hấp thụ chứa 4% thể tích LSMO.



Hình 3.14. Đường cong RL(f) và $|Z/Z_0|(f)$ của tất cả các mẫu trong vùng tần số 4-18 GHz, (a) x = 0; (b) x = 4; (c) x = 8 và (d) x = 10.

Như được chỉ ra trên hình 3.14a-d, điều kiện phù hợp trở kháng được thỏa mãn ở tần số $f_z \sim f_{r1}$ cho mẫu x = 0 và x = 4 chứng tỏ hiệu ứng hấp thụ xảy ra tại tần số này là do hiệu ứng phù hợp trở kháng quyết định. Với các mẫu có x > 0, giá trị trở kháng Z là khá gần với Z_0 tại tần số cộng hưởng nhưng điều kiện phù hợp trở kháng không được thỏa mãn trong toàn bộ dải

tần số đo. Sự sai khác về giá trị giữa Z và Z_0 giải thích cho việc suy giảm khả năng hấp thụ của các mẫu có nồng độ LSMO lớn. Mặt khác, chúng tôi cũng quan sát thấy có sự dịch chuyển tần số hấp thụ về phía tần số thấp hơn khi gia tăng nồng độ LSMO.

Х	0	4	8	10					
a. Mẫu không có để kim loại									
$f_p(n=2)$	5.3	.3 5.27 5.26		5.16					
f _{r1} (GHz)	13.6	13.5	13.2	13.1					
$f_{r2}(GHz)$	5.7	5.57	5.8	5.53					
$RL(f_{r1})(dB)$	-18.2	-28.5	-16.9	-14.5					
$RL(f_{r2})(dB)$	-2.9	-2.7	-3.3	-2.9					
b. Mẫu có đế kim loại (Al) gắn phía sau									
f _{r1} (GHz)	-	15.9	15.4	16.6					
$f_{r2}(GHz)$	6.0	5.4	6.3	5.5					
$RL(f_{r1})(dB)$	-	-17.8	-8.7	-22.5					
$RL(f_{r2})(dB)$	-8.6	-30.7	-22	-53.8					

Bảng 6. Tổng hợp các tham số đặc trưng hấp thụ sóng vi ba cho các lớp hấp thụ (100-x)La_{1.5}Sr_{0.5}NiO₄/xLa_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃

Các hạt nano từ tính được mong đợi sẽ hấp thụ sóng vi ba theo một số cơ chế khác nhau như tổn hao dòng xoáy, tổn hao cộng hưởng từ, tổn hao hồi phục, tổn hao từ trễ. Do kích thước nhỏ của các hạt nano, tổn hao dòng xoáy gần như không đóng góp cho tính chất hấp thụ của vật liệu. Hơn nữa, theo kết quả của phép đo từ tính, diện tích loop từ trễ của vật liệu là rất bé, vì vậy tổn hao từ trễ (tỷ lệ với diện tích của loop từ trễ) cũng không đóng góp đáng kể cho sự hấp thụ sóng vi ba của vật liệu. Một cơ chế có thể được đề cập ở đây là cộng hưởng sắt từ (ferromagnetic resonance - FMR) với tần số cộng hưởng f_{FMR} được cho bởi công thức:

$$f_{FMR} = \gamma H_{eff} = \frac{1}{2\pi} g \frac{e}{2m} (H + H_A + \mu_0 M)$$
(3.2)

Với g, e và m là hệ số hồi chuyển từ cơ, điện tích và khối lượng của điện tử. μ_0 là độ từ thẩm trong chân không. Trường hiệu dụng H_{eff} là sự kết hợp của từ trường ngoài H, trường dị hướng H_A và từ trường nội H_i được sinh ra bởi sự từ hóa M. Đối với các hệ hạt nano pha loãng từ nhiều (x nhỏ), liên kết từ giữa các từ tính và không từ tính được định hướng ngẫu nhiên. Tuy nhiên, trong các hệ hạt có mật độ hạt từ tính đậm đặc (x lớn), liên kết giữa các hạt từ trở nên rõ ràng, các mô-men từ được định hướng xác định và do đó tăng từ trường nội H_i. Khi H_i tăng, theo (3.2) tần số cộng hưởng f_{FMR} tăng.



Hình 3.15. Sự phụ thuộc của |S₁₁| và RL vào tần số của các tấm vật liệu (100-x)LSNO/xLSMO được gắn đế Al phía sau.

