BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM HÀ NỘI

ĐÀO VIỆT THẮNG

CHẾ TẠO VẬT LIỆU $BiFeO_3$, PHA TẠP VÀ NGHIÊN CỨU MỘT SỐ TÍNH CHẤT

Chuyên ngành: Vật lí chất rắn

Mã số: 62.44.01.04

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LÍ

Hà Nội – 2017

Công trình được hoàn thành tại:

Khoa vật lí và Trung tâm Khoa học và Công nghệ Nano,

Trường Đại học Sư Phạm Hà Nội

Người hướng dẫn khoa học:

1. **PGS. TS. Dư Thị Xuân Thảo**
2. **GS. TS. Nguyễn Văn Minh**

Phản biện 1: PGS. TS. Nguyễn Văn Nhã

Trường Đại học Nguyễn Trãi

Phản biện 2: PGS. TS. Lê Thị Thanh Bình

Trường Đại học KHTN – ĐHQG Hà Nội

Phản biện 3: PGS. TS. Phạm Văn Hội

Viện Khoa học Vật liệu – Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng chấm luận án cấp Trường họp tại Trường ĐHSP Hà Nội vào hồi ….. giờ ….. ngày ….. tháng… ..năm 2017.

Có thể tìm hiểu luận án tại thư viện:

- *Thư viện Quốc Gia, Hà Nội.*
- *Thư viện Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.*

MỞ ĐẦU

Multiferroic là loại vật liệu sở hữu đồng thời trật tự sắt điện (hoặc phản sắt điện) và sắt từ (hoặc phản sắt từ) trong cùng một trạng thái và được gọi là vật liệu có tính chất ferroic. Các trật tự này có sự tương tác với nhau thông qua hiệu ứng từ - điện. Do vậy, vật liệu có thể được phân cực từ bằng điện trường ngoài hoặc phân cực điện bằng từ trường ngoài. Hiệu ứng từ - điện là cơ sở cho việc nghiên cứu ứng dụng vật liệu trong các thiết bị điện tử như: cảm biến, lò vi sóng, bộ lọc sóng, thiết bị đọc và ghi từ, thiết bị đa chức năng, thiết bị thu và phát sóng siêu âm, thiết bị hoạt động dựa trên hiệu ứng quang điện. Các nghiên cứu trước đây cũng cho thấy vật liệu multiferroic được ứng dụng trong lĩnh vực y sinh và xử lí các chất thải hữu cơ. Tuy nhiên, do đặc tính cạnh tranh lẫn nhau giữa các trật tự ferroic, vật liệu multiferroic rất hiếm gặp trong tự nhiên. $BiFeO_3$ là một trong số rất ít các vật liệu tự nhiên biểu hiện tính chất ferroic, với hai trật tự sắt điện và phản sắt từ cùng tồn tại. Vật liệu $BiFeO_3$ thể hiện tính chất sắt điện với nhiệt độ chuyển pha sắt điện – thuận điện tại T_C = 1100 K, tính chất phản sắt từ với nhiệt độ chuyển pha Néel T_N = 643 K và hằng số điện môi ε = 100. Vật liệu $BiFeO_3$ có độ rộng vùng cấm nhỏ E_g = 1,3 ÷ 2,8 eV ở dạng khối, E_g = 2,5 ÷ 3,1 eV ở dạng màng mỏng và E_g = 2,1 eV ở dạng bột. Cấu trúc tinh thể và tính chất vật lí của vật liệu $BiFeO_3$ phụ thuộc mạnh vào phương pháp và các điều kiện công nghệ chế tạo, mẫu chế tạo thường có cấu trúc không đơn pha. Ở nhiệt độ phòng, vật liệu $BiFeO_3$ có từ độ bão hoà nhỏ (Ms = 0,01 ÷ 0,05 emu/g), độ phân cực điện bão hòa nhỏ (Ps = 0,14 ÷ 0,8 μC/cm^2). Các nghiên cứu dựa trên vật liệu nền $BiFeO_3$ chủ yếu tập trung vào việc cải thiện tính chất ferroic, được tiến hành theo các hướng sau: (i) pha tạp các ion từ tính như ion đất hiếm (Nd^{3+}, Gd^{3+}, Ho^{3+}, Y^{3+}, Sm^{3+}, La^{3+} và Eu^{3+}) và ion kim loại chuyển tiếp (Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}) vào mạng chủ $BiFeO_3$ nhằm nâng cao tính chất sắt từ; (ii) tạo vật liệu composite giữa $BiFeO_3$ với vật liệu khác để tạo ra hiệu ứng từ - điện thông qua tương tác đàn hồi vĩ mô giữa hai pha sắt điện và sắt từ. Kết quả nghiên cứu cho thấy, tính chất sắt từ của vật liệu được cải thiện khi pha tạp ion kim loại chuyển tiếp hoặc ion đất hiếm. Tuy nhiên, phương pháp này có nhược điểm là khi nồng độ tạp chất đủ lớn để tạo ra trật tự sắt từ có từ độ bão hòa Ms cao thì mẫu chế tạo xuất hiện các pha lạ ($Bi_2Fe_4O_9$, $Bi_{25}FeO_{40}$) hoặc có sự chuyển pha cấu trúc dẫn tới giảm tính chất sắt điện của vật liệu. Do đó, các nhà khoa học đã tìm cách pha tạp đồng thời ion đất hiếm và kim loại chuyển tiếp vào mạng chủ $BiFeO_3$. Kết quả bước đầu chỉ ra rằng, các tính chất ferroic của vật liệu được cải thiện ở nồng độ tạp chất thấp mà không gây chuyển pha cấu trúc hay xuất hiện pha lạ. Ngoài ra, một số nghiên cứu trên vật liệu $BiFeO_3$ còn được tiến hành theo định hướng ứng dụng xử lí môi trường bằng cách tạo vật liệu composite giữa $BiFeO_3$ với vật liệu bán dẫn vùng cấm rộng như TiO_2 làm tăng khả năng quang xúc tác.

Trên thế giới, mặc dù các nghiên cứu dựa trên vật liệu nền $BiFeO_3$ đã được tiến hành từ rất sớm (bắt đầu từ những năm 60 của thế kỉ trước) và đã đạt được kết quả tốt. Nhưng hướng nghiên cứu này vẫn được cho là tiềm ẩn nhiều điều lí thú, hứa hẹn khả năng ứng dụng thực tế cao. Đặc biệt, việc tìm ra điều kiện công nghệ chế tạo vật liệu kết tinh đơn pha cấu trúc và xác định được nồng độ tạp chất thích hợp nhằm nâng cao tính chất sắt điện và sắt từ là rất cần thiết. Trong đó, hướng nghiên cứu pha tạp ion đất hiếm, pha tạp đồng thời ion đất hiếm và kim loại chuyển tiếp gần đây thu hút được nhiều nhóm nghiên cứu trên thế giới nhờ các đặc tính cũng như cơ chế vật lí thú vị của chúng.

Ở Việt Nam, vật liệu multiferroic đã được tiến hành nghiên cứu bởi một số nhóm nghiên cứu thuộc Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Trường Đại học Công nghệ - Đại học Quốc gia Hà Nội, Trường Đại học Duy Tân

Đà Nẵng và Trường Đại học Sư phạm Hà Nội. Đối tượng nghiên cứu chủ yếu dựa trên các vật liệu nền như $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $PbTiO_3$, $BiTiO_3$, $LaMnO_3$, $Bi_{0,5}(K,Na)_{0,5}TiO_3$. Nhóm nghiên cứu của PGS. TS. Ngô Thu Hương thuộc Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội bước đầu cũng đã tiến hành nghiên cứu họ vật liệu $BiFeO_3$ pha tạp đất hiếm. Với mong muốn đóng góp các hiểu biết hệ thống về vật liệu $BiFeO_3$ cũng như tìm ra loại vật liệu sở hữu tính chất ferroic có khả năng ứng dụng cao, chúng tôi lựa chọn đề tài: "***Chế tạo vật liệu $BiFeO_3$, pha tạp và nghiên cứu một số tính chất".***

Mục tiêu của luận án: Nghiên cứu ảnh hưởng của điều kiện công nghệ chế tạo lên cấu trúc tinh thể và tính chất của vật liệu $BiFeO_3$. Tìm ra điều kiện công nghệ thích hợp cho việc chế tạo vật liệu $BiFeO_3$, vật liệu $BiFeO_3$ pha các ion tạp chất có cấu trúc đơn pha;

Cải thiện tính chất sắt điện, sắt từ của vật liệu $BiFeO_3$ bằng cách pha tạp ion đất hiếm (Nd^{3+}, Gd^{3+}, Sm^{3+} và Y^{3+}) vào mạng chủ $BiFeO_3$.

Cải thiện tính chất sắt điện, sắt từ của vật liệu $BiFeO_3$ bằng cách pha tạp đồng thời ion đất hiếm và kim loại chuyển tiếp vào mạng chủ $BiFeO_3$. Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ tạp chất lên cấu trúc tinh thể, tính chất dao động, tính chất sắt từ, tính chất sắt điện nhằm chỉ ra nồng độ tạp chất thích hợp cho việc cải thiện tính chất ferroic của vật liệu.

Đối tượng nghiên cứu:

- Vật liệu $BiFeO_3$.
- Vật liệu $BiFeO_3$ pha tạp ion đất hiếm (Nd^{3+}, Gd^{3+}, Sm^{3+}, Y^{3+}).
- Vật liệu $BiFeO_3$ pha tạp đồng thời ion đất hiếm (Nd^{3+}, Gd^{3+}) và Ni^{2+}.

Phương pháp nghiên cứu: Luận án được nghiên cứu bằng phương pháp thực nghiệm, kết hợp với việc sử dụng các phần mềm phân tích số liệu nhằm khảo sát ảnh hưởng điều kiện công nghệ, ảnh hưởng của ion đất hiếm, ảnh hưởng của ion đất hiếm và kim loại chuyển tiếp pha tạp đồng thời vào mạng chủ $BiFeO_3$ lên cấu trúc tinh thể, tính chất của vật liệu $BiFeO_3$.

Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài: Luận án được thực hiện theo định hướng phát triển tính chất ferroic của vật liệu $BiFeO_3$ và vật liệu $BiFeO_3$ pha tạp. Đây là loại vật liệu hứa hẹn nhiều ứng dụng trong các thiết bị điện tử. Các phép đo trong luận án đã phản ánh được ảnh hưởng của điều kiện công nghệ chế tạo, ảnh hưởng của ion tạp chất pha vào mạng chủ $BiFeO_3$ lên cấu trúc tinh thể, tính chất dao động, tính chất quang học, tính chất điện và tính chất từ của vật liệu. Những kết quả thu được sẽ đóng góp những hiểu biết về vật liệu $BiFeO_3$ về mặt nghiên cứu cơ bản và định hướng nghiên cứu ứng dụng.

Nội dung của luận án bao gồm: Giới thiệu về vật liệu multiferroic, vật liệu $BiFeO_3$; các kĩ thuật thực nghiệm; các kết quả nghiên cứu và phân tích về ảnh hưởng điều kiện công nghệ chế tạo vật liệu; ảnh hưởng của ion đất hiếm, ion kim loại chuyển tiếp lên cấu trúc tinh thể, tính chất dao động, tính chất quang học, tính chất điện và tính chất từ của vật liệu $BiFeO_3$.

Bố cục của luận án: Luận án được trình bày trong 149 trang với 106 hình vẽ và 35 bảng, bao gồm phần mở đầu, 5 chương nội dung, phần kết luận, danh sách các công trình khoa học và các tài liệu tham khảo.

Các kết quả nghiên cứu của luận án được công bố 16 công trình khoa học, bao gồm 6 bài đăng trong tạp chí trong nước, 4 bài báo cáo tại Hội nghị trong nước và quốc tế, 3 bài báo đăng trong tạp chí quốc tế và 3 công trình khoa học có liên quan tới nội dung nghiên cứu.

Chương 1: TỔNG QUAN VẬT LIỆU MULTIFERROIC VÀ $BiFeO_3$

1.1. Vật liệu ABO_3

1.1.1. Cấu trúc tinh thể và các hiện tượng méo mạng

1.1.2. Một số cơ chế giải thích tính chất từ trong cấu trúc perovskite

1.2. Vật liệu multiferroic

1.2.1. Lịch sử phát triển của vật liệu multiferroic

1.2.2. Tính chất vật lí của vật liệu multiferroic

Vật liệu multiferroic với việc tồn tại nhiều tính chất ferroic trong cùng một pha cấu trúc biểu hiện nhiều hiệu ứng điện - từ phức tạp, hứa hẹn khả năng tạo ra các loại vật liệu mới. Vật liệu multiferroic điển hình thuộc nhóm perovskite của các kim loại chuyển tiếp và các nguyên tố đất hiếm có tính sắt từ và ferit từ ($TbMnO_3$, $HoMn_2O_5$ và $LuFe_2O_4$), hoặc hợp kim của Bi ($BiFeO_3$ và $BiMnO_3$) và hợp chất không chứa ôxy ($BaNiF_4$).

1.2.2.1. Tính chất sắt điện

Tính chất sắt điện của vật liệu được đặc trưng bởi chu trình điện trễ. Tính chất sắt điện trong vật liệu có cấu trúc perovskite có nguồn gốc: (i) Do sự lệch khỏi tâm bát diện BO_6 của cation *B*; (ii) Do lẻ cặp electron của các ion ở vị trí *A*; (iii) Mất trật tự trong cấu trúc của vật liệu.

1.2.2.2. Tính chất sắt từ và phản sắt từ

Trong các vật liệu sắt từ có cấu trúc perovskite tương tác siêu trao đổi diễn ra giữa mức e_g của orbital *d* của các kim loại chuyển tiếp thông qua orbital *p* của O. Vật liệu có tính chất phản sắt từ chuyển thành vật liệu thuận từ khi nhiệt độ vượt qua nhiệt độ Néel (T_N). Đối với vật liệu phản sắt từ, spin của các ion từ được sắp xếp theo qui tắc Hund và tương tác siêu trao đổi với nhau thông qua anion O. Tương tác siêu trao đổi xảy ra giữa các mức e_g (tương tác σ) mạnh hơn so với tương tác giữa các mức t_{2g} (tương tác π) của orbital *d*.

1.2.2.3. Hiệu ứng từ – điện trong vật liệu multiferroic

Về mặt nhiệt động học, các hiện tượng điện - từ trong vật liệu multiferroic thường được mô tả bởi lí thuyết Landau, trong đó năng lượng tự do *F* phụ thuộc vào điện trường (*E*) và từ trường (*H*) được xác định theo biểu thức (1.6)

$$F(E,H) = F_0 - P_i^s E_i - M_i^s H_i - \frac{1}{2}\varepsilon_0\varepsilon_{ij}E_iE_j - \frac{1}{2}\mu_0\mu_{ij}H_iH_j - \alpha_{ij}E_iH_j - \frac{1}{2}\beta_{ijk}E_iH_jH_k - \frac{1}{2}\gamma_{ijk}H_iE_jE_k - ..., \quad (1.6)$$

thành phần tenxơ từ điện α_{ij}, gọi là hệ số từ điện. Dựa vào giá trị của hệ số từ điện có thể biết được vật liệu có hiệu ứng từ - điện mạnh hay yếu.

1.3. Vật liệu $BiFeO_3$

1.3.1. Cấu trúc của vật liệu $BiFeO_3$

Vật liệu $BiFeO_3$ (BFO) có thể tồn tại trong nhiều dạng cấu trúc ứng với các nhóm đối xứng không gian khác nhau, đó là cấu trúc mặt thoi thuộc nhóm không gian R_{3C} (hoặc $R_{\bar{3}C}$), cấu trúc trực thoi thuộc nhóm không gian P_{nma}, cấu trúc đơn tà thuộc nhóm không gian C_m, cấu trúc tứ giác thuộc nhóm không gian P_{4mm} và cấu trúc lập phương thuộc nhóm không gian $F_{m\bar{3}m}$, trong đó cấu trúc mặt thoi là kiểu cấu trúc thường tồn tại. Sự sắp xếp của các mặt thoi tạo nên ô mạng lục giác, hằng số mạng a = 5,579 Å và c = 13,869 Å. Các nghiên cứu thực nghiệm chỉ ra rằng cấu trúc tinh thể $BiFeO_3$ phụ thuộc vào điều kiện công nghệ chế tạo mẫu. Mẫu chế tạo có cấu trúc không đơn pha, thường xuất hiện các pha lạ $Bi_2Fe_4O_9$, $Bi_{25}FeO_{40}$, $Bi_{36}Fe_{24}O_{57}$. Sự xuất hiện của các pha này trong mẫu chế tạo làm cho mật độ dòng rò lớn dẫn tới giảm tính chất sắt điện của vật liệu.

1.3.2. Tính chất dao động trong vật liệu $BiFeO_3$

Vật liệu $BiFeO_3$ có 13 mode ($4A_1 + 9E$) là tích cực Raman. Mode dao động A_1 và E ở vùng số sóng thấp (≤ 400 cm^{-1}) đóng góp bởi dao động của liên kết Bi - O. Ở vùng số sóng cao, các mode E đóng góp bởi dao động của liên kết Fe - O. Phổ tán Raman của vật liệu $BiFeO_3$ tồn tại dải phổ rộng trong khoảng số sóng 1000 ÷ 1300 cm^{-1} bao gồm các đỉnh $2A_4$ (~ 960 cm^{-1}), $2E_8$ (~ 1110 cm^{-1}), $2E_9$ (~ 1260 cm^{-1}). Đỉnh $2A_4$ liên quan tới dao động của liên kết Bi - O, đỉnh $2E_8$ và $2E_9$ tương ứng liên quan tới dao động của liên kết Fe - O_1, Fe - O_2.

