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

LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LÍ

Hà Nội – 2017

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

LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LÍ

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC

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

Hà Nội – 2017

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi dưới sự hướng dẫn của PGS. TS. Dư Thị Xuân Thảo và GS. TS. Nguyễn Văn Minh. Các số liệu và kết quả trong luận án là hoàn toàn trung thực và không trùng lặp với bất kì công trình nào đã công bố.

Tác giả

Đào Việt Thắng

LỜI CẢM ƠN

Trước tiên tôi xin bày tỏ sự kính trọng và biết ơn sâu sắc đến GS. TS. Nguyễn Văn Minh và PGS. TS. Dư Thị Xuân Thảo, thầy cô là những người đã trực tiếp hướng dẫn tôi trong suốt thời gian qua. Thầy cô đã tận tình giúp đỡ, tạo mọi điều kiện tốt nhất, khích lệ tinh thần để tôi có thêm nghị lực hoàn thành luận án.

Tôi xin chân thành cảm ơn Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, Trường Đại học Mỏ – Địa chất đã tạo điều kiện thuận lợi về mọi mặt để tôi tập trung nghiên cứu trong suốt quá trình hoàn thành luận án.

Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn đối với các thầy cô Khoa Vật lí, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội đã trang bị cho tôi những kiến thức, chia sẻ kinh nghiệm, động viên, yêu quí, đùm bọc tôi trong suốt thời gian tôi học tập và nghiên cứu tại đây.

Tôi xin gửi lời cảm ơn tới TS. Nguyễn Việt Tuyên, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên; PGS. TS. Bùi Hoàng Bắc, Trường Đại học Mỏ – Địa chất; NCS. Đỗ Minh Thành, NCS. Nguyễn Đăng Phú, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội; NCS. Nguyễn Văn Quảng, Trường Đại học Ulsan Hàn Quốc đã nhiệt tình giúp đỡ tôi trong việc đo phổ tán xạ Raman, đo phổ tán sắc năng lượng, chụp ảnh hiển vi điện tử quét, trao đổi kinh nghiệm và hỗ trợ những tài liệu trong quá trình nghiên cứu.

Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn tới các thầy cô, các anh chị và các đồng nghiệp trong Bộ môn Vật lí, Khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Mỏ – Địa chất đã chia sẻ công việc, giúp đỡ tôi những khó khăn và tạo mọi điều kiện để tôi tập trung cho nghiên cứu trong suốt thời gian qua.

Trong thời gian làm việc tại Trung tâm Khoa học và Công nghệ Nano, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, tôi luôn nhận được sự giúp đỡ trong công việc, chia sẻ kinh nghiệm, cổ vũ, động viên tinh thần của TS. Nguyễn Mạnh Hùng, TS. Nguyễn Cao Khang, TS. Đặng Đức Dũng, TS. Lê Thị Mai Oanh và các anh chị em học viên cao học, các em sinh viên học tập và nghiên cứu tại đây.

Lời cảm ơn cuối cùng, tôi dành để cảm ơn tới bố mẹ, anh chị em và những người thân trong gia đình đã động viên và tạo điều kiện mọi mặt để tôi tập trung nghiên cứu. Tôi xin gửi lời cảm ơn vợ Nguyễn Thị Kiều Anh và hai con đã luôn sát cánh, chăm sóc, khích lệ, động viên kịp thời và là nguồn động lực lớn nhất giúp tôi hoàn thành luận án này.

Hà Nội, ngày 15 tháng 02 năm 2017

Tác giả

Đào Việt Thắng

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN i
LỜI CẢM ƠN ii
MỤC LỤC iv
CÁC CHỮ VIẾT TẮT VÀ KÍ HIỆU viii
DANH MỤC BẢNG xi
DANH MỤC ĐỒ THỊ VÀ HÌNH VẼ xiii
MỞ ĐẦU 1
Chương 1: TỔNG QUAN VẬT LIỆU MULTIFERROIC VÀ $BiFeO_3$ 6
1.1. Vật liệu ABO_3 6
1.1.1. Cấu trúc tinh thể và các hiện tượng méo mạng 6
1.1.1.1. Cấu trúc perovskite 6
1.1.1.2. Sự tách mức năng lượng trong trường bát diện 8
1.1.1.3. Hiệu ứng Jahn - Teller và các hiện tượng méo mạng 8
1.1.2. Một số cơ chế giải thích tính chất từ trong cấu trúc perovskite 10
1.1.2.1. Tương tác trao đổi trực tiếp 10
1.1.2.2. Tương tác trao đổi gián tiếp thông qua các điện tử dẫn 11
1.1.2.3. Tương tác siêu trao đổi 11
1.1.2.4. Tương tác trao đổi kép 12
1.2. Vật liệu multiferroic 13
1.2.1. Lịch sử phát triển của vật liệu multiferroic 13
1.2.2. Tính chất vật lí của vật liệu multiferroic 14
1.2.2.1. Tính chất sắt điện 15
1.2.2.2. Tính chất sắt từ và phản sắt từ 18
1.2.2.3. Hiệu ứng từ – điện trong vật liệu multiferroic 19
1.2.2.4. Tính chất điện của vật liệu multiferroic 21
1.3. Vật liệu $BiFeO_3$ 26
1.3.1. Cấu trúc của vật liệu $BiFeO_3$ 26

1.3.2. Tính chất dao động trong vật liệu $BiFeO_3$ 28
1.3.3. Tính chất điện của vật liệu $BiFeO_3$ 30
1.3.4. Tính chất sắt điện của vật liệu $BiFeO_3$.....31
1.3.5. Tính chất từ của vật liệu $BiFeO_3$.....32
1.3.6. Tính chất quang học của vật liệu $BiFeO_3$ 34
1.4. Vật liệu $BiFeO_3$ pha tạp ion đất hiếm 35
1.4.1. Cấu trúc và tính chất dao động của tinh thể $BiFeO_3$ khi pha tạp ion đất hiếm.....35
1.4.2. Tính chất từ của vật liệu $BiFeO_3$ khi pha tạp ion đất hiếm.....39
1.4.3. Tính chất sắt điện của vật liệu $BiFeO_3$ khi pha tạp ion đất hiếm.....40
1.5. Vật liệu $BiFeO_3$ pha tạp ion kim loại chuyển tiếp.....41
1.6. Vật liệu $BiFeO_3$ pha tạp đồng thời ion đất hiếm và kim loại chuyển tiếp 43
Kết luận chương 1 48
Chương 2: PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO VÀ CÁC PHÉP ĐO PHÂN TÍCH TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU 49
2.1. Các phương pháp chế tạo vật liệu 49
2.1.1. Phương pháp phản ứng pha rắn.....49
2.1.2. Phương pháp thuỷ nhiệt 50
2.1.3. Phương pháp sol - gel.....52
2.1.4. Kí hiệu các mẫu chế tạo 54
2.2. Kĩ thuật đo đạc, các phép đo sử dụng để phân tích cấu trúc và tính chất vật lí của vật liệu.....56
2.2.1. Phép đo phân tích nhiệt vi sai và nhiệt trọng lượng.....56
2.2.2. Phép đo giản đồ nhiễu xạ tia X 56
2.2.3. Phép đo phổ tán xạ Raman.....58
2.2.4. Phép đo phổ tán sắc năng lượng 60
2.2.5. Phép đo ảnh hiển vi điện tử quét.....60
2.2.6. Phép đo phổ hấp thụ.....62

2.2.7. Phép đo chu trình từ trễ 63
2.2.8. Phép đo phổ trở kháng 64
2.2.9. Phép đo chu trình điện trễ 65
Kết luận chương 2 66
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 ..67
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 67
3.1.1. Cấu trúc tinh thể $BiFeO_3$ 67
3.1.2. Tính chất dao động của tinh thể $BiFeO_3$ 77
3.1.3. Hình thái bề mặt của vật liệu $BiFeO_3$ 82
3.2. Tính chất của vật liệu $BiFeO_3$, mẫu chế tạo trong các điều kiện công nghệ khác nhau 83
3.2.1. Tính chất từ của vật liệu $BiFeO_3$ 84
3.2.2. Tính chất quang học của vật liệu $BiFeO_3$ 86
Kết luận chương 3 90
Chương 4: CẤU TRÚC TINH THỂ, TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU $BiFeO_3$ PHA TẠP ION ĐẤT HIẾM 91
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) 91
4.1.1. Cấu trúc tinh thể của vật liệu $Bi_{1-x}RE_xFeO_3$ 91
4.1.2. Tính chất dao động của vật liệu $Bi_{1-x}RE_xFeO_3$ 103
4.1.3. Hình thái bề mặt của vật liệu $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$ 108
4.2. Tính chất vật lí của vật liệu $Bi_{1-x}RE_xFeO_3$ (RE = Nd, Gd, Sm, Y) 109
4.2.1. Tính chất quang học của vật liệu $Bi_{1-x}RE_xFeO_3$ 109
4.2.2. Tính chất từ của vật liệu $Bi_{1-x}RE_xFeO_3$ 112
4.2.3. Tính chất điện của vật liệu $Bi_{1-x}RE_xFeO_3$ 117
4.2.4. Tính chất sắt điện của vật liệu $BiFeO_3$ pha tạp ion Gd^{3+} 121
Kết luận chương 4 124

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 125

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).....125

5.1.1. Cấu trúc tinh thể của vật liệu $Bi_{1-x}RE_xFe_{0,975}Ni_{0,025}O_3$ 125

5.1.2. Tính chất dao động của vật liệu $Bi_{1-x}RE_xFe_{0,975}Ni_{0,025}O_3$ 131

5.1.3. Hình thái bề mặt của vật liệu $Bi_{1-x}RE_xFe_{0,975}Ni_{0,025}O_3$ 133

5.2. Tính chất vật lí của vật liệu $Bi_{1-x}RE_xFe_{0,975}Ni_{0,025}O_3$ (*RE* = Nd, Gd).....135

5.2.1. Tính chất quang học của vật liệu $Bi_{1-x}RE_xFe_{0,975}Ni_{0,025}O_3$ 135

5.2.2. Tính chất từ của vật liệu $Bi_{1-x}RE_xFe_{0,975}Ni_{0,025}O_3$.....137

5.2.3. Tính chất sắt điện của vật liệu $Bi_{1-x}RE_xFe_{0,975}Ni_{0,025}O_3$ 140

Kết luận chương 5 144

KẾT LUẬN 145

DANH MỤC CÁC CÔNG BỐ KHOA HỌC.....146

TÀI LIỆU THAM KHẢO 149

CÁC CHỮ VIẾT TẮT VÀ KÍ HIỆU

Thuật ngữ

1. AFM : Phản sắt từ (Antiferromagnetic)
2. D-M : Tương tác Dzyaloshinskii-Moriya
3. DTA : Phép phân tích nhiệt vi sai (Differential Thermal Analysis)
4. E_C : Điện trường khử điện (Coercive field)
5. EDS : Phổ tán sắc năng lượng (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)
6. E_g : Độ rộng vùng cấm (Band gap)
7. FM : Sắt từ (Ferromagnetic)
8. FWHM : Độ bán rộng (Full Width at Half Maximum)
9. H_C : Lực kháng từ (Coercivity)
10. Hex : Cấu trúc lục giác (Hexagonal)
11. HS : Trạng thái spin cao (High – Spin)
12. ICDD : Trung tâm quốc tế về dữ liệu nhiễu xạ (The International Centre for Diffraction Data)
13. JT : Hiệu ứng Jahn - Teller
14. L_{XRD} : Kích thước tinh thể
15. *ME* : Hiệu ứng từ – điện (Magnetoelectric)
16. *Mr* : Từ độ dư (Remnant magnetization)
17. *Ms* : Từ độ bão hoà (Spontaneous magnetization)
18. Pc : Cấu trúc giả lập phương (pseudocubic)
19. *Pr* : Độ phân cực điện dư (Remnant polarization)
20. *Ps* : Độ phân cực điện bão hoà (Spontaneous polarization)
21. SEM : Kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope)
22. T_C : Nhiệt độ chuyển pha sắt điện – thuận điện (Curie temperature)
23. TEM : Kính hiển vi truyền qua (Transmission Electron Microscope)
24. TGA : Phép phân tích nhiệt trọng lượng (Thermogravimetrical Analysis)
25. T_N : Nhiệt độ chuyển pha Néel (Néel temperature)

26. UV-Vis : Tử ngoại – Khả kiến (Ultraviolet – Visible)
27. VSM : Từ kế mẫu rung (Vibrating Sample Magnetometry)
28. XRD : Nhiễu xạ tia X (X-ray Diffraction)
29. α_{ij} : Hệ số từ – điện

Mẫu được chế tạo và nghiên cứu trong luận án

30. BFNO: Mẫu $BiFeO_3$ pha tạp 2,5% mol Ni^{2+}
31. BFO: Mẫu $BiFeO_3$ không pha tạp
32. BNFNO: Mẫu $BiFeO_3$ pha tạp đồng thời 10% mol Nd^{3+} và 5% mol Ni^{2+}
33. HT: Hệ mẫu $BiFeO_3$ chế tạo bằng phương pháp thuỷ nhiệt
34. H2, H4, H6, H8, H10, H12: Mẫu $BiFeO_3$ thuỷ nhiệt trong thời gian 2, 4, 6, 8, 10 và 12 giờ.
35. HC4, HC5, HC6, HC7, HC8: Mẫu $BiFeO_3$ thuỷ nhiệt trong 4 giờ, tương ứng với nồng độ dung dịch KOH là 4, 5, 6, 7 và 8 M
36. SNiGd: Hệ mẫu $BiFeO_3$ pha tạp đồng thời Gd^{3+} và Ni^{2+}
37. NiGd2,5; NiGd5; NiGd7,5; NiGd10; NiGd12,5; NiGd15: Mẫu $BiFeO_3$ pha tạp đồng thời Gd^{3+} và Ni^{2+}, tương ứng với nồng độ Gd là 2,5; 5; 7,5; 10; 12,5 và 15% mol
38. SNiNd: Hệ mẫu $BiFeO_3$ pha tạp đồng thời Nd^{3+} và Ni^{2+}
39. NiNd2,5; NiNd5; NiNd7,5; NiNd10; NiNd12,5; NiNd15: Mẫu $BiFeO_3$ pha tạp đồng thời Nd^{3+} và Ni^{2+}, tương ứng với nồng độ Nd là 2,5; 5; 7,5; 10; 12,5 và 15% mol
40. SG: Hệ mẫu $BiFeO_3$ chế tạo bằng phương pháp sol - gel
41. S500, S600, S700, S800, S850: Mẫu $BiFeO_3$ chế tạo bằng phương pháp sol - gel và ủ ở nhiệt độ tương ứng 500, 600, 700, 800 và 850 °C
42. SGd2,5; SGd5; SGd7,5; SGd10; SGd12,5; SGd15: Mẫu $BiFeO_3$ pha tạp Gd^{3+} tương ứng với các nồng độ là 2,5; 5; 7,5; 10; 12,5 và 15% mol, chế tạo bằng phương pháp sol - gel

43. SNd2,5; SNd5; SNd7,5; SNd10; SNd12,5; SNd15: Mẫu $BiFeO_3$ pha tạp Nd^{3+} tương ứng với các nồng độ pha tạp là 2,5; 5; 7,5; 10; 12,5 và 15% mol, chế tạo bằng phương pháp sol - gel
44. SS: Hệ mẫu $BiFeO_3$ chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn
45. SSm5; SSm10; SSm15; SSm20: Mẫu $BiFeO_3$ pha tạp Sm^{3+} tương ứng với các nồng độ là 5; 10; 15 và 20% mol, chế tạo bằng phương pháp sol - gel
46. SY5; SY10; SY15; SY20: Mẫu $BiFeO_3$ pha tạp Y^{3+} tương ứng với các nồng độ là 5; 10; 15 và 20% mol, chế tạo bằng phương pháp sol – gel

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1. Một số vật liệu multiferroic và các đặc trưng của nó 20
Bảng 1.2. Cấu trúc mặt thoi của vật liệu $BiFeO_3$ thuộc nhóm không gian R_{3C} 27
Bảng 1.3. Vị trí các đỉnh Raman theo tính toán lí thuyết và thực nghiệm.....29
Bảng 1.4. Các thông số đặc trưng cho cấu trúc của vật liệu $BiFeO_3$ và vật liệu $Bi_{0,875}Sm_{0,125}FeO_3$.....36
Bảng 1.5. Vị trí các mode dao động và các kiểu dao động tương ứng của vật liệu $BiFeO_3$ pha tạp ion Gd^{3+}, Ho^{3+}.....38
Bảng 1.6. Các đại lượng đặc trưng cho tính chất từ của vật liệu $Bi_{1-x}Gd_xFeO_3$.....39
Bảng 1.7. Giá trị từ *Ms, Mr* của vật liệu $BiFeO_3$ pha tạp các ion đất hiếm khác nhau 40
Bảng 2.1. Kí hiệu của các mẫu chế tạo dùng để nghiên cứu trong luận án 54
Bảng 3.1. Các đặc trưng cấu trúc tinh thể $BiFeO_3$ chế tạo bằng các phương pháp phản ứng pha rắn, thủy nhiệt, sol – gel và thẻ chuẩn JPCDS số 71-2494 69
Bảng 3.2. Các đặc trưng của cấu trúc tinh thể $BiFeO_3$ chế tạo bằng phương pháp thuỷ nhiệt với nồng độ mol/lít của dung dịch KOH khác nhau 71
Bảng 3.3. Các đặc trưng cấu trúc tinh thể của mẫu H2, H4, H6, H8, H10 và H12 ..72
Bảng 3.4. Các đặc trưng cấu trúc tinh thể của mẫu S500, S600, S700, S800 và S850 77
Bảng 3.5. Vị trí các mode dao động của tinh thể $BiFeO_3$.....78
Bảng 3.6. Vị trí các mode dao động của mẫu S500, S600, S700, S800 và S850 81
Bảng 3.7. Các đặc trưng cho tính chất từ của mẫu H2, H4, H6, H8, H10 và H12 ...85
Bảng 3.8. Các đặc trưng cho tính chất từ của mẫu S500, S600, S700 và S800.....86
Bảng 4.1. Các đặc trưng cấu trúc tinh thể của các mẫu trong hệ SNd.....93
Bảng 4.2. Bán kính ion của một số nguyên tố 93
Bảng 4.3. Các đặc trưng cấu trúc tinh thể của các mẫu trong hệ SGd.....95
Bảng 4.4. Các đặc trưng cấu trúc tinh thể của các mẫu trong hệ SSm 95
Bảng 4.5. Các đặc trưng cấu trúc tinh thể của các mẫu trong hệ SY.....95

Bảng 4.6. Độ âm điện của một số nguyên tố hoá học.....99
Bảng 4.7. Hằng số liên kết của một số nguyên tố với ôxy.....99
Bảng 4.8. Thành phần hoá học của các mẫu BFO, SNd5, SNd10 và SNd15.....101
Bảng 4.9. Thành phần hoá học của các mẫu SGd5, SGd10 và SGd15.....103
Bảng 4.10. Vị trí các mode dao động và kiểu dao động của hệ SNd.....104
Bảng 4.11. Vị trí các mode dao động và kiểu dao động của hệ SGd.....106
Bảng 4.12. Điện trở của nội hạt, biên hạt của hệ $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$ và $Bi_{1-x}Gd_xFeO_3$...119
Bảng 5.1. Các đặc trưng cấu trúc tinh thể của các mẫu trong hệ SNiNd.....126
Bảng 5.2. Các đặc trưng cấu trúc tinh thể của các mẫu trong hệ SNiGd.....127
Bảng 5.3. Các đặc trưng cấu trúc tinh thể của mẫu BFO, SNd10, NiNd10, BNFNO 129
Bảng 5.4. Phần trăm nguyên tử và công thức hợp phần của các mẫu trong hệ SNiNd 130
Bảng 5.5. Phần trăm nguyên tử và công thức hợp phần của các mẫu trong hệ SNiGd 131
Bảng 5.6. Độ rộng vùng cấm của các mẫu trong hệ SNiNd 136
Bảng 5.7. Độ rộng vùng cấm của các mẫu trong hệ SNiGd 136