Tương tự như các nghiên cứu trước, hiện tượng phản xạ bằng không có thể đạt được nếu điều kiện phù hợp trở kháng hoặc điều kiện phù hợp pha được thỏa mãn. Đối với điều kiện phù hợp trở kháng, khi trở kháng của vật liệu bằng trở kháng của môi trường truyền sóng tới ($Z = Z_0 = 377$ Ohm), sóng vi ba hoàn toàn lan truyền vào bên trong vật liệu mà không phản xạ do không có sự chênh lệch trở kháng tại mặt phân cách giữa hai môi trường. Với điều kiện phù hợp pha, hiện tượng phản xạ sẽ biến mất nếu các sóng phản xạ tại hai mặt của tấm vật liệu hấp thụ có độ lệch pha bằng π . Tần số cộng hưởng f_p được

xác định bởi công thức (3.1). Trên hình 3.14, bên cạnh khe cộng hưởng tại tấn số f_{r1}, còn xuất hiện một khe cộng hưởng tại tần số f_{r2} trong vùng tần số thấp \sim 6 GHz. Đỉnh cộng hưởng thứ hai này có cường độ yếu và rõ ràng không thỏa mãn điều kiện phù hợp trở kháng. Tuy nhiên, theo bảng 6 các giá trị f_{r2} là khá trùng khớp với giá trị f_p tính toán được cho thấy hiệu ứng cộng hưởng ở đây là theo cơ chế phù hợp pha. Cường độ rất yếu của đỉnh cộng hưởng này có thể được giải thích là do sự triệt tiêu không hiệu quả của các tín hiệu phản xạ. Sóng phản xạ từ mặt trước có cường độ mạnh hơn nhiều so với sóng phản xạ từ mặt sau do mẫu được mở mạch khi không có để kim loại phía sau. Để xác minh điều này, chúng tôi tiến hành phép đo phản xạ sóng vi ba trên các tấm hấp thụ (100-x)La_{1.5}Sr_{0.5}NiO₄/xLa_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ khi có để kim loại phẳng gắn phía sau (hình 3.15). Kết quả cho thấy tín hiệu $|S_{11}|$ giảm mạnh gần về không (hình 3.15a) tương ứng với một sự hấp thụ mạnh với RL đạt xuống đến -53,8 dB tại 5,5 GHz cho x = 10. Điều này một lần nữa đã chứng minh được bản chất của hiệu ứng cộng hưởng pha xuất hiện tại tần số cộng hưởng f_{r2} và khẳng định lại giả thuyết hiệu ứng cộng hưởng pha chỉ xuất hiện trong các lớp hấp thụ trải trên để kim loại.

3.3.2. Tính chất hấp thụ sóng vi ba của hệ hạt nano tổ hợp (100x)Fe/xLa_{1.5}Sr_{0.5}NiO₄

Trong những năm gần đây đã có rất nhiều các công bố về khả năng hấp thụ sóng điện từ trong vùng tần số GHz của vật liệu nano tổ hợp dựa trên nền kim loại Fe. Theo đó, giá trị độ tổn hao phản xạ có thể đạt xuống giá trị âm rất lớn, ví dụ như vật liệu tổ hợp Fe-C/BaTiO₃ (RL = -64 dB) [31], hệ hạt nano tổ hợp α -Fe(N) (RL = -37 dB tại 10,4 GHz) [6], vật liệu tổ hợp với 40% thể tích hạt nano α -Fe/C trong nhựa thông (RL = -52 dB tại 5,8 GHZ) [8], ... Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành pha trộn hai hệ hạt nano Fe và LSNO và nghiên cứu khả năng hấp thụ sóng vi ba của vật liệu tổ hợp thu được. Việc pha trộn LSNO vào Fe trong hỗn hợp hạt nano (100–x)Fe /x LSNO (x = 3; 6;

9; 12% là tỷ lệ phần trăm thể tích), mặc dù không làm cải thiện khả năng hấp thụ của vật liệu nền (hệ hạt nano kim loại Fe) như dự đoán ban đầu nhưng là bước tạo tiền đề cho các nghiên cứu tiếp theo của chúng tôi trên hệ hạt nano tổ hợp sắt từ/điện môi.