1.3.3. Tính chất điện của vật liệu $BiFeO_3$

1.3.4. Tính chất sắt điện của vật liệu $BiFeO_3$

Vật liệu $BiFeO_3$ có tính chất sắt điện với nhiệt độ chuyển pha Tc = 1100 K. Trạng thái sắt điện của vật liệu được quyết định bởi sự dịch chuyển tương đối giữa nguyên tử Bi với bát diện FeO_6, bắt nguồn từ lẻ cặp electron của ion Bi^{3+}. Độ phân cực điện bão hòa của vật liệu $BiFeO_3$ phụ thuộc vào dạng vật liệu và phương phân cực. Các kết quả thực nghiệm cho thấy mẫu chế tạo thường tồn tại dưới dạng đa tinh thể, mật độ dòng rò lớn dẫn tới độ phân cực điện nhỏ (Ps = 0,14 ÷ 0,8 μC/cm^2).

1.3.5. Tính chất từ của vật liệu $BiFeO_3$

$BiFeO_3$ là vật liệu phản sắt từ kiểu G. Vật liệu $BiFeO_3$ thể hiện trật tự phản sắt từ ở nhiệt độ nhỏ hơn nhiệt độ Néel T_N = 643 K. Ngoài ra, các hiệu ứng từ còn xảy ra ở nhiệt độ 140 và 200 K. Tính chất từ có nguồn gốc từ tương tác siêu trao đổi Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+} và tương tác Dzyaloshinskii-Moriya (D - M). Các nghiên cứu thực nghiệm cũng cho thấy vật liệu $BiFeO_3$ thể hiện trật từ sắt từ yếu, có Ms nhỏ.

1.3.6. Tính chất quang học của vật liệu $BiFeO_3$

$BiFeO_3$ là một chất bán dẫn có độ rộng vùng cấm hẹp. $BiFeO_3$ dạng khối có độ rộng vùng cấm (E_g) thay đổi trong khoảng 1,3 ÷ 2,8 eV. Nếu chuyển mức của điện tử trong vật liệu $BiFeO_3$ là chuyển mức xiên thì E_g = 1,3 ÷ 1,8 eV; còn chuyển mức thẳng thì E_g = 2,17 ÷ 2,81 eV. Tính toán lí thuyết cho thấy E_g = 1,9 ÷ 2,8 eV.

1.4. Vật liệu $BiFeO_3$ pha tạp ion đất hiếm

1.4.1. Cấu trúc và tính chất dao động của tinh thể $BiFeO_3$ khi pha tạp ion đất hiếm

Vật liệu $BiFeO_3$ pha tạp ion đất hiếm (Y^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Gd^{3+} và Ho^{3+}) làm giảm hằng số mạng tinh thể, kích thước tinh thể. Ảnh hưởng của ion đất hiếm pha tạp vào mạng chủ $BiFeO_3$ cũng được thể hiện thông qua phổ tán xạ Raman. Vật liệu $BiFeO_3$ pha tạp ion đất hiếm với nồng độ tạp chất cao thì có sự chuyển pha cấu trúc.

1.4.2. Tính chất từ của vật liệu $BiFeO_3$ khi pha tạp ion đất hiếm

Vật liệu $BiFeO_3$ pha tạp các ion đất hiếm đã làm cho Ms, Mr của vật liệu tăng (Bảng 1.7).

Bảng 1.7. Giá trị Ms, Mr của vật liệu $BiFeO_3$ pha tạp các ion đất hiếm khác nhau

Nồng độ x	Ho^{3+} (H = 30 kOe)		Y^{3+} (H = 20 kOe)		La^{3+} (H = 55 kOe)		Nd^{3+} (H = 5 kOe)	
	Mr (emu/g)	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Ms (emu/g)
0,00	0,0024	0,20195	- - -	- - -	0,0038	0,35	- - -	- - -
0,05	0,0075	0,49691	0,0264	0,7468	0,0032	0,35	0,0059	- - -
0,10	0,0840	0,93133	0,0545	2,1108	0,0077	0,40	0,0153	- - -
0,15	0,1146	1,05938	0,1019	3,3276	0,0215	0,40	0,044	- - -
0,20	0,1167	1,28064	0,1165	6,2703	0,0736	0,55	- - -	- - -

1.4.3. Tính chất sắt điện của vật liệu $BiFeO_3$ khi pha tạp ion đất hiếm

Khi pha tạp ion Gd^{3+} vào mạng chủ $BiFeO_3$, độ phân cực điện của vật liệu tăng mạnh khi tăng nồng độ ion Gd^{3+}. Tương tự, khi pha tạp ion Nd^{3+} vào mạng chủ $BiFeO_3$ làm cho các đại lượng đặc trưng cho tính chất sắt điện của vật liệu tăng. Cụ thể là khi nồng độ ion Nd^{3+} là 10% và 17,5% mol giá trị *Pr* và *Ps* tương ứng là 9 và 19 μC/cm^2. Nồng độ ion Nd^{3+} tăng tới giá trị 20% mol, vật liệu chuyển từ sắt điện sang thuận điện, độ phân cực điện dư *Pr* = 0,19 μC/cm^2. Hiện tượng xảy ra tương tự khi pha tạp các ion đất hiếm khác (La^{3+}, Eu^{3+}, Y^{3+}) vào mạng chủ $BiFeO_3$ với nồng độ tạp chất nhỏ sẽ cải thiện tính chất sắt điện của vật liệu này. Khi nồng độ tạp chất lớn làm chuyển pha cấu trúc dẫn tới giảm tính chất sắt điện của vật liệu.

1.5. Vật liệu $BiFeO_3$ pha tạp ion kim loại chuyển tiếp

Vật liệu $BiFeO_3$ khi pha tạp các ion kim loại chuyển tiếp (Ni^{2+}, Mn^{3+}) gây nên những biến đổi về cấu trúc tinh thể, tính chất điện, tính chất từ và tính chất quang học của vật liệu. Vật liệu $BiFeO_3$ pha tạp ion kim loại chuyển tiếp cải thiện được tính chất sắt từ. Tuy nhiên, tính chất sắt điện của vật liệu thì chưa được cải thiện.

1.6. Vật liệu $BiFeO_3$ pha tạp đồng thời ion đất hiếm và kim loại chuyển tiếp

Các nghiên cứu gần đây cho thấy tính chất sắt điện, tính chất sắt từ của vật liệu $BiFeO_3$ được cải thiện bằng cách pha tạp đồng ion đất hiếm và kim loại chuyển tiếp. Tính chất sắt điện và sắt từ của vật liệu $BiFeO_3$ được cải thiện khi pha tạp đồng thời (Ho^{3+} và Mn^{3+}). Kết quả thu được tương tự khi pha tạp đồng thời (Sm^{3+} và Mn^{3+}) hoặc (Dy^{3+} và Mn^{3+}).

Tuy nhiên, đối với vật liệu $BiFeO_3$ còn tồn tại một số vấn đề mà chúng tôi cho rằng cần tiếp tục nghiên cứu, đó là: (i) Cấu trúc tinh thể và tính chất của vật liệu $BiFeO_3$ bị ảnh hưởng bởi phương pháp và điều kiện công nghệ chế tạo, mẫu chế tạo có cấu trúc không đơn pha. Ở nhiệt độ phòng, vật liệu $BiFeO_3$ có *Ms* và *Ps* nhỏ; (ii) Tính chất sắt điện và tính chất sắt từ của vật liệu $BiFeO_3$ được cải thiện bằng cách pha tạp ion đất hiếm vào mạng chủ $BiFeO_3$. Để có *Ms* cao thì cần pha với nồng độ tạp chất lớn. Tuy nhiên, khi pha với nồng độ tạp chất lớn thường xuất hiện pha lạ hoặc xảy ra chuyển pha cấu trúc làm giảm tính chất sắt điện của vật liệu; (iii) Khi pha tạp đồng thời ion đất hiếm và kim loại chuyển tiếp vào mạng chủ $BiFeO_3$ có thể cả thiện được cả tính chất sắt điện và sắt từ của vật liệu này. Đây là hướng nghiên cứu mới hiện nay đang thu hút nhiều nhóm nghiên cứu trên thế giới.

Chương 2: PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO VÀ CÁC PHÉP ĐO PHÂN TÍCH TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU

2.1. Các phương pháp chế tạo vật liệu

Các vật liệu nghiên cứu trong luận án được chế tạo theo ba phương pháp: phản ứng pha rắn, thuỷ nhiệt và sol - gel.

2.1.4. Kí hiệu các mẫu chế tạo

Bảng 2.1. Kí hiệu của các mẫu chế tạo dùng để nghiên cứu trong luận án

1	Hệ mẫu BFO chế tạo bằng các phương pháp khác nhau				
	Phản ứng pha rắn		Thuỷ nhiệt	Sol - gel	
	SS		HT	SG	
2	Hệ mẫu BFO chế tạo bằng phương pháp thuỷ nhiệt với nồng độ dung dịch KOH khác nhau				
	4 M	5 M	6 M	7 M	8 M
	HC4	HC5	HC6	HC7	HC8

3	Hệ mẫu BFO chế tạo bằng phương pháp thuỷ nhiệt với thời gian khác nhau					
	2 giờ	4 giờ	6 giờ	8 giờ	10 giờ	12 giờ
	H2	H4	H6	H8	H10	H12
4	Hệ mẫu BFO chế tạo theo phương pháp sol - gel với nhiệt độ ủ khác nhau					
	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	850 °C	
	S500	S600	S700	S800	S850	

5	Hệ mẫu BFO pha tạp ion đất hiếm chế tạo bằng phương pháp sol - gel							
	Kí hiệu	*x* / *RE*	2,5 %	5%	7,5%	10%	12,5%	15%
	SNd	Nd	SNd2,5	SNd5	SNd7,5	SNd10	SNd12,5	SNd15
	SGd	Gd	SGd2,5	SGd5	SGd7,5	SGd10	SGd12,5	SGd15
			5 %	10 %	15 %	20 %		
	SSm	Sm	SSm5	SSm10	SSm15	SSm20		
	SY	Y	SY5	SY10	SY15	SY20		
6	Hệ mẫu pha tạp đồng thời $Bi_{1-x}RE_xFe_{0,975}Ni_{0,025}O_3$ (*RE* = Nd, Gd)							
	Kí hiệu	*x* / *RE*	2,5 %	5 %	7,5 %	10 %	12,5 %	15 %
	SNiNd	Nd	NiNd2,5	NiNd5	NiNd7,5	NiNd10	NiNd12,5	NiNd15
	SNiGd	Gd	NiGd2,5	NiGd5	NiGd7,5	NiGd10	NiGd12,5	NiGd15
	Mẫu $Bi_{1-x}RE_xFe_{0,975}Ni_{0,025}O_3$ (*RE* = Nd, Gd) với *x* = 0% được kí hiệu là: BFNO Mẫu $Bi_{0,90}Nd_{0,10}Fe_{0,95}Ni_{0,05}O_3$ được kí hiệu là: BNFNO							

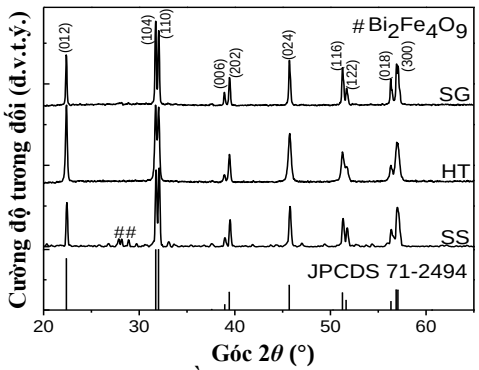
2.2. Kĩ thuật đo đạc, các phép đo sử dụng để phân tích cấu trúc và tính chất vật lí của vật liệu

Các phép đo dùng để phân tích cấu trúc và tính chất vật lí của vật liệu bao gồm: Phép đo DTA và TGA; giản đồ XRD; phổ tán xạ Raman; phép đo phổ EDS; chụp ảnh SEM và TEM; phép đo phổ hấp thụ quang học; phép đo chu trình từ trễ; phép phổ trở kháng và phép đo chu trình điện trễ.

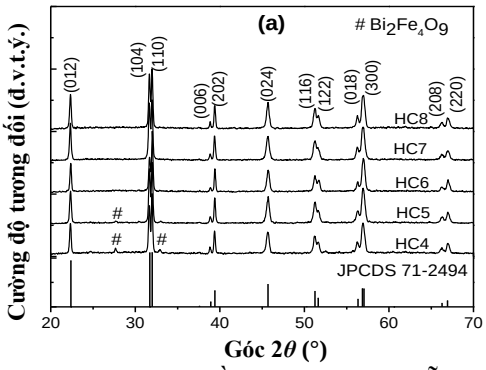
Chương 3: CẤU TRÚC TINH THỂ VÀ TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU $BiFeO_3$, MẪU CHẾ TẠO TRONG CÁC ĐIỀU KIỆN CÔNG NGHỆ KHÁC NHAU

3.1. Cấu trúc tinh thể, tính chất dao động và hình thái bề mặt của vật liệu $BiFeO_3$, mẫu chế tạo trong các điều kiện công nghệ khác nhau

3.1.1. Cấu trúc tinh thể $BiFeO_3$

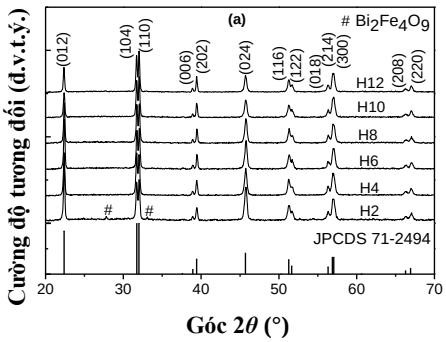


Hình 3.1. Giản đồ XRD của vật liệu $BiFeO_3$, mẫu chế tạo theo các phương pháp khác nhau

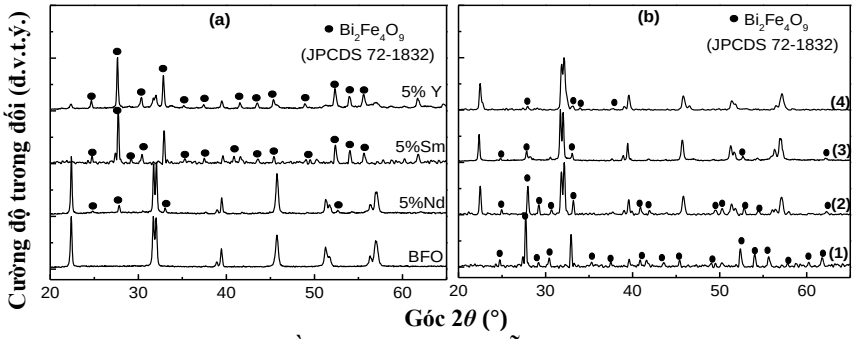


Hình 3.2. (a) Giản đồ XRD của các mẫu chế tạo với nồng độ dung dịch KOH khác nhau

Hình 3.1 là giản đồ XRD của $BiFeO_3$, mẫu được chế tạo bằng các phương pháp phản ứng pha rắn (SS), thủy nhiệt (HT), sol-gel (SG). Các đỉnh nhiễu xạ xuất hiện phù hợp với thẻ chuẩn JPCDS số 71 - 2494 trong thư viện dữ liệu ICDD của tinh thể $BiFeO_3$. Theo thẻ chuẩn này, tinh thể $BiFeO_3$ có cấu trúc mặt thoi, nhóm không gian *R3c*, hằng số mạng $a = b = 5{,}587$ Å, $c = 13{,}867$ Å. Ngoài ra, trên giản đồ XRD của mẫu SS còn thấy xuất hiện các đỉnh tại vị trí góc 2θ khoảng 27,96 và 28,91°, các đỉnh này là đỉnh đặc trưng của pha $Bi_2Fe_4O_9$ theo thẻ chuẩn JPCDS số 72 - 1832. Hình 3.2 là giản đồ XRD của các mẫu chế tạo theo phương pháp thủy nhiệt với nồng độ dung dịch KOH khác nhau. Kết quả cho thấy các mẫu HC6, HC7, HC8 có cấu trúc đơn pha. Mẫu HC4, HC5 có cấu trúc không đơn pha, ngoài các đỉnh đặc trưng cho tinh thể $BiFeO_3$ thì còn xuất hiện các đỉnh của pha $Bi_2Fe_4O_9$. Hình 3.3a là giản đồ XRD của các mẫu H2, H4, H6, H8, H10 và H12 cho thấy mẫu H2 có cấu trúc không đơn pha, các mẫu H4, H6, H8, H10 và H12 có cấu trúc đơn pha.



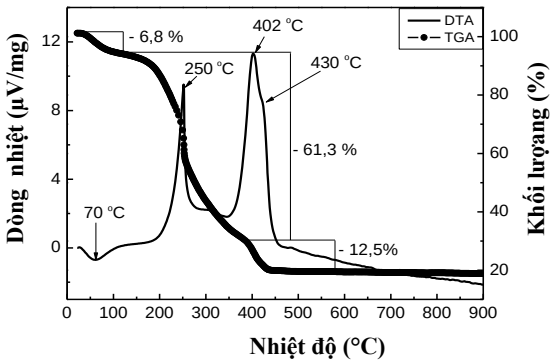
Hình 3.3. (a) Giản đồ XRD của các mẫu H2, H4, H6, H8, H10 và H12.



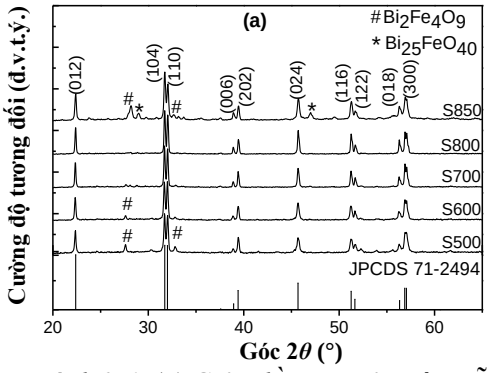
Hình 3.4. (a) Giản đồ XRD của các mẫu $Bi_{0,95}RE_{0,05}FeO_3$ (RE = Nd, Sm, Y); (b) Giản đồ XRD của các mẫu $Bi_{0,95}Sm_{0,05}FeO_3$, (1) mẫu chưa ủ, (2) mẫu ủ ở nhiệt độ 600 °C, (3) mẫu ủ ở nhiệt độ 700 °C, (4) mẫu ủ ở nhiệt độ 800 °C

Các kết quả trên cho thấy mẫu BFO thủy nhiệt với nồng độ mol/lít của dung dịch KOH là 7 M và thời gian thủy nhiệt là 4 giờ có cấu trúc đơn pha. Tuy nhiên, khi tiến hành pha các ion tạp chất theo phương pháp này chúng tôi nhận thấy phương pháp này khó thực hiện. Để có kết quả đối chứng cho nhận định trên, chúng tôi đưa vào kết quả giản đồ XRD của mẫu pha tạp một số ion đất hiếm và trình bày trên Hình 3.4.