DANH MỤC ĐỒ THỊ VÀ HÌNH VẼ

Hình 1.1. (a) Cấu trúc perrovskite ABO_3 lập phương lí tưởng; (b) Sự sắp xếp của các bát diện trong cấu trúc 6
Hình 1.2. Sự tách mức năng lượng 3d: (a) Trong trường bát diện; (b) Khi xảy ra méo mạng JT kiểu I; (c) Khi xảy ra méo mạng JT kiểu II 9
Hình 1.3. Méo mạng kiểu $GdFeO_3$ 10
Hình 1.4. (a) Tương tác trao đổi trực tiếp của các ion từ; (b) Tương tác trao đổi gián tiếp thông qua các điện tử dẫn; (c) Tương tác siêu trao đổi 11
Hình 1.5. Mô hình tương tác trao đổi kép trong hợp chất manganite 12
Hình 1.6. Các tính chất của vật liệu multiferroic 13
Hình 1.7. Tương quan giữa các tính chất của vật liệu multiferroic 14
Hình 1.8. Chu trình điện trễ của vật liệu multiferroic 15
Hình 1.9. (a) Sự dịch chuyển của cation *B* và hai mức năng lượng tương ứng của chất sắt điện có cấu trúc perovskite; (b) Hằng số điện môi và độ phân cực điện tự phát của vật liệu sắt điện phụ thuộc theo nhiệt độ 16
Hình 1.10. Tương tác siêu trao đổi giữa các cation *B* với góc liên kết 180º 19
Hình 1.11. Các mạch điện tương đương và phổ trở kháng tương ứng 24
Hình 1.12. Phổ trở kháng của $SrTiO_3$ (a) mẫu đơn tinh thể và (b) mẫu đa tinh thể .25
Hình 1.13. Phổ trở kháng của $Bi_{1-x}Gd_xFeO_3$ 25
Hình 1.14. Cấu trúc mặt thoi của vật liệu $BiFeO_3$ 26
Hình 1.15. Giản đồ XRD của vật liệu $BiFeO_3$ trong các điều kiện khác nhau: (a) mẫu nung trong môi trường không khí; (b) mẫu nung trong môi trường khí Ar; (c) mẫu nung trong môi trường không khí và lọc rửa trong axít HNO_3 và (d) mẫu nung trong môi trường khí Ar và lọc rửa trong axít HNO_3 28
Hình 1.16. Phổ tán xạ Raman phân cực của đơn tinh thể $BiFeO_3$: (a) và (c) Tán xạ ngược theo hướng $Z(XY)\overline{Z}$; (b) và (d) Tán xạ ngược theo hướng $Z(XX)\overline{Z}$ 28

Hình 1.17. Vị trí các đỉnh $2A_4$, $2E_8$, $2E_9$ của phổ tán xạ Raman của vật liệu $BiFeO_3$ (a) Ở nhiệt độ phòng, (b) Ở nhiệt độ 400 °C.....30
Hình 1.18. Hằng số điện môi của $BiFeO_3$ phụ thuộc theo nhiệt độ ở các tần số khác nhau: (a) Đơn tinh thể; (b) Mẫu gốm 31
Hình 1.19. Chu trình điện trễ của vật liệu $BiFeO_3$ đo ở nhiệt độ phòng 32
Hình 1.20. (a) Trật tự phản sắt từ kiểu G; (b) Momen sắt từ yếu gây ra bởi sự nghiêng spin và tương tác D - M; (c) Cấu trúc sóng spin 33
Hình 1.21. Chu trình từ trễ của vật liệu $BiFeO_3$ đo ở nhiệt độ phòng 34
Hình 1.22. Mật độ trạng thái của vật liệu $BiFeO_3$.....35
Hình 1.23. Giản đồ nhiễu xạ tia X của bột $Bi_{1-x}Gd_xFeO_3$ (x = 0,00 ÷ 0,20). Pha tạp chất $Bi_2Fe_4O_9$ được đánh dấu (*) trên hình 37
Hình 1.24. Phổ tán xạ Raman (a) Vật liệu $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$ (x = 0,00 ÷ 0,20); (b) Vật liệu $BiFeO_3$ và $Bi_{0,8}La_{0,2}FeO_3$ 37
Hình 1.25. (a) Giản đồ XRD của hệ vật liệu $BiFe_{1-x}Mn_xO_3$ (x = 0,00 ÷ 0,10); (b) Hình phóng to của đỉnh nhiễu xạ ở vị trí góc 2θ bằng 32° 41
Hình 1.26. (a) Phổ tán xạ Raman của hệ vật liệu $BiFe_{1-x}Mn_xO_3$ (x = 0,00 ÷ 0,10); (b) Hình phóng to của mode dao động A_1 ở vị trí 135 cm^{-1}, các chấm đánh dấu trong hình biểu diễn vị trí các đỉnh Raman.....42
Hình 1.27. Giản đồ XRD của vật liệu $BiFe_{1-x}Ni_xO_3$ (x = 0,00 ÷ 0,15).....43
Hình 1.28. Chu trình từ trễ của vật liệu $BiFe_{1-x}Ni_xO_3$ (x = 0,00; 0,05; 0,10) (a) Ở nhiệt độ 300 K; (b) Ở nhiệt độ 5 K 43
Hình 1.29. Chu trình điện trễ của mẫu (a) BFO, BHFO và (b) BHFMO 44
Hình 1.30. Chu trình từ trễ: (a) mẫu BFO; BHFO và BHFMO; (b) Mẫu $Bi_{1-x}Sm_xFe_{0,95}Mn_{0,05}O_3$ (x = 0,00; 0,03; 0,06 và 0,09). Hình chèn biểu diễn sự phụ thuộc của *Ms* theo nồng độ ion Sm^{3+} 45
Hình 1.31. (a) Phổ tán xạ Raman của mẫu BFO, BDFO và BDFMO; (b) Chu trình từ trễ của mẫu BFO, BDFO và BDFMO.....46
Hình 2.1. Quy trình chế tạo mẫu bằng phương pháp phản ứng pha rắn 50
Hình 2.2. Quy trình chế tạo mẫu bằng phương pháp thuỷ nhiệt.....52

Hình 2.3. Quy trình chế tạo mẫu bằng phương pháp sol - gel 53
Hình 2.4. Sơ đồ nguyên lí nhiễu xạ tia X trên tinh thể 57
Hình 2.5. Sơ đồ minh hoạ quá trình tán xạ Rayleigh và tán xạ Raman 59
Hình 2.6. Sơ đồ nguyên lí hoạt động của kính hiển vi điện tử quét.....61
Hình 2.7. Nguyên tắc đo phổ hấp thụ quang học bằng quả cầu tích phân: (a) Đo nền; (b) Đo mẫu nghiên cứu.....62
Hình 2.8. Sơ đồ khối của hệ VSM 63
Hình 2.9. Sơ đồ khối mạch điện của hệ đo phổ trở kháng 65
Hình 3.1. Giản đồ XRD của vật liệu $BiFeO_3$ chế tạo theo phương pháp phản ứng pha rắn (SS), thủy nhiệt (HT) và sol – gel (SG) 67
Hình 3.2. (a) Giản đồ XRD của mẫu HC4, HC5, HC6, HC7 và HC8; (b) Giản đồ XRD của mẫu HC4, HC7 và HC8 biểu diễn trong thang logarit.....70
Hình 3.3. (a) Giản đồ XRD của các mẫu H2, H4, H6, H8, H10 và H12; (b) Giản đồ XRD của các mẫu H2, H4, H8 và H12 biểu diễn trong thang logarit 71
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.....73
Hình 3.5. Đường cong DTA và TGA của gel $BiFeO_3$ 74
Hình 3.6. (a) Giản đồ XRD của các mẫu S500, S600, S700, S800 và S850; (b) Giản đồ XRD của các mẫu S500, S700 và S800 biểu diễn trong thang logarit 75
Hình 3.7. (a) Hằng số mạng tinh thể và (b) Tỉ số méo mạng *c/a* thay đổi theo nhiệt độ ủ mẫu 76
Hình 3.8. Phổ tán xạ Raman của vật liệu $BiFeO_3$ chế tạo theo các phương pháp khác nhau 77
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, 2*E*-8 và 2*E*-9 của mẫu đo ở 230 K bằng hàm Gauss.....79
Hình 3.10. (a) Vị trí các đỉnh $2A_1$-4, 2*E*-8, 2*E*-9 và (b) Cường độ đỉnh của các mode $2A_1$-4, 2*E*-8, 2*E*-9 và tỉ số cường độ đỉnh 2*E*-8/2*E*-9 phụ thuộc theo nhiệt độ.....79
Hình 3.11. Phổ tán xạ Raman của mẫu S500, S600, S700, S800 và S850 80

Hình 3.12. Ảnh SEM của các mẫu SS, SG và HT 82
Hình 3.13. Ảnh SEM của các mẫu H2, H4, H6, H8, H10 và H12.....83
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.....84
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 86
Hình 3.16. (a) Phổ hấp thụ UV- Vis của các mẫu H2, H4, H6, H8, H10 và H12; (b) Giá trị $(\alpha.hv)^2$ biểu diễn theo năng lượng photon (hv) của mẫu H2.....87
Hình 3.17. Độ rộng vùng cấm của vật liệu $BiFeO_3$, mẫu thủy nhiệt trong khoảng thời gian khác nhau.....88
Hình 3.18. (a) Phổ hấp thụ và (b) E_g của các mẫu S500, S600, S700 và S800 89
Hình 4.1. (a) Giản đồ XRD của các mẫu trong hệ SNd; (b) Hình phóng to các đỉnh nhiễu xạ (012), (104) và (110) 91
Hình 4.2. Thông số mạng tinh thể của các mẫu trong hệ SNd (a) Hằng số mạng *c*; (b) Hằng số mạng *a*; (c) Tỉ số méo mạng *c/a*; (d) Kích thước tinh thể L_{XRD}.....92
Hình 4.3. Giản đồ XRD của hệ mẫu (a) SGd, (b) SSm và (c) SY 94
Hình 4.4. (a, b) Hằng số mạng tinh thể và (c) Kích thước tinh thể của các hệ mẫu với các nồng độ tạp chất khác nhau.....96
Hình 4.5. (a) Giản đồ XRD của mẫu BFO, SNd10, SGd10, SSm10 và SY10; (b) Hình phóng to các đỉnh nhiễu xạ (012), (104) và (110).....96
Hình 4.6. (a) Vị trí đỉnh và (b) Độ bán rộng đỉnh của các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với mặt phẳng mạng (012), (104) và (110) 97
Hình 4.7. (a) Sự thay đổi của thừa số dung hạn Goldschmidt *t* theo nồng độ tạp chất của các hệ SNd, SGd, SSm và SY; (b) Thừa số dung hạn Goldschmidt *t* và tỉ số *c/a* của các mẫu pha tạp với nồng độ tạp chất là 10% mol 98
Hình 4.8. Phổ EDS của các mẫu BFO, SNd5, SNd10 và SNd15 101
Hình 4.9. Phổ EDS của mẫu SGd5, SGd10 và SGd15 102
Hình 4.10. (a) Phổ tán xạ Raman của các mẫu trong hệ SNd; (b) Hình làm khớp các đỉnh Raman của các mẫu BFO và SNd15 bằng hàm Gauss 103

Hình 4.11. Phổ tán xạ Raman của các mẫu trong hệ SGd 105
Hình 4.12. Phổ tán xạ Raman (a) Hệ SSm và (b) Hệ SY.....107
Hình 4.13. Vị trí đỉnh A_1-1, A_1-2 của các mẫu BFO, SGd5, SSm5 và SY5.....107
Hình 4.14. (a) Ảnh SEM của mẫu $BiFeO_3$; (b) Ảnh TEM của mẫu $BiFeO_3$.....108
Hình 4.15. Ảnh SEM của các mẫu trong hệ SNd 109
Hình 4.16. (a) Phổ hấp thụ của các mẫu trong hệ SNd và (b) Độ rộng vùng cấm phụ thuộc theo nồng độ ion Nd^{3+} 110
Hình 4.17. (a) Phổ hấp thụ của các mẫu trong hệ SGd và (b) Độ rộng vùng cấm phụ thuộc theo nồng độ ion Gd^{3+} 111
Hình 4.18. (a) Phổ hấp thụ của các mẫu trong hệ SSm và (b) Độ rộng vùng cấm phụ thuộc theo nồng độ ion Sm^{3+}.....111
Hình 4.19. (a) Phổ hấp thụ của các mẫu trong hệ SY và (b) Độ rộng vùng cấm phụ thuộc theo nồng độ ion Y^{3+} 112
Hình 4.20. Chu trình từ trễ của mẫu BFO và các mẫu trong hệ SNd 113
Hình 4.21. Giá trị *Ms, Mr* của vật liệu $BiFeO_3$ thay đổi theo nồng độ ion Nd^{3+} 114
Hình 4.22. (a) Chu trình từ trễ của các mẫu trong hệ SGd; (b) Giá trị *Ms, Mr*, của vật liệu $BiFeO_3$ thay đổi theo nồng độ ion Gd^{3+} 114
Hình 4.23. (a) Chu trình từ trễ của các mẫu trong hệ SSm; (b) Giá trị *Ms, Mr* của vật liệu $BiFeO_3$ thay đổi theo nồng độ ion Sm^{3+}.....115
Hình 4.24. Chu trình từ trễ của các mẫu trong hệ SY; (b) Giá trị *Ms, Mr* của vật liệu $BiFeO_3$ thay đổi theo nồng độ ion Y^{3+} 116
Hình 4.25. Giá trị *Ms* của các mẫu trong hệ SGd, SNd, SSm, SY với nồng độ tạp chất là 10% mol 116
Hình 4.26. Phổ trở kháng và đường làm khớp của các mẫu trong hệ SNd.....118
Hình 4.27. Độ dẫn điện của các mẫu trong hệ SNd 119
Hình 4.28. Phổ trở kháng và đường làm khớp của các mẫu trong hệ SGd.....120
Hình 4.29. Chu trình điện trễ của mẫu BFO; SGd5; SGd7,5; SGd10 và SGd15 ...121

Hình 4.30. Các đại lượng đặc trưng cho tính chất sắt điện của mẫu BFO và các mẫu trong hệ SGd: (a) Độ phân cực điện bão hoà; (b) Độ phân cực điện dư; (c) Hằng số điện môi và mật độ dòng rò.....122
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 126
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.....127
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.....128
Hình 5.4. Phổ EDS của các mẫu trong hệ SNiNd: (a) BFNO; (b) NiNd5; (c) NiNd10 và (d) NiNd15 130
Hình 5.5. Phổ EDS của các mẫu trong hệ SNiGd: (a) NiGd5; (b) NiGd10 và (c) NiGd15.....131
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 132
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 133
Hình 5.8. Ảnh hiển vi điện tử quét của các mẫu trong hệ SNiNd.....134
Hình 5.9. Ảnh hiển vi điện tử quét của các mẫu trong hệ SNiGd.....134
Hình 5.10. Phổ hấp thụ của các mẫu pha tạp đồng thời (Nd^{3+}- Ni^{2+}) hoặc (Gd^{3+}- Ni^{2+}): (a) Hệ SNiNd và (b) Hệ SNiGd 135
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+} 138
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+} 138
Hình 5.13. (a) Chu trình từ trễ và (b) *Ms*, *Mr* của các mẫu BFO, SNd10, NiNd10 và BNFNO 139
Hình 5.14. Giá trị *Ms* của mẫu pha tạp đồng thời (Nd^{3+}-Ni^{2+}) hoặc (Gd^{3+}-Ni^{2+}) và mẫu chỉ pha tạp ion đất hiếm Nd^{3+} hoặc Gd^{3+} thay đổi theo nồng độ tạp chất.....140

Hình 5.15. Chu trình điện trễ của các mẫu trong hệ SNiNd 141
Hình 5.16. Các đặc trưng cho tính chất sắt điện của các mẫu trong hệ SNiNd (a) Độ phân cực điện bão hòa; (b) Độ phân cực điện dư và (c) Hằng số điện môi.....141
Hình 5.17. Chu trình điện trễ của các mẫu trong hệ SNiGd 142
Hình 5.18. Các đặc trưng cho tính chất sắt điện của các mẫu trong hệ SNiGd (a) Độ phân cực điện bão hòa; (b) Độ phân cực điện dư và (c) Hằng số điện môi.....143

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 [17, 65, 93, 96]. 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 [49, 80, 119]. Tuy nhiên, do đặc tính cạnh tranh lẫn nhau giữa các trật tự ferroic, nên 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 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 [26, 56, 80, 137]. 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 [64, 68, 69, 87, 149]. 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) [28, 61, 73, 77, 79]. 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+}) [23, 47, 48, 99, 123, 146, 148] và ion kim loại chuyển tiếp (Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}) [14, 108, 133, 139, 145, 154] 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 [62, 84, 153]. Kết quả nghiên cứu cho thấy, tính chất sắt từ của vật liệu $BiFeO_3$ được cải thiện khi pha tạp ion kim loại chuyển tiếp hoặc ion đất hiếm vào mạng chủ $BiFeO_3$. 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 trong mẫu chế tạo xuất hiện các pha lạ ($Bi_2Fe_4O_9$, $Bi_{25}FeO_{40}$) hoặc 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 $BiFeO_3$ [12, 24, 75, 85, 140, 156]. 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 [43].

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 còn 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, 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 $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $PbTiO_3$, $BiTiO_3$, $LaMnO_3$, $Bi_{0,5}(K,Na)_{0,5}TiO_3$ [2, 3, 7, 8, 39]. 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 [127]. 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, tính chất dao động, tính chất từ và tính chất quang học 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+}) 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 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 pha tạp, 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 $BiFeO_3$. Cấu trúc tinh thể, hình thái bề mặt của các mẫu nghiên cứu được phân tích bằng các phép đo nhiễu xạ tia X, ảnh hiển vi điện tử quét và ảnh hiển vi điện tử truyền qua. Ảnh hưởng của ion tạp chất lên tính chất dao động được xác định bằng phép đo phổ tán xạ Raman. Tính chất quang học được phân tích bằng phép đo phổ hấp thụ. Tính chất từ được phân tích bằng phép đo chu trình từ trễ.

Tính chất điện được xác định bằng phép đo phổ trở kháng và chu trình điện trễ. Các phép đo được thực hiện trên thiết bị hiện đại có độ tin cậy cao tại các cơ sở nghiên cứu trong nước, một vài phép đo được thực hiện tại các phòng thí nghiệm ở nước ngoài.

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 thực hiện trong luận án đã phản ánh được ảnh hưởng của điều kiện công nghệ chế tạo vật liệu, rút ra được điều kiện công nghệ thích hợp cho việc chế tạo vật liệu $BiFeO_3$ và vật liệu $BiFeO_3$ pha tạp. Kết quả nghiên cứu cũng phản ánh được 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 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 $BiFeO_3$, vật liệu $BiFeO_3$ pha tạp ion đất hiếm, vật liệu $BiFeO_3$ pha tạp đồng thời ion đất hiếm và kim loại chuyển tiếp; các kĩ thuật thực nghiệm; các kết quả nghiên cứu và phân tích về ảnh hưởng điều kiện công nghệ chế tạo; ảnh hưởng của ion tạp chất 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. Cụ thể như sau:

Phần mở đầu: Giới thiệu khái quát về vật liệu multiferroic, $BiFeO_3$ và nội dung nghiên cứu của luận án.

Chương 1: Trình bày tổng quan về vật liệu multiferroic và $BiFeO_3$. Các nghiên cứu phát triển tính chất ferroic của vật liệu $BiFeO_3$.

Chương 2: Trình bày các phương pháp, quy trình chế tạo vật liệu, các nguyên lí cơ bản của các phép đo phân tính cấu trúc tinh thể và tính chất của vật liệu.

Chương 3: Trình bày các kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của điều kiện công nghệ chế tạo lên cấu trúc tinh thể và tính chất vật lí của vật liệu $BiFeO_3$.

Chương 4: Chỉ ra các kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của ion đất hiếm (Nd^{3+}, Gd^{3+}, Sm^{3+}, Y^{3+}) pha tạp vào mạng chủ $BiFeO_3$ lên cấu trúc tinh thể, tính chất dao động, tính chất quang học và tính chất điện từ của vật liệu $BiFeO_3$.

Chương 5: Là các kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của (Nd^{3+} - Ni^{2+}) hoặc (Gd^{3+} - Ni^{2+}) pha tạp đồng thời vào mạng chủ $BiFeO_3$ lên cấu trúc tinh thể, tính chất dao động, tính chất quang học và tính chất điện từ của vật liệu $BiFeO_3$.

Kết luận: Trình bày các kết quả chính của luận án.

Các kết quả nghiên cứu của luận án được công bố trong 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 $BiFeO_3$

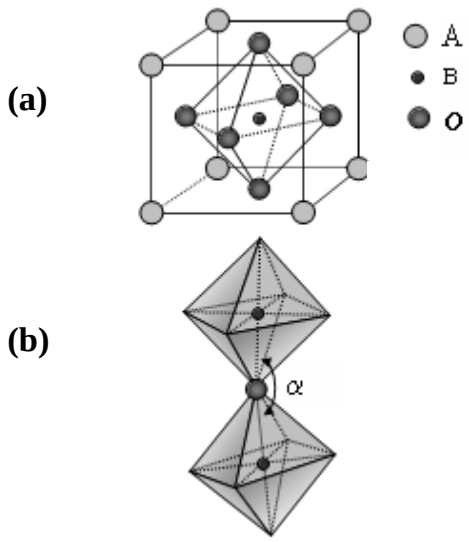
Trong chương này, chúng tôi trình bày tổng quan về cấu trúc tinh thể, tính chất điện, từ của vật liệu perovskite và vật liệu multiferroic. Các nghiên cứu trước đây về vật liệu $BiFeO_3$, $BiFeO_3$ pha tạp được đề cập tới là cơ sở giúp chúng tôi xác định rõ nội dung nghiên cứu và mục tiêu của luận án.