Hình 3.16. Đường cong RL(f) tại vùng tần số cao ~ 14 GHz và tại vùng tần số thấp ~ 6 GHz (hình nhỏ đính kèm) của các mẫu có độ dày d = 3mm khi không có đế Al.

Hình 3.16 biểu diễn đường cong phụ thuộc vào tần số trong dải 4-18 GHz của độ tổn hao phản xạ cho tất cả các lớp hấp thụ (100-x)Fe /x LSNO (x = 3; 6; 9; 12 %). Quan sát trên hình ta thấy, với tất cả các mẫu đều có sự xuất hiện của khe hấp thụ yếu tại tần số $f_{z2} \sim 13.6$ GHz với giá trị cực tiểu của RL khoảng ~ -11 dB. Tuy nhiên, vị trí cũng như giá trị cường độ của các khe hấp thụ cực tiểu cho tất cả các phần trăm thể tích pha trộn LSNO vào Fe là gần như không có sự thay đổi. Điều này có thể được giải thích là do tỷ lệ chất điện môi thay thế còn quá thấp, thành phần tổn hao điện môi đóng góp vào tổn hao toàn phần là không đáng kể, vì thế không RL(f) còn cho thấy có sự xuất hiện

của một đỉnh hấp thụ khác có cường độ rất bé ~ -5 dB tại tần số thấp f_{z1} ~ 5.6 GHz.



Hình 3.17. Sự phụ thuộc của RL và $|Z/Z_0|$ vào tần số của các tấm vật liệu (100-x)Fe/xLSNO với x = 3; 6; 9; 12%.

Bảng 7. Các tham số đặc trưng của tất cả các mẫu (100-x)Fe/xLSNO với x = 3; 6; 9; 12%.

x (%)	3		6		9		12	
Z ["] (Ohm)	377	45	218	104	296	109	188	117
f _{z1} (GHz)	5,5	-	5,6	-	5,6	-	5,6	-
f _{z2} (GHz)	-	13,6	-	13,5	-	13,5	-	13,5

Mặt khác, hình 3.17 cũng cho thấy giá trị trở kháng tại các tần số cộng hưởng của tất cả các mẫu đều lớn hơn khá nhiều so với giá trị trở kháng của

không gian tự do (Z = 377 Ohm). Theo phương trình 2.12, hiện tượng hấp thụ tuyệt đối, RL = -∞, sẽ xảy ra nếu Z = $Z_0 = 377 \Omega$, có nghĩa là |Z| = 377 Ω và thành phần ảo của trở kháng Z["] = 0. Khi Z["] ≠ 0, RL sẽ tăng đến một giá trị âm hữu hạn và sẽ càng lớn khi giá trị của |Z["]| lớn. Theo lập luận của Pang và cộng sự, [20] vai trò của Z["] khá giống như của độ dày ảo d' và hiện tượng cộng hưởng xảy ra khi d' = 0. Với tất cả các mẫu, rõ ràng việc |Z["]| nhận giá trị khá lớn đã giải thích tại sao cộng hưởng theo cơ chế phù hợp trở kháng không xảy ra tại các tần số f_{z1} và f_{z2}.

Như đã trình bày trong các nghiên cứu trước, sự có mặt của để kim loại phẳng phía sau các lớp hấp thụ sẽ làm tăng cường thành phần sóng phản xạ từ mặt thứ hai của lớp hấp thụ. Do đó, tăng khả năng tự triệt tiêu lẫn nhau của các thành phần sóng phản xạ từ hai bề mặt mẫu khi độ dày lớp hấp thụ thỏa mãn điều kiện phù hợp pha (phương trình 3.1) và làm xuất hiện các dỉnh cộng hưởng hấp thụ theo cơ chế phù hợp pha. Chúng tôi hi vọng rằng trong các nghiên cứu tiếp theo trên các lớp hấp thụ của hệ hạt nano tổ hợp (100-x)Fe/xLSNO khi có đế kim loại phẳng phía sau, sự xuất hiện của các khe cực tiểu hấp thụ theo cơ chế phù hợp pha sẽ được quan sát và giải thích rõ ràng hơn.