Đối với phương pháp sol-gel trước tiên, chúng tôi xác định quá trình phân huỷ các chất trong gel $BiFeO_3$ và hình thành pha tinh thể $BiFeO_3$ bằng phép đo đường cong nhiệt vi sai (DTA) và nhiệt trọng lượng (TGA), biểu diễn trên Hình 3.5. Kết quả cho thấy pha tinh thể $BiFeO_3$ hình thành ở nhiệt độ lớn hơn 430 °C. Vì vậy, nhiệt độ ủ mẫu được lựa chọn là 500, 600, 700, 800 và 850 °C trong quá trình chế tạo mẫu.

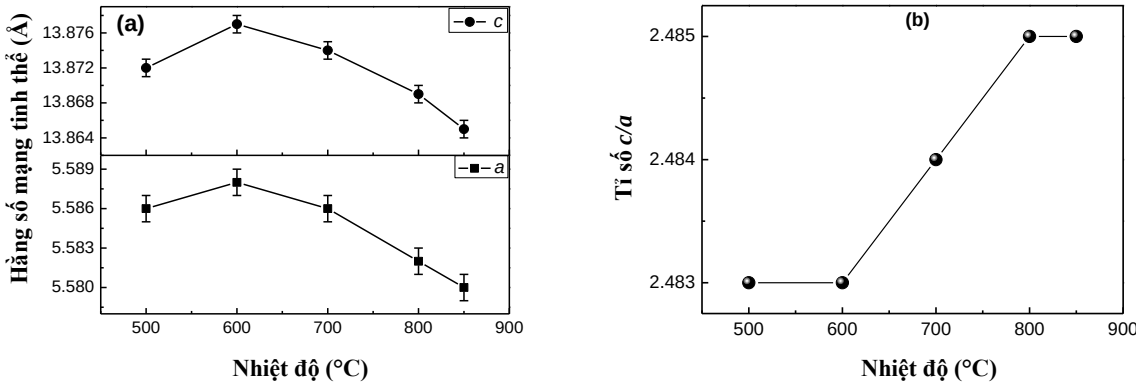


Hình 3.5. Đường cong DTA và TGA của gel $BiFeO_3$



Hình 3.6. (a) Giản đồ XRD của các mẫu S500, S600, S700, S800 và S850

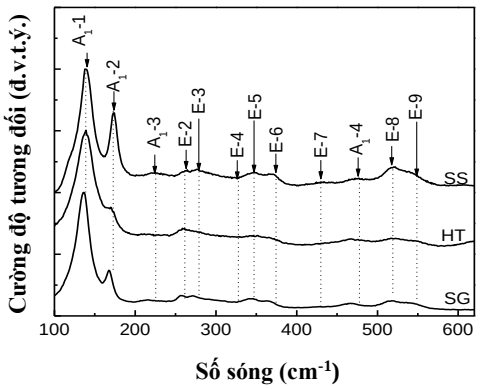
Hình 3.6 là giản đồ XRD của vật liệu $BiFeO_3$, mẫu ủ ở các nhiệt độ khác nhau. Kết quả cho thấy mẫu ủ ở 800 °C kết tinh đơn pha cấu trúc. Sự thay đổi hằng số mạng tinh thể và tỉ số méo mạng *c/a* theo nhiệt độ ủ mẫu được chỉ ra trên Hình 3.7.



Hình 3.7. (a) Hằng số mạng tinh thể và (b) Tỉ số méo mạng c/a thay đổi theo nhiệt độ ủ mẫu

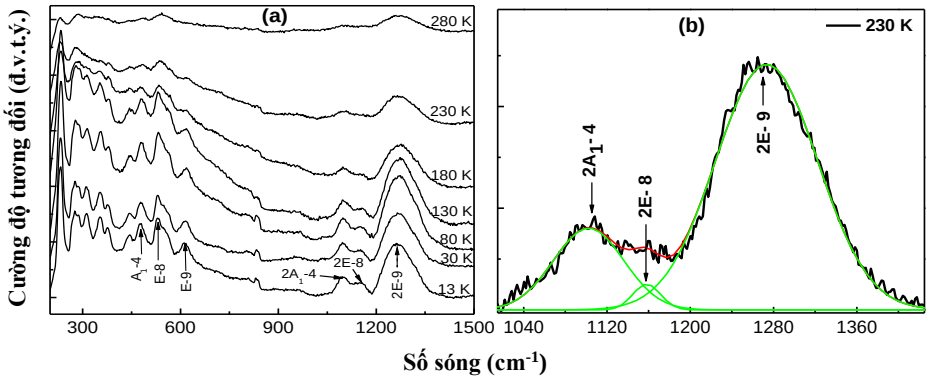
3.1.2. Tính chất dao động của tinh thể $BiFeO_3$

Hình 3.8 là phổ tán xạ Raman của các mẫu SS, HT, SG được đo ở nhiệt độ phòng. Kết quả cho thấy, mẫu SS có các mode dao động đặc trưng cho tinh thể $BiFeO_3$ là rõ nét, bán độ rộng đỉnh nhỏ hơn so với mẫu HT và mẫu SG. Vị trí các mode dao động của mẫu SS, HT và SG phù hợp với các nghiên cứu trước đây. Các mode A_1, *E*-2 và *E*-3 liên quan tới dao động của liên kết Bi - O, các mode *E* còn lại liên quan tới dao động của liên kết Fe - O.



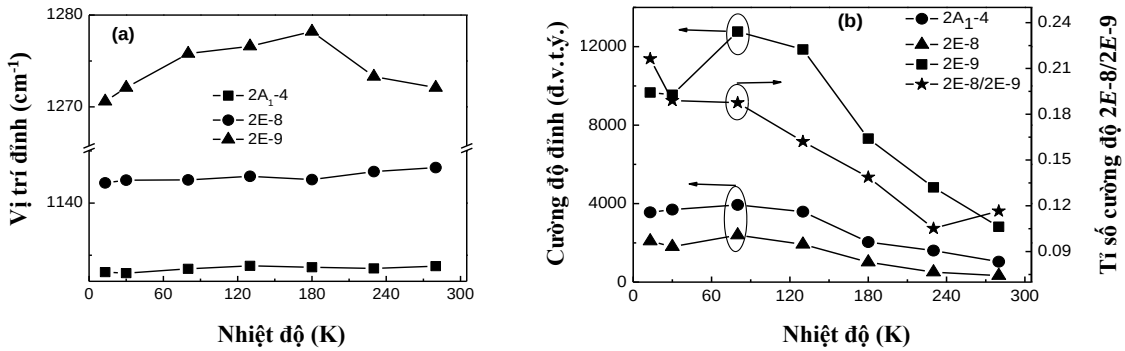
Hình 3.8. Phổ tán xạ Raman của vật liệu $BiFeO_3$ chế tạo theo các phương pháp khác nhau

Hình 3.9a là phổ tán xạ Raman của $BiFeO_3$ đo trong vùng nhiệt độ từ 13 ÷ 280 K. Phổ tán xạ Raman xuất hiện dải phổ rộng trong khoảng số sóng 1000 ÷ 1400 cm^{-1} với cường độ lớn. Dải phổ này bao gồm các đỉnh $2A_1$-4, 2*E*-8 và 2*E*-9 là đóng góp của hai phonon. Mode $2A_1$-4, 2*E*-8 và 2*E*-9 tương ứng đặc trưng cho dao động của liên kết Bi – O_1, Fe - O_1, Fe - O_2.



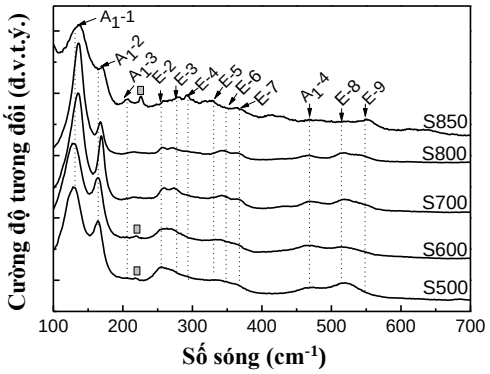
Hình 3.9. (a) Phổ tán xạ Raman của $BiFeO_3$ đo ở các nhiệt độ khác nhau (b) Làm khớp các đỉnh $2A_1$-4, 2E-8 và 2E-9 của mẫu đo ở 230 K bằng hàm Gauss

Hình 3.10 cho thấy khi nhiệt độ tăng từ 13 tới 280 K, vị trí đỉnh $2A_1$-4, 2*E*-8 ít thay đổi. Vị trí đỉnh 2*E*-9 dịch mạnh về phía số sóng cao khi nhiệt độ tăng từ 13 tới 180 K và có xu hướng dịch về phía số sóng thấp khi nhiệt độ ≥ 230 K. Hình 3.10b còn cho thấy cường độ các đỉnh $2A_1$-4, 2*E*-8, 2*E*-9 và tỉ số cường độ đỉnh 2E-8/2E-9 giảm mạnh khi nhiệt độ thay đổi trong khoảng 80 tới 180 K. Tuy nhiên, khi nhiệt độ ≥ 230 K, sự giảm cường độ 2*E*-8, 2*E*-9 có xu hướng chậm lại, tỉ số cường độ đỉnh 2E-8/2E-9 có xu hướng tăng. Sự thay đổi bất thường của phổ tán xạ Raman ở khoảng nhiệt độ 230 K là cơ sở để chúng tôi dự đoán tính chất từ của vật liệu có sự thay đổi ở khoảng nhiệt độ này.



Hình 3.10. (a) Vị trí các đỉnh $2A_1$-4, 2E-8, 2E-9 và (b) Cường độ đỉnh của các mode $2A_1$-4, 2E-8, 2E-9 và tỉ số cường độ đỉnh 2E-8/2E-9 phụ thuộc theo nhiệt độ

Hình 3.11 là phổ tán xạ Raman vật liệu $BiFeO_3$ chế tạo theo phương pháp sol-gel, mẫu được ủ ở các nhiệt độ 500, 600, 700, 800 và 850 ºC. Kết quả cho thấy phổ tán xạ Raman của các mẫu S500, S600, S700 và S850 xuất hiện đỉnh ở vị trí số sóng 225 cm^{-1} đặc trưng của pha $Bi_2Fe_4O_9$. Đỉnh này không xuất hiện ở mẫu S800. Kết quả này kết hợp với kết quả XRD có thể khẳng định mẫu ủ ở 800 °C có cấu trúc đơn pha.



Hình 3.11. Phổ tán xạ Raman của các mẫu S500, S600, S700, S800 và S850

3.1.3. Hình thái bề mặt của vật liệu $BiFeO_3$

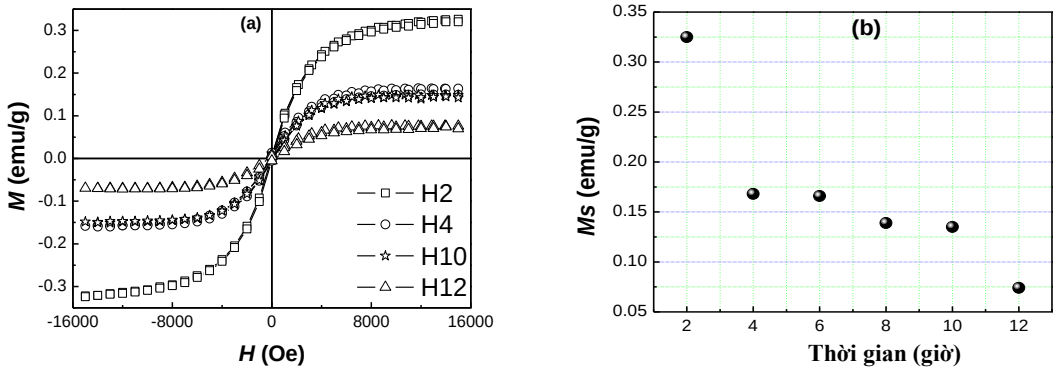
Ảnh hiển vi điện tử quét của các mẫu SS, SG và HT cho thấy các mẫu SS, SG có hình thái bề mặt không đồng đều, kích thước hạt lớn, biên hạt không rõ ràng và có sự kết đám của các hạt; Mẫu HT có kích thước hạt nhỏ, biên hạt rõ ràng và hình thái bề mặt đồng đều hơn so với mẫu SS và SG. Ảnh SEM các mẫu chế tạo bằng phương pháp thuỷ nhiệt với nồng độ mol/lít của dung dịch KOH bằng 7 M, ở nhiệt độ 200 °C trong khoảng thời gian thủy nhiệt khác nhau cho thấy hình thái bề mặt của các mẫu là đồng đều, có sự kết đám của các hạt. Khi thời gian thuỷ nhiệt tăng cho thấy các hạt có sự kết đám mạnh, biên hạt trở nên kém rõ ràng.

3.2. Tính chất của vật liệu $BiFeO_3$, mẫu chế tạo trong các điều kiện công nghệ khác nhau

3.2.1. Tính chất từ của vật liệu $BiFeO_3$

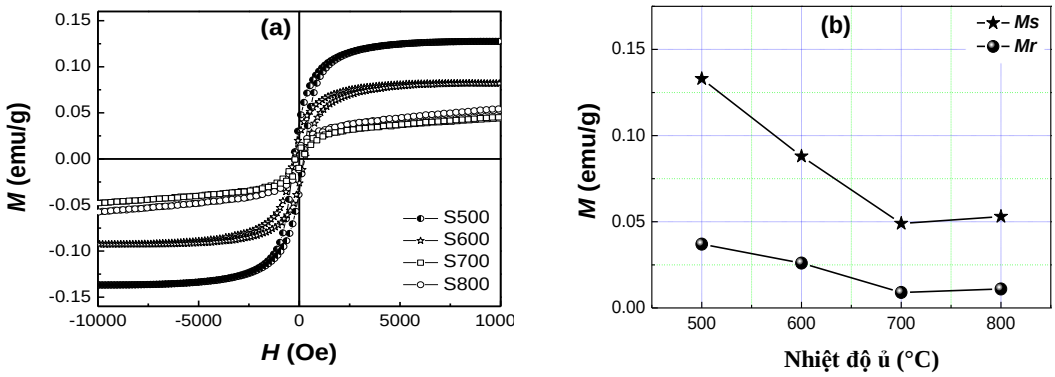
Tính chất từ của vật liệu $BiFeO_3$ được khảo sát bằng phép đo chu trình từ trễ. Hình 3.14a là chu trình từ trễ của vật liệu $BiFeO_3$ với thời gian thủy nhiệt khác nhau. Từ kết quả này, chúng tôi nhận thấy tất cả các mẫu thể hiện tính chất sắt từ yếu. Hình 3.14b biểu diễn sự thay đổi *Ms* của vật liệu $BiFeO_3$ theo thời gian thuỷ nhiệt. Kết quả cho thấy từ độ bão hoà của mẫu H2 lớn hơn so với các mẫu còn lại. Nguyên nhân là do đóng góp vào từ tính của mẫu H2 gồm có pha $BiFeO_3$ và pha $Bi_2Fe_4O_9$

làm cho *Ms* của mẫu H2 có giá trị lớn hơn các mẫu còn lại. Từ Hình 3.14, chúng tôi còn quan sát thấy các mẫu H4, H6 H8, H10 và H12 có *Ms* theo thứ tự giảm dần. Chúng tôi cho rằng kích thước hạt tăng và sự kết đám của các hạt đã làm *Ms* của vật liệu giảm .



Hình 3.14. (a) Chu trình từ trễ của các mẫu H2, H4, H10 và H12; (b) Giá trị Ms của vật liệu $BiFeO_3$ thay đổi theo thời gian thuỷ nhiệt

Hình 3.15a là chu trình từ trễ của các mẫu S500, S600, S700 và S800 đo ở nhiệt độ phòng với từ trường ngoài 10 kOe. Giá trị *Ms*, *Mr* thay đổi theo nhiệt độ ủ mẫu được chỉ ra trong Hình 3.15b. Ta có thể nhận thấy tất cả các mẫu thể hiện tính chất sắt từ yếu, giá trị *Ms* và *Mr* giảm khi nhiệt độ ủ mẫu tăng từ 500 tới 700 °C và ít thay đổi khi nhiệt độ ủ tăng từ 700 tới 800 °C. Điều này được lí giải là các mẫu S500, S600 còn lẫn pha $Bi_2Fe_4O_9$, pha này có đóng góp vào từ tính của vật liệu nên các mẫu S500, S600 có *Ms* lớn. Khi mẫu được ủ ở nhiệt độ cao, vật liệu kết tinh có trật tự hơn và không xuất hiện pha $Bi_2Fe_4O_9$ trong mẫu. Vì vậy, từ độ của mẫu S700 và S800 có giá trị nhỏ hơn so với từ độ của mẫu S500 và S600.