1.1. Vật liệu ABO_3

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

1.1.1.1. Cấu trúc perovskite

Cấu trúc tinh thể perovskite ABO_3 trong trường hợp lí tưởng được mô tả trên Hình 1.1a. Ô mạng cơ sở là một hình lập phương với 8 đỉnh là các cation *A*, tâm của 6 mặt của hình lập phương là các anion O và cation *B* ở tâm của hình lập phương. Đặc trưng quan trọng của cấu trúc của perovskite là tồn tại bát diện BO_6 với 6 anion O nằm tại 6 đỉnh và cation *B* nằm tại tâm của bát diện. Góc liên kết α (*B* - O- *B*) được xác định như Hình 1.1b. Trường hợp lí tưởng, cấu trúc perovskite có dạng lập phương với góc liên kết $\alpha = 180°$ và độ dài liên kết giữa cation *B* và các anion O ở



Hình 1.1. (a) Cấu trúc perrovskite ABO_3 lập phương lí tưởng; (b) Sự sắp xếp của các bát diện trong cấu trúc

đỉnh của bát diện (*B* - O) là như nhau. Tuy nhiên, thực tế độ dài liên kết *B* - O sẽ không bằng nhau và góc liên kết α sẽ nhỏ hơn 180° làm cho cấu trúc tinh thể không còn là lập phương. Kính thước của các cation *A* và cation *B* quyết định cấu trúc tinh thể và trạng thái ổn định của cấu trúc. Để đánh giá mức độ ổn định cấu trúc của các tinh thể perovskite, Goldschmidt đưa ra thừa số dung hạn *t*, được xác định bởi biểu thức:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \tag{1.1}$$

trong đó r_A, r_B và r_O tương ứng là bán kính của cation *A*, cation *B* và anion O. Khi t = 1 vật liệu perovskite có cấu trúc dạng lập phương, ví dụ như $SrTiO_3$. Khi $1 < t < 1{,}065$ cấu trúc ổn định dạng tứ giác, thường xảy ra đối với hợp chất chứa cation *B* có kích thước nhỏ. Trường hợp này, cation *B* sẽ dễ bị lệch khỏi tâm bát diện BO_6 và hướng về một đỉnh của bát diện, tạo nên sự phân cực điện. Vì vậy, vật liệu có tính chất sắt điện, ví dụ như các hợp chất $PbTiO_3$, $BaTiO_3$ và $KNbO_3$. Đối với các hợp chất mà kích thước của cation *A* lớn, thừa số dung hạn $t \geq 1{,}07$ vật liệu sẽ có cấu trúc dạng lục giác. Một số trường hợp đặc biệt không tuân theo quy luật này, ví dụ như $SrMnO_3$, $BaMnO_3$. Khi cation *A* có kích thước lớn sẽ nằm xếp chặt trong hốc 12 mặt tạo bởi các bát diện BO_6, còn khi cation *A* có kích thước quá nhỏ sẽ không lấp đầy khoảng trống tạo bởi các bát diện BO_6. Khi đó, các bát diện sẽ bị quay để giảm kích thước của hốc 12 mặt AO_{12} [111]. Thừa số dung hạn nhỏ hơn 1 thường thấy trong các cấu trúc perovskite A^2B^4 và A^3B^3. Khi thừa số dung hạn giảm dần, cấu trúc tinh thể sẽ chuyển từ cấu trúc lập phương sang cấu trúc mặt thoi và sau đó là cấu trúc trực giao.

Ngoài ra, để đánh giá sự ổn định của cấu trúc một cách chính xác hơn người ta còn sử dụng công thức:

$$t' = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2}.d_{B-O}} \tag{1.2}$$

trong đó $d_{A\text{-}O}$ và $d_{B\text{-}O}$ tương ứng là khoảng cách từ vị trí cation *A* và cation *B* đến anion O. Trong cấu trúc perovskite lí tưởng thì $t = t' = 1$ [111].

1.1.1.2. Sự tách mức năng lượng trong trường bát diện

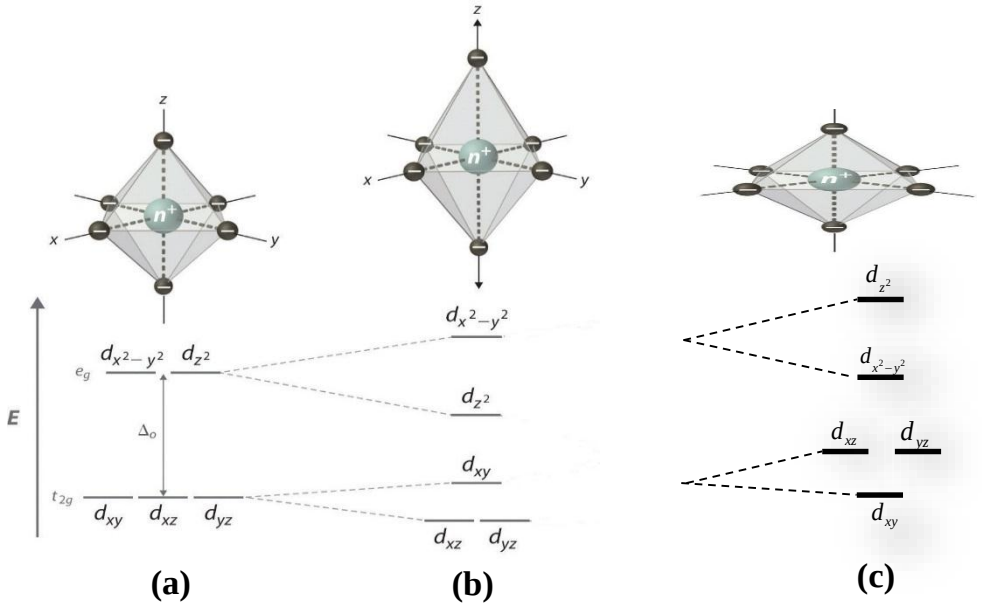
Trong bát diện BO_6, tương tác tĩnh điện giữa các cation *B* và anion O dẫn tới tách mức năng lượng. Tính chất điện từ của vật liệu này phụ thuộc vào sự sắp xếp các điện tử trên lớp *d* của cation *B*. Trong trường bát diện BO_6, nếu ta chọn một hệ trục toạ độ Oxyz sao cho cation *B* nằm ở gốc toạ độ thì các anion O của bát diện nằm trên các trục toạ độ về cả hai phía so với cation *B*. Hàm sóng điện tử trên lớp *d* của cation *B* được kí hiệu là các orbital $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$, trong đó d_{z^2} nằm dọc theo trục Oz; $d_{x^2-y^2}$ nằm trên các trục Ox và Oy; còn các orbital d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} nằm trên đường phân giác của các góc phần tư tạo bởi các trục toạ độ. Vật liệu có cấu trúc perovskite, bát diện BO_6 tạo bởi 6 anion O nằm tại 6 đỉnh của bát diện và một cation kim loại chuyển tiếp nằm ở tâm của bát diện. Theo lí thuyết trường tinh thể, một cách gần đúng coi liên kết giữa cation ở tâm bát diện và các anion O chỉ là tương tác tĩnh điện. Dưới tác dụng của trường bát diện, năng lượng ứng với các orbital *d* của ion kim loại chuyển tiếp được tách ra ở những mức năng lượng khác nhau. Do tính đối xứng của trường tinh thể, các điện tử được mô tả bởi các orbital d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} chịu một lực đẩy của các anion O như nhau nên có năng lượng bằng nhau, còn các điện tử trên các orbital d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$ hướng trực tiếp vào các anion O nên sẽ chịu một lực đẩy từ các điện tử của anion O mạnh hơn so với các orbital d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}. Điều này sẽ dẫn đến sự tách mức năng lượng, các orbital d_{z^2} và $d_{x^2-y^2}$ ứng với mức năng lượng cao, các orbital d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} ứng với mức năng lượng thấp. Như vậy, mức năng lượng thấp suy biến bậc 3, mức năng lượng cao suy biến bậc 2 kí hiệu tương ứng là t_{2g} và e_g.

1.1.1.3. Hiệu ứng Jahn - Teller và các hiện tượng méo mạng

Theo lí thuyết Jahn – Teller, khi cấu trúc có tính đối xứng, với mức năng lượng suy biến thì cấu trúc sẽ bị biến dạng để loại bỏ suy biến, giảm tính đối xứng và giảm năng lượng tự do. Hiệu ứng Jahn – Teller (JT) xảy ra đối với ion kim loại có số điện

tử trên mức e_g là số lẻ. Tuy nhiên, hiệu ứng này xảy ra yếu hơn trong các hợp chất có cấu trúc bát diện mà mức t_{2g} của ion kim loại chứa 1, 2, 4 hoặc 5 điện tử.

Chúng ta xét trường hợp cụ thể cho ion Fe^{3+} trong trường bát diện. Trong trường yếu có cấu trúc điện tử $3d^5$ ($t_{2g}^3\ e_g^2$), còn trong trường mạnh sẽ có cấu trúc điện tử $3d^5$ ($t_{2g}^5\ e_g^0$). Ở trạng thái kích thích, nếu mức e_g chỉ có một điện tử thì sẽ có hai cách sắp xếp khả dĩ là ($d_{z^2}^1\ d_{x^2-y^2}^0$) hoặc ($d_{z^2}^0\ d_{x^2-y^2}^1$). Với cách sắp xếp thứ nhất ($d_{z^2}^1\ d_{x^2-y^2}^0$), chuyển động của điện tử sẽ bị cản trở nhiều hơn hay nói cách khác là lực hút tĩnh điện giữa anion O và ion Fe^{3+} dọc theo trục Oz yếu hơn so với trên mặt phẳng Oxy. Điều này dẫn tới một hệ quả là các anion O trên mặt phẳng Oxy sẽ dịch về gần ion Fe^{3+} hơn so với các anion O dọc theo trục Oz.

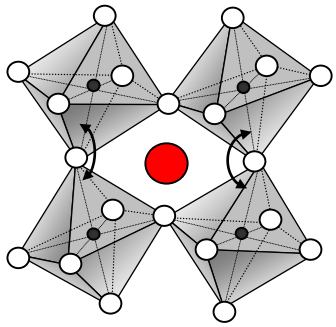


Hình 1.2. Sự tách mức năng lượng 3d: (a) Trong trường bát diện; (b) Khi xảy ra méo mạng JT kiểu I; (c) Khi xảy ra méo mạng JT kiểu II [101]

Như vậy, bát diện bị méo đi so với cấu trúc perovskite lí tưởng. Độ dài liên kết Fe – O sẽ không còn giống nhau, sẽ có 4 liên kết Fe – O ngắn nằm trên mặt phẳng Oxy và có 2 liên kết Fe – O dài hơn dọc theo trục Oz. Ta gọi trường hợp này là méo mạng JT kiểu I. Đối với cách sắp xếp thứ hai ($d_{z^2}^0$, $d_{x^2-y^2}^1$), sẽ thu được méo mạng theo chiều

ngược lại gọi là méo mạng JT kiểu II, tức là liên kết Fe – O dọc theo trục Oz sẽ ngắn hơn liên kết trên mặt phẳng Oxy. Méo mạng JT kiểu I và kiểu II được biểu diễn trên Hình 1.2. Khi có méo mạng JT cấu trúc sẽ biến dạng và chuyển từ cấu trúc lập phương thành cấu trúc trực giao. Nếu vật liệu chỉ tồn tại một trong hai kiểu méo mạng JT thì ta gọi là hiện tượng méo mạng JT tĩnh. Hiện tượng méo mạng JT gọi là động nếu trong vật liệu tồn tại cả hai kiểu méo mạng và chúng chuyển đổi qua lại lẫn nhau. Trong trường hợp này, cấu trúc không đồng nhất trên toàn bộ vật liệu.

Ngoài méo mạng JT, kiểu méo mạng $GdFeO_3$ cũng thường được quan sát thấy trong cấu trúc perovskite. Trong méo mạng kiểu $GdFeO_3$ góc liên kết Fe - O - Fe có giá trị khác 180° do các bát diện quay đi một góc theo một trục nào đó (Hình 1.3). Nguyên nhân là do bán kính của các ion không bằng nhau trong cấu trúc xếp chặt. Góc liên kết α phụ thuộc khá nhiều vào bán kính trung bình của ion ở vị trí *A* và ảnh hưởng mạnh đến các tính chất của vật liệu.



Hình 1.3. Méo mạng kiểu $GdFeO_3$

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

1.1.2.1. Tương tác trao đổi trực tiếp

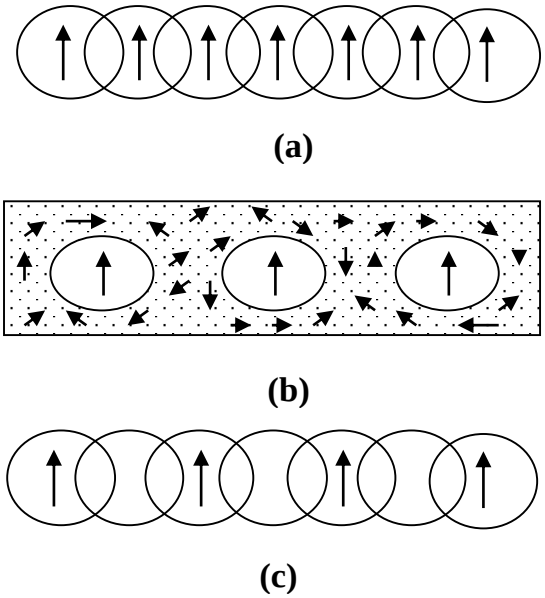
Tương tác trao đổi trực tiếp xảy ra trong các hợp chất khi mà hàm sóng của các ion từ có sự chồng phủ nhau (Hình 1.4a). Các spin S_i và S_j của các electron định xứ liên kết với nhau được mô tả bằng biểu thức Hamiltonian Heisenberg

$$H_{ex} = -2\sum_{ij} A_{ij} . S_i . S_j \qquad (1.3)$$

trong đó A_{ij} là tích phân trao đổi. Nếu $A_{ij} > 0$ các spin của điện tử định hướng song song với nhau, tương tác như vậy gọi là tương tác sắt từ. Ngược lại khi $A_{ij} < 0$, các spin của điện tử định hướng đối song gọi là tương tác phản sắt từ.

1.1.2.2. Tương tác trao đổi gián tiếp thông qua các điện tử dẫn

Trong các hợp chất có chứa các ion từ mà các hàm sóng mô tả chúng không có sự phủ lên nhau thì tương tác từ giữa chúng là tương tác gián tiếp. Tương tác giữa hai ion từ sẽ xảy ra thông qua sự phân cực của các điện tử dẫn. Sự phân cực này lần lượt liên kết với một mômen từ định xứ lân cận ở một khoảng cách *r*. Tương tác trao đổi như vậy gọi là tương tác trao đổi gián tiếp thông qua các điện tử dẫn (Hình 1.4b). Tương tác này mô tả sự trao đổi giữa các mômen từ định xứ thông qua khí electron tự do. Một cơ chế lượng tử và dấu hiệu của tương tác trao đổi biểu diễn thông qua mômen từ định xứ và mật độ electron trong mô hình khí kim loại tự do mô tả bởi biểu thức (1.4)



Hình 1.4. (a) Tương tác trao đổi trực tiếp của các ion từ; (b) Tương tác trao đổi gián tiếp thông qua các điện tử dẫn; (c) Tương tác siêu trao đổi [4]

$$J_{RKKY}(\mathrm{r}) \sim \frac{\cos(2k_F r)}{r^3} \tag{1.4}$$

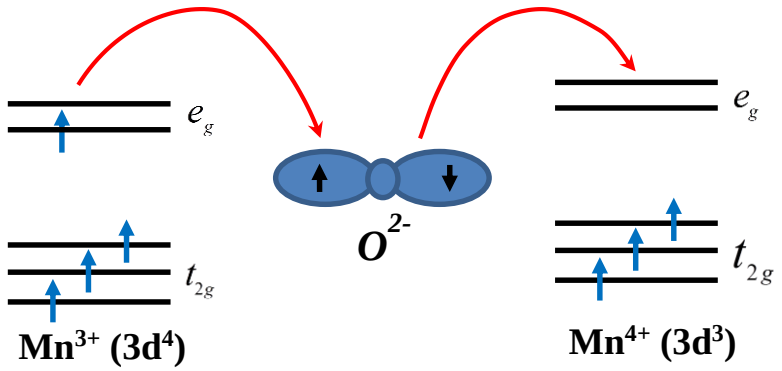
trong đó k_F là véc tơ sóng của khí electron tự do.

1.1.2.3. Tương tác siêu trao đổi

Trong hầu hết các vật liệu ABO_3, do các ion từ được ngăn cách nhau đủ xa bởi các anion O có bán kính khá lớn, tương tác trực tiếp giữa các ion loại này thường rất nhỏ. Khi đó các ion từ tương tác với nhau một cách gián tiếp thông qua trao đổi điện tử với anion O, tương tác như vậy gọi là tương tác siêu trao đổi (Hình 1.4c). Các cation *B* cùng hoá trị tương tác bằng cách trao đổi điện tử trên mức e_g thông qua orbital p_σ của O.

1.1.2.4. Tương tác trao đổi kép

Trong số các vật liệu có cấu trúc perovskite, điển hình là vật liệu họ manganite ($RMnO_3$) khi thay thế ion *R* bởi các ion hoá trị 2 như Ba, Ca hay Sr, để đảm bảo tính trung hoà điện tích, một lượng Mn^{3+} tương ứng sẽ chuyển thành Mn^{4+} làm tăng tính dẫn và xuất hiện tính chất sắt từ. Zener [151] đã đưa ra một cơ chế tương tác và trao đổi điện tích cho phép giải thích một cách cơ bản tính chất từ, tính chất dẫn và mối liên hệ giữa chúng trong hầu hết các hợp chất manganite. Tương tác trong mô hình này được gọi là tương tác trao đổi kép (DE) và được minh hoạ trên Hình 1.5. Mô hình DE cho rằng: (i) liên kết Hund nội nguyên tử là rất mạnh do vậy spin của mỗi hạt tải là song song với spin định xứ của ion; (ii) các hạt tải không thay đổi hướng spin của chúng khi chuyển động, do vậy chúng có thể nhảy sang một ion lân cận chỉ khi spin của 2 ion này là song song; (iii) khi quá trình nhảy xảy ra, năng lượng ở trạng thái cơ bản sẽ thấp đi. Trong trường hợp cụ thể của các manganite, người ta cho rằng ion Mn^{4+} có khả năng bắt giữ điện tử của ion Mn^{3+} lân cận và như vậy sẽ dẫn đến việc tăng độ dẫn của hai ion cùng hướng spin. Điều này cho thấy mối tương quan mạnh giữa tính chất từ và tính chất dẫn trong các hợp chất manganite pha tạp. Tương tác trao đổi theo cơ chế DE là tương tác gián tiếp, có nghĩa là phải thông qua anion O trong liên kết Mn^{3+} - O^{2-} - Mn^{4+}.



Hình 1.5. Mô hình tương tác trao đổi kép trong hợp chất manganite [6]

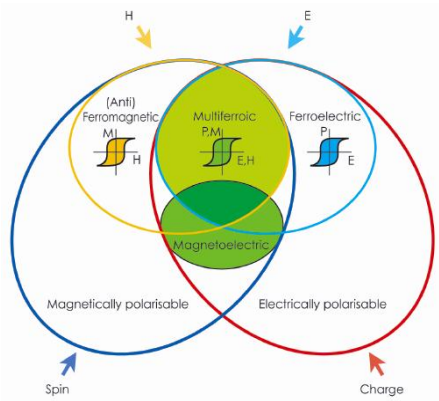
Theo nguyên lí Pauli, khi một điện tử từ Mn^{3+} nhảy sang orbital *p* của O thì điện tử của orbital *p* của O có cùng hướng spin sẽ phải nhảy tới ion Mn^{4+} lân cận. Hai quá

trình trao đổi điện tử này phải diễn ra đồng thời và gọi là tương tác trao đổi kép. Trong đó, sự phủ các hàm sóng trong cấu hình Mn^{3+}- O^{2-} được xem như một yếu tố quan trọng ảnh hưởng tới cường độ tương tác DE trong các hợp chất manganite, tương tự như đối với tương tác siêu trao đổi. Tuy nhiên, tương tác siêu trao đổi có thể là phản sắt từ, còn tương tác DE chỉ có thể là sắt từ [6].