KÉT LUÂN

Sau hai năm nghiên cứu, đề tài đã đạt được một số kết quả như sau:

1. Bằng phương pháp nghiền cơ năng lượng cao, chúng tôi đã chế tạo thành công các hệ hạt nano sắt từ $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO_3$ (x = 0,0; 0,1), hệ hạt nano kim loại Fe và hệ hạt nano tổ hợp nền sắt từ. Kết quả phân tích tính chất cho thấy, hệ hạt nano $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO_3$ có cấu trúc mặt thoi kiểu perovskite với kích thước hạt tinh thể trung bình vào khoảng 50nm, đồng thời từ tính của vật liệu giảm mạnh khi thay thế một phần nguyên tố Ti vào vị trí của Mn. Đối với hệ hạt nano kim loại Fe, khi thời gian nghiền tăng lên đến 10h, kích thước hạt giảm mạnh xuống đến cỡ 70-80 nm, đồng thời từ tính của vật liệu cũng giảm và gần như không thay đổi khi thời gian nghiền lớn hơn 10h. Quá trình oxi hóa tự nhiên do mẫu được bảo quản không môi trường không khí tiếp tục làm từ độ bão hòa giảm mạnh trong 3 ngày đầu (72h) và gần như đạt giá trị bão hòa sau đó khi có sự xuất hiện của lớp vỏ oxit bảo vệ.

2. Đã khảo sát khả năng hấp thụ sóng vi ba trong dải tần số 4-18 GHz cho các lớp hấp thụ bột nano $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO_3$ phân tán trong paraffin. Kết quả khảo sát trên hệ $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{1-x}Ti_xO_3$ /paraffin chỉ ra rằng khi không có đế kim loại gắn phía sau, các khe hấp thụ cộng hưởng theo cơ chế phù hợp trở kháng xuất hiện trong vùng tần số cao với giá trị RL đạt thấp nhất bằng -18,3 dB tại tần số 11,7 GHz cho mẫu x = 0,1. Mặt khác, khi có đế kim loại khả năng hấp thụ sóng vi ba trong dải tần số đo của vật liệu tăng lên đáng kể với RL đạt xuống -22 dB tại tần số cộng hưởng phù hợp pha cho mẫu x =0,0.

3. Kết quả đo tính chất hấp thụ sóng vi ba trong dải tần số 4-18 GHz cho các lớp vật liệu Fe/paraffin chỉ ra rằng hiệu ứng cộng hưởng phù hợp trở kháng không được quan sát rõ ràng trong vùng tần số cao từ 14-16 GHz ngoại trừ trường hợp của mẫu có d = 3 mm và 80% thể tích bột Fe. Tuy nhiên, khi có một tấm kim loại phẳng gắn phía sau, các lớp hấp thụ thể hiện rất rõ đỉnh

cộng hưởng phù hợp pha tại vùng tần số thấp ~ 6 GHz với tín hiệu phản xạ $|S_{11}|$ giảm về rất gần giá trị không và giá trị độ tổn hao phản xạ tại đỉnh cộng hưởng đạt đến -56 dB cho mẫu có r = 4,5/1; d = 3 mm và r = 4/1; d = 1,5 mm. Nghiên cứu này của chúng tôi cũng đưa ra một phương pháp hiệu quả để phân biệt hai hiệu ứng cộng hưởng chính xảy ra trong các chất hập thụ bằng việc ngắn mạch trong phép đo phản xạ sử dụng một tấm kim loại phẳng.

4. Khi thay thế một phần các hạt nano sắt từ $La_{0,7}Sr_{0,3}MnTiO_3$ vào hệ hạt nanao điện môi (LSNO), với phần trăm thể tích x < 4% tính chất hấp thụ của hệ hạt nano tổ hợp (100-x)LSNO/xLSMO được tăng cường. Tuy nhiên, khi nồng độ x tiếp tục tăng thì tính chất hấp thụ lại giảm đi. Giá trị nhỏ nhất của độ tổn hao phản xạ RL đạt xuống đến -28,5 dB tại tần số cộng hưởng $f_{r1} \sim$ 13.6 GHz cho tấm hấp thụ chứa 4% thể tích LSMO. Mặt khác, chúng tôi cũng quan sát thấy có sự dịch chuyển tần số hấp thụ về phía tần số thấp hơn khi gia tăng nồng độ LSMO, chứng tỏ cơ chế cộng hưởng sắt từ với tần số cộng hưởng f_{FMR} chiếm ưu thế tại đây. Khi các lớp hấp thụ được ngắn mạch bởi một tấm kim loại Al, tín hiệu phản xạ | S₁₁| giảm mạnh gần về không tương ứng với một sự hấp thụ mạnh theo cơ chế phù hợp pha với RL đạt xuống đến -53,8 dB tại 5,5 GHz cho x = 10.