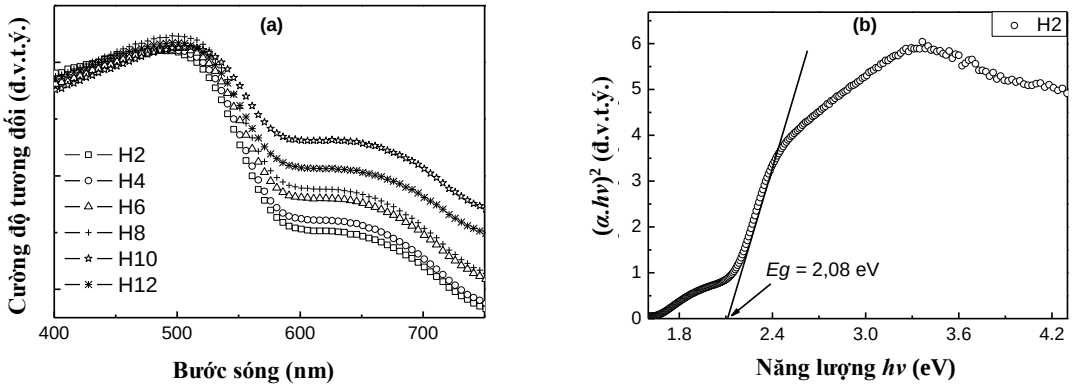
Hình 3.15. (a) Chu trình từ trễ của các mẫu S500, S600, S700, S800 và (b) Giá trị Ms, Mr của vật liệu $BiFeO_3$ thay đổi theo nhiệt độ ủ

Từ các kết quả thu được ở trên, ta có thể thấy khi chế tạo mẫu bằng phương pháp sol - gel, ủ mẫu ở 800 °C trong thời gian 7 giờ là điều kiện thích hợp để vật liệu $BiFeO_3$ có cấu trúc đơn pha. Vật liệu $BiFeO_3$ chế tạo theo phương pháp này thể hiện trật tự sắt từ yếu với *Ms* = 0,053 emu/g, *Mr* = 0,011 emu/g. Kết quả này sẽ là cơ sở cho nghiên cứu cải thiện tính chất sắt từ của vật liệu này sẽ đề cập trong chương 4 và chương 5.

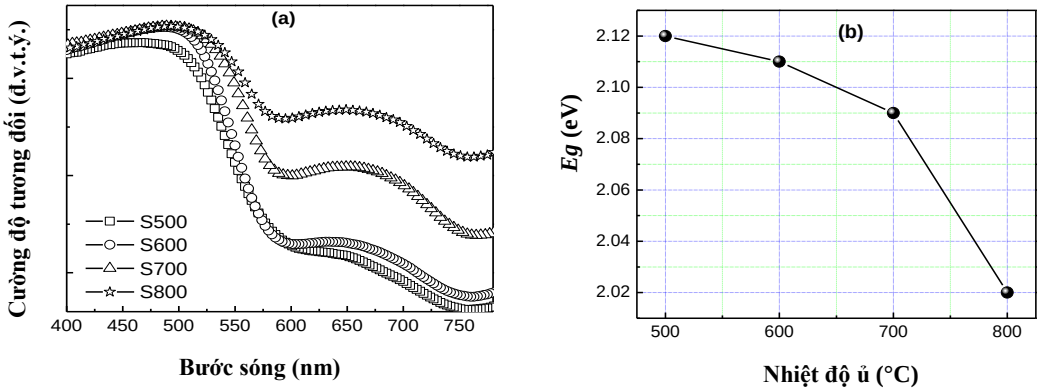
3.2.2. Tính chất quang học của vật liệu $BiFeO_3$

Tính chất hấp thụ quang học của vật liệu $BiFeO_3$ được đánh giá thông qua phổ hấp thụ UV - Vis. Dạng phổ hấp thụ của vật liệu $BiFeO_3$ (mẫu thủy nhiệt trong thời gian khác nhau) được biểu diễn trên Hình 3.16a. Ta có thể nhận thấy phổ hấp thụ của tất cả các mẫu có đỉnh hấp thụ ở vị trí bước

sóng 500 nm, bờ hấp trong khoảng bước sóng 500 ÷ 600 nm là do sự chuyển mức điện tử từ trạng thái 2*p* của O trong vùng hoá trị lên trạng thái 3*d* của Fe trong vùng dẫn. Bờ hấp thụ trong khoảng bước sóng 650 ÷ 750 nm là do điện tử chuyển từ mức năng lượng t_{2g} lên mức năng lượng e_g của orbital *d* của ion Fe^{3+}. Vì vậy, độ rộng vùng cấm năng lượng của vật liệu $BiFeO_3$ được tính ở vị trí bờ hấp thụ thứ nhất (bước sóng khoảng 500 ÷ 600 nm). Hình 3.16b minh hoạ cách tính E_g của mẫu H2, giá trị E_g của các mẫu còn lại được xác định bằng cách làm tương tự. Kết quả cho thấy, độ rộng vùng cấm thay đổi trong khoảng 2,08 ÷ 2,03 eV khi thời gian thủy nhiệt thay đổi từ 2 tới 12 giờ.



Hình 3.16. (a) Phổ hấp thụ UV-Vis của các mẫu SS, HT và SG; (b) Giá trị $(\alpha.hv)^2$ biểu diễn theo năng lượng photon (hv) của mẫu SG



Hình 3.18. (a) Phổ hấp thụ và (b) E_g của các mẫu S500, S600, S700 và S800

Hình 3.18a là phổ hấp thụ của các mẫu S500, S600, S700 và S800. Quan sát trên hình ta thấy, tất cả các mẫu có đỉnh hấp thụ xuất hiện ở vị trí bước sóng 500 nm, hai bờ hấp thụ ở khoảng bước sóng 500 ÷ 600 nm và 650 ÷ 750 nm. Khi nhiệt độ ủ mẫu tăng đỉnh hấp thụ, bờ hấp thụ và chân bờ hấp thụ thứ nhất dịch về phía bước sóng dài. Cường độ hấp thụ ở khoảng bước sóng 650 ÷ 750 nm tăng lên. Nguyên nhân là do khi nhiệt độ ủ mẫu tăng kích thước tinh thể và tỉ số méo mạng *c/a* tăng đã làm thay đổi cấu trúc vùng năng lượng của vật liệu $BiFeO_3$ dẫn tới giảm E_g (Hình 3.18b).

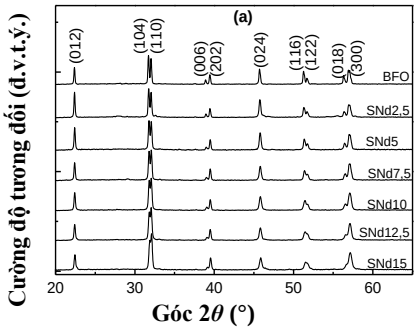
Như đã đề cập ở trên mẫu chế tạo theo phương pháp sol-gel ủ ở nhiệt độ 800 °C trong thời gian 7 giờ là điều kiện tối ưu để mẫu chế tạo có cấu trúc đơn pha. Mẫu chế tạo trong điều kiện này có độ rộng vùng cấm khoảng 2,02 eV. Đây là cơ sở cho việc nghiên cứu ảnh hưởng của các ion tạp chất khi pha vào mạng chủ $BiFeO_3$ lên tính chất quang học của vật liệu và sẽ được thảo luận trong chương 4 và chương 5 của luận án.

Chương 4: CẤU TRÚC TINH THỂ, TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU $BiFeO_3$ PHA TẠP ION ĐẤT HIẾM

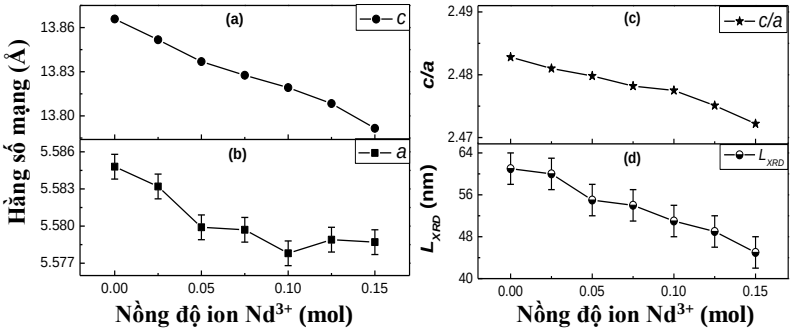
4.1. Cấu trúc tinh thể, tính chất dao động và hình thái bề mặt của vật liệu $Bi_{1-x}RE_xFeO_3$ (*RE* = Nd, Gd, Sm, Y; *x* = 0,00 ÷ 0,20)

4.1.1. Cấu trúc tinh thể của vật liệu $Bi_{1-x}RE_xFeO_3$

Hình 4.1a là giản đồ XRD của hệ mẫu $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$ (x = 0,00 ÷ 0,15). Hằng số mạng *a*, *c*, tỉ số *c/a* và kích thước tinh thể L_{XRD} đều giảm khi nồng độ tạp chất tăng (Hình 4.2). Nguyên nhân là do bán kính ion Nd^{3+} (1,109 Å) nhỏ hơn bán kính Bi^{3+} (1,17 Å) nên khi Nd^{3+} được thế vào vị trí Bi^{3+} làm co mạng tinh thể, giảm hằng số mạng.

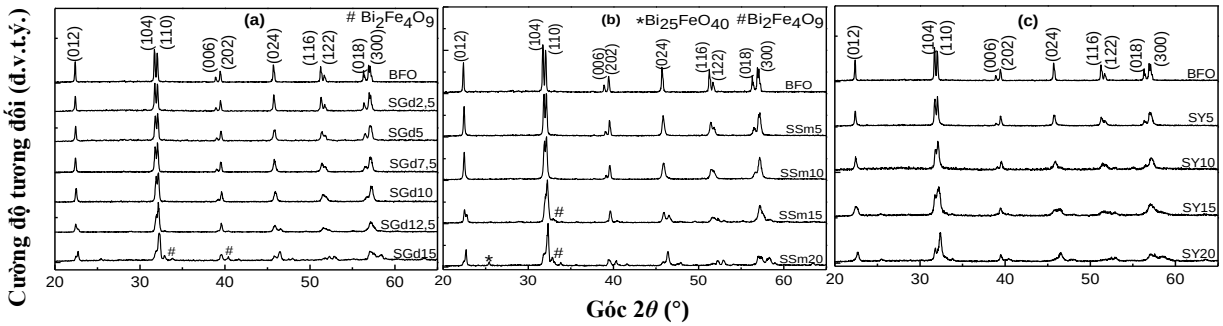


Hình 4.1a. Giản đồ XRD của các mẫu trong hệ SNd

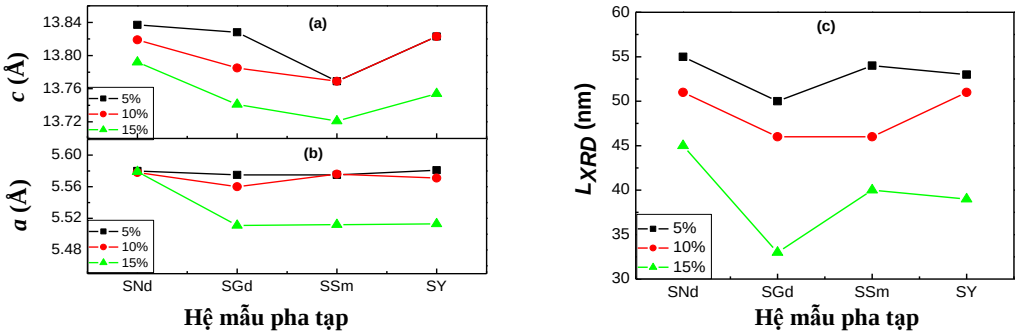


Hình 4.2. Sự phụ thuộc thông số mạng tinh thể theo nồng độ pha tạp (a) Hằng số c; (b) Hằng số a; (c) Tỉ số c/a; (d) L_{XRD}

Hình 4.3 là giản đồ XRD của hệ mẫu SGd, SSm và SY. Trong cả ba hệ SGd, SSm và SY, khi nồng độ tạp chất thấp (< 15% mol) không thấy sự chuyển pha cấu trúc của vật liệu. Khi nồng độ tạp chất là 15% mol đối với hệ SGd và SSm, 20% mol đối với SY, giản đồ XRD xuất hiện đỉnh đặc trưng của pha $Bi_2Fe_4O_9$ và $Bi_{25}FeO_{40}$, đỉnh (104) và (110) có xu hướng sát nhập lại thành một đỉnh, đỉnh (012) bị tách thành 2 đỉnh. Kết quả này cho thấy cấu trúc của vật liệu có dấu hiệu chuyển pha từ cấu trúc mặt thoi sang cấu trúc trực thoi. Hằng số mạng tinh thể và kích thước tinh thể của các hệ mẫu phụ thuộc nồng độ tạp chất được chỉ ra trên Hình 4.4.

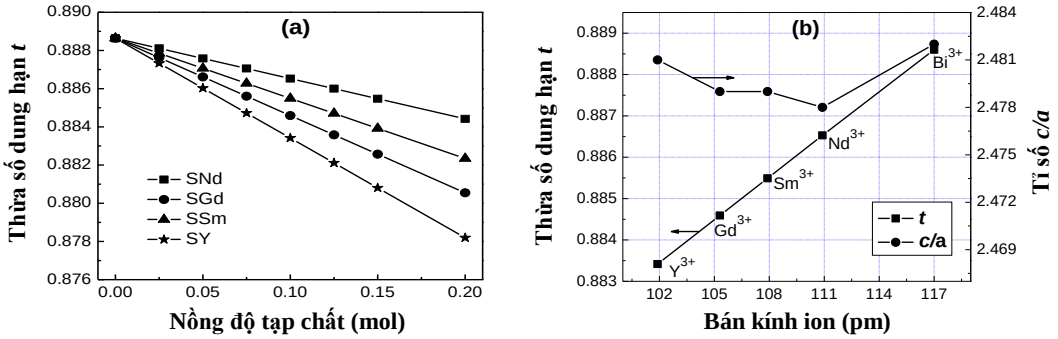


Hình 4.3. Giản đồ XRD của hệ mẫu (a) SGd, (b) SSm và (c) SY

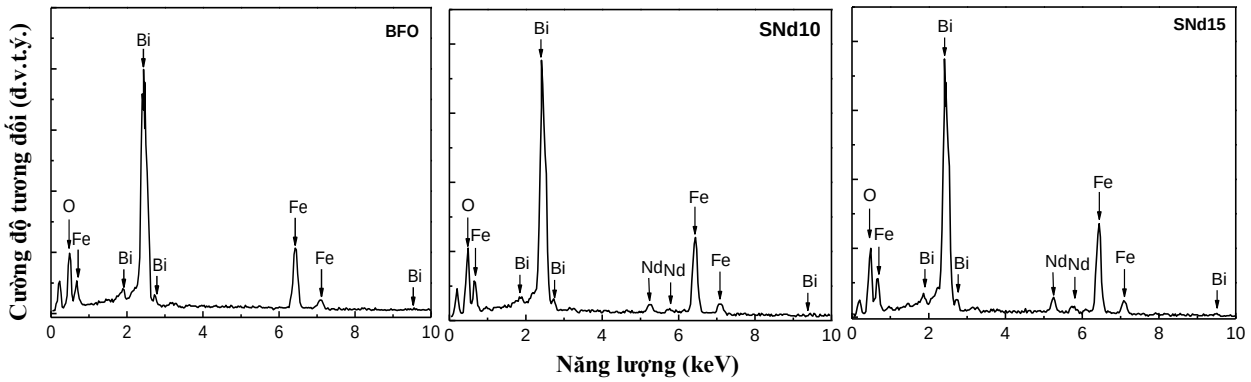


Hình 4.4. (a, b) Hằng số mạng tinh thể; (c) L_{XRD} của các hệ mẫu ở các nồng độ tạp chất khác nhau

Do ion Fe ở các hóa trị khác nhau đều có bán kính nhỏ hơn nhiều so với bán kính ion của các nguyên tố đất hiếm nên khả năng ion đất hiếm thay thế vào vị trí ion Fe là rất khó. Tuy nhiên, bán kính ion của các nguyên tố đất hiếm gần bằng bán kính ion Bi^{3+} nên khả năng thay thế của ion đất hiếm vào vị trí ion Bi^{3+} là rất lớn. Bán kính ion của các nguyên tố đất hiếm nhỏ hơn bán kính ion Bi^{3+}, nên khi ion đất hiếm thay thế vị trí ion Bi^{3+} sẽ làm co mạng tinh thể và giảm hằng số mạng tinh thể. Chúng ta có thể sử dụng thừa số dung hạn Goldschmid (*t*) để xác định mức độ méo mạng tinh thể $BiFeO_3$ dựa trên bán kính các ion. Thừa số dung hạn Goldschmid *t* của các mẫu pha tạp ion đất hiếm với các nồng độ tạp chất khác nhau được trình bày trên Hình 4.7a. Như vậy, thừa số dung hạn *t* giảm mạnh nhất ứng với hệ SY, giảm ít nhất ứng với hệ SNd. Do đó, theo lí thuyết Goldschmid hệ SY có tỉ số méo mạng *c/a* lớn nhất, hệ SNd có tỉ số méo mạng *c/a* nhỏ nhất. Kết quả thực nghiệm của chúng tôi có sự phù hợp với lí thuyết của Goldschmid. Hình 4.7b biểu diễn quy luật biến đổi giữa thừa số dung hạn *t* và tỉ số *c/a* thực nghiệm của các mẫu pha tạp với nồng độ tạp chất là 10% mol. Kết quả cho thấy hai quy luật biến đổi này là phù hợp nhau. Ngoài ra, ảnh hưởng tới hằng số mạng tinh thể, kích thước tinh thể và tỉ số méo mạng còn một số nguyên nhân khác như: Độ âm điện của các nguyên tố thay thế; Sự khuyết ôxy trong cấu trúc; Các hiện tượng méo mạng tinh thể xảy ra trong cấu trúc.