1.2. Vật liệu multiferroic

1.2.1. Lịch sử phát triển của vật liệu multiferroic

Multiferroic là thuật ngữ được sử dụng rộng rãi trong nghiên cứu và ứng dụng các vật liệu tổ hợp nhiều tính chất ferroic trong cùng một pha cấu trúc. Đầu thế kỉ 20, Pierre Curie là người đầu tiên đưa ra ý tưởng về tinh thể tồn tại đồng thời trật tự sắt điện và sắt từ. Sau đó, năm 1920 Valasek cho rằng muối xenhet điện có các tính chất mà Pierre Curie đã đề cập tới trước đó [20]. Nghiên cứu lí thuyết đầu tiên về các hiệu ứng từ - điện và mối quan hệ giữa độ phân cực điện và độ từ hoá trong vật liệu được Dzyaloshinskii tiến hành và nghiên cứu thực nghiệm được Astrov thực hiện đối với vật liệu Cr_2O_3. Kết quả nghiên cứu đã cho thấy vật liệu thể hiện tính chất thuận điện, phản sắt từ và đã được ứng dụng trong các lĩnh vực vi điện tử [20]. Tới năm 1966, vật liệu tồn tại đồng thời tính chất sắt điện, sắt từ đã được Hans Schmid phát hiện và cũng được ứng dụng trong các thiết bị điện tử. Tuy nhiên, chúng có tính đối xứng thấp, chỉ tồn tại tính chất sắt điện, sắt từ ở nhiệt độ rất thấp [13]. Khái niệm multiferroic lần đầu tiên được Hans Schmid sử dụng năm 1994 trên tạp chí ferroelectrics. Trong công bố của mình, Hans Schmid đã sử dụng định nghĩa multiferroic như một vật liệu đơn pha tồn tại đồng thời hai (hoặc nhiều hơn) tính chất ferroic [109]. Ngày nay, khái niệm multiferroic đã được mở rộng ra các loại vật liệu mà mang trong nó bất kì một

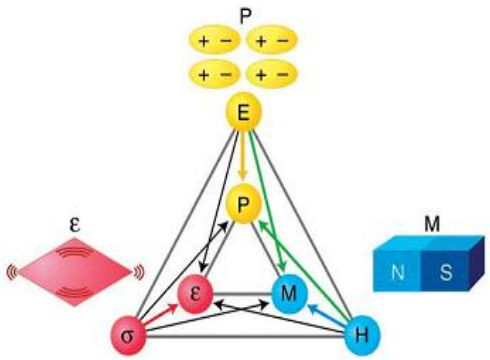


Hình 1.6. Các tính chất của vật liệu multiferroic [10]

kiểu trật tự từ, hay điện, hay cơ đàn hồi. Lĩnh vực này được ra đời với từ khóa chung là các hệ từ - điện [109]. Nhưng sau khi ra đời, lĩnh vực này ít được quan tâm và chỉ thực sự được tập trung nghiên cứu trở lại vào năm 2003 với nhiều phát hiện về độ phân cực điện lớn trong các màng mỏng epitaxial $BiFeO_3$ [44, 131] và phát hiện về liên kết điện - từ mạnh trong các vật liệu $TbMnO_3$ và $TbMn_2O_5$ [63]. Hiện nay, vật liệu multiferroic đang là một lĩnh vực nghiên cứu sôi nổi trong vật lí chất rắn và khoa học vật liệu do khả năng tạo ra nhiều vật liệu tổ hợp mang nhiều tính chất lí thú cả về mặt khoa học cơ bản, cũng như ứng dụng trong công nghệ mới. Vật liệu mutilferroic dạng khối đã được ứng dụng trong các thiết bị cảm biến, thiết bị lò vi sóng, các bộ lọc sóng, thiết bị chuyển pha dòng điện xoay chiều [10, 93]. Vật liệu multiferroic dạng màng mỏng được khai thác mạnh để phát triển các thiết bị điện tử, bao gồm các lĩnh vực điện tử học spin, các cảm biến sử dụng hiệu ứng đường ngầm và các thiết bị thay đổi trạng thái spin bằng điện trường [10, 17].

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. Do vừa có độ từ hóa tự phát (có thể tái định hướng bởi từ trường ngoài), vừa có độ phân cực điện tự phát (có thể tái định hướng bởi điện trường ngoài) nên ngoài các hiệu ứng độc lập như vật liệu sắt điện, sắt từ thông thường, trong vật liệu multiferroic các hiệu ứng điện – từ còn có sự tương tác lẫn nhau [10, 111]. Nghĩa là, chúng ta có thể dùng điện trường ngoài để điều khiển tính chất từ và ngược lại. Việc tồn tại đồng thời, lai hóa, cạnh tranh và kiểm soát lẫn nhau giữa các tính chất được mô tả trên Hình 1.7. Hơn nữa, vật liệu multiferroic có độ biến dạng tự phát có thể tái định hướng bởi trường cơ học hoặc trường điện từ. Tức là, khi chịu tác dụng của từ trường ngoài, pha



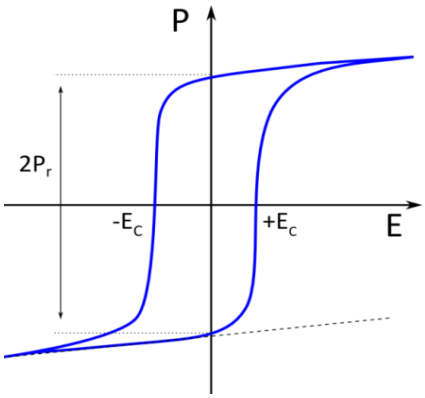
Hình 1.7. Tương quan giữa các tính chất của vật liệu multiferroic [132]

sắt từ sẽ bị biến dạng tạo nên pha từ giảo. Sự biến dạng này sẽ tạo ra ứng suất truyền sang pha sắt điện làm thay đổi độ phân cực điện trong vật liệu do hiệu ứng áp điện xảy ra trong vật liệu. Khi đó trong vật liệu sẽ xuất hiện các điện tích cảm ứng (xuất hiện điện trường) gây bởi từ trường ngoài.

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 (Hình 1.8). Từ chu trình điện trễ, chúng ta có thể xác định được giá trị độ phân cực điện tự phát *Ps*, độ phân cực điện dư *Pr* và điện trường khử điện *Ec*. Độ phân cực điện tự phát có thể tái định hướng tùy thuộc vào cấu trúc tinh thể. Khi ta đưa vật liệu sắt điện vào trong một điện trường ngoài, dưới tác dụng của điện trường các mômen lưỡng cực điện sẽ định hướng theo phương điện trường. Để giảm năng lượng của hệ, tinh thể sắt điện thường hình thành nên các miền phân cực điện tự phát (đômen điện), mỗi đômen sẽ hướng theo một hướng xác định. Điện trường ngoài có thể làm thay đổi kính thước của các đômen này. Khi điện trường đủ lớn các đômen đều định hướng theo hướng điện trường, độ phân cực điện tự phát đạt tới trạng thái bão hòa *Ps*. Khi ngắt điện trường ngoài các đômen không trở lại trạng thái ban đầu, một phần đômen vẫn định

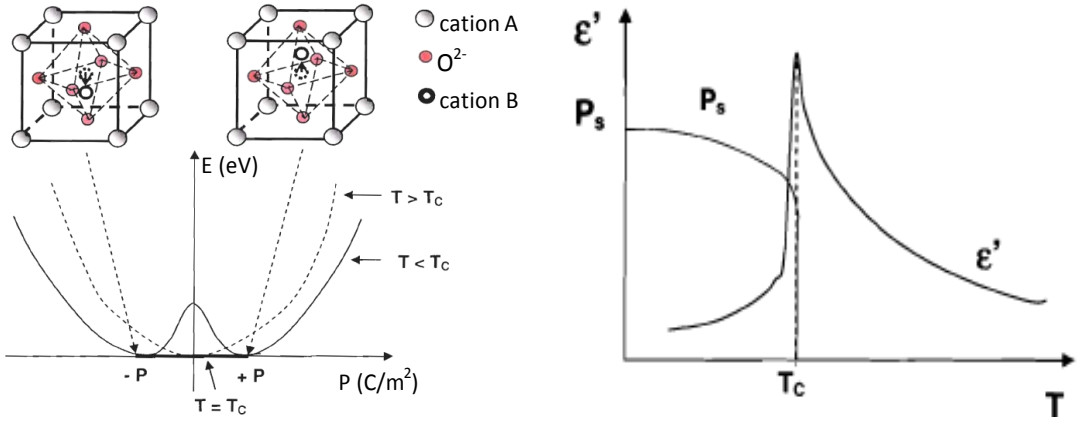


Hình 1.8. Chu trình điện trễ của vật liệu multiferroic [115]

hướng theo hướng của điện trường trước đó. Vì vậy, vật liệu sắt điện vẫn có tính chất phân cực điện, ta gọi là độ phân cực điện dư *Pr*. 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 cation *A*; (iii) Mất trật tự trong cấu trúc của vật liệu.

- *Tính chất sắt điện do cation B lệch khỏi tâm bát diện*

Do sự tương tác giữa các đám mây electron của các ion lân cận nhau dẫn tới cation *B* bị lệch khỏi tâm bát diện, thường xảy ra đối với tinh thể không đối xứng. Hình 1.9a mô tả sự dịch chuyển của cation *B* và hai mức năng lượng tương ứng của chất sắt điện có cấu trúc perovskite lí tưởng. Khi nhiệt độ $T < T_C$, để hệ đạt tới trạng thái ổn định (năng lượng của hệ cực tiểu) thì cation *B* sẽ dao động lệch khỏi tâm của bát diện. Hai vị trí của cation *B* có năng lượng cực tiểu được ngăn cách bởi hàng rào năng lượng (mô tả bởi đường liền nét trên Hình 1.9a), dẫn tới vật liệu có phân cực điện tự phát. Khi nhiệt độ tăng tới giá trị T_C, hàng rào năng lượng bị hạ thấp xuống, hai vị trí ứng với năng lượng cực tiểu sẽ không còn bị ngăn cách bởi rào năng lượng.



(a) **(b)**

Hình 1.9. (a) Sự dịch chuyển của cation B và hai mức năng lượng tương ứng của chất sắt điện có cấu trúc perovskite; (b) Hằng số điện môi và độ phân cực điện tự phát của vật liệu sắt điện phụ thuộc theo nhiệt độ [157]

Do đó, khi $T > T_C$ hệ muốn đạt tới trạng thái ổn định thì cation *B* sẽ phải nằm tại tâm của bát diện. Trạng thái của hệ khi đó sẽ có năng lượng nhỏ nhất, được mô tả bởi đường nét đứt trên Hình 1.9a, lúc này sẽ không có phân cực điện tự phát, chất sắt điện

sẽ trở thành thuận điện. Khi nhiệt độ tăng cũng làm cho tương tác giữa các phonon trở nên mạnh hơn, kết quả làm cho độ phân cực điện thay đổi mạnh. Do vậy, giá trị hằng số điện môi của vật liệu sắt điện cũng bị thay đổi, sự thay đổi này tuân theo định luật Curie – Weiss:

$$\varepsilon = \frac{C}{T-\theta} \tag{1.5}$$

trong đó ε là hằng số điện môi, C là hằng số Curie, θ là nhiệt độ Curie - Weiss. Sự phụ thuộc của hằng số điện môi và độ phân cực điện tự phát theo nhiệt độ của vật liệu sắt điện được biểu diễn trên Hình 1.9b.

- *Tính chất sắt điện do lẻ cặp electron của cation A*

Đối với các vật liệu multiferroic, điển hình là các vật liệu $BiFeO_3$, $BiMnO_3$ và $PbVO_3$ thì ion Bi^{3+} và Pb^{3+} giữ vai trò quan trọng trong nguồn gốc tính chất sắt điện. Các ion này đều có 2 electron ở phân lớp 6*s* xa nhau không tham gia các liên kết hóa học. Chúng được gọi là các electron lẻ cặp và có khả năng phân cực điện lớn. Theo lí thuyết cổ điển, đây là nguyên nhân dẫn đến tính chất sắt điện trong vật liệu. Khi các electron lẻ cặp hoạt động nó sẽ đẩy orbital 6*p* (còn trống) của Bi đến gần orbital 2*p* của O, dẫn đến sự lai hóa giữa các orbital 6*p* của Bi và 2*p* của O [157]. Kết quả này làm cho cation *B* trong bát diện BO_6 bị lệch khỏi tâm bát diện về phía các anion O bên cạnh hoặc bát diện BO_6 bị xoay theo phương <111> và gây ra sự phân cực điện nên vật liệu có tính chất sắt điện [10, 94].

- *Tính chất sắt điện do mất trật tự trong cấu trúc*

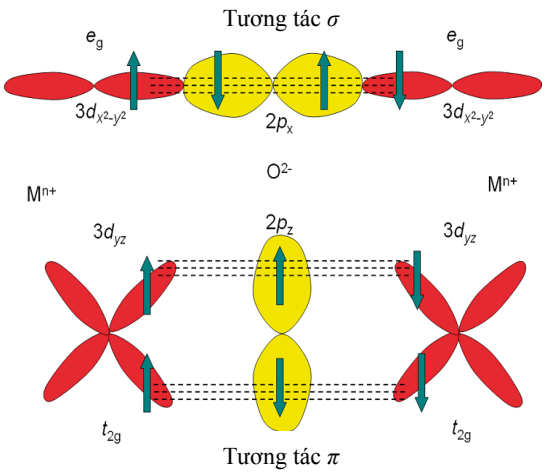
Tính chất sắt điện của vật liệu multiferroic ngoài 2 nguyên nhân nêu trên thì còn do nguyên nhân mất trật tự trong cấu trúc. Hiện tượng này thường quan sát thấy trong các hợp chất chứa các ion kim loại chuyển tiếp. Đặc biệt, nó dễ xảy ra đối với các chất chứa ion kim loại chuyển tiếp có hóa trị khác nhau. Khi xảy ra mất trật tự trong cấu trúc thì cả vị trí và liên kết giữa các nguyên tử là không giống nhau. Vật liệu sẽ có sự phân cực điện dẫn đến tính chất sắt điện. Nhờ vậy, vật liệu có tính chất ferroic [10, 19, 157].

1.2.2.2. Tính chất sắt từ và phản sắt từ

Vật liệu có tính chất từ sẽ có mômen từ tự phát, hướng của chúng có thể thay đổi bằng từ trường ngoài. Tính chất này tương tự như tính chất sắt điện đã trình bày ở trên. Các mômen từ của vật liệu thường có nguồn gốc từ sự sắp xếp các electron trên các orbital *d* và *f*. Khi nhiệt độ thay đổi thì tính chất từ của vật liệu cũng thay đổi theo. Thật vậy, trật tự sắt từ của vật liệu sẽ chuyển sang trật tự thuận từ khi nhiệt độ cao hơn nhiệt độ Curie (T_C) và tuân theo định luật Curie-Weiss.

Các kim loại như Fe, Co, Ni là những ví dụ điển hình cho vật liệu sắt từ. Nhiều nghiên cứu cũng cho thấy vật liệu từ spinel và một số ôxít cũng có tính chất sắt từ. Tuy vậy, tính chất sắt từ của các vật liệu này thường là kém hơn so với các vật liệu có cấu trúc perovskite. 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 $(e_g^1 - O - e_g^0)$ và $(e_g^1 - O - e_g^1)$ [111, 157].

Về mặt hình thức, tính chất phản sắt từ của vật liệu có đặc điểm giống với tính chất phản sắt điện. Vật liệu có tính chất phản sắt từ chuyển thành vật liệu thuận từ khi nhiệt độ vượt qua nhiệt độ Néel (T_N) [111]. Đối với vật liệu phản sắt từ, spin của các ion từ được sắp xếp theo quy tắc Hund và tương tác siêu trao đổi với nhau thông qua anion O. Tương tác này xảy ra giữa các mức e_g của orbital *d* lấp đầy một nửa $(e_g^1 - O - e_g^1)$ với góc liên kết 180º. 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* (minh họa trên Hình 1.10). Điều này cũng có thể giải thích cho việc các vật liệu khác nhau có nhiệt độ chuyển pha Néel T_N khác nhau (ví dụ như $LaFeO_3$ có nhiệt độ chuyển pha là T_N = 477 ºC; còn $LaCrO_3$ có nhiệt độ chuyển pha T_N = 7 ºC). Vật liệu thuộc họ perovskite với bát diện BO_6 nghiêng, góc liên kết *B* - O - *B* giảm một lượng θ, nghĩa là làm giảm sự xen phủ của các orbital 2*p* của anion O và các orbital 3*d* của cation *B*. Các nghiên cứu trước đây [10, 29] đã chỉ ra nhiệt độ chuyển pha Néel T_N tỉ lệ với góc liên kết *B* - O - *B* theo biểu thức $T_N \sim \cos^2\theta$.



Hình 1.10. Tương tác siêu trao đổi giữa các cation B với góc liên kết 180° [63]

1.2.2.3. Hiệu ứng từ – điện trong vật liệu multiferroic

Vật liệu multiferroic có các tính chất đã trình bày ở trên nên có thể dùng ứng sất cơ học, điện trường hoặc từ trường để biến dạng vật liệu này. Nghĩa là, khi chịu tác dụng của từ trường ngoài, pha sắt từ sẽ biến dạng gọi là từ giảo. Sự biến dạng này sẽ tạo ra ứng suất truyền sang pha sắt điện và làm thay đổi độ phân cực điện trong pha sắt điện do hiệu ứng áp điện. Khi đó, trong vật liệu sẽ xuất hiện điện tích cảm ứng. 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)

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

trong đó F_0 là hằng số phụ thuộc vào gốc tính năng lượng, (*i*, *j*, *k*) là các chỉ số biến không gian, E_i, E_j, E_k và H_i, H_j, H_k tương ứng là các thành phần của *E* và *H*. P_i^s và M_i^s là các thành phần tương ứng của độ phân cực điện tự phát *Ps* và độ từ hoá *Ms*, ε_0 và μ_0 tương ứng là độ cảm điện và độ cảm từ trong chân không. ε_{ij} và μ_{ij} tương ứng là

các tenxơ bậc 2 của độ cảm điện và độ cảm từ. β_{ijk} và γ_{ijk} là các tenxơ bậc 3 của độ cảm điện và độ cảm từ. Hệ số α_{ij} là các thành phần của tenxơ α, nó cho biết hiệu ứng từ - điện xảy ra trong vật liệu mạnh hay yếu.

Bảng 1.1. Một số vật liệu multiferroic và các đặc trưng của nó [132]

Vật liệu	Nhóm không gian	Ion từ tính	Cơ chế cho tính multiferroic	Độ phân cực điện ($\mu C.cm^{-2}$)	Nhiệt độ chuyển pha sắt điện (K)	Nhiệt độ chuyển pha từ (K)
$RFe_3(BO_3)_4$ (R= Gd, Tb)	*R32*	R^{3+}, Fe^{3+}	Tính sắt điện do hoạt động của nhóm BO_3	~ 9	~ 38	~ 37
$Pb(B_{1/2}B'_{1/2})O_3$ (B= Fe,Mn,Ni, B'= Nb,W,Ta)	*Pm3m*	*B'*	Sắt điện do ion *B*; tính chất từ do ion *B'*	~ 65	~ 385	~ 143
$BiFeO_3$	*R3c*	Fe^{3+}	Lẻ cặp điện tử ở vị trí *A*	$P_{<001>}$ ~75	~ 1103	~ 643
$BiMnO_3$	*C2*	Mn^{3+}	Lẻ cặp điện tử ở vị trí *A*	~ 200	~ 800	~ 100
$Bi(Fe_{0,5}Cr_{0,5})O_3$	---	Cr^{3+}	Lẻ cặp điện tử ở vị trí *A*	~ 60	- - -	- - -
$(Y,Yb)MnO_3$	*P63cm*	Mn^{3+}	Mất trật tự không gian	~ 6	~ 950	~ 77
$InMnO_3$	*P63cm*	Mn^{3+}	Mất trật tự không gian	~ 3	~ 500	~ 50
$YCrO_3$	*P21*	Cr^{3+}	Mất trật tự không gian	~ 2	~ 475	~ 140

Hiệu ứng từ - điện trong vật liệu multiferroic cũng có thể biểu diễn thông qua mối quan hệ giữa độ phân cực điện và từ trường hoặc độ từ hoá và điện trường và được xác định như sau [132]:

$$P_i(E,H) = -\frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^s + \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j + \frac{1}{2}\beta_{ijk} H_j H_k + \gamma_{ijk} H_i E_j + ..., \quad (1.7)$$

$$M_i(E,H) = -\frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^s + \mu_0\mu_{ij}H_j + \alpha_{ij}E_j + \beta_{ijk}H_iE_j + \frac{1}{2}\gamma_{ijk}E_jE_k + ..., \quad (1.8)$$

Biểu thức (1.7) và (1.8) có chứa thành phần tenxơ từ điện α_{ij}, gọi là hệ số từ điện của vật liệu và được xác định:

$$\alpha_{ij} = \frac{\partial P_i}{\partial H_{ij}} = \frac{\partial M_i}{\partial E_{ij}} \quad (1.9)$$

Dựa vào giá trị của hệ số từ điện có thể biết được vật liệu có hiệu ứng từ - điện mạnh hay yếu. Một số vật liệu multiferroic điển hình và các đặc trưng của chúng được chỉ ra trong Bảng 1.1.

1.2.2.4. Tính chất điện của vật liệu multiferroic

Tính chất điện của vật liệu điện môi thường được nghiên cứu thông qua phép đo phổ trở kháng. Trong biểu diễn số phức trở kháng của vật liệu được xác định bởi hệ thức:

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' \quad (1.10)$$

trong đó Z' là phần thực của trở kháng, Z'' là phần ảo của trở kháng.