5. Đã nghiên cứu ảnh hưởng của sự thay thế một phần chất điện môi (LSNO) lên tính chất hấp thụ sóng vi ba của các lớp hấp thụ Fe/paraffin. Mặc dù kết quả không được như dự đoán ban đầu là sẽ có thể giảm được sự bất cân bằng giữa các đại lượng độ điện thẩm và từ thẩm nhằm cải thiện khả năng hấp thụ của hệ hạt nano kim loại Fe, nghiên cứu của chúng tôi đã tạo tiền đề và mở ra hướng nghiên cứu tiếp theo trong lĩnh vực nghiên cứu tính chất hấp thụ sóng vi ba của hệ hạt nano tổ hợp sắt từ/điện môi.

6. Sản phẩm đào tạo:

- Đào tạo các em sinh viên tham gia nghiên cứu khoa học.

- Giúp nâng cao năng lực nghiên cứu của chủ nhiệm để tài và các thành viên. Giúp cho các thành viên tiếp cận với một hướng nghiên cứu mới về vật liệu hấp thụ sóng điện từ trong vùng tần số vi ba.

7. Giá trị khoa học và ứng dụng của kết quả nghiên cứu:

- Về giá trị khoa học: Trong quá trình nghiên cứu tính chất hấp thụ sóng vi ba của các lớp hấp thụ có gắn đế kim loại phẳng, chúng tôi đã chứng minh được giả định về sự xuất hiện của các đỉnh cộng hưởng phù hợp pha chỉ có thể quan sát được trong các mẫu có đế kim loại và đây cũng là phương pháp hiệu quả để phân biệt hai cơ chế cộng hưởng chính xảy ra tại các đỉnh hấp thụ là cơ chế phù hợp pha và cơ chế phù hợp trở kháng.

- Về giá trị ứng dụng: Đề tài có ý nghĩa định hướng ứng dụng trong nghiên cứu cơ bản về vật liệu có khả năng hấp thụ mạnh sóng vi ba, đặc biệt trong dải tần số radar, định hướng cho các ứng dụng trong công nghiệp điện tử, quốc phòng và chống nhiễu điện từ.

8. Hiệu quả nghiên cứu:

- Về giáo dục & đào tạo: Đề tài đã trực tiếp tổ chức cho các thành viên và sinh viên tham gia thực hiện các nội dung của đề tài. Nâng cao năng lực nghiên cứu của chủ nhiệm đề tài và các thành viên tham gia.

 - Về kinh tế - xã hội: Kết quả của đề tài có ý nghĩa định hướng ứng dụng trong nghiên cứu cơ bản.

Tóm lại, các kết quả trên cho thấy đề tài đã hoàn thành mục tiêu đề ra.

HƯỚNG PHÁT TRIỄN TIẾP THEO CỦA ĐỀ TÀI

Trên cơ sở các kết quả thu được của đề tài, chúng tôi sẽ tiếp tục nghiên cứu và phát triển một số công việc như sau:

1. Tiến hành khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng Fe/paraffin và độ dày của các lớp hấp thụ trên một khoảng thay đổi rộng hơn nhằm tìm ra tỷ lệ khối lượng cũng như độ dày lớp hấp thụ tối ưu cho khả năng hấp thụ mạnh năng lượng sóng vi ba trong khoảng tần số khảo sát.

2. Nghiên cứu và hoàn thiện công nghệ chế tạo vật liệu với mục đích không những nâng cao khả năng hấp thụ mà còn mở rộng vùng tần số hấp thụ của vật liệu. Để từ đó định hướng cho các ứng dụng trong công nghiệp điện tử, quốc phòng và chống nhiễu điện từ.

3. Tiếp tục khảo sát khả năng hấp thụ sóng vi ba của hệ hạt nano tố hợp Fe/LSNO ở các tỷ phần thể tích LSNO lớn hơn với hi vọng cải thiện đáng kể sự bất cân bằng giữa các tham số độ điện thẩm và từ thẩm của vật liệu và do đó tăng cường khả năng hấp thụ của chúng. Đồng thời, tiến hành hoàn thiện khảo sát tính chất hấp thụ sóng vi ba trong dải tần số 4-18 GHz cho các lớp hấp thụ được tạo thành từ hệ hạt nano tổ hợp Fe/LSNO trải trên đế kim loại phẳng.