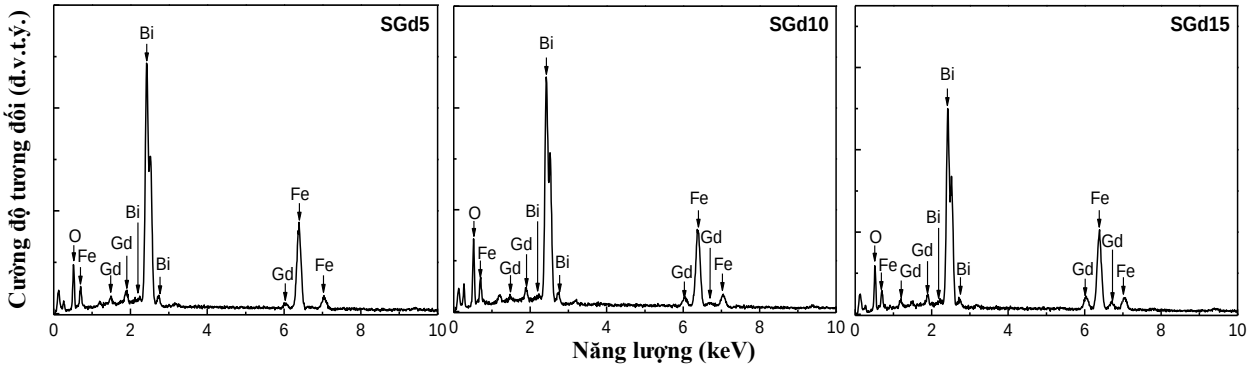
Hình 4.7. (a) Sự thay đổi của thừa số dung hạn Goldschmid t theo nồng độ tạp chất của các hệ SNd, SGd, SSm và SY; (b) Thừa số dung hạn Goldschmid t và tỉ số c/a của các mẫu pha tạp với nồng độ tạp chất là 10% mol



Hình 4.8. Phổ EDS của các mẫu BFO, SNd5, SNd10 và SNd15

Hình 4.8 và Hình 4.9 là phổ EDS của các mẫu trong hệ SNd và SGd. Phổ EDS của mẫu BFO cho thấy sự có mặt của các nguyên tố Bi, Fe, O trong mẫu chế tạo. Trên phổ EDS của các mẫu SNd5, SNd10 và SNd15 trong hệ SNd ngoài các vị trí đỉnh đặc trưng cho nguyên tố Bi, Fe, O còn xuất hai đỉnh tại vị trí có năng lượng 5,23 và 5,75 keV, hai đỉnh phổ này đặc trưng của các nguyên tử Nd. Cường độ các đỉnh này tăng khi nồng độ ion Nd^{3+} tăng. Phổ EDS của các mẫu SGd5, SGd10 và SGd15 ngoài các đỉnh đặc trưng của nguyên tử Bi, Fe, O còn thấy xuất hiện các đỉnh ở vị trí 1,17;

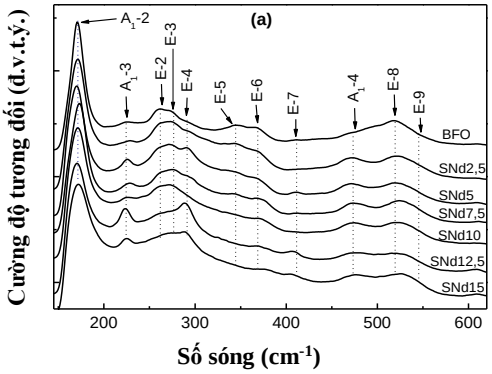
1,88; 6,03 và 6,72 keV, các đỉnh này đặc trưng cho nguyên tử Gd. Khi nồng độ ion Gd^{3+} tăng ta nhận thấy cường độ các đỉnh ở vị trí 6,03 và 6,72 keV tăng. Dựa vào dữ liệu về tỉ lệ phần trăm nguyên tử chúng tôi xác định được công thức hợp phần của các mẫu. Kết quả cho thấy trong tất cả các mẫu lượng nguyên tử O được xác định là thiếu so với tỉ lệ nguyên tử đã được tính toán khi chế tạo mẫu. Nồng độ tạp chất khác nhau cũng dẫn tới sự khuyết O là khác nhau.



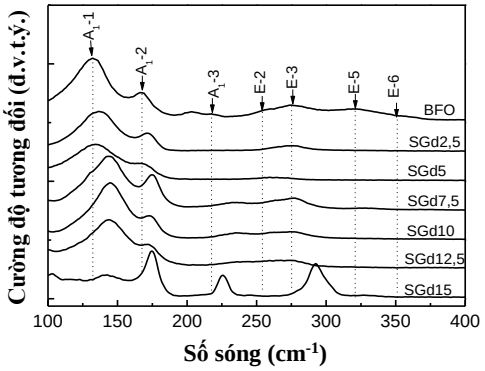
Hình 4.9. Phổ EDS của mẫu SGd5, SGd10 và SGd15

4.1.2. Tính chất dao động của vật liệu $Bi_{1-x}RE_xFeO_3$

Hình 4.10 là phổ tán xạ Raman của các mẫu trong hệ SNd. Phổ tán xạ Raman của hệ SNd xuất hiện 11 mode dao động trong tổng số 13 mode tích cực Raman của tinh thể $BiFeO_3$. Các mode A_1-2, *E*-2, *E*-3 đặc trưng cho dao động của liên kết Bi - O dịch về phía số sóng lớn đồng thời có sự mở rộng đỉnh khi nồng độ Nd^{3+} tăng. Kết quả thu được từ phổ tán xạ Raman và giản đồ XRD của các mẫu trong hệ SNd cho thấy ion Nd^{3+} đã thay thế vào vị trí ion Bi^{3+} trong cấu trúc tinh thể $BiFeO_3$.



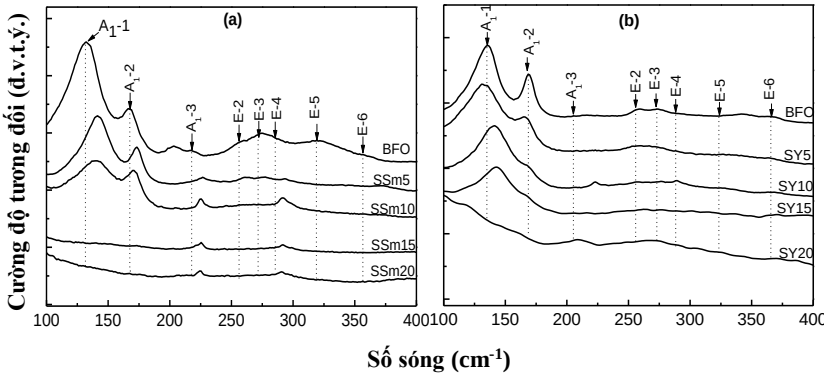
Hình 4.10. (a) Phổ tán xạ Raman của hệ SNd



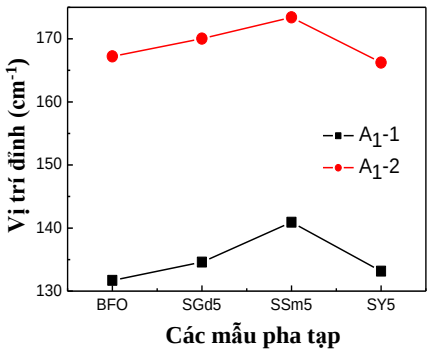
Hình 4.11. Phổ tán xạ Raman của hệ SGd

Phổ tán xạ Raman của các mẫu trong hệ SGd cũng cho kết quả tương tự hệ SNd. Phổ tán xạ Raman của các mẫu SGd được trình bày trong Hình 4.11. Khi nồng độ ion Gd^{3+} tăng các đỉnh phổ tán xạ Raman có sự mở rộng đồng thời có xu hướng dịch về phía số sóng lớn. Khi nồng độ ion Gd^{3+} tăng tới 15% mol ta thấy cường độ đỉnh A_1-1 giảm mạnh, cường độ các đỉnh A_1-2, A_1-3, *E*-4 được tăng cường và có sự dịch đỉnh về phía số sóng lớn. Kết quả này kết hợp với kết quả giản đồ XRD cho thấy có dấu hiệu của sự chuyển pha từ cấu trúc mặt thoi sang cấu trúc trực thoi. Phổ tán xạ Raman của hệ SSm và SY được biểu diễn trên Hình 4.12. Trong cả hai hệ SSm và SY khi nồng độ tạp chất tăng, các đỉnh đặc trưng cho dao động của liên kết Bi - O dịch về phía số sóng lớn. Khi nồng độ tạp chất lớn (≥ 15% mol đối với hệ SSm; ≥ 20% mol đối với hệ SY), một số đỉnh của phổ tán xạ Raman có cường độ giảm mạnh thậm chí không xuất hiện. Đây là dấu hiệu cho thấy có sự chuyển pha cấu trúc và có sự phù hợp với kết quả giản đồ XRD.

Để đánh giá ảnh hưởng của các ion đất hiếm khác nhau lên phổ dao động của vật liệu $BiFeO_3$, chúng tôi so sánh phổ tán xạ Raman của mẫu BFO và các mẫu pha tạp Gd^{3+}, Sm^{3+}, Y^{3+} với cùng nồng độ tạp chất là 5% mol. Chúng tôi nhận thấy vị trí các đỉnh A_1-1, A_1-2 của các mẫu SGd5, SSm5, SY5 dịch về phía số sóng lớn so với mẫu BFO (Hình 4.13). Đối với các tạp chất khác nhau, các đỉnh này có sự dịch đỉnh là khác nhau.



Hình 4.12. Phổ tán xạ Raman (a) Hệ SSm và (b) Hệ SY



Hình 4.13. Vị trí đỉnh A_1-1, A_1-2 của các mẫu BFO, SGd5, SSm5

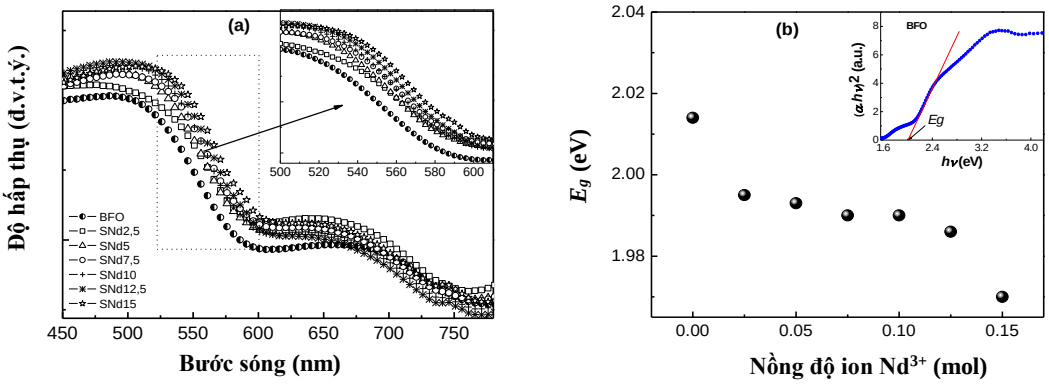
4.1.3. Hình thái bề mặt của vật liệu $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$

Hình thái bề mặt và kích thước tinh thể của vật liệu $BiFeO_3$ được xác định thông qua ảnh SEM và TEM. Ảnh TEM cho thấy tinh thể $BiFeO_3$ có dạng lục giác, kích thước tinh thể khoảng 50 ÷ 70 nm, phù hợp với kích thước tinh thể xác định từ dữ liệu đo giản đồ XRD. Ảnh SEM của các mẫu trong hệ SNd có hình thái bề mặt của các mẫu không đồng đều và có sự kết đám các hạt với nhau. Đối với các mẫu SNd2,5; SNd5 và SNd7,5 các hạt có xu hướng phát triển theo một chiều và có dạng hình que. Các mẫu còn lại của hệ SNd hạt có dạng giả cầu, biên hạt không rõ ràng và kích thước hạt có xu hướng giảm khi nồng độ ion Nd^{3+} tăng.

4.2. Tính chất vật lí của vật liệu $Bi_{1-x}RE_xFeO_3$ (*RE* = Nd, Gd, Sm, Y)

4.2.1. Tính chất quang học của vật liệu $Bi_{1-x}RE_xFeO_3$

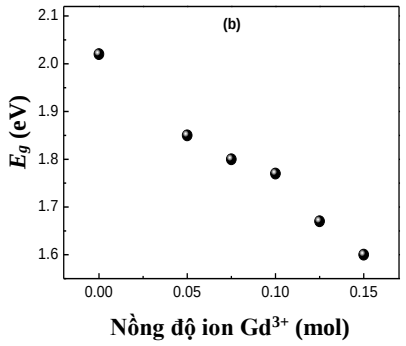
Ảnh hưởng của ion đất hiếm lên tính chất quang học của vật liệu $BiFeO_3$ được xác định thông qua phổ hấp thụ quang học. Hình 4.16a là phổ hấp thụ của các mẫu trong hệ SNd. Ta nhận thấy phổ hấp thụ của tất các mẫu có hai bờ hấp thụ ở vị trí bước sóng khoảng 500 ÷ 600 nm và 650 ÷ 730 nm.



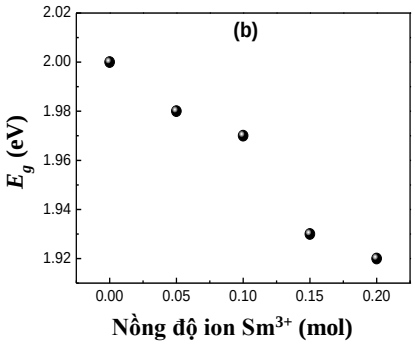
Hình 4.16. (a) Phổ hấp thụ của các mẫu trong hệ SNd và (b) E_g phụ thuộc theo nồng độ ion Nd^{3+}

Bờ hấp thụ thứ nhất dịch về phía bước sóng lớn khi nồng độ tạp chất tăng dẫn tới E_g giảm (Hình 4.16b). Ngoài ra, phổ hấp thụ của các mẫu SNd10, SNd12,5 và SNd15 xuất hiện một đỉnh hấp thụ nhỏ ở khoảng bước sóng 750 nm. Tương tự như hệ SNd, phổ hấp thụ của các mẫu trong hệ SGd, SSm và SY đều thấy xuất hiện hai bờ hấp thụ tại vị trí bước sóng khoảng 500 ÷ 600 nm và 650 ÷ 730 nm.

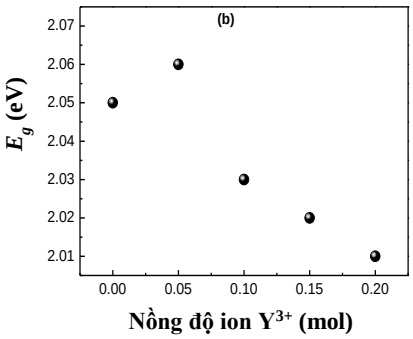
Độ rộng vùng cấm phụ thuộc nồng độ tạp chất của các hệ SGd, SSm và SY lần lượt được thể hiện trên Hình 4.17b, Hình 4.18b và Hình 4.19b.



Hình 4.17b. E_g phụ thuộc theo nồng độ Gd^{3+}



Hình 4.18b. E_g phụ thuộc theo nồng độ Sm^{3+}

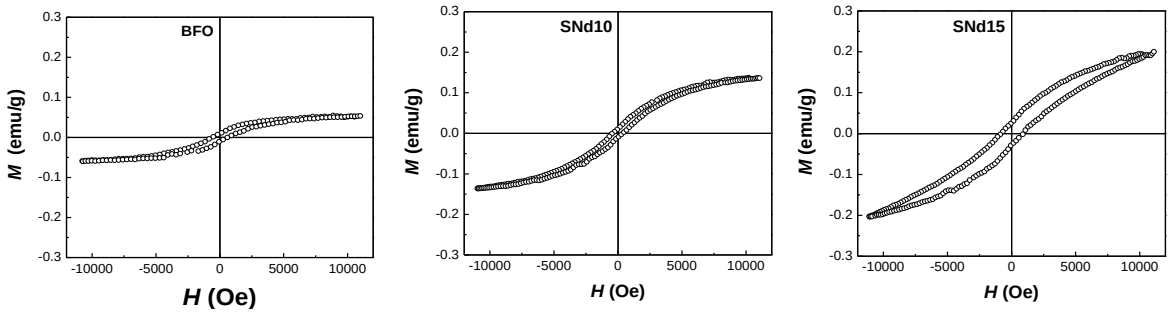


Hình 4.19b. E_g phụ thuộc theo nồng độ Y^{3+}

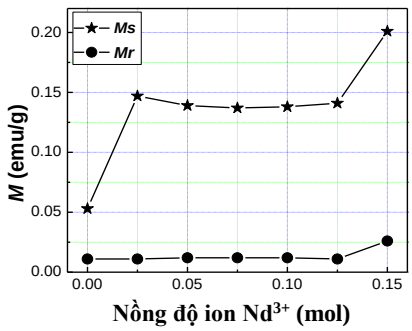
Phổ hấp thụ quang học của các mẫu pha tạp ion đất hiếm đều có đặc điểm chung là: bờ hấp thụ, đỉnh hấp thụ và chân bờ hấp thụ dịch về phía bước sóng lớn, độ rộng vùng cấm hiệu dụng của vật liệu $BiFeO_3$ giảm khi nồng độ tạp chất tăng. Vật liệu $BiFeO_3$ pha tạp ion đất hiếm tạo ra các mức năng lượng tạp chất trong vùng cấm làm giảm độ rộng vùng cấm của vật liệu.