Như đã biết, trở kháng phụ thuộc vào tần số. Do vậy, phép đo phổ trở kháng thường khảo sát sự phụ thuộc của trở kháng Z vào tần số. Phép đo phổ trở kháng là ghi lại sự phụ thuộc của Z' và Z'' vào tần số. Từ đó biểu diễn sự phụ thuộc của (-Z'') theo Z' ta được phổ trở kháng của vật liệu. Từ kết quả đo phổ trở kháng có thể suy ra thông tin về các tính chất điện của vật liệu cần nghiên cứu. Để làm được việc đó, ta cần phải xây dựng được mô hình mạch điện tương đương phù hợp. Khi đó, kết quả trở kháng thu được từ thực nghiệm sẽ gần đúng với trở kháng của mạch điện tương đương. Trong một mạch như thế, điện trở, tụ điện và cuộn dây đặc trưng cho tính chất dẫn của nội hạt, biên hạt và điện cực tiếp xúc [15, 86]. Khi nghiên cứu vật liệu rắn, nếu vật liệu ở dạng đơn tinh thể thì mạch tương đương là một phần tử *RC*, gồm điện trở *R* mắc song song với một tụ điện *C*. Phần tử *RC* khi biểu diễn trên mặt phẳng phức sẽ tương đương với một hình bán cung cắt trục thực Z' tại hoành độ 0 và *R*. Khi đó,

giá trị điện dung *C* có thể được tính toán từ hệ thức $\omega_{max}RC=1$, với ω_{max} là tần số góc cực đại tại đỉnh hình bán cung của phổ trở kháng. Nếu vật liệu là đa tinh thể thì mạch điện tương đương sẽ gồm nhiều phần tử *RC* mắc nối tiếp nhau, khi đó phổ trở kháng có thể gồm nhiều hình bán cung. Trong thực tế, hầu hết tâm của các hình bán cung đều nằm dưới trục thực và phụ thuộc vào sự thay đổi thời gian hồi thời phục $\tau = RC$ [86].

Hình 1.11 là sơ đồ ba mạch điện tương đương đơn giản và ba đồ thị phổ trở kháng tương ứng biểu diễn trong mặt phẳng phức. Hình 1.11a biểu diễn mạch tương đương là phần tử R_1C_1 gồm điện trở R_1 mắc song song với tụ điện C_1. Giả sử hiệu điện thế hai đầu đoạn mạch là $u_{AB} = Ue^{i\varphi}$ thì cường độ dòng điện trong mạch là $i_{AB} = \frac{u_{AB}}{Z}$, trong đó:

$$Z = \frac{R_1 Z_{C_1}}{Z_{C_1} + jR_1} = \frac{R_1}{1 + R_1 C_1 j\omega} \tag{1.11}$$

Kết hợp phương trình (1.10) với (1.11) ta sẽ thu được giá trị của phần thực và phần ảo của trở kháng:

$$Z' = \frac{R_1}{1 + R_1^2 \omega^2 C_1^2} \tag{1.12}$$

$$Z'' = -\frac{R_1^2 \omega C_1}{1 + R_1^2 \omega^2 C_1^2} \tag{1.13}$$

Từ biểu thức (1.12) và (1.13) ta tìm được mối quan hệ giữa Z' và Z'' dạng phương trình đường tròn:

$$Z''^2 + \left[Z' - \frac{R_1}{2} \right]^2 = \frac{R_1^2}{4} \tag{1.14}$$

có tọa độ tâm $\left(\frac{R_1}{2}, 0 \right)$ và bán kính $\frac{R_1}{2}$. Sự phụ thuộc của (- Z'') theo Z' trong mặt phẳng phức có dạng hình bán cung như được chỉ ra trên Hình 1.11a. Bán cung này cắt trục thực tại gốc tọa độ khi tần số tiến đến ∞ và tại điểm R_1 khi tần số giảm về 0.

Hình 1.11b là mạch điện tương đương gồm: ((phần tử (R_2C_2) nối tiếp R_1) song song với C_1). Tương tự như phần trên, trở kháng của mạch điện được viết dưới dạng:

$$Z = \frac{R_1 + R_2 + R_1R_2^2\omega^2C_2^2}{1 + R_2^2\omega^2C_2^2} - \frac{jR_2^2\omega C_2}{1 + R_2^2\omega^2C_2^2} \tag{1.15}$$

Kết hợp phương trình (1.10) với (1.15) ta tìm được sự phụ thuộc giá trị phần thực vào phần ảo của trở kháng có dạng như sau:

$$Z''^2 + \left[Z' - \frac{1}{2}(R_2 + 2R_1)\right]^2 = \frac{R_2^2}{4} \tag{1.16}$$

Mối quan hệ giữa Z'' và Z' trong phương trình (1.16) có dạng phương trình đường tròn bán kính $\frac{R_2}{2}$ và có tọa độ tâm $\left[\frac{1}{2}(R_2 + 2R_1), 0\right]$. Sự phụ thuộc của (- Z'') vào Z' trong mặt phẳng phức có dạng hình bán cung như được chỉ ra trên Hình 1.11b. Tương tự như trường hợp trên, hình bán cung này cắt trục thực Z' tại R_1 khi tần số tiến đến ∞ và tại (R_1 + R_2) khi tần số giảm về 0.

Hình 1.11c là mạch điện tương đương gồm: (((phần tử (R_2C_2) nối tiếp R_1) song song với C_1) nối tiếp với phần tử (R_3C_3)). Tương tự như hai phần trên, trở kháng của mạch được viết dưới dạng:

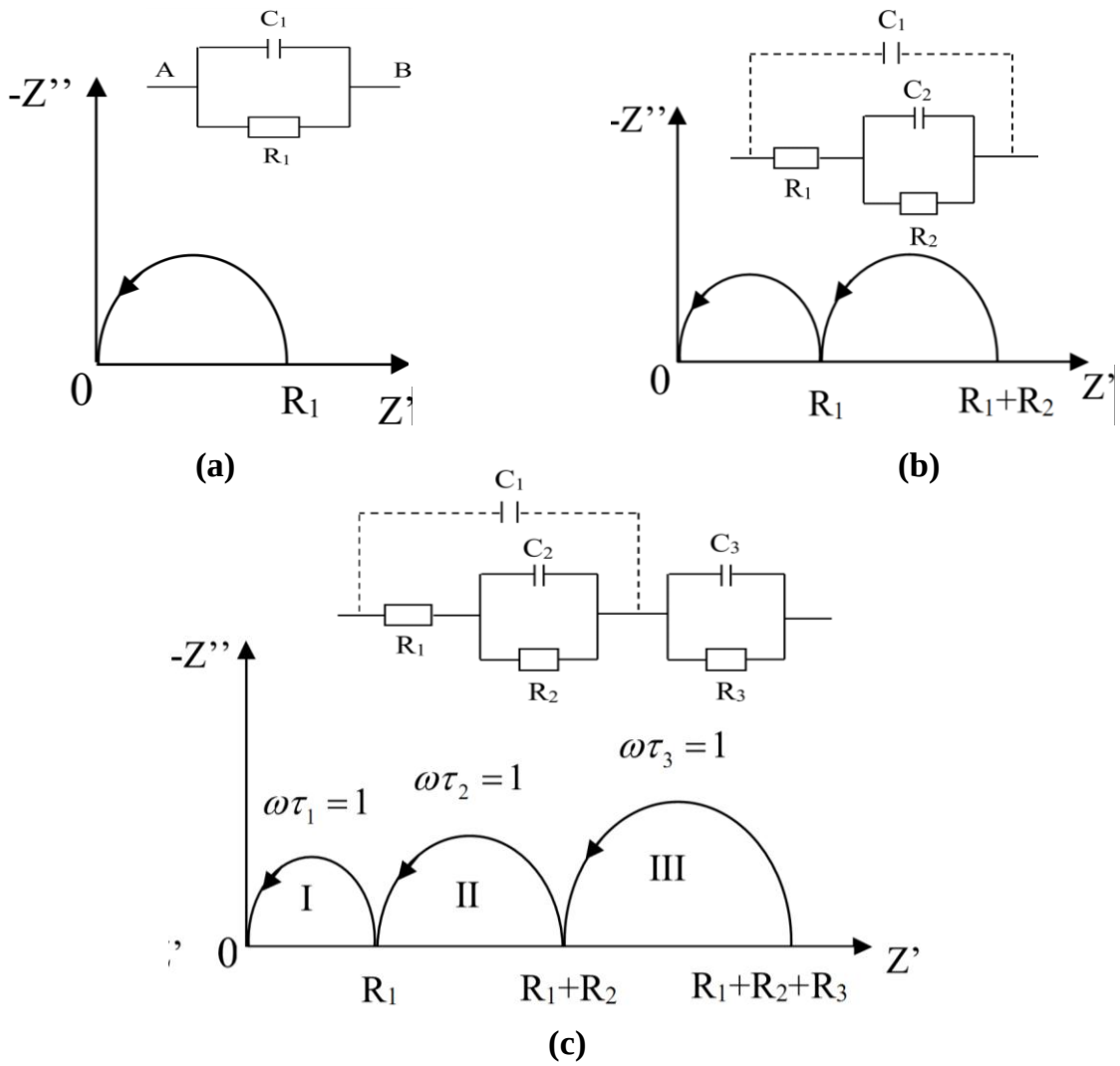
$$Z = \left(\frac{R_3}{1 + R_3^2\omega^2C_3^2} + \frac{R_1 + R_2 + R_1R_2^2\omega^2C_2^2}{1 + R_2^2\omega^2C_2^2}\right) - j\left(\frac{R_3^2\omega C_3}{1 + R_3^2\omega^2C_3^2} + \frac{R_2^2\omega C_2}{1 + R_2^2\omega^2C_2^2}\right) \tag{1.17}$$

Kết hợp phương trình (1.10) với (1.17) ta tìm được sự phụ thuộc giá trị phần thực vào phần ảo có dạng như sau:

$$Z''^2 + \left[Z' - \frac{1}{2}(R_3 + 2R_1 + 2R_2)\right]^2 = \frac{R_3^2}{4} \tag{1.18}$$

Phương trình (1.18) cho thấy mối quan hệ giữa Z'' và Z' có dạng phương trình đường tròn, bán kính $\frac{R_3}{2}$ và tọa độ tâm $\left[\frac{1}{2}(R_3 + 2R_1 + 2R_2), 0\right]$. Sự phụ thuộc của Z'' vào Z' có dạng hình bán cung như được chỉ ra trên Hình 1.11c. Hình bán cung

này cắt trục thực tại điểm ($R_1 + R_2$) khi tần số tiến đến ∞ và tại điểm ($R_1 + R_2 + R_3$) khi tần số giảm về 0.

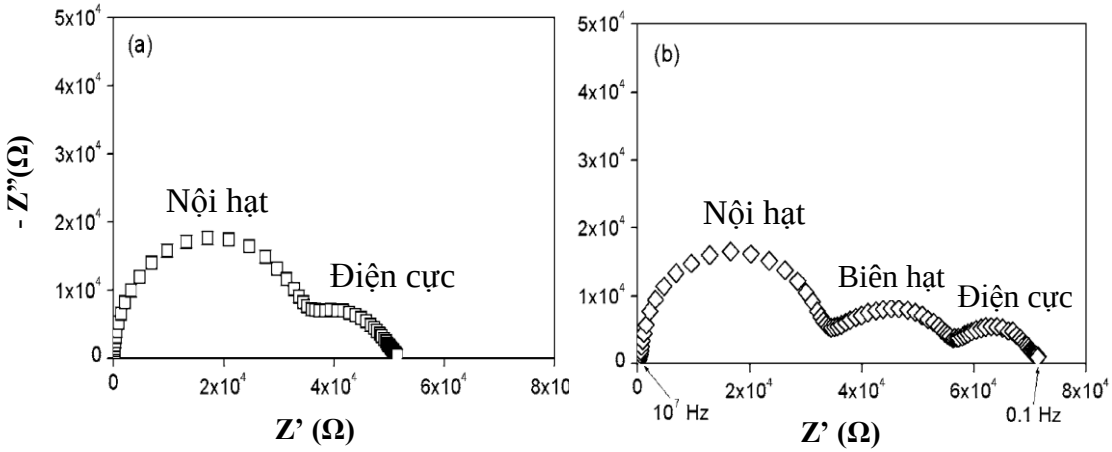


Hình 1.11. Các mạch điện tương đương và phổ trở kháng tương ứng [15, 86]

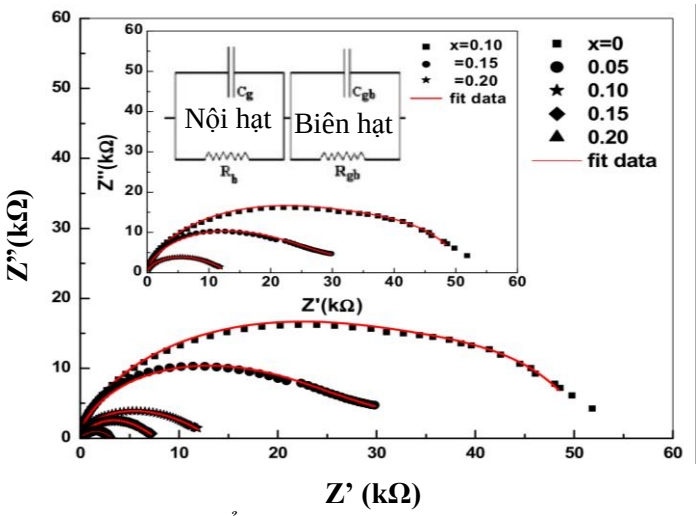
Việc phân tích số liệu của hình bán cung trên mặt phẳng phức như Hình 1.11 giúp ta có thể xác định được các thông số *R, C* để từ đó có thể đưa ra các đánh giá định lượng về độ dẫn, dòng điện, thời gian hồi phục và giá trị điện dung của vật liệu.

Guo và cộng sự [50] đã tiến hành nghiên cứu phổ trở kháng của vật liệu $SrTiO_3$ đơn tinh thể và đa tinh thể. Hình 1.12a cho thấy phổ trở kháng của mẫu đơn tinh thể gồm hai bán cung tương ứng với sự đóng góp bởi trở kháng của nội hạt và điện cực. Tuy nhiên với mẫu đa tinh thể, phổ trở kháng gồm ba hình bán cung (Hình 1.12b): Hình

bán cung ứng với dải tần số cao là do đóng góp bởi trở kháng của nội hạt, hình bán cung ứng với dải tần số thấp là do đóng góp bởi trở kháng của điện cực, hình bán cung ứng với dải tần số trung bình là do đóng góp bởi trở kháng của biên hạt. Phổ trở kháng trong trường hợp này tương ứng với mạch điện tương đương gồm ba phần tử *RQ* (*R*: điện trở, *Q*: phần tử hằng số pha) mắc nối tiếp. Trong trường hợp đơn giản, phần tử *Q* sẽ là một tụ điện (Hình 1.11a). Từ giao điểm của các hình bán cung trở kháng với trục thực, ta sẽ xác định được điện trở của nội hạt, biên hạt và điện cực [50].



Hình 1.12. Phổ trở kháng của $SrTiO_3$ (a) mẫu đơn tinh thể và (b) mẫu đa tinh thể [50]



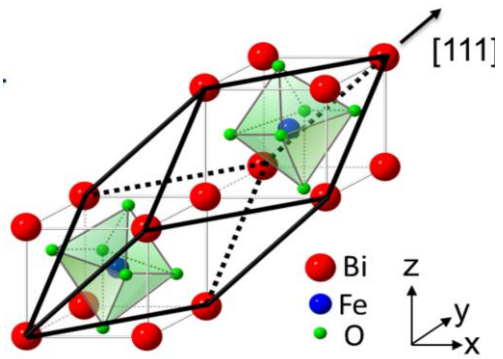
Hình 1.13. Phổ trở kháng của $Bi_{1-x}Gd_xFeO_3$ [100]

Nghiên cứu của Pattanayak và cộng sự [100] chỉ ra phổ trở kháng của vật liệu $BiFeO_3$ pha tạp Gd^{3+} được đóng góp bởi trở kháng của nội hạt và trở kháng của biên hạt (Hình 1.13). Sử dụng mô hình mạnh điện tương đương, Pattanayak đã xác định được giá trị điện trở của nội hạt và biên hạt.

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 (Hình 1.14) [106, 142].



Hình 1.14. Cấu trúc mặt thoi của vật liệu $BiFeO_3$ [125]

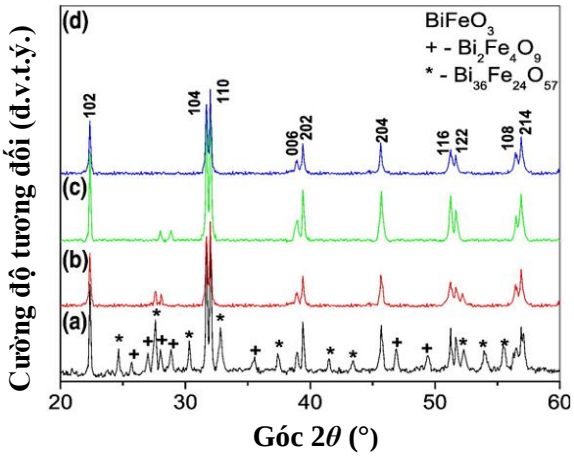
Trong trường hợp lí tưởng, BFO tồn tại ở dạng cấu trúc lập phương. Trong cấu trúc này, 8 nguyên tử Bi nằm tại các đỉnh của hình lập phương, 6 nguyên tử O nằm tại tâm của các mặt của hình lập phương và nguyên tử Fe nằm tại tâm của hình lập phương tạo thành bát diện FeO_6, thừa số dung hạn $t = 1$. Thực tế, cấu trúc lập phương có tính đối xứng cao và thường không bền dẫn tới chuyển sang cấu trúc mặt thoi, thực nghiệm cho thấy $t = 0{,}96$ [106]. Cụ thể là độ dài các liên kết Bi - O, độ dài các liên kết Fe - O khác nhau làm cho bát diện FeO_6 quay theo phương <111>. Sự quay bát diện theo phương này làm cấu trúc của vật liệu chuyển từ dạng lập phương sang dạng

mặt thoi [106, 155]. Trong cấu trúc mặt thoi, mỗi bát diện FeO_6 có bốn nguyên tử O nằm trong mặt phẳng bát diện kí hiệu là O_1, hai nguyên tử O nằm trên trục bát diện kí hiệu là O_2, các liên kết Fe - O_1 và Fe - O_2 là khác nhau (Bảng 1.2). Sự sắp xếp của các mặt thoi tạo nên ô mạng lục giác, hằng số mạng a_{hex} = 5,579 Å và c_{hex} = 13,869 Å [73, 123]. Tuy nhiên, hình ảnh trực quan thường quan sát thấy cấu trúc tinh thể BFO có dạng gần giống hình lập phương và được gọi là cấu trúc giả giả lập phương. Ở dạng cấu trúc này chứa một đơn vị công thức $BiFeO_3$ và có a_{pc} = 3,96 Å và α_{pc} = 89,4°, các nguyên tử Bi, Fe tương ứng nằm tại vị trí *A, B* và cả hai cùng nằm trên phương $<111>_{pc}$, bát diện FeO_6 bị quay và lệch góc 13° so với phương $<111>_{pc}$ [30, 123].

Bảng 1.2. Cấu trúc mặt thoi của vật liệu $BiFeO_3$ thuộc nhóm không gian R_{3C} [88]

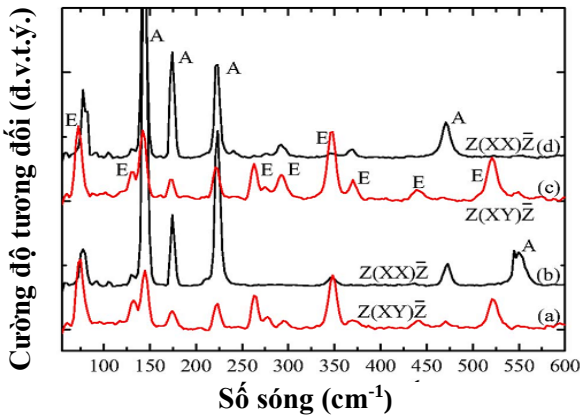
Hằng số mạng (Å)	Toạ độ các nguyên tử				Độ dài liên kết (Å)		Góc liên kết (°)	
		x	*y*	*z*				
$BiFeO_3$ dạng khối								
a = 5,578 *c* = 13,868	Bi	0	0	0	Bi-O	2,309	Fe-O-Fe	154,05
	Fe	0	0	0,2198	Fe-O	1,949	O-Bi-O	73,88
	O	0,4346	0,0121	-0,0468	Fe-O	2,118		
$BiFeO_3$ nano								
a = 5,573 *c* = 13,849	Bi	0	0	0	Bi-O	2,13	Fe-O-Fe	152,76
	Fe	0	0	0,2232	Fe-O	1,804	O-Bi-O	78,93
	O	0,4745	0,0119	-0,0622	Fe-O	2,269		

Hình 1.15 chỉ ra giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu $BiFeO_3$ chế tạo với các điều kiện công nghệ khác nhau. Các nghiên cứu trước đây chỉ ra rằng cấu trúc tinh thể $BiFeO_3$ phụ thuộc vào điều kiện công nghệ chế tạo. Mẫu chế tạo có cấu trúc không đơn pha, thường xuất hiện các pha lạ $Bi_2Fe_4O_9$, $Bi_{25}FeO_{40}$, $Bi_{36}Fe_{24}O_{57}$ [68, 69, 76, 87]. 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.