Các kiến nghị

Đây là một hướng nghiên cứu mới và có ứng dụng hữu ích trong nghiên cứu và đào tạo, do đó chúng tôi mong muốn kiến nghị với Quý phòng KHCN & HTQT – ĐH Khoa Học và Ban Khoa học – Công nghệ và Môi trường, ĐHTN một số vấn đề như sau:

 Tiếp tục tạo điều kiện cho cán bộ trẻ trường ĐH Khoa học được nghiên cứu và tiếp cận với các hướng nghiên cứu mới có tiềm năng ứng dụng trong đời sống. - Tạo điều kiện và ủng hộ để chúng tôi có thể tiếp tục được thực hiện các hướng nghiên cứu trên nhằm nâng cao được năng lực nghiên cứu và khả năng phát triển hướng nghiên cứu mới hứa hẹn định hướng ứng dụng trong kỹ thuật che chắn sóng điện từ trong công nghiệp cũng như trong đời sống.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

A. Tiếng việt

- Trần Quang Đạt, Đỗ Quốc Hùng (2012), "Tổng hợp và nghiên cứu hằng số điện môi - độ từ thẩm phức của vật liệu multiferroic BiFeO₃-CoFe₂O₄", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, 50(1A), tr. 30-36.
- 2. Đỗ Quốc Hùng, Nguyễn Trần Hà, Nguyễn Vũ Tùng (2011), "Nghiên cứu phổ hấp thụ sóng radar băng X của vật liệu composite chứa hạt nano ferrite Barium-Cobalt", *Tuyển tập Hội nghị Vật lý Chất rắn Toàn quốc*, A37, tr. 9-18.
- Nguyễn Đức Nghĩa (2003), "Nghiên cứu tính chất hấp thụ sóng rada của vật liệu tàng hình từ conducting polyme", *Tạp chí Hóa họ*c, 41, tr. 127-131.
- 4. Đỗ Thành Việt, Nguyễn Thị Hiền, Nguyễn Thanh Tùng, Vũ Đình Lãm (2013), "Nghiên cứu vật liệu hấp thụ hoàn toàn sóng vi ba trên cơ sở cấu trúc giả vật liệu", *Tạp chí Nghiên cứu KH &CN Quân sự*, Số Đặc san VLTK, 13(8), tr. 7-16.

B. Tài liệu tiếng anh

- Baker-Jarvis J. (1990), Transmission/reflection and short-circuit line permittivity Measurements, NIST Technical Note.
- 6. Cole J. M. (2011), *Taiwanese military reportedly develops 'stealth'* coating, Taipei Times.
- Emerson W. H. (1973), "Electromagnetic wave absorbers and anechoic chambers through the years", IEEE Trans. Antennas Propag, 23(4), pp. 484-490.
- Gaylor K. (1989), Radar Absorbing Materials Mechanisms and Materials, DSTO Materials Research Laboratory.

- Grant I. S. Phillips W. R. (1995), Electromagnetism, 2nd ed. John Wiley & Sons, Chichester.
- Halpern O. (1960), Method and means for minimizing reflection of high frequency radio waves, US Patent 2923934.
- 11. Li D., Choi C. J., Han Z., Liu X. G., Hu W. J., Li J., Zhang Z. D. (2009),
 "Magnetic and electromagnetic wave absorption properties of α-Fe(N) nanoparticles", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 321, pp. 4081-4085.
- 12. Pham Hoai Linh, Do Hung Manh, Tran Dai Lam, Le Van Hong and Nguyen Xuan Phuc (2011), "Magnetic nanoparticles: study of magnetic heating and adsorption/desorption for biomedical and environmantal application", Int. J. Nanotechnology, Vol. 8(3/4/5), pp. 399-415.
- 13. Liu J. R., Itoh M., Horikawa T., Machidaa K. (2005), "Gigahertz range electromagnetic wave absorbers made of amorphous-carbon-based magnetic nanocomposites", J. Appl. Phys., 98, pp. 1-7.
- Liu X. G., Geng D.Y., Meng H., Shang P. J., Zhang Z. D. (2008), "Microwave-absorption properties of FeCo microspheres self-assembled by Al2O3-coated FeCo nanocapsules", Appl. Phys. Lett., 92, pp. 1-3.
- Metaxas A. C & Meredith R. J. (1983), Industrial Microwave Heating, The Institution of Electrical Engineers, London.
- Mirabel Cerqueira Rezende Luiza de Castro Folgueras (2008), "Multilayer Radar Absorbing Material Processing by Using Polymeric Nonwoven and Conducting Polymer", Materials Research, 11, pp. 245-249.
- Munk B. A. (2000), Frequency Selective Surfaces: Theory and Design, John Wiley & Sons Inc., New York.