4.2.2. Tính chất từ của vật liệu $Bi_{1-x}RE_xFeO_3$

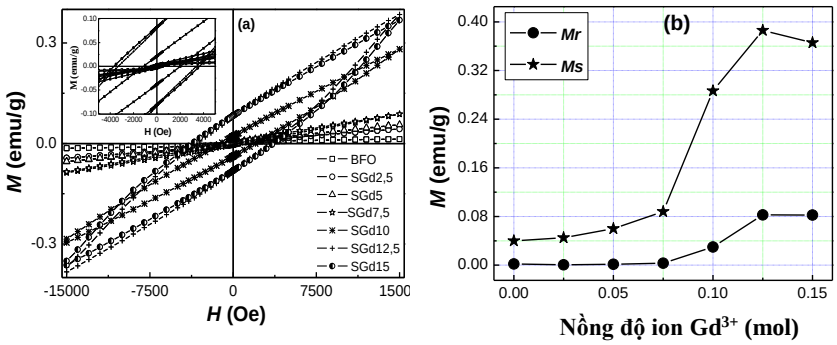
Ảnh hưởng của ion đất hiếm lên tính chất từ của vật liệu $BiFeO_3$ được xác định thông qua phép đo chu trình từ trễ. Hình 4.20 là chu trình từ trễ của mẫu BFO và các mẫu trong hệ SNd. Giá trị *Ms, Mr* của vật liệu $BiFeO_3$ thay đổi theo nồng độ ion Nd^{3+} được chỉ ra trên Hình 4.21. Giá trị *Ms, Mr* tăng là do: (i) khi pha tạp Nd^{3+} vào mạng chủ $BiFeO_3$, tạo ra các nút khuyết O. Để cân bằng điện tích thì một số nguyên tử Fe sẽ phải giảm hóa trị, nghĩa là trong mẫu xuất hiện ion Fe^{2+}. Khi đó, trong mẫu có thêm tương tác trao đổi kép Fe^{2+} - O^{2-} - Fe^{3+}; (ii) Nd^{3+} có từ tính nên khi pha tạp Nd^{3+} vào mạng chủ $BiFeO_3$ sẽ xuất hiện các tương tác siêu trao đổi Nd^{3+} -O^{2-} - Nd^{3+}, Nd^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}.



Hình 4.20. Chu trình từ trễ của mẫu BFO và các mẫu trong hệ SNd



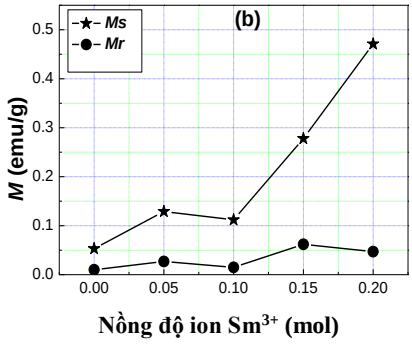
Hình 4.21. Ms, Mr của hệ SNd



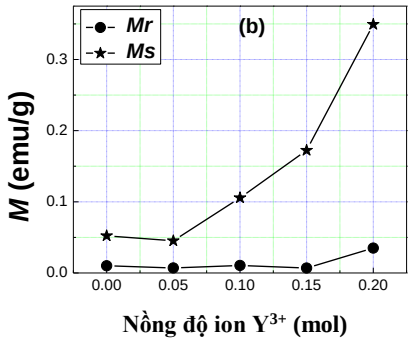
Hình 4.22. (a) Chu trình từ trễ và (b) Ms, Mr của hệ SGd

Hình 4.22a là chu trình từ trễ của các mẫu trong hệ SGd. Giá trị *Ms, Mr* của các mẫu trong hệ SGd được chỉ ra trên Hình 4.22b. Tương tự như hệ SNd và SGd, chu trình từ trễ của các mẫu trong

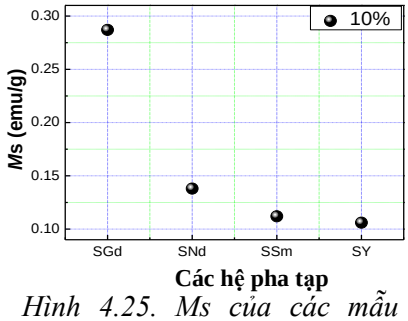
hệ SSm và SY cho thấy các mẫu thể hiện tính chất sắt từ yếu. Giá trị *Ms*, *Mr* phụ thuộc vào nồng độ tạp chất được chỉ ra trên Hình 4.23b, Hình 4.24b. Để so sánh ảnh hưởng của các ion đất hiếm khác nhau lên tính chất từ của vật liệu $BiFeO_3$, chúng tôi khảo sát chu trình từ trễ của các mẫu trong hệ SGd, SNd, SSm, SY với cùng nồng độ pha tạp là 10% mol, trong cùng điều kiện đo. Giá trị *Ms* của các mẫu này được biểu diễn trên Hình 4.25. Kết quả này cho thấy mẫu pha tạp Gd^{3+} cải thiện tính chất từ tốt hơn so với các mẫu pha tạp Nd^{3+}, Sm^{3+}, Y^{3+}.



Hình 4.23b. Ms, Mr của hệ SSm



Hình 4.24b. Ms, Mr của hệ SY



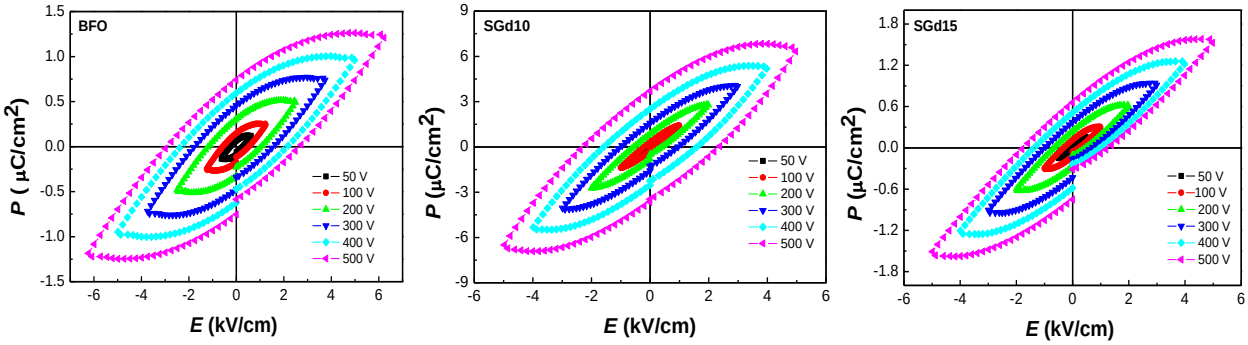
Hình 4.25. Ms của các mẫu trong hệ SGd, SNd1, SSm, SY với nồng độ tạp chất là 10% mol

4.2.3. Tính chất điện của vật liệu $Bi_{1-x}RE_xFeO_3$

Ảnh hưởng của ion đất hiếm lên tính chất điện của vật liệu $BiFeO_3$ được xác định thông qua phép đo phổ trở kháng. Kết quả cho thấy khi nồng độ tạp chất thấp đóng góp vào phổ trở kháng của vật liệu gồm trở kháng nội hạt và biên hạt. Khi nồng độ tạp chất cao, đóng góp vào phổ trở kháng chỉ có trở kháng nội hạt. Dựa vào mạnh điện tương đương ta xác định được điện trở của biên hạt vào nội hạt đóng góp vào trở kháng của từng mẫu.

4.2.4. Tính chất sắt điện của vật liệu $BiFeO_3$ pha tạp ion Gd^{3+}

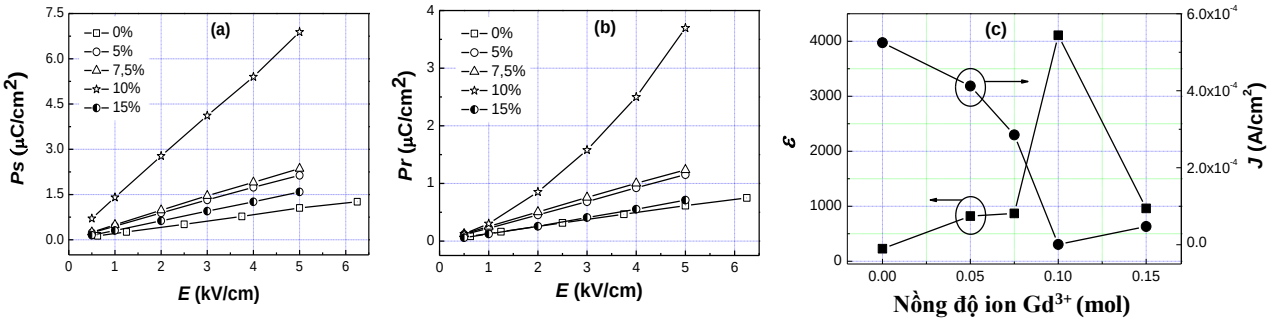
Hình 4.29 là chu trình điện trễ của mẫu BFO và các mẫu trong hệ SGd đo ở nhiệt độ phòng. Vật liệu $BiFeO_3$ có Ps = 0,129 ÷ 1,260 μC/cm^2, Pr = 0,083 ÷ 0,749 μC/cm^2, Ec = 0,273 ÷ 2,811 kV/cm, ε = 228. Giá trị *Ps, Pr,* ε và mật độ dòng rò thay đổi theo nồng độ ion Gd^{3+} được chỉ ra trên Hình 4.30. Giá trị *Ps, Pr,* ε tăng khi nồng độ ion Gd^{3+} tăng từ 0 tới 10% mol, sau đó giảm khi nồng độ ion Gd^{3+} tăng tới 15% mol. Hơn nữa, vật liệu $BiFeO_3$ có mật độ dòng rò 5,249.10^{-4} A/cm^2, khi pha tạp ion Gd^{3+} vào mạng chủ $BiFeO_3$ làm mật độ dòng rò giảm và có giá trị nhỏ nhất khi nồng độ ion Gd^{3+} là 10% mol (Hình 4.30c).



Hình 4.29. Chu trình điện trễ của mẫu BFO; SGd10 và SGd15

Kết quả thu được cho thấy tính chất ferroic của vật liệu $BiFeO_3$ được cải thiện bằng cách pha tạp Gd^{3+} vào mạng chủ $BiFeO_3$. Nồng độ tạp chất là 12,5% mol, tính chất sắt từ được cải thiện tốt nhất. Nồng độ tạp chất là 10% mol, tính chất sắt điện được cải thiện tốt nhất. Vì vậy, nồng độ tạp chất trong

khoảng từ 10% tới 12,5% mol là thích hợp để cải thiện đồng thời cả tính chất sắt điện và tính chất sắt từ của vật liệu $BiFeO_3$.



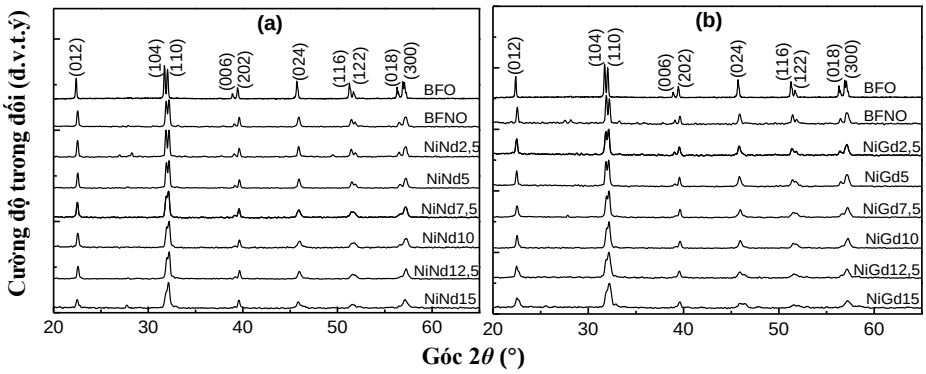
Hình 4.30. Các đại lượng đặc trưng cho tính chất sắt điện của vật liệu $BiFeO_3$ và các mẫu trong hệ SGd: (a) Ps; (b) Pr; (c) ε và J

Chương 5: CẤU TRÚC TINH THỂ, TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU $BiFeO_3$ PHA TẠP ĐỒNG THỜI ION ĐẤT HIẾM VÀ KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP

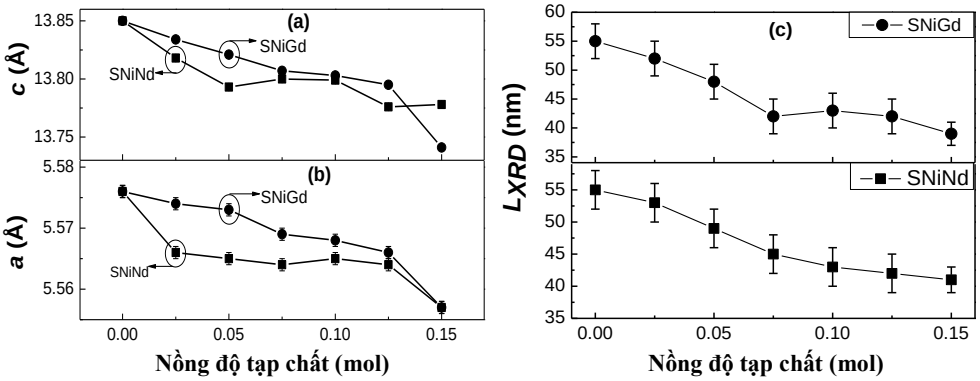
5.1. Cấu trúc tinh thể, tính chất dao động và hình thái bề mặt của vật liệu $Bi_{1-x}RE_xFe_{0,975}Ni_{0,025}O_3$ (*RE* = Nd, Gd; *x* = 0,00 ÷ 0,15)

5.1.1. Cấu trúc tinh thể của vật liệu $Bi_{1-x}RE_xFe_{0,975}Ni_{0,025}O_3$

Hình 5.1 là giản đồ XRD của hệ mẫu $Bi_{1-x}Nd_xFe_{0,975}Ni_{0,025}O_3$ và $Bi_{1-x}Gd_xFe_{0,975}Ni_{0,025}O_3$ với nồng độ (x = 0,00 ÷ 0,15). Trong cả hai hệ SNiNd và SNiGd, bán kính ion của Nd^{3+} (hoặc Gd^{3+}) nhỏ hơn bán kính ion Bi^{3+}, bán kính ion của Ni^{2+} nhỏ hơn bán kính ion của Fe^{3+}. Khi pha tạp đồng thời (Nd^{3+}- Ni^{2+}) hoặc (Gd^{3+} - Ni^{2+}) vào mạng chủ $BiFeO_3$ làm co mạng tinh thể dẫn tới sự giảm hằng số mạng tinh thể (Hình 5.2).

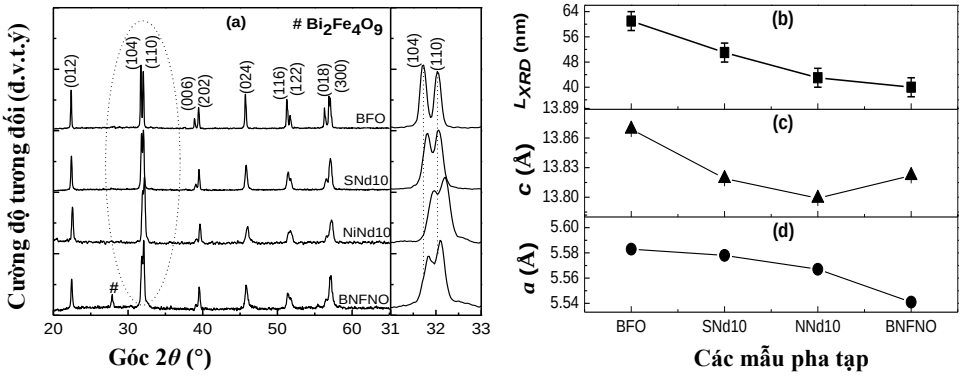


Hình 5.1. Giản đồ XRD của $BiFeO_3$ pha tạp đồng thời ion đất hiếm và kim loại chuyển tiếp (a) Hệ SNiNd và (b) Hệ SNiGd



Hình 5.2. (a) Hằng số mạng tinh thể a; (b) Hằng số mạng tinh thể c; (c) Kích thước tinh thể của các mẫu trong hệ SNiNd và SNiGd

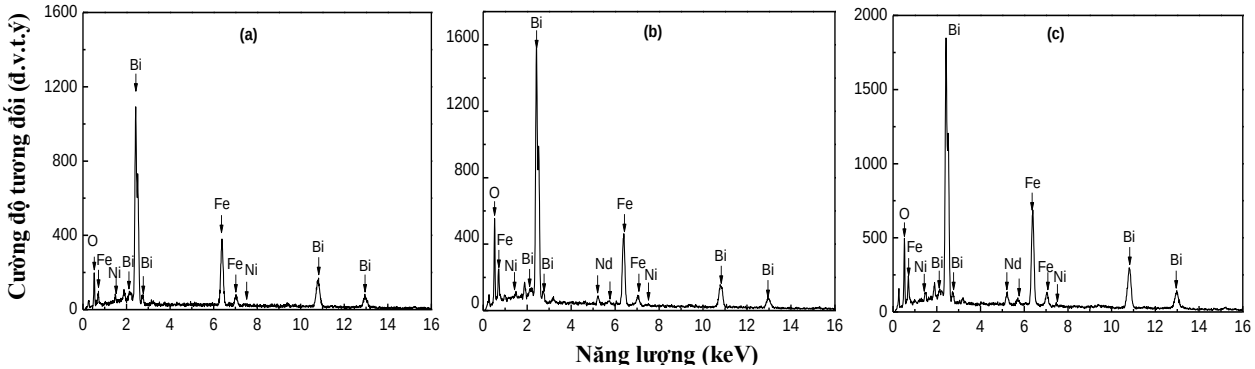
Ngoài ra, giản đồ XRD của mẫu NiNd15 và NiGd15 cho thấy đỉnh (104) và (110) có xu hướng chồng chập thành một đỉnh đơn, đỉnh (024) có xu hướng tách thành 2 đỉnh. Đây là dấu hiệu cho thấy có sự chuyển pha cấu trúc khi nồng độ tạp chất tăng tới 15% mol.