Hình 1.15. Giản đồ XRD của vật liệu $BiFeO_3$ trong các điều kiện khác nhau: (a) mẫu nung trong môi trường không khí; (b) mẫu nung trong môi trường khí Ar; (c) mẫu nung trong môi trường không khí và lọc rửa trong axít HNO_3 và (d) mẫu nung trong môi trường khí Ar và lọc rửa trong axít HNO_3 [68]

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



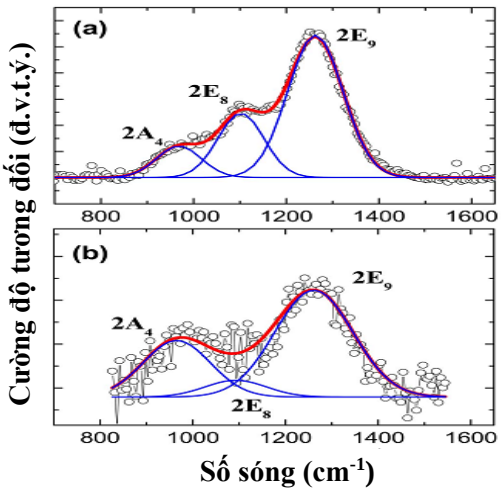
Hình 1.16. Phổ tán xạ Raman phân cực của đơn tinh thể $BiFeO_3$: (a) và (c) Tán xạ ngược theo hướng $Z(XY)\overline{Z}$; (b) và (d) Tán xạ ngược theo hướng $Z(XX)\overline{Z}$ [22]

Trong cấu trúc mặt thoi vật liệu $BiFeO_3$ có 18 phonon quang học: $4A_1 + 5A_2 + 9E$, trong đó 13 mode ($4A_1 + 9E$) là tích cực Raman, 5 mode A_2 là tích cực hồng ngoại [142]. Các mode dao động A_1 ở vùng số sóng thấp là quang dọc, kí hiệu A_1(LO), ở vùng số sóng cao là quang ngang, kí hiệu là A_1(TO); các mode dao động E là quang ngang, kí hiệu là E(TO) [22, 116, 142]. Hình 1.16 là phổ tán xạ Raman phân cực của tinh thể $BiFeO_3$, theo hướng $Z(XY)\overline{Z}$ chỉ quan sát thấy các mode dao động E, còn

theo hướng $Z(XX)\overline{Z}$ quan sát được cả mode dao động A_1 và E [22]. Vị trí các đỉnh Raman của vật liệu $BiFeO_3$ được chỉ ra trong Bảng 1.3. Mode dao động A_1 và E ở vùng số sóng thấp (≤ 400 cm^{-1}) đóng góp chủ yếu bởi dao động của liên kết Bi - O_1 [22, 104]. Ở vùng số sóng cao, các mode dao động E đóng góp chủ yếu bởi dao động của liên kết Fe - O. Mode dao động liên quan tới dao động của liên kết Fe - O_1 khác với dao động của liên kết Fe - O_2, trong đó O_2 nằm trên trục của bát diện, O_1 nằm trong mặt phẳng của bát diện [22, 104, 116, 147].

Bảng 1.3. Vị trí các đỉnh Raman theo tính toán lí thuyết và thực nghiệm

Vị trí các đỉnh Raman tương ứng với các kiểu dao động (cm^{-1})					
Kiểu dao động	Tính toán lí thuyết [54]	Mẫu gốm [58]	Mẫu màng [142]	Đơn tinh thể [22]	Mẫu bột [142]
E-1 (TO)	102	71,9; 99,4	76	75	76
A_1-1 (LO)	152	134,6	140	132; 145	139
A_1-2 (LO)	167	170,3	172	175,5	171
A_1-3 (LO)	237	228	217	222,7	217
E-2 (TO)	266	262,8	262	263	260
E-3 (TO)	274	- - -	275	276	274
E-4 (TO)	318	310,5	307	295	306
E-5 (TO)	335	345,1	345	348	344
E-6(TO)	378	369,2	369	370	368
A_1-4 (LO)	409	433,1	429	441	430
E-7 (TO)	- - -	472,5	470	471	468
E-8 (TO)	509	521,1	521	523	520
E-9 (TO)	517	554,9	613	550	611



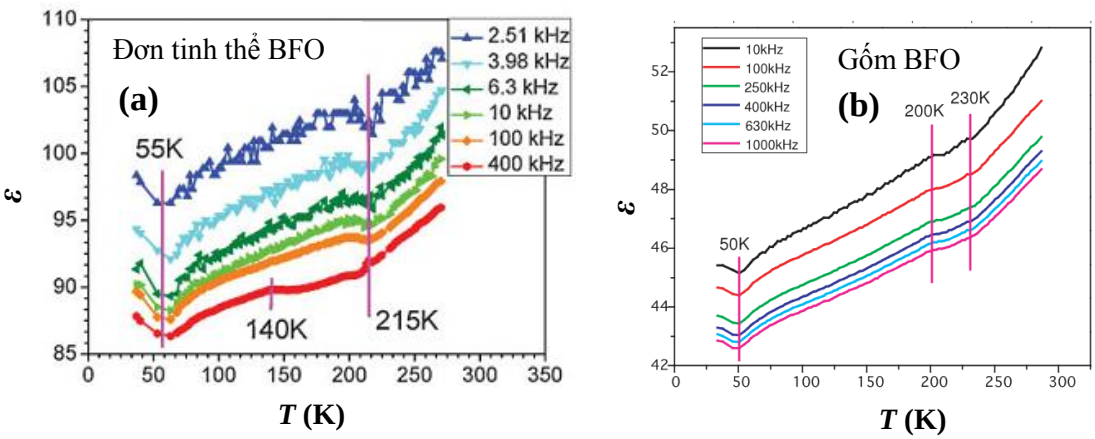
Hình 1.17. Vị trí các đỉnh $2A_4$, $2E_8$, $2E_9$ của phổ tán xạ Raman của vật liệu $BiFeO_3$ (a) Ở nhiệt độ phòng, (b) Ở nhiệt độ 400 °C [104]

Theo Ramirez [104], phổ tán Raman của vật liệu $BiFeO_3$ tồn tại dải phổ rộng trong khoảng số sóng từ 1000 ÷ 1300 cm^{-1} đóng góp bởi ba đỉnh $2A_4$ (~ 960 cm^{-1}), $2E_8$ (~ 1110 cm^{-1}), $2E_9$ (~ 1260 cm^{-1}), vị trí các đỉnh được biểu diễn trên Hình 1.17. Đỉnh $2A_4$ liên quan tới dao dộng của liên kết Bi – O_1, đỉnh $2E_8$ và $2E_9$ tương ứng liên quan tới dao động của liên kết Fe - O_1, Fe - O_2. Khi nhiệt độ tăng thì cường độ các đỉnh này giảm. Cường độ đỉnh $2E_9$ giảm mạnh khi nhiệt độ tăng tới nhiệt độ T_N. Kết quả này là cơ sở cho việc dự đoán các hiệu ứng điện từ xảy ra thông qua nghiên cứu phổ tán xạ Raman của vật liệu.

1.3.3. Tính chất điện của vật liệu $BiFeO_3$

Nghiên cứu trước đây đã chỉ ra điện trở suất của vật liệu $BiFeO_3$ dạng khối ở nhiệt độ phòng có giá trị trên 10^{10} Ω.cm và giảm xuống còn 50 Ω.cm khi nhiệt độ tăng tới 920 °C, là nhiệt độ chuyển pha cấu trúc β - γ (cấu trúc trực thoi – cấu trúc lập phương) [97]. Độ dẫn của vật liệu thay đổi bất thường ở nhiệt độ Neél T_N = 370 °C, trật tự từ và tính chất điện của vật liệu có liên hệ mật thiết với nhau, cho thấy vật liệu BFO tồn tại hiệu ứng từ - điện [20, 112]. Tính chất điện của vật liệu $BiFeO_3$ còn được đặc trưng bởi hằng số điện môi phụ thuộc vào tần số [20, 58]. Trong vùng tần số cao cỡ GHz, ở nhiệt độ phòng hằng số điện môi của vật liệu $BiFeO_3$ là ε_r = 30. Giá trị này là nhỏ so với các vật liệu sắt điện có cấu trúc perovskite như $BaTiO_3$, $(Ba,Sr)TiO_3$ và

$Pb(Zr,Ti)O_3$. Đây cũng chính là nguyên nhân làm cho hệ số áp điện của vật liệu là nhỏ. Trong vùng tần số ánh sáng nhìn thấy hằng số điện môi trung bình của vật liệu BFO ước tính ε_r = 6,86. Hơn nữa, các nghiên cứu cũng cho thấy hằng số điện môi phụ thuộc nhiệt độ và có sự thay đổi bất thường ở nhiệt độ chuyển pha T_N. Bởi vì BFO là vật liệu áp điện ở nhiệt độ nhỏ hơn 1100 K, nên bất kì hiện tượng điện từ nào xảy ra ở nhiệt độ chuyển pha từ cũng sẽ tác động lên tính chất điện môi của vật liệu. Hình 1.18 biểu diễn hằng số điện môi phụ thuộc nhiệt độ ở vùng nhiệt độ thấp, sự bất thường đã xảy ra ở nhiệt độ 50, 140, 200 và 230 K. Nghiên cứu của Redfern và cộng sự [107] cho thấy: ở nhiệt độ 50 K vật liệu thể hiện trật tự thuỷ tinh từ và hiệu ứng từ điện; ở nhiệt độ 140 K hình thành các đômen từ; ở nhiệt độ 200 K xảy ra hiệu ứng từ đàn hồi và có sự phân cực từ; ở nhiệt độ 230 K có sự phân cực từ. Nghiên cứu của Catalan và cộng sự [20] chỉ ra ở nhiệt độ 50 K xảy ra hiện tượng quang từ.

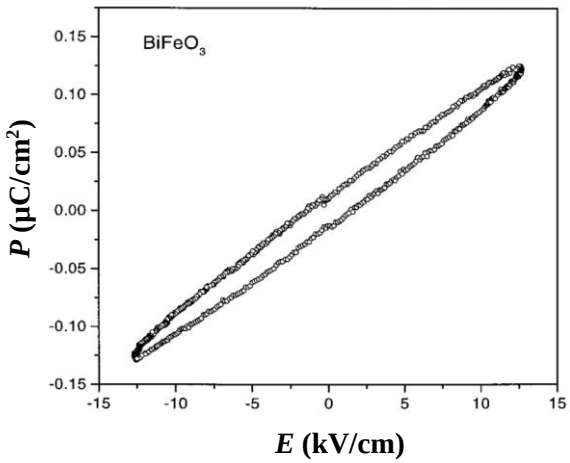


Hình 1.18. Hằng số điện môi của $BiFeO_3$ phụ thuộc theo nhiệt độ ở các tần số khác nhau: (a) Đơn tinh thể; (b) Mẫu gốm [107]

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

Trong cấu trúc mặt thoi, vật liệu BFO có tính chất thuận điện khi thuộc nhóm không gian $R_{\overline{3}C}$ và thể hiện tính chất sắt điện khi thuộc nhóm không gian R_{3C} [106]. Vật liệu BFO có nhiệt độ chuyển pha sắt điện khoảng 1100 K [47, 69, 87, 90]. 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. Thật vậy, trong vật liệu BFO ion Bi^{3+} có chứa electron lẻ cặp là kết quả của sự lai hóa orbital 6*s* 6*p* của Bi^{3+} và orbital 2*p* của O^{2-} [106]. Các electron

lẻ cặp $6s^2$, cấu hình này không bền và dễ xảy ra sự pha trộn giữa hai trạng thái cơ bản $6s^2$ và trạng thái kích thích $6s^16p^1$ dẫn tới việc ion Bi^{3+} bị mất tính đối xứng tâm. Hơn nữa, sự lai hóa giữa orbital 2*p* của O và orbital 6*p* của Bi làm cho ion Bi^{3+} lệch mạnh khỏi vị trí tâm hình hộp BiO_{12} và có sự dịch chuyển tương đối so với bát diện FeO_6 tạo nên có sự phân cực điện mạnh theo phương <111> [30, 95, 106]. Theo lí thuyết, vật liệu BFO với nhiệt độ chuyển pha sắt điện cao sẽ có sự phân cực điện lớn. Độ phân cực điện của BFO ở các dạng cấu trúc khác nhau là khác nhau, theo các phương khác nhau là khác nhau. Khi vật liệu BFO ở cấu trúc mặt thoi, theo phương <111> độ phân cực điện tự phát có giá trị trong khoảng 90 ÷ 100 μC/cm^2. Vật liệu BFO ở cấu trúc tứ giác, độ phân cực điện tự phát theo phương <100> là 63,2 μC/cm^2, theo phương <111> là 110 μC/cm^2. Vật liệu BFO ở dạng lập phương, độ phân cực điện tự phát theo phương $<111>_{pc}$ có giá trị trong khoảng 50 ÷ 100 μC/cm^2 [30, 73, 114, 131]. Tuy nhiên, 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). Vì vậy, ở nhiệt độ phòng vật liệu $BiFeO_3$ có tính chất sắt điện yếu và được thể hiện trên Hình 1.19 [68, 69, 87].

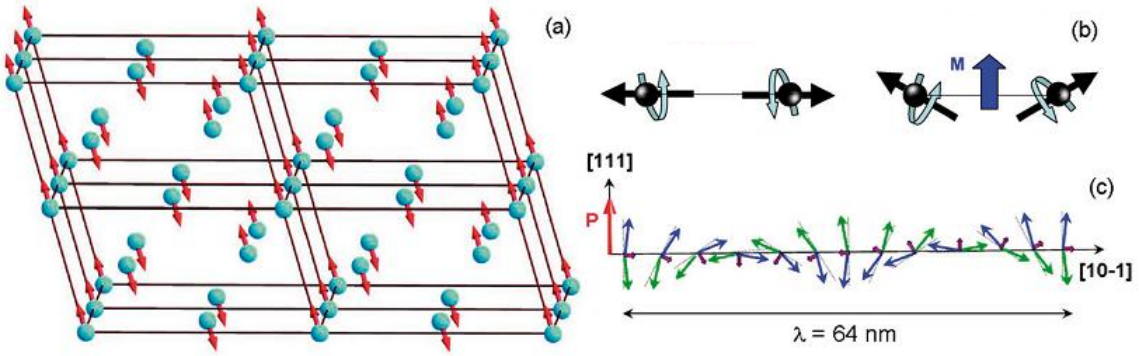


Hình 1.19. Chu trình điện trễ của vật liệu $BiFeO_3$ đo ở nhiệt độ phòng [69]

1.3.5. Tính chất từ của vật liệu $BiFeO_3$

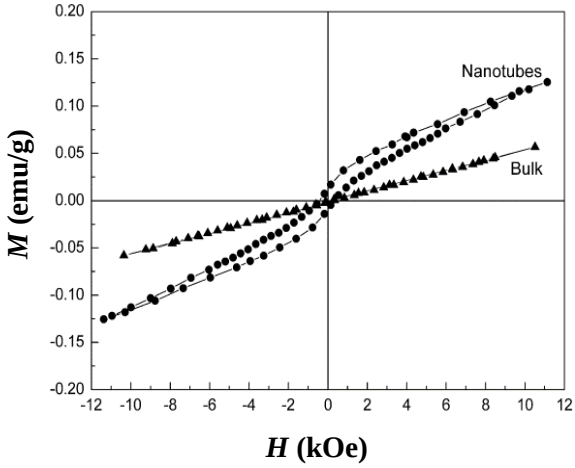
$BiFeO_3$ là vật liệu phản sắt từ kiểu G, trong đó mômen từ của ion Fe^{3+} nằm trong mặt phẳng (111) và đối song trong hai mặt phẳng kề nhau [30, 90]. Mỗi ion Fe^{3+} có

mômen spin hướng lên sẽ có 6 nguyên tử bên cạnh có mômen spin hướng xuống [111]. Sự nghiêng của bát diện FeO_6 làm giảm sự xen phủ orbital *d* của Fe với orbital 2*p* của O và kết quả là góc liên kết Fe - O - Fe nhỏ hơn 180°. Tuy nhiên, do tương tác Dzyaloshinskii-Moriya (D - M) làm cho các mômen từ bị nghiêng đi. Cấu trúc sóng spin của vật liệu BFO có tính lặp lại với chu kì khoảng 62 ÷ 64 nm theo phương <110>. Hình 1.20 là mô hình sắp xếp trật tự spin của vật liệu BFO [20, 110, 111]. Vật liệu BFO thể hiện trật tự phản sắt từ ở nhiệt độ nhỏ hơn nhiệt độ Néel T_N = 643 K [20, 73, 87]. Hơn nữa, các công bố của Cazayous [21], Scott [110] đưa ra những bằng chứng cho thấy các hiệu ứng từ còn xảy ra ở nhiệt độ 140, 200 và 230 K.



Hình 1.20. (a) Trật tự phản sắt từ kiểu G; (b) Momen sắt từ yếu gây ra bởi sự nghiêng spin và tương tác D - M; (c) Cấu trúc sóng spin [111]

Cũng giống như các cấu trúc ferit từ khác, trong vật liệu BFO các electron của ion Fe^{3+} tồn tại trạng thái spin cao (HS). Đối với các hợp chất chứa Fe thì hóa trị của Fe là quan trọng trong việc hình thành cấu trúc điện tử, ví dụ như $CaFeO_3$, $SrFeO_3$. Trong các hợp chất này, điện tử tồn tại ở trạng thái HS nên sự sắp xếp trên orbital *d* của Fe là $t_{2g}^3 e_g^1$. Đối với vật liệu BFO, trạng thái của ion Fe^{3+} là $3d^5$, trong trường bát diện FeO_6 tồn tại ở trạng thái HS, do đó cấu hình điện tử của ion Fe^{3+} sẽ là $t_{2g}^3 e_g^2$. Sự sắp xếp các điện tử của ion Fe^{3+} và tương tác siêu trao đổi là nguồn gốc chính tạo nên trật tự sắt từ yếu trong vật liệu BFO. Các nghiên cứu thực nghiệm cũng cho thấy vật liệu BFO thể hiện trật tự sắt từ yếu, có từ độ bão hòa nhỏ (Hình 1.21) [61, 68, 87, 134].

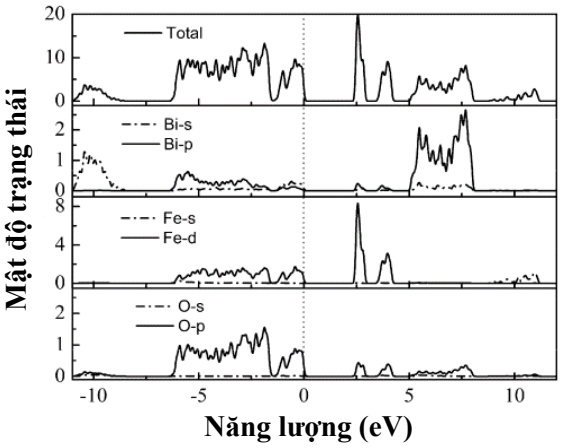


Hình 1.21. Chu trình từ trễ của vật liệu $BiFeO_3$ đo ở nhiệt độ phòng [134]

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

Vật liệu BFO là một chất bán dẫn vùng cấm hẹp. Vật liệu BFO dạng khối có độ rộng vùng cấm (E_g) thay đổi trong khoảng 1,3 ÷ 2,8 eV. Chuyển mức của vật liệu BFO là chuyển mức thẳng hay chuyển mức xiên vẫn chưa có sự thống nhất. Nếu chuyển mức của điện tử trong vật liệu BFO là chuyển mức xiên thì độ rộng vùng cấm khoảng 1,3 ÷ 1,8 eV [16, 45, 56]; còn chuyển mức thẳng thì BFO có độ rộng vùng cấm trong khoảng 2,17 ÷ 2,81 eV [150]. Tính toán lí thuyết cho thấy vật liệu BFO có độ rộng vùng cấm trong khoảng 1,9 ÷ 2,8 eV [31, 95]. Phương pháp phiếm hàm để tính mật độ trạng thái của vật liệu BFO, thể hiện trên Hình 1.22 [78]. Ta có thể thấy vùng hoá trị đóng góp chủ yếu bởi trạng thái 2*p* của O và 3*d* của Fe, vùng dẫn đóng góp chủ yếu bởi trạng thái 3*d* của Fe và trạng thái 6*s* 6*p* của Bi. Độ rộng vùng cấm được tính từ đỉnh vùng hoá trị tới đáy của vùng dẫn (E_g ~ 2,5 eV). Trong vùng dẫn, trạng thái *d* của Fe được tách thành hai mức là t_{2g} và e_g, vị trí mức t_{2g} ở khoảng 2,6 eV, còn vị trí mức e_g ở khoảng 3,8 eV, nghĩa là khoảng cách giữa mức t_{2g} và mức e_g là 1,2 eV. Như vậy, phần lớn sự hấp thụ là do điện tử chuyển từ trạng thái *p* của O lên trạng thái *d* (t_{2g} e_g) của Fe. Sự hấp thụ cũng có thể xảy ra khi điện tử chuyển từ mức t_{2g} lên mức e_g. Các nghiên cứu thực nghiệm cho thấy độ rộng vùng cấm của vật liệu BFO dạng màng có giá trị khoảng từ 2,5 ÷ 3,1 eV [26, 56, 137]. Màng BFO trong cấu trúc tứ giác có E_g = 3,1 eV, còn trong cấu trúc mặt thoi E_g có giá trị nhỏ hơn E_g

= 2,67 eV [26]. Độ rộng vùng cấm của vật liệu BFO ở nhiệt độ phòng E_g = 2,7 ÷ 2,75 eV và giảm khi nhiệt độ tăng [150].