- 18. Neher L. K. (1953), Nonreflecting background for testing microwave equipment, US Patent 2656535.
- Nicolson M. and Ross G. F. (1970), "Measurement of the Intrinsic Properties of Materials by Time-Domain Techniques", IEEE Transsactions on Instrumentation and Measurement, 19(4), pp. 377-382.
- Pang H., Fan M., and He Z. (2012), "A method for analyzing the microwave absorption properties of magnetic materials", J. Magn. Mater., 324, pp. 2492-2495.
- 21. Roberto Pastore, Davide Micheli, Antonio Vricella, Ramon Bueno Morles, Mario Marchetti (2014), "Synthesys of radar absorbing materials for stealth aircraft by using nanomaterials and evolutionary computation", 29th Congress of the Interantional Council of the Aeronautical Sciences, Russia, pp. 1-7.
- 22. Roy Sujoy, Dubenko Igor, D. Edorh Dossah, and Ali Naushad (2004),
 "Size Induced Variations in Structural and Magnetic Properties of Double Exchange La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-δ} Nano-Ferromagnet", Journal of Applied Physics, 96(2), pp. 1204-1208.
- Salisbury W. W. (1952), Absorbent body for electromagnetic waves, US Patent 2599944.
- 24. Snoek J. L. (1948), "Dispersion and absorption in magnetic ferrites at frequencies above one Mc/S", Physica 14(4), pp. 207-217.
- 25. Suetake K. (1971), Multilayer wave absorbing wall, US Patent 3623099.
- 26. Tho P. T., Xuan C. T. A., Quang D. M., Bach T. N., Thanh T. D., Le N. T. H., Manh D. H., Phuc N. X., Nam D. N. H. (2014), "Microwave absorption properties of dielectric La_{1.5}Sr_{0.5}NiO₄ ultrafine particles", Materials Science and Engineering B, 186, pp. 101-105.

27. Tiley J. W. (1944), Radar Wave Absorption Devices, US Patent 2464006.

- 28. Do Thanh Viet, Bui Son Tung, Le Van Quynh, Nguyen Thi Hien, Nguyen Trong Tuan, Nguyen Thanh Tung, YoungPak Lee and Vu Dinh Lam (2012), "Design, fabrication and characterization of a perfect absorber using simple cut-wire metamaterials", Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol., 3, pp. 1-5.
- 29. Vinoy K. J., Jha R. M. (1996), Radar Absorbing Materials: From theory to Design and Characterization, Kluwer Academic Publishers, Boston.
- 30. Wang T., Han R., Tan G., Wei J., Qiao L., and Li F. (2012), "Reflection loss mechanism of single layer absorber for flake-shaped carbonyl-iron particle composite", J. Appl. Phys., Vol. 112(10), pp. 1-6.
- Weir W. B. (1974), "Automatic measurement of complex dielectric constant and permeability at microwave frequencies", Proceeding of the IEEE, Vol. 62, pp. 33-36.
- Yuchang Q., Wancheng Z., Fa L., and Dongmei Z. (2011), "Optimization of electromagnetic matching of carbonyl iron/BaTiO3 composites for microwave absorption", J. Magn. Magn. Mater., Vol. 323(5), pp. 600– 606.
- Yuzcelik C. K. (2003), Radar Absorbing Materials Design, Systems Engineering, Naval Postgraduate School, Monterey.
- 34. Zhang X. F., Dong X. L., Huang H., Liu Y. Y., Wang W. N., Zhu X. G., Lei J. P., Lee C. G. (2006), "Microwave absorption properties of the carbon-coated nickel nanocapsules", Appl. Phys. Lett., 89, pp. 1-3.