Hình 5.3. (a) Giản đồ XRD; (b) Kích thước tinh thể; (c) Hằng số mạng tinh thể a;(d) Hằng số mạng tinh thể c của các mẫu BFO, SNd10, NiNd10 và BNFNO

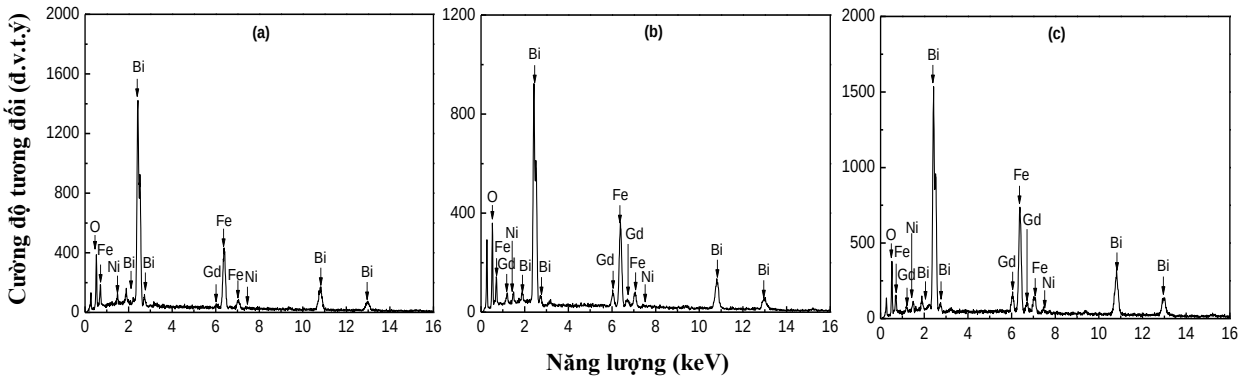
Để thấy rõ ảnh hưởng của (Nd^{3+} - Ni^{2+}) pha tạp đồng thời vào mạng chủ $BiFeO_3$ lên cấu trúc tinh thể, chúng tôi khảo sát giản đồ XRD của mẫu pha tạp đồng thời 10% mol Nd^{3+} và 5% mol Ni^{2+} (mẫu BNFNO) và so sánh với giản đồ XRD của các mẫu BFO, SNd10 và NiNd10 (Hình 5.3a). Hình 5.3b biểu diễn hằng số mạng tinh thể, kích thước tinh thể của các mẫu BFO, SNd10, NiNd10 và BNFNO. Hằng số mạng tinh thể, kích thước tinh thể của các mẫu BFO, SNd10, NiNd10 và BNFNO theo thứ tự giảm dần. Cấu trúc tinh của mẫu pha tạp đồng thời (Nd^{3+} - Ni^{2+}) bị ảnh hưởng mạnh hơn so với mẫu chỉ pha tạp Nd^{3+}. Mức độ ảnh hưởng tăng lên khi tăng nồng độ ion Ni^{2+}.

Hình 5.4 là phổ EDS của các mẫu BNFNO, NiNd5, NiNd10 và NiNd15. Phổ EDS của mẫu BFNO xuất hiện các đỉnh đặc trưng của các nguyên tố Bi, Fe, O và Ni. Phổ EDS của các mẫu NiNd5, NiNd10 và NiNd15 có thêm các đỉnh đặc trưng cho nguyên tố Nd ở vị trí 5,20 và 5,73 keV, cường độ các đỉnh này tăng khi nồng độ ion Nd^{3+} tăng. Điều này cho thấy sự có mặt của Nd trong mẫu là tăng dần khi nồng độ tạp chất tăng.



Hình 5.4. Phổ EDS của các mẫu trong hệ SNiNd: (a) BFNO; (b) NiNd5 và (c) NiNd10

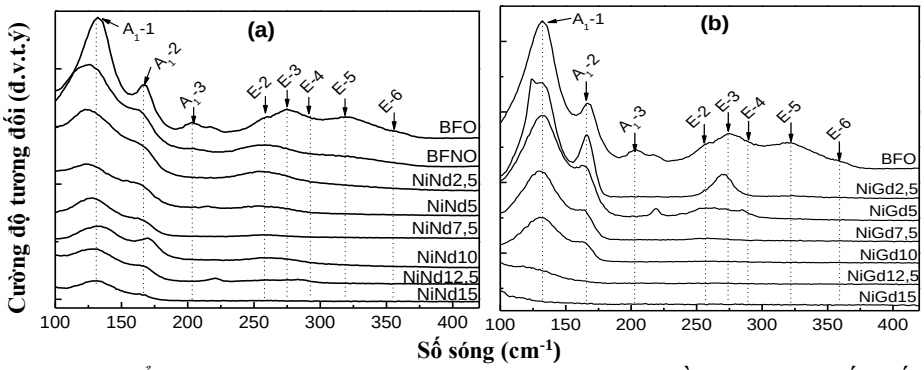
Hình 5.5 là phổ EDS của các mẫu NiGd5, NiGd10 và NiGd15, các đỉnh đặc trưng cho nguyên tố Bi, Fe, O và Ni xuất hiện tại các vị trí tương tự như trong hệ SNiNd. Phổ EDS của các mẫu này có thêm các đỉnh đặc trưng cho nguyên tố Gd tại vị trí 1,22; 6,03 và 6,67 keV. Dựa vào phần trăm nguyên tử, chúng tôi xác định công thức hợp phần của các mẫu. Kết quả cho thấy các mẫu nghiên cứu có thành phần O là thiếu so với tính toán ban đầu.



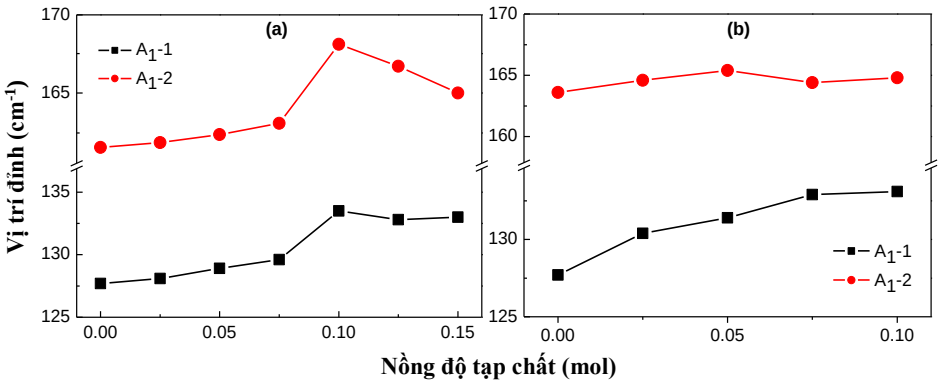
Hình 5.5. Phổ EDS của các mẫu trong hệ SNiGd: (a) NiGd5; (b) NiGd10 và (c) NiGd15

5.1.2. Tính chất dao động của vật liệu $Bi_{1-x}RE_xFe_{0,975}Ni_{0,025}O_3$

Hình 5.6 là phổ tán xạ Raman của các mẫu trong hệ SNiNd và SNiGd. Phổ tán xạ Raman của mẫu BFO trong khoảng số sóng 100 ÷ 400 cm^{-1} xuất hiện 8 mode dao động tại các vị trí 130, 167, 205, 261, 277, 289, 323 và 358 cm^{-1}. Mẫu pha tạp đồng thời (Nd^{3+}- Ni^{2+}), cường độ của các mode dao động này giảm mạnh. Mode A_1-1, A_1-2 có xu hướng dịch sang phía số sóng cao so với mẫu BFNO (Hình 5.7a). Nguyên nhân là do Nd^{3+} thay thế vào vị trí Bi^{3+} làm thay đổi cả về số lượng liên kết Bi - O và độ dài liên kết Bi - O. Đối với hệ pha tạp đồng thời (Gd^{3+}-Ni^{2+}), khi nồng độ Gd^{3+} tăng từ 0 tới 10% mol, các mode A_1-1, A_1-2 dịch về phía số sóng cao (Hình 5.7b). Khi nồng độ ion Gd^{3+} ≥ 12,5% mol, các mode dao động bị dập tắt. Đây là dấu hiệu cho thấy có sự chuyển pha cấu trúc.



Hình 5.6. Phổ tán xạ Raman của vật liệu $BiFeO_3$ pha tạp đồng thời ion đất hiếm và ion Ni^{2+} (a) Hệ SNiNd; (b) Hệ SNiGd

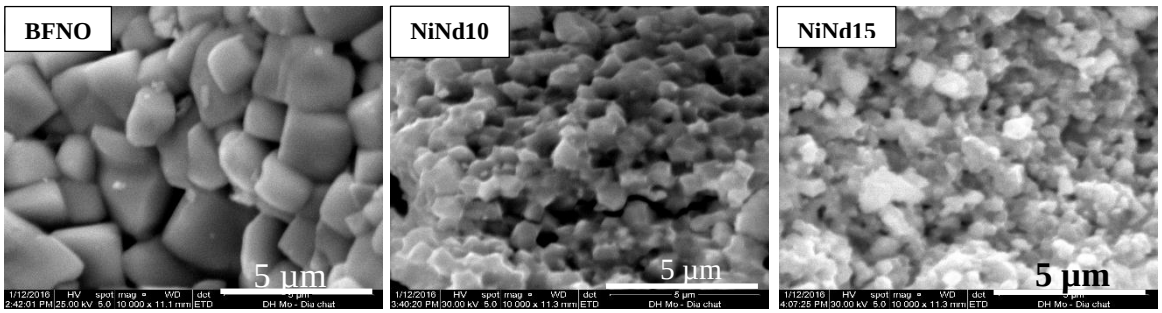


Hình 5.7. Vị trí các mode A_1-1, A_1-2 thay đổi theo nồng độ tạp chất (a) Hệ SNiNd; (b) Hệ SNiGd

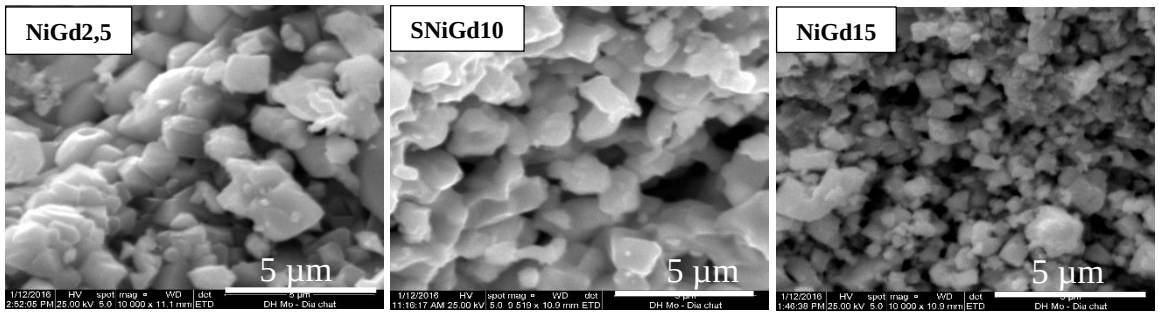
5.1.3. Ảnh hiển vi điện tử quét của vật liệu $Bi_{1-x}RE_xFe_{0,975}Ni_{0,025}O_3$

Hình 5.8 và Hình 5.9 là ảnh SEM của các mẫu trong hệ SNiNd và hệ SNiGd. Ảnh SEM của các mẫu trong hệ SNiNd có hình thái bề mặt là khá đồng đều. Kích thước hạt của mẫu chỉ pha tạp Ni^{2+}

(BFNO) khoảng 2 µm. Đối với các mẫu pha tạp đồng thời (Nd^{3+}-Ni^{2+}) kích thước hạt giảm khi nồng độ tạp chất tăng. Ảnh SEM của các mẫu trong hệ SNiGd có hình thái bề mặt kém đồng đều hơn so với trong hệ SNiNd. Ngoài ra, kính thước hạt được xác định từ ảnh SEM lớn hơn nhiều lần so với kích thước tinh thể được các định bằng công thức Debye Scherer. Kết quả này cho thấy hạt được xác định từ ảnh SEM gồm nhiều tinh thể.



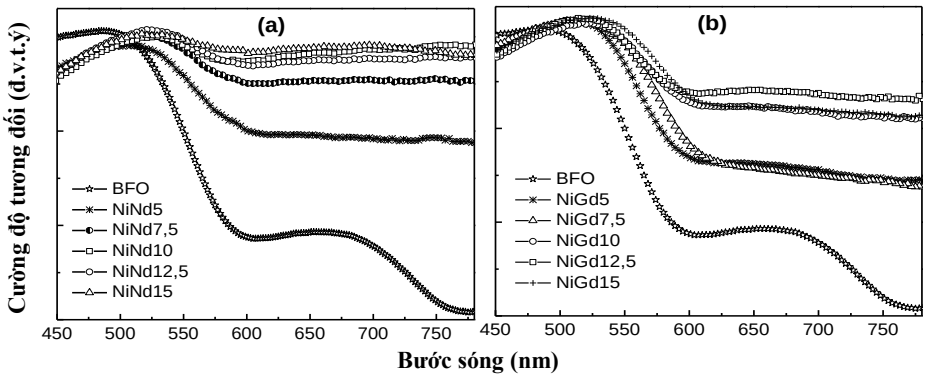
Hình 5.8. Ảnh hiển vi điện tử quét của các mẫu trong hệ SNiNd



Hình 5.9. Ảnh hiển vi điện tử quét của các mẫu trong hệ SNiGd

5.2. Tính chất vật lí của vật liệu $Bi_{1-x}RE_xFe_{0,975}Ni_{0,025}O_3$ (*RE* = Nd, Gd)

5.2.1. Tính chất quang học của vật liệu $Bi_{1-x}RE_xFe_{0,975}Ni_{0,025}O_3$

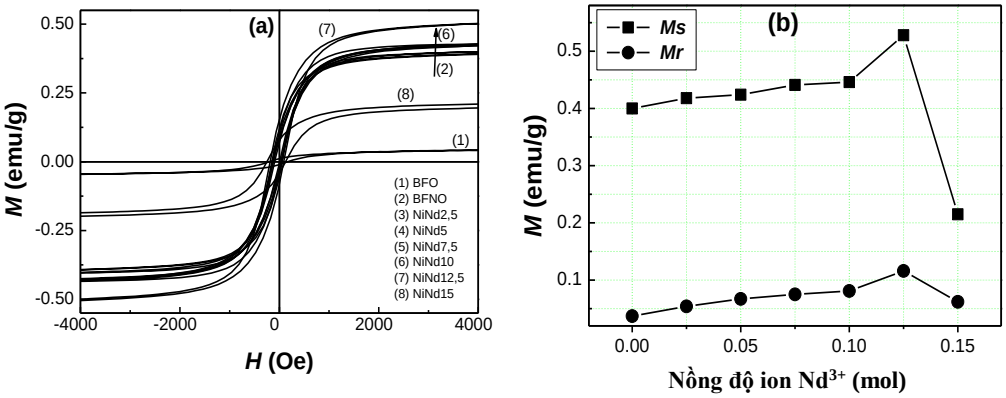


Hình 5.10. Phổ hấp thụ của các mẫu pha tạp đồng thời (a) Hệ SNiNd và (b) Hệ SNiGd

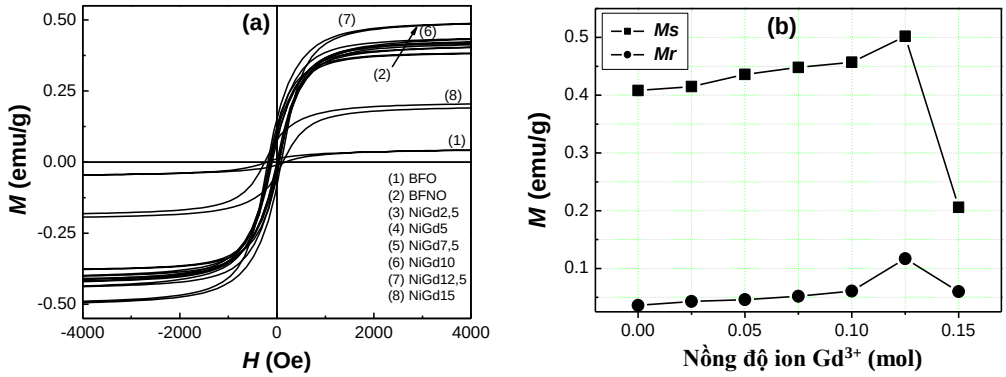
Hình 5.10 là phổ hấp thụ quang học của các mẫu trong hệ SNiNd và hệ SNiGd. Ta thấy phổ hấp thụ của các mẫu pha tạp đồng thời (Nd^{3+} - Ni^{2+}) hoặc (Gd^{3+} - Ni^{2+}) có sự dịch bờ hấp thụ (500 ÷ 600 nm), đỉnh hấp thụ và chân bờ hấp thụ về phía bước sóng lớn khi nồng độ tạp chất tăng. Nguyên nhân là mẫu pha tạp đồng thời tạo ra các mức năng lượng nằm trong vùng cấm dẫn tới E_g của vật liệu giảm.

5.2.2. Tính chất từ của vật liệu $Bi_{1-x}RE_xFe_{0,975}Ni_{0,025}O_3$

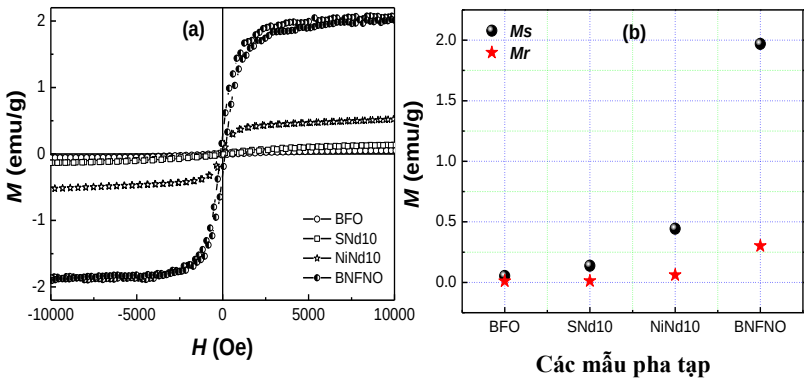
Hình 5.11a và Hình 5.12a là chu trình từ trễ của các mẫu trong hệ SNiNd và hệ SNiGd. Ta nhận thấy, các mẫu pha tạp đồng thời có *Ms*, *Mr* lớn hơn nhiều (khoảng 8 ÷ 10 lần) so với *Ms*, *Mr* của mẫu BFO. Trong cả hai hệ SNiNd và SNiGd, giá trị *Ms* và *Mr* đều tăng khi nồng độ tạp chất tăng và đạt giá trị lớn nhất khi nồng độ tạp chất tăng tới 12,5% mol (Hình 5.11b và Hình 5.12b). Nguyên nhân là do mẫu pha tạp đồng thời có thêm các tương tác siêu trao đổi RE^{3+} - O^{2-} - RE^{3+}, Fe^{3+} - O^{2-} - RE^{3+}, RE^{3+} - O^{2-} - Ni^{2+} làm cho từ độ của mẫu tăng.