Hình 1.22. Mật độ trạng thái của vật liệu $BiFeO_3$ [78]

Theo lí thuyết độ rộng vùng cấm được xác định từ công thức:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (1.19)$$

trong đó A là hằng số, α là hệ số hấp thụ, E_g độ rộng vùng cấm của vật liệu, n là hệ số phụ thuộc vào chuyển mức thẳng hay mức xiên (n = 2 ứng với chuyển mức xiên, n = ½ ứng với chuyển mức thẳng). Sử dụng phương pháp Wood Tauc biểu diễn $(\alpha h\nu)^n$ theo năng lượng photon ($h\nu$) sẽ xác định được giá trị E_g.

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

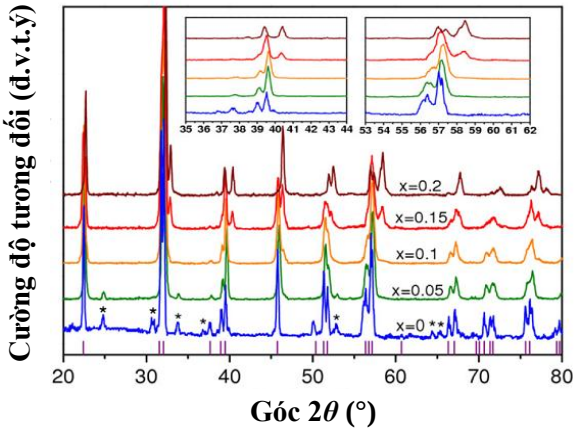
Trong tinh thể $BiFeO_3$ tồn tại bát diện FeO_6, sự dao động của ion Fe^{3+} khỏi tâm bát diện và lẻ cặp electron của ion Bi^{3+} làm xoay bát diện FeO_6 theo phương <111>. Vì thế cấu trúc tinh thể BFO thường là cấu trúc mặt thoi. Khi vị trí Bi được thay thế bằng nguyên tố khác nhau, do có sai khác về bán kính ion, về độ âm điện và hoá trị nên bát diện bị quay và cấu trúc mặt thoi có thể biến đổi thành cấu trúc khác. Sự biến đổi tuỳ thuộc vào loại nguyên tố và nồng độ pha tạp [9, 120, 126, 146]. Cụ thể là, khi

pha tạp Sm với nồng độ 12,5% mol, tinh thể BFO có cấu trúc mặt thoi (nhóm không gian *R3c*) chuyển sang cấu trúc tam tà (nhóm không gian *P1)*, các thông số đặc trưng được trình bày trong Bảng 1.4.

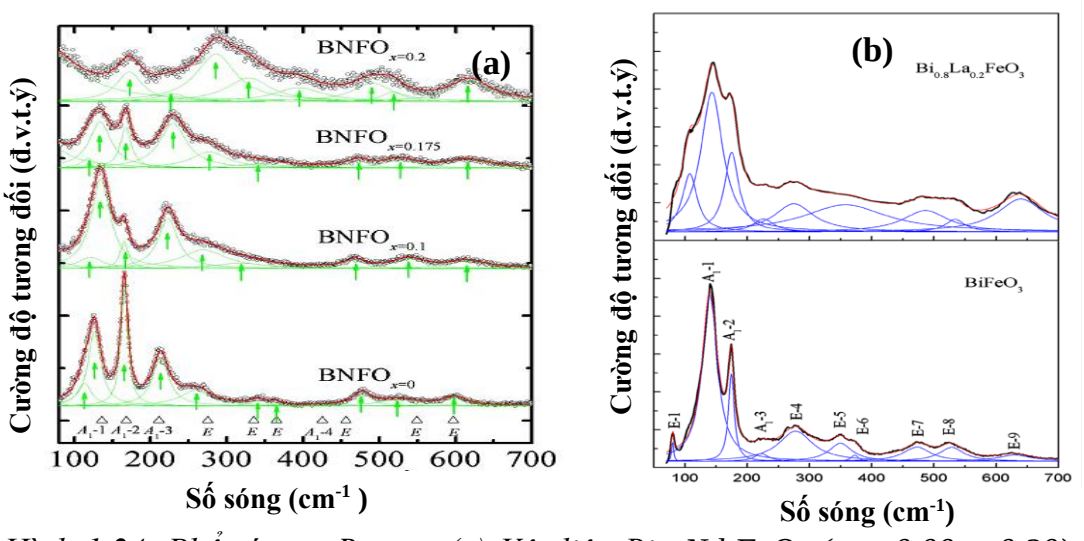
Bảng 1.4. Các thông số đặc trưng cho cấu trúc của vật liệu $BiFeO_3$ và vật liệu $Bi_{0,875}Sm_{0,125}FeO_3$ [146]

Vật liệu	Cấu trúc tinh thể và nhóm không gian	Các thông số mạng	Vị trí nguyên tử và thể tích ô mạng
$BiFeO_3$	Mặt thoi *(R3c)*	a = 3,942 Å b = 3,942 Å c = 3,942 Å α = 89,43° β = 89,43° γ = 89,43°	Bi (0, 0, 0) Fe (0,5967, 0,5045, 0,5724) O_1 (0,0404, 0,5999, 0,6513) O_2 (0,6114, 0,0326, 0,6116) O_3 (0,5638, 0,6477, 0,1456) V = 61,247 Å^3
$Bi_{0,875}Sm_{0,125}FeO_3$	Tam tà (*P1*)	a = 3,943 Å b = 3,957 Å c = 3,915 Å α = 89,63° β = 89,82° γ = 89,72°	Bi (0, 0, 0) Fe (0,5198, 0,5566, 0,5011) O_1 (0,0960, 0,5632, 0,6754) O_2 (0,5091, -0,0937, 0,4868) O_3 (0,6216, 0,1345, -0,0524) V = 61,073 Å^3

Bán kính ion Sm^{3+} nhỏ hơn bán kính ion Bi^{3+}, độ âm điện của Sm nhỏ hơn của Bi làm cho độ dài liên kết *A* - O (Bi - O, Sm - O) là không bằng nhau, bát diện FeO_6 bị quay dẫn đến sự chuyển pha cấu trúc. Khi pha tạp chất Gd, ở nồng độ nhỏ hơn 15% mol, vật liệu có cấu trúc mặt thoi (*R3c*) và chuyển sang cấu trúc trực thoi (*Pnma*) khi nồng độ tạp chất ≥ 15% mol (Hình 1.23) [9, 28, 72, 129]. Tuỳ thuộc vào phương pháp chế tạo, sự biến đổi cấu trúc xảy ra ở các nồng độ khác nhau [49, 59, 60]. Hiện tượng tương tự cũng xảy ra khi pha tạp ion Nd^{3+} [148], Ca^{2+} hoặc Sr^{2+} [126] vào mạng tinh thể $BiFeO_3$.



Hình 1.23. Giản đồ nhiễu xạ tia X của bột $Bi_{1-x}Gd_xFeO_3$ (x = 0,00 ÷ 0,20). Pha tạp chất $Bi_2Fe_4O_9$ được đánh dấu (*) trên hình [72]



Hình 1.24. Phổ tán xạ Raman (a) Vật liệu $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$ (x = 0,00 ÷ 0,20) [147]; (b) Vật liệu $BiFeO_3$ và $Bi_{0,8}La_{0,2}FeO_3$ [74]

Ảnh hưởng của ion tạp chất thay thế vị trí Bi^{3+} cũng được thể hiện thông qua phổ tán xạ Raman. Như chúng tôi đã trình bày trong phần 1.3.2 các mode dao động ở vùng số sóng thấp đóng góp chủ yếu bởi dao động của liên kết Bi - O. Khi pha các ion đất hiếm (Y^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Gd^{3+} và Ho^{3+}) vào mạng chủ $BiFeO_3$ cho thấy các mode dao động đặc trưng cho dao động của liên kết Bi - O có sự suy giảm cường độ và mở rộng đỉnh phổ, đồng thời các đỉnh này bị dịch về phía số sóng cao [48, 70, 105]. Nghiên cứu phổ tán xạ Raman còn thấy rõ sự chuyển pha cấu trúc khi pha với nồng độ tạp chất cao. Điển hình như các nghiên cứu về sự pha tạp ion Nd^{3+} vào vị trí

ion Bi^{3+} của Gautam [48], Yuan [147]. Khi nồng độ tạp chất là 20% mol, cấu trúc chuyển từ mặt thoi sang trực thoi (Hình 1.24a). Nghiên cứu của Li và cộng sự chỉ ra rằng khi pha tạp La^{3+} vào mạng chủ $BiFeO_3$ với nồng độ tạp chất là 20% mol, cấu trúc của vật liệu chuyển từ dạng mặt thoi sang tứ giác (Hình 1.24b) [74].

Ảnh hưởng của ion đất hiếm khác khi pha vào mạng chủ $BiFeO_3$ lên tính chất dao động của vật liệu cũng cho kết quả tương tự. Một vài kết quả nghiên cứu của các nhóm tác giả khác nhau được đưa ra trong Bảng 1.5.

Bảng 1.5. Vị trí các mode dao động và các kiểu dao động tương ứng của vật liệu $BiFeO_3$ pha tạp ion Gd^{3+}, Ho^{3+}

Mode dao động	Vị trí mode dao động (cm^{-1})							
	BFO [142]	$Bi_{1-x}Gd_xFeO_3$ [70]				$Bi_{1-x}Ho_xFeO_3$ [105]		
		x = 0,00	x = 0,03	x = 0,06	x = 0,10	x = 0,00	x = 0,05	x = 0,10
E-1	76	- - -	- - -	- - -	- - -	130,5	127,9	123,8
A_1-1	139	139,13	139,80	142,90	144,70	140,0	143,9	145,8
A_1-2	171	172,13	173,67	174,80	175,62	172,4	174,2	174,4
A_1-3	217	220,58	234,34	135,25	235,43	225,9	228,7	233,0
E-2	260	259,60	261,01	162,02	260,22	260,8	261,9	260,4
E-3	274	278,30	275,26	277,97	276,66	258,3	279,2	275,0
E-4	306	304,34	299,35	303,50	300,09	346,8	339,7	327,4
E-5	344	344,58	345,70	341,79	330,09	369,3	372,3	374,6
E-6	368	370,71	371,99	372,63	377,63	412,4	434,6	- - -
A_1-4	430	434,95	440,85	438,57	435,76	- - -	- - -	- - -
E-7	468	469,23	475,25	474,73	478,20	469,9	472,7	474,9
E-8	520	529,20	526,92	527,91	529,03	526,4	527,4	528,6
E-9	611	616,23	623,21	621,50	620,05	- - -	- - -	- - -

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

Trong phần 1.3.5 chúng ta đã biết vật liệu $BiFeO_3$ thể hiện tính chất sắt từ yếu ở nhiệt độ phòng. Các nghiên cứu trước đây đã tiến hành cải thiện tính chất sắt từ của vật liệu này bằng cách pha các ion đất hiếm vào mạng chủ $BiFeO_3$. Cụ thể là, vật liệu BFO khi pha tạp ion Gd^{3+} làm cho *Ms, Mr* tăng và tăng theo nồng độ tạp chất [70, 72]. Giá trị *Ms* và *Mr* thay đổi theo nồng độ tạp chất được chỉ ra trong Bảng 1.6. Nguyên nhân được xác định là: (i) khi nồng độ ion Gd^{3+} tăng sẽ làm thay đổi trật tự cấu trúc spin của vật liệu, dẫn đến cấu trúc của vật liệu sẽ bị méo, đồng thời xuất hiện thêm tương tác trao đổi giữa các ion Fe^{3+} - Gd^{3+} và Gd^{3+} - Gd^{3+} [70, 72]; (ii) tương tác trao đổi Dzyaloshinskii–Moriya (D - M) giữa các ion từ cạnh nhau cũng góp phần tạo ra trật tự sắt từ của vật liệu; (iii) sự lẻ cặp của electron $6s^2$ của ion Bi^{3+} mất đi tại vị trí thay thế ion Gd^{3+} dẫn đến sự sắp xếp lại các bát diện, liên kết *A* - O (Bi^{3+}/Gd^{3+} - O) lúc này là không bằng nhau. Sự thay đổi này làm tăng độ biến dạng tinh thể dẫn tới thay đổi góc liên kết Fe^{3+}- O - Fe^{3+} và do đó làm tăng từ độ của vật liệu [71].

Bảng 1.6. Các đại lượng đặc trưng cho tính chất từ của vật liệu $Bi_{1-x}Gd_xFeO_3$ [70]

Nồng độ ion Gd^{3+}	*Hc* (Oe)	2*Mr* (emu/g)	*Ms* (emu/g)
x = 0,00	30	0,006	0,075
x = 0,03	124	0,004	0,125
x = 0,06	254	0,011	0,183
x = 0,10	683	0,040	0,257
x = 0,12	1688	0,081	0,275
x = 0,15	2301	0,145	0,338

Các nghiên cứu trước đây cũng chỉ ra kết quả tương tự khi pha tạp các ion đất hiếm khác (La^{3+}, Y^{3+}, Ho^{3+} và Nd^{3+}) vào mạng chủ $BiFeO_3$ [37, 42, 48, 120, 148]. Cụ thể là khi pha tạp các ion đất hiếm đã làm cho *Ms, Mr* tăng và tăng theo nồng độ tạp chất và được chỉ ra trong Bảng 1.7.

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

Nồng độ *x*	Ho^{3+} [120] Từ trường ngoài 30 kOe		Y^{3+} [42] Từ trường ngoài 20 kOe		La^{3+} [37] Từ trường ngoài 55 kOe		Nd^{3+} [48] Từ trường ngoài 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	- - -	- - -

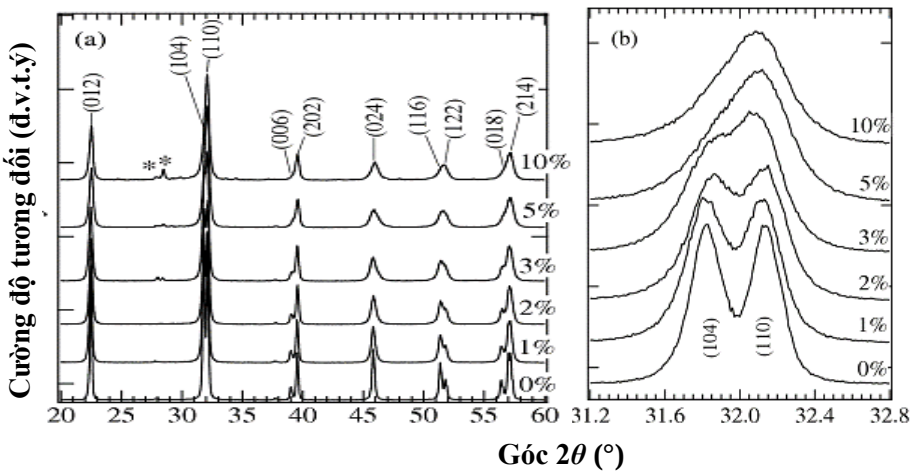
1.4.3. Tính chất sắt điện của vật liệu $BiFeO_3$ khi pha tạp ion đất hiếm

Vật liệu $BiFeO_3$ phạp tạp ion đất hiếm không chỉ cải thiện tính chất sắt từ của vật liệu mà còn có thể cải thiện tính chất sắt điện của vật liệu. Tuy nhiên, tính chất sắt điện được cải thiện như thế nào và ở giới hạn nồng độ tạp chất nào thì cải thiện tính chất sắt điện của vật liệu, trong mục này chúng tôi sẽ đề cập tới vấn đề đó. Chúng ta đã biết tính chất sắt điện của vật liệu BFO có nguồn gốc từ các electron lẻ cặp của ion Bi^{3+} và sự lệch khỏi tâm bát diện của ion Fe^{3+}. Khi pha tạp ion Gd^{3+} vào mạng chủ $BiFeO_3$ làm tăng sự biến dạng cấu trúc tinh thể và giảm mật độ dòng rò thấp dẫn đến tăng tính chất sắt điện của vật liệu. Độ phân cực điện của vật liệu tăng mạnh khi tăng nồng độ ion Gd^{3+} [28, 129]. Hiện tượng xảy ra tương tự khi pha tạp ion Nd^{3+} vào mạng chủ $BiFeO_3$, 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 $\mu C/cm^2$. Tuy nhiên, khi nồng độ tạp chất tăng tới 20% mol, vật liệu chuyển từ sắt điện sang thuận điện, độ phân cực điện dư giảm xuống còn 0,19 $\mu C/cm^2$ [146-148]. Sự chuyển pha cấu trúc khi nồng độ tạp chất cao cũng đã thấy khi nghiên cứu giản đồ nhiễu xạ tia X và phổ tán xạ Raman [9, 28, 72, 129, 147, 148].

Các nghiên cứu trước đây cũng cho thấy 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 [37, 57, 83, 152]. Khi pha tạp với nồng độ tạp chất cao có chuyển pha cấu trúc làm giảm tính chất sắt điện của vật liệu. Hiện tượng chuyển pha xảy ra ở các nồng độ ≥ 3% và 10% mol tương ứng với các tạp chất là Eu^{3+} và Y^{3+} [57, 152].

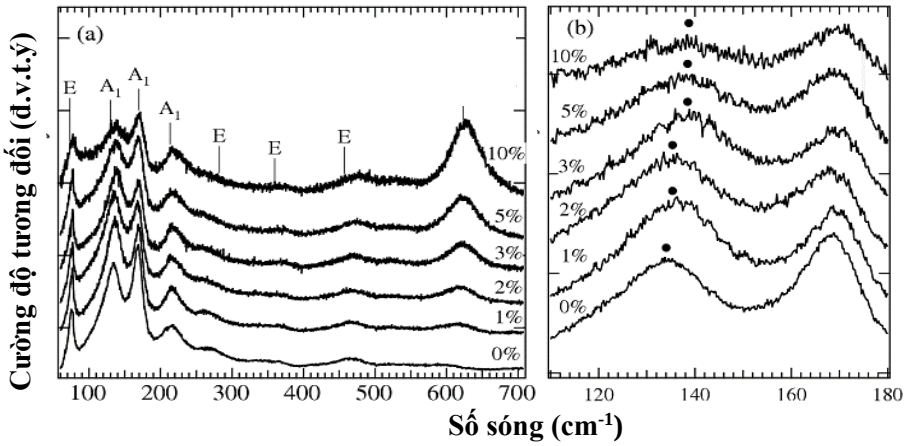
1.5. Vật liệu $BiFeO_3$ pha tạp ion kim loại chuyển tiếp

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. Hình 1.25 là giản đồ XRD của hệ vật liệu BFO pha tạp Mn^{3+}. Fukumura [46] đã chỉ ra khi pha tạp Mn^{3+} với nồng độ trong khoảng 0 ÷ 10% mol, vật liệu có cấu trúc mặt thoi. Đỉnh nhiễu xạ ứng với mặt phẳng mạng (104) có xu hướng dịch về phía góc 2θ lớn, còn đỉnh nhiễu xạ ứng với mặt phẳng mạng (110) không dịch chuyển khi tăng nồng độ ion Mn^{3+}. Hai đỉnh này chồng chập thành một đỉnh ứng với mặt phẳng mạng (110) khi nồng độ ion Mn^{3+} ≥ 5% mol. Đây là dấu hiệu cho thấy cấu trúc của vật liệu chuyển từ dạng mặt thoi sang đơn tà hoặc tứ giác [46, 117]. Hiện tượng chuyển pha này cũng thấy được thông qua nghiên cứu phổ tán xạ Raman (Hình 1.26). Phổ tán xạ Raman của hệ vật liệu $BiFe_{1-x}Mn_xO_3$ (x = 0,00 ÷ 0,10) có sự mở rộng các đỉnh khi nồng độ ion Mn^{3+} tăng.