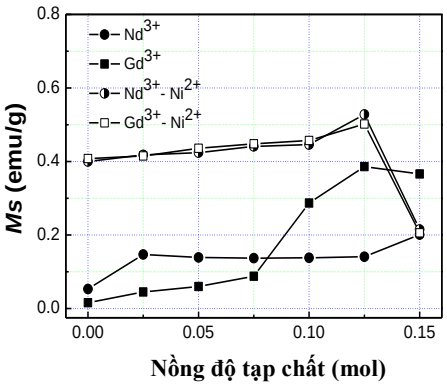
Hình 5.11. (a) Chu trình từ trễ của mẫu BFO và các mẫu trong hệ SNiNd; (b) Giá trị Ms, Mr thay đổi theo nồng độ ion Nd^{3+}



Hình 5.12. (a) Chu trình từ trễ của mẫu BFO và các mẫu trong hệ SNiGd (b) Giá trị Ms, Mr thay đổi theo nồng độ ion Gd^{3+}



Hình 5.13. (a) Chu trình từ trễ và (b) Giá trị Ms, Mr của các mẫu BFO, SNd10, NNd10 và BNFNO

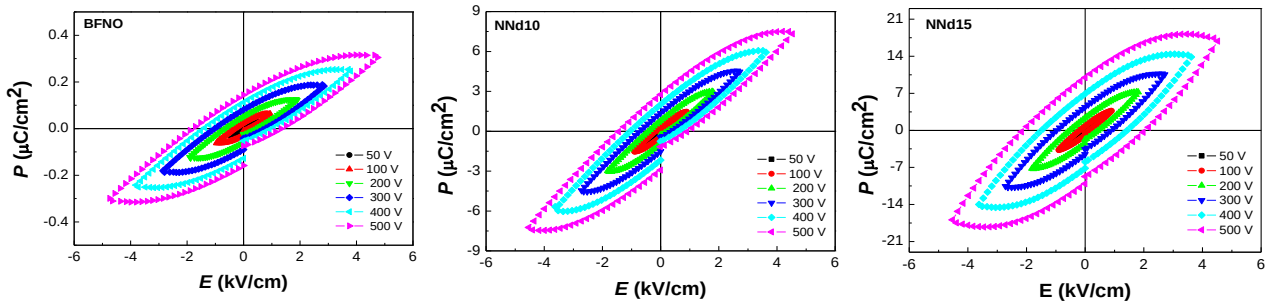


Hình 5.14. Giá trị Ms của mẫu pha tạp đồng thời và mẫu chỉ pha tạp ion đất hiếm thay đổi theo nồng độ tạp chất

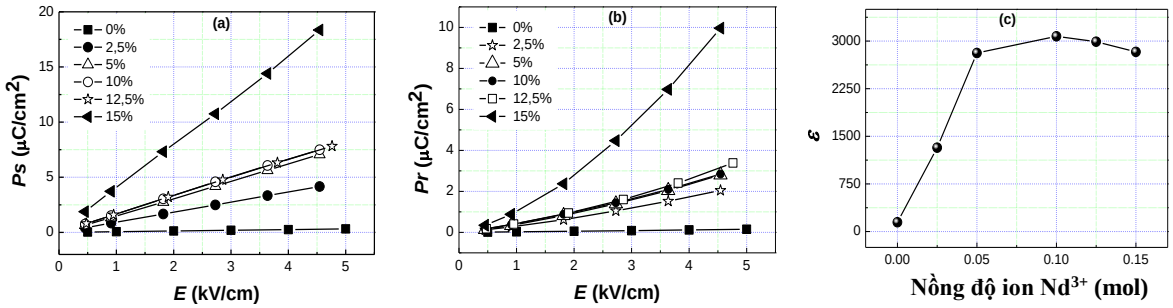
Để thấy rõ ảnh hưởng (Nd^{3+} - Ni^{2+}) lên tính chất từ của vật liệu, chúng tôi đo chu trình từ trễ của mẫu BNFNO và so sánh với chu trình từ trễ của các mẫu BFO, SNd10 và NNd10. Hình 5.13 là chu trình từ trễ và giá trị *Ms*, *Mr* của các mẫu BFO, SNd10 và NiNd10 và BNFNO. Ta nhận thấy giá trị *Ms* và *Mr* của mẫu chỉ pha tạp ion Nd^{3+} hoặc pha tạp đồng thời (Nd^{3+} - Ni^{2+}) lớn hơn hẳn giá trị *Ms* và *Mr* của mẫu BFO. Giá trị *Ms* là 0,053; 0,138; 0,443 và 1,969 emu/g; *Mr* là 0,011; 0,012; 0,061 và 0,301 emu/g tương ứng các mẫu BFO, SNd10, NiNd10 và BNFNO. Khi so sánh *Ms* của mẫu pha tạp đồng thời và mẫu chỉ pha tạp ion đất hiếm ở các nồng độ tạp chất khác nhau (Hình 5.14). Kết quả cho thấy khi nồng độ tạp chất nhỏ hơn 15% mol, mẫu pha tạp đồng thời cải thiện tính chất sắt từ tốt hơn so với mẫu chỉ pha tạp ion đất hiếm.

5.2.3. Tính chất sắt điện của vật liệu $Bi_{1-x}RE_xFe_{0,975}Ni_{0,025}O_3$

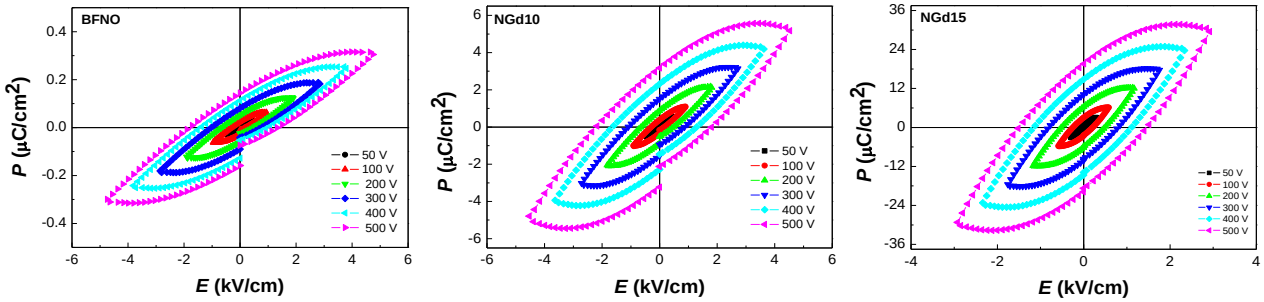
Hình 5.15 và Hình 5.17 là chu trình điện trễ của các mẫu trong hệ SNiNd và SNiGd. *Ps*, *Pr* và *ε* thay đổi theo nồng độ tạp chất được chỉ ra trên Hình 5.16 và Hình 5.18.



Hình 5.15. Chu trình điện trễ của các mẫu trong hệ SNiNd

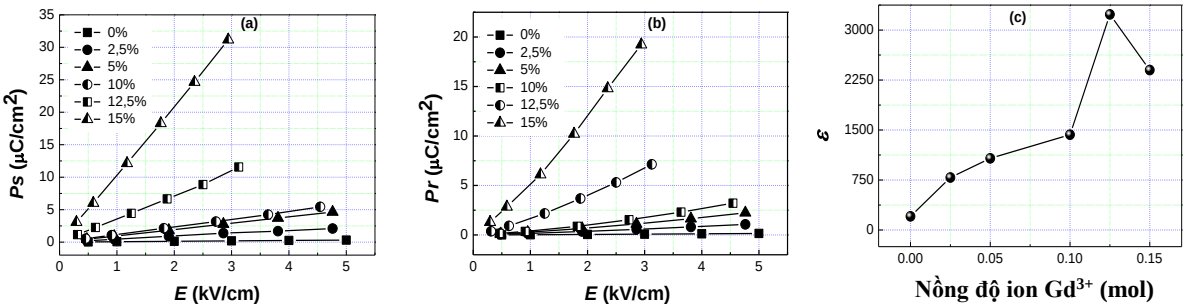


Hình 5.16. Các đặc trưng cho tính chất sắt điện của các mẫu hệ SNiNd (a) Ps; (b) Pr và (c) ε



Hình 5.17. Chu trình điện trễ của các mẫu trong hệ SNiGd

Từ những kết quả thu được, ta thấy khi pha tạp đồng thời (Nd^{3+} - Ni^{2+}) hoặc (Gd^{3+} - Ni^{2+}) đã cải thiện tính chất sắt từ và sắt điện của vật liệu. Điều này có nghĩa là tính chất ferroic của vật liệu $BiFeO_3$ đã được cải thiện bằng cách pha tạp đồng thời (Nd^{3+} - Ni^{2+}) hoặc (Gd^{3+} - Ni^{2+}). Trong hai hệ SNiNd và hệ SNiGd, chúng tôi nhận thấy tính chất ferroic của vật liệu $BiFeO_3$ được cải thiện tốt nhất khi pha tạp đồng thời 12,5% mol RE^{3+} (*RE* = Nd, Gd) và 2,5% mol Ni^{2+}.



Hình 5.18. Các đặc trưng cho tính chất sắt điện của các mẫu trong hệ SNiGd

KẾT LUẬN

1. Vật liệu $BiFeO_3$ được chế tạo thành công bằng ba phương pháp: phản ứng pha rắn, thuỷ nhiệt và sol-gel. Với phương pháp sol-gel, chế độ ủ mẫu tại 800 °C trong thời gian 7 giờ là điều kiện tối ưu để vật liệu $BiFeO_3$ có cấu trúc đơn pha. Phương pháp sol-gel là phù hợp để pha các tạp chất vào mạng chủ $BiFeO_3$.
2. Độ rộng vùng cấm hiệu dụng của vật liệu $BiFeO_3$ giảm khi pha tạp ion đất hiếm (Nd^{3+}, Gd^{3+}, Sm^{3+}, Y^{3+}), pha tạp đồng thời (Nd^{3+}-Ni^{2+}) hoặc (Gd^{3+}-Ni^{2+}) vào mạng chủ $BiFeO_3$. Trong số các hệ pha tạp ion đất hiếm, hệ pha tạp Gd^{3+} có độ rộng vùng cấm hiệu dụng giảm mạnh nhất từ 2,02 eV xuống 1,60 eV khi nồng độ tạp chất tăng từ 0% tới 15% mol. Trong số các hệ pha tạp đồng thời, hệ pha tạp đồng thời (Nd^{3+}-Ni^{2+}) có độ rộng vùng cấm hiệu dụng giảm mạnh nhất từ 2,02 eV xuống 1,63 eV khi pha tạp đồng thời 15% mol Nd^{3+} và 2,5% mol Ni^{2+}.
3. Ở nhiệt độ phòng, vật liệu $BiFeO_3$ thể hiện tính chất sắt từ yếu với từ độ bão hòa *Ms* = 0,053 emu/g. Tính chất sắt từ của vật liệu $BiFeO_3$ được cải thiện bằng cách pha tạp ion đất hiếm, pha tạp đồng thời (Nd^{3+}-Ni^{2+}) hoặc (Gd^{3+}-Ni^{2+}) vào mạng chủ $BiFeO_3$. Từ độ bão hòa của vật liệu $BiFeO_3$ pha tạp Gd^{3+}, pha tạp đồng thời (Gd^{3+}-Ni^{2+}) tương ứng tăng lên gấp 8,9 và 10 lần so với từ độ bão hòa của vật liệu $BiFeO_3$ không pha tạp.
4. Tính chất sắt điện của vật liệu $BiFeO_3$ được tăng cường khi pha tạp Gd^{3+}, pha tạp đồng thời (Nd^{3+}-Ni^{2+}) hoặc (Gd^{3+}-Ni^{2+}) vào mạng chủ $BiFeO_3$. Độ phân cực điện bão hòa (*Ps*) và độ phân cực điện dư (*Pr*) tăng từ *Ps* = 1,26 μC/cm^2, *Pr* = 0,75 μC/cm^2 đối với mẫu $BiFeO_3$ không pha tạp lên tới *Ps* = 6,89 μC/cm^2, *Pr* = 3,70 μC/cm^2 đối với mẫu pha tạp 10% mol Gd^{3+}; *Ps* = 31,17 μC/cm^2, *Pr* = 19,22 μC/cm^2 đối với mẫu pha tạp đồng thời 15% mol Gd^{3+} và 2,5% mol Ni^{2+}.

DANH MỤC CÁC CÔNG BỐ KHOA HỌC

1. Dao Viet Thang, Du Thi Xuan Thao, and Nguyen Van Minh (2016), "Magnetic properties and Impedance spectroscopic Studies of multiferroic $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$ materials", *J. Mag.*, 21(1), pp. 29-34.
2. Dao Viet Thang, Du Thi Xuan Thao, Ngo Thi Cam Linh, and Nguyen Van Minh (2016), "Effect of rare earths and transition metals co-doped on structural, optical and magnetic properties of $BiFeO_3$ materials", *J. Sci. Tech.* 54 (1A), pp 96-103.
3. Dao Viet Thang, Du Thi Xuan Thao, Le Thi Mai Oanh, and Nguyen Van Minh (2015), "Effect of neodymium and transition metals co-doped on structural, optical and magnetic properties of $BiFeO_3$ materials", *J. Sci. VNU: Math.–Phys.* 31 (3), pp. 63-69.
4. Dao Viet Thang, Du Thi Xuan Thao, Tran Thi Thu Ha, and Nguyen Van Minh (2015), "Structural, and optical properties of Gd doped $BiFeO_3$ materials", *Tuyển tập báo cáo*

hội nghị Vật lí chất rắn và khoa học vật liệu toàn quốc lần thứ 9 (SPMS-2015), Quyển II, tr. 735-738.

5. Dao Viet Thang, Du Thi Xuan Thao, Nguyen Van Minh (2014), "Effect of Nd-doping on structural, optical and magnetic properties in multiferroic $BiFeO_3$ materials", *J. Sci. Tech.* 52 (3C), pp. 443-452.
6. Đào Việt Thắng, Hoàng Văn Tiến, Dư Thị Xuân Thảo, Lê Thị Mai Oanh, Đỗ Thu Hà và Nguyễn Văn Minh (2014), "Khảo sát ảnh hưởng điều kiện công nghệ lên cấu trúc, tính chất từ và quang học của vật liệu $BiFeO_3$", *J. Sci. HNUE* 59 (1A), tr. 3-8.
7. Đào Việt Thắng, Dư Thị Xuân Thảo, Nguyễn Thị Diệu Thu, Hồ Quỳnh Anh và Nguyễn Văn Minh (2014), "Nghiên cứu ảnh hưởng Nd lên tính chất của vật liệu $BiFeO_3$", *J. Sci. HNUE* 59 (1A), pp. 9-15.
8. Dao Viet Thang, Du Thi Xuan Thao, and Nguyen Van Minh (2014), "Structural, magnetic properties and complex impedance of multifrroic $BiFeO_3$ materials", *Proceedings of the second International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology (ICAMN 2014),* pp. 32-37.
9. Đào Việt Thắng, Nguyễn Thị Minh Thu, Nguyễn Văn Minh (2014), "Chế tạo và nghiên cứu tính chất của vật liệu $BiFeO_3$ pha tạp Ni", *Tuyển tập báo cáo hội nghị những bộ trong Quang học, Quang phổ và Ứng dụng lần thứ 8,* tr. 755-760.
10. Dao Viet Thang, Du Thi Xuan Thao, and Nguyen Van Minh (2013), "Structral and physical properties of Y-doped $BiFeO_3$ material prepared by sol-gel method", *J. Sci. VNU: Math.-Phys.* 29 (3), pp. 63-69.
11. Dao Viet Thang, Nguyen Van Minh and Du Thi Xuan Thao (2012), "Study structural, optical and magnetic properties of $Bi_{0.85}M_{0.15}FeO_3$ (M = Sm, Y, Nd) materials", *Proceedings of International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology (ICAMN),* pp. 192-195.
12. Nguyen Van Minh and Dao Viet Thang (2010), "Multiferroic materials $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$: A study of Raman and absorption spectroscopies", *J. Nonlinear Opt. Phys.* 19, pp. 247-254.
13. Nguyen Van Minh and Dao Viet Thang (2010), "Dopant effects on the structural, optical and electromagnetic properties in multiferroic $Bi_{1-x}Y_xFeO_3$ ceramics", *J. Alloys Compd.* 505, pp. 619-622.
14. Du Thi Xuan Thao, Dao Viet Thang, and Nguyen Van Minh (2015), "Study of multiferroics $BiFeO_3$ materials: Structural, electrical and magnetic properties", *Proceedings of the 2nd International Conference on Scientific Research Cooperation between Vietnam and Poland in Earth Sciences (VIET-POL-2015),* pp. 395-400.
15. Dao Viet Thang, Nguyen Van Minh and Du Thi Xuan Thao (2012), "Study structural, optical and magnetic properties of Sm-doped $BiFeO_3$ multiferroics prepared by sol - gel method", *Proceedings of the 7th International Conference on Photonics and Applications (ICPA-7): Advances in Optics, Photonics, Spectroscopy & Applications VII,* pp. 300-304.
16. Đào Việt Thắng, Dương Anh Tuấn, Nguyễn Văn Quảng và Nguyễn Văn Minh (2010), "Chế tạo vật liệu multiferroic $BiFeO_3$ pha Nd và khảo sát đặc trưng của chúng", *Tuyển tập báo cáo Những tiến bộ trong Quang học, Quang phổ và Ứng dụng lần thứ 6,* tr. 729-733.