Hình 1.25. (a) Giản đồ XRD của hệ vật liệu $BiFe_{1-x}Mn_xO_3$ (x = 0,00 ÷ 0,10); (b) Hình phóng to của đỉnh nhiễu xạ ở vị trí góc 2θ bằng 32° [46]

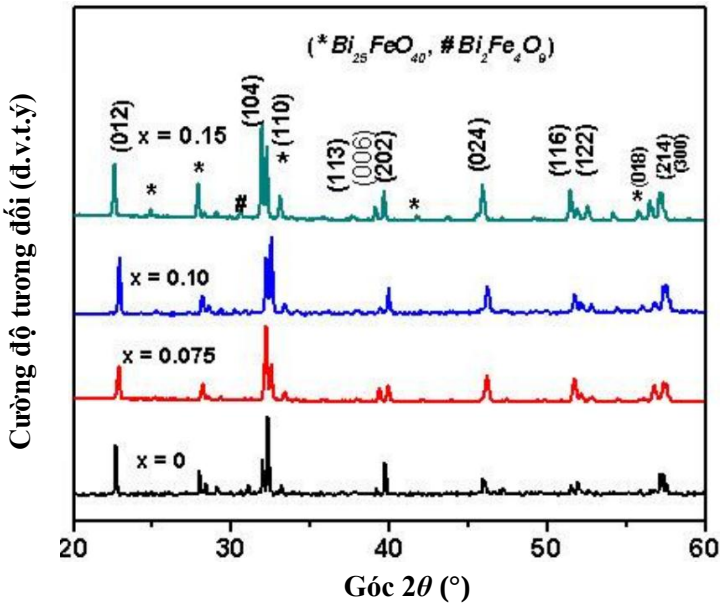
Sự mở rộng đỉnh này là do Mn thay thế vị trí Fe làm dãn mạng tinh thể. Hình 1.26b cho thấy mode dao động ở vị trí 135 cm^{-1} (liên quan tới sự kéo dãn liên kết Bi - O) dịch mạnh về phía số sóng lớn khi nồng độ ion Mn^{3+} tăng tới 5% mol. Nhóm tác giả cũng nhận định rằng sự thay đổi này là do liên kết Bi - O thay đổi đột ngột hoặc cấu trúc của vật liệu bị thay đổi so với cấu trúc tinh thể $BiFeO_3$. Các nghiên cứu trước đây còn cho thấy khi pha tạp Mn^{3+} vào mạng chủ $BiFeO_3$ có thể làm tăng tính chất sắt từ của vật liệu nhưng lại làm giảm tính chất sắt điện của vật liệu này [14, 124].



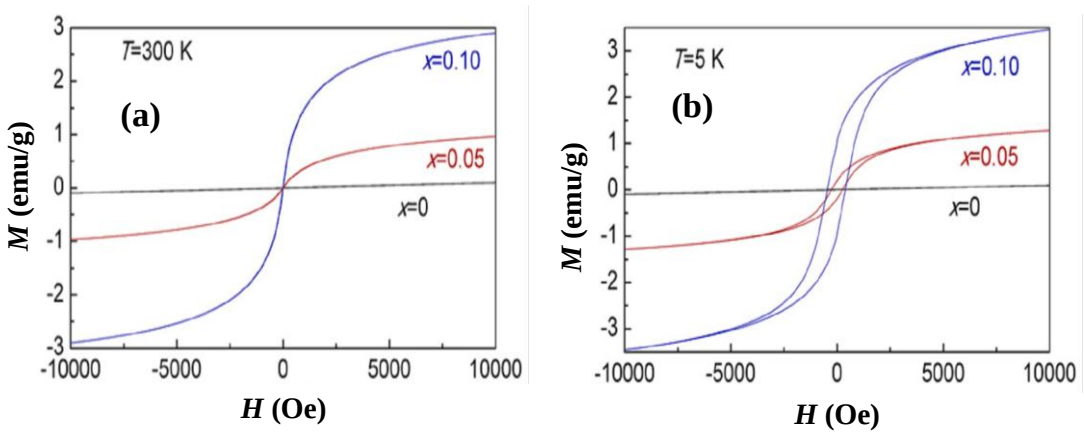
Hình 1.26. (a) Phổ tán xạ Raman của hệ vật liệu $BiFe_{1-x}Mn_xO_3$ (x = 0,00 ÷ 0,10); (b) Hình phóng to của mode dao động A_1 ở vị trí 135 cm^{-1}, các chấm đánh dấu trong hình biểu diễn vị trí các đỉnh Raman [46]

Khi pha tạp ion Ni^{2+} vào mạng chủ $BiFeO_3$ tuỳ vào phương pháp chế tạo, nồng độ tạp chất mẫu chế tạo xuất hiện pha lạ $Bi_2Fe_4O_9$, $Bi_{25}FeO_{40}$ (Hình 1.27) [18, 36, 154]. Hằng số mạng tinh thể và thể tích ô mạng của vật liệu $BiFe_{1-x}Ni_xO_3$ tăng khi nồng độ ion Ni^{2+} tăng. Dai [36], Zhao [154] cho rằng bán kính ion Ni^{2+} lớn hơn bán kính ion Fe^{3+} là nguyên nhân dẫn tới sự tăng hằng số mạng tinh thể và thể tích ô mạng. Khi pha tạp ion Ni^{2+} vào mạng chủ $BiFeO_3$ làm giảm độ rộng vùng cấm của vật liệu từ 2,23 xuống 2,09 eV [36], tính chất từ được cải thiện, từ độ tăng khi nồng độ tạp chất tăng (Hình 1.28). Khi pha tạp Ni^{2+} vào mạng chủ $BiFeO_3$ còn làm thay đổi hằng số điện môi của vật liệu này, hằng số điện môi lớn nhất khi nồng độ tạp chất là 7,5% mol. Tuy nhiên, các nghiên cứu chưa chỉ được ra ảnh hưởng của ion Ni^{2+} pha vào mạng chủ $BiFeO_3$ lên tính chất sắt điện của vật liệu [36, 133, 154]. Khi pha tạp

Co^{2+} vào mạng chủ $BiFeO_3$ cũng cho kết quả tương tự. Nghĩa là tính chất sắt từ được cải thiện nhưng lại làm giảm tính chất sắt điện của vật liệu [33, 139].



Hình 1.27. Giản đồ XRD của vật liệu $BiFe_{1-x}Ni_xO_3$ (x = 0,00 ÷ 0,15) [18]

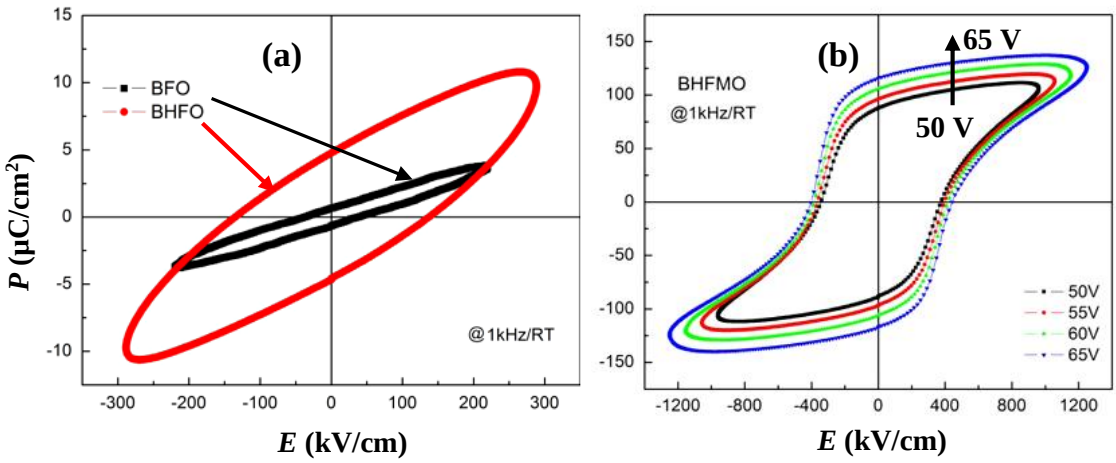


Hình 1.28. Chu trình từ trễ của vật liệu $BiFe_{1-x}Ni_xO_3$ (x = 0,00; 0,05; 0,10) (a) Ở nhiệt độ 300 K; (b) Ở nhiệt độ 5 K [36]

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

Trong mục 1.4 và 1.5, chúng ta đã thấy tính chất sắt từ và tính chất sắt điện của vật liệu $BiFeO_3$ có thể được cải thiện bằng cách pha tạp ion đất hiếm hoặc ion kim loại chuyển tiếp. Để có từ độ lớn thì cần phải pha tạp với nồng độ tạp chất cao. Tuy

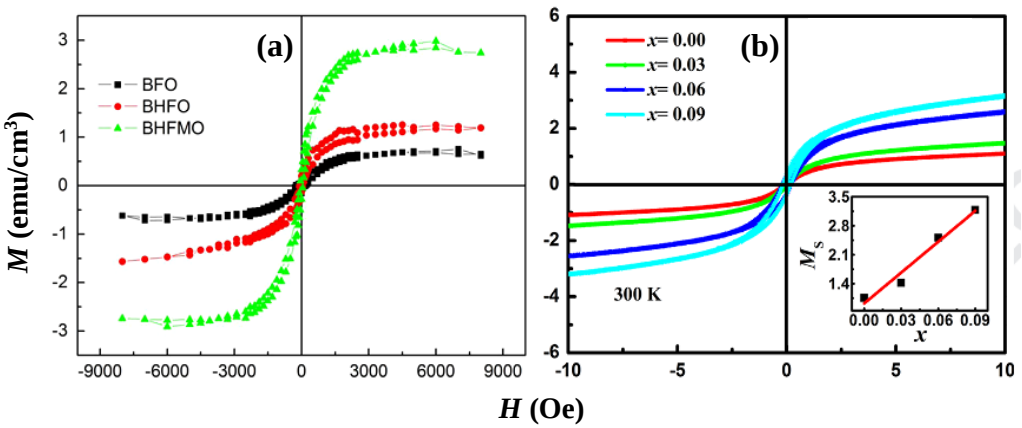
nhiên, khi nồng độ tạp chất cao mẫu chế tạo thường kèm theo các pha lạ hoặc xảy ra chuyển pha cấu trúc làm giảm tính chất sắt điện của vật liệu. Các nghiên cứu gần đây cho thấy bằng cách pha tạp đồng thời ion đất hiếm và kim loại chuyển tiếp vào mạng chủ $BiFeO_3$ cải thiện được cả tính chất sắt điện và tính chất sắt từ của vật liệu. Vật liệu pha tạp đồng thời cải thiện tính chất sắt điện và sắt từ tốt hơn so với trường hợp chỉ pha tạp ion đất hiếm hoặc kim loại chuyển tiếp. Nghiên cứu của Ye và cộng sự [143] chỉ ra tính chất sắt điện của mẫu pha tạp đồng thời (Ho^{3+}, Mn^{3+}) (BHFMO) được cải thiện và được thể hiện bởi chu trình điện trễ (Hình 1.29). Nguyên nhân là do bán kính ion Ho^{3+} và Mn^{3+} tương ứng nhỏ hơn so với bán kính ion Bi^{3+} và Fe^{3+} khi được pha vào mạng chủ $BiFeO_3$ dẫn tới sự lệch tâm của bát diện FeO_6, kết quả tạo ra sự phân cực điện lớn trong mẫu BHFMO. Tính chất sắt từ của mẫu BHFMO so với mẫu BFO và mẫu pha tạp Ho^{3+} (BHFO) cũng được cải thiện rõ rệt (Hình 1.30a). Ye cho rằng nguyên nhân làm cho từ độ bão hòa của mẫu BHFMO tăng mạnh là do sự biến đổi cấu trúc spin trong mẫu. Kích thước hạt của mẫu BHFMO nhỏ cũng là nguyên nhân làm cho từ độ bão hoà tăng.



Hình 1.29. Chu trình điện trễ của mẫu (a) BFO, BHFO và (b) BHFMO [143]

Kết quả tương tự khi pha tạp đồng thời (Sm^{3+} và Mn^{3+}) vào mạng chủ $BiFeO_3$ làm ảnh hưởng tới cấu trúc tinh thể và tính chất của vật liệu [156]. Giản đồ XRD của vật liệu $Bi_{1-x}Sm_xFe_{0,95}Mn_{0,05}O_3$ (x = 0,00; 0,03; 0,06 và 0,09) cho thấy vật liệu kết tinh trong cấu trúc mặt thoi, không thấy xuất hiện các pha lạ. Bán kính ion Sm^{3+} nhỏ

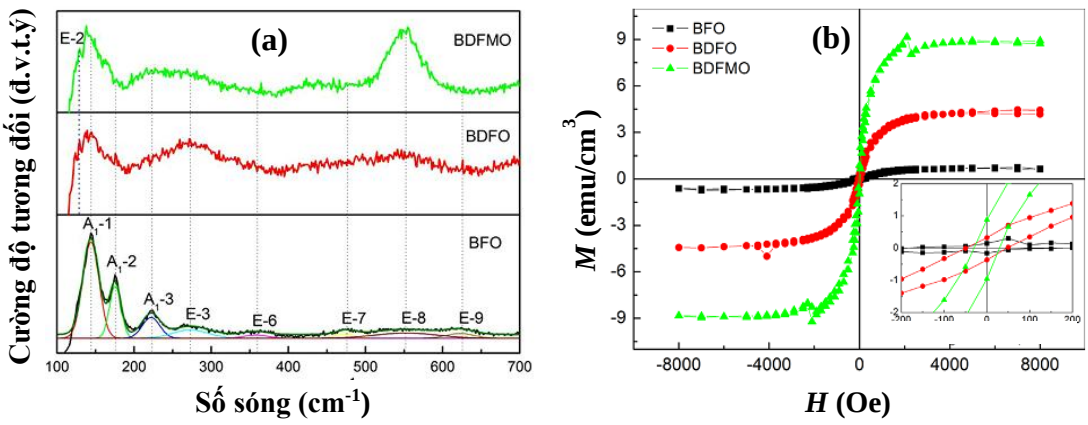
hơn bán kính ion Bi^{3+} là nguyên nhân dẫn tới giảm hằng số mạng khi tăng nồng độ ion Sm^{3+}. Ảnh hưởng của nồng độ ion Sm^{3+} lên tính chất quang học được đánh giá thông qua phổ hấp thụ của hệ vật liệu. Giá trị E_g bằng 2,60; 2,62; 2,65 và 2,67 eV tương ứng với nồng độ ion Sm^{3+} lần lượt 0, 3, 6 và 9% mol. Hình 1.30b là chu trình từ trễ của màng $Bi_{1-x}Sm_xFe_{0,95}Mn_{0,05}O_3$. Kết quả cho thấy từ độ bão hoà *Ms* có giá trị 1,06; 1,42; 2,51 và 3,18 emu/cm^3 tương ứng với các nồng độ ion Sm^{3+} là 0, 3, 6 và 9% mol. Trước đó, Arya và cộng sự [12] cũng cho thấy tính chất từ của vật liệu $BiFeO_3$ được tăng cường khi pha tạp đồng thời (Sm^{3+} và Mn^{3+}) vào vật liệu này. Ta đã biết vật liệu $BiFeO_3$ dạng khối sự sắp xếp các spin lặp lại với chu kỳ khoảng 62 ÷ 64 nm. Nguyên nhân làm cho từ độ bão hoà của vật liệu đồng thời pha tạp (Sm^{3+} và Mn^{3+}) tăng mạnh là: (i) ion Sm^{3+} thay thế vào vị trí ion Bi^{3+} trong mạng chủ dẫn đến thay đổi trong cấu trúc tinh thể, từ đó điều chỉnh trật tự cấu trúc spin và tạo ra trật tự phản sắt từ cao hơn; (ii) ion Fe^{3+} được thay thế bằng ion Mn^{3+} tạo ra trạng thái ferit từ trong vật liệu; (iii) khi pha tạp đồng thời (Sm^{3+} và Mn^{3+}) làm cho kích thước hạt trung bình giảm và nhỏ hơn 62 nm làm phá vỡ tính lặp lại của sự sắp xếp các spin trong vật liệu.



Hình 1.30. Chu trình từ trễ: (a) mẫu BFO; BHFO và BHFMO [143]; (b) Mẫu $Bi_{1-x}Sm_xFe_{0,95}Mn_{0,05}O_3$ (x = 0,00; 0,03; 0,06 và 0,09). Hình chèn biểu diễn sự phụ thuộc của Ms theo nồng độ ion Sm^{3+} [156]

Yan và cộng sự [141] nghiên cứu ảnh hưởng của ion Dy^{3+} và Mn^{3+} pha tạp đồng thời vào vật liệu $BiFeO_3$ lên cấu trúc tinh thể, tính chất điện và tính chất từ của vật liệu này. Khi pha tạp đồng thời (Dy^{3+} và Mn^{3+}) vào vật liệu $BiFeO_3$ không làm thay

đổi cấu trúc nhưng làm thay đổi nhóm không gian của vật liệu. Những biến đổi về cấu trúc tinh thể của mẫu BDFO và BDFMO so với mẫu BFO còn biểu hiện thông qua phổ tán xạ Raman và được chỉ ra trên Hình 1.31a. Đối với mẫu BFO, mode *E*-3 ở vị trí 272 cm^{-1}, các mode A_1 ở vị trí 144, 175 và 223 cm^{-1} liên quan tới các dao động của liên kết Bi - O; các mode dao động *E* ở vùng tần số cao liên quan tới dao động của liên kết Fe - O [147]. Đối với màng BDFO, mode A_1-1 xuất hiện với cường độ yếu và có sự mở rộng đỉnh phổ, các mode dao động A_1-2 và A_1-3 dường như không quan sát thấy.



Hình 1.31. (a) Phổ tán xạ Raman của mẫu BFO, BDFO và BDFMO; (b) Chu trình từ trễ của mẫu BFO, BDFO và BDFMO [141]

Phổ tán xạ Raman của mẫu BDFMO có mode A_1-1 dịch về phía số sóng thấp, mode A_1-2 không xuất hiện, mode A_1-3 dịch về phía số sóng cao. Những thay đổi về cường độ và vị trí các mode dao động thêm thông tin cho thấy có sự thay thế ion Dy^{3+} vào vị trí ion Bi^{3+}. Hơn nữa, mode *E*-8 của mẫu BDFO và BDFMO so với mẫu BFO dịch về phía số sóng thấp và có cường độ lớn hơn. Nguyên nhân được cho là do sự quay của bát diện FeO_6 dẫn tới biến đổi về cấu trúc tinh thể [141]. Vật liệu BFO pha tạp đồng thời (Dy^{3+} và Mn^{3+}) làm cho tính chất điện môi được cải thiện. Cụ thể là ở tần số 1 kHz hằng số điện môi của vật liệu BFO có giá trị 195, vật liệu BFO khi pha tạp 10% mol Dy^{3+} hằng số điện môi của vật liệu có giá trị 266 và đạt tới giá trị 320 khi pha tạp đồng thời 10% mol Dy^{3+} và 3% mol Mn^{3+}. Nghiên cứu của Yan và cộng sự còn chỉ ra mẫu BDFMO có độ phân cực điện lớn hơn độ phân cực điện của mẫu

BDFO và BFO. Nguyên nhân được xác định là do: (i) sự thay thế Dy^{3+} cho Bi^{3+} làm cho khoảng cách giữa các ion Bi^{3+}/Dy^{3+} và bát diện không bằng nhau dẫn tới thay đổi trật tự sắt điện; (ii) sự thay thế Dy^{3+} cho Bi^{3+} làm giảm sự bay hơi của Bi. Hình 1.31b biểu diễn chu trình từ trễ của các mẫu BFO, BDFO và BDFMO ở nhiệt độ phòng với từ trường ngoài 8 kOe. Giá trị từ độ bão hoà của mẫu BFO, BDFO và BDFMO tương ứng là 0,65; 4,20 và 8,70 emu/cm^3. Giá trị từ độ dư của mẫu BFO, BDFO và BDFMO tương ứng là 0,14; 0,32 và 0,88 emu/cm^3.

Kết luận chương 1

Trong chương này chúng tôi đã trình bày tổng quan về vật liệu $BiFeO_3$, vật liệu $BiFeO_3$ pha tạp. Từ những nội dung đã trình bày chúng tôi rút ra các kết luận:

1. Vật liệu $BiFeO_3$ thường tồn tại trong cấu trúc mặt thoi thuộc nhóm không gian *R3c* với hằng số mạng a = 5,579 Å và c = 13,869 Å. Trong cấu trúc này, vật liệu $BiFeO_3$ có 13 mode tích cực Raman ($\Gamma = 4A_1 + 9E$). Các mode dao động ở vùng số sóng thấp (< 400 cm^{-1}) đặc trưng cho dao động của liên kết Bi - O, các mode dao động ở vùng số sóng cao (> 400 cm^{-1}) đặc trưng cho dao động của liên kết Fe - O.
2. Vật liệu $BiFeO_3$ tồn tại đồng thời tính chất sắt điện (T_C ~ 1100 K), tính chất phản sắt từ (T_N ~ 640 K). Ở nhiệt độ phòng, vật liệu $BiFeO_3$ có *Ms*, *Ps* nhỏ. Vật liệu $BiFeO_3$ có vùng cấm hẹp (E_g = 1,3 ÷ 3,1 eV).
3. Tính chất sắt điện, tính chất sắt từ của vật liệu $BiFeO_3$ được cải thiện bằng cách pha tạp ion đất hiếm hoặc ion kim loại chuyển tiếp, hoặc pha tạp đồng thời ion đất hiếm và kim loại chuyển tiếp vào mạng chủ $BiFeO_3$.

Tuy nhiên, nghiên cứu về 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) Khi pha tạp ion đất hiếm vào vật liệu $BiFeO_3$ có thể cải thiện tính chất từ của vật liệu. Nhưng nồng độ tạp chất cao, mẫu chế tạo thường kèm theo pha lạ hoặc xảy ra chuyển pha cấu trúc làm giảm tính chất sắt điện của vật liệu.

(iii) Pha tạp đồng thời ion đất hiếm và kim loại chuyển tiếp vào vật liệu $BiFeO_3$ có thể cả thiện được cả tính chất sắt điện và sắt từ của vật liệu này. Đây là một hướng nghiên cứu mới 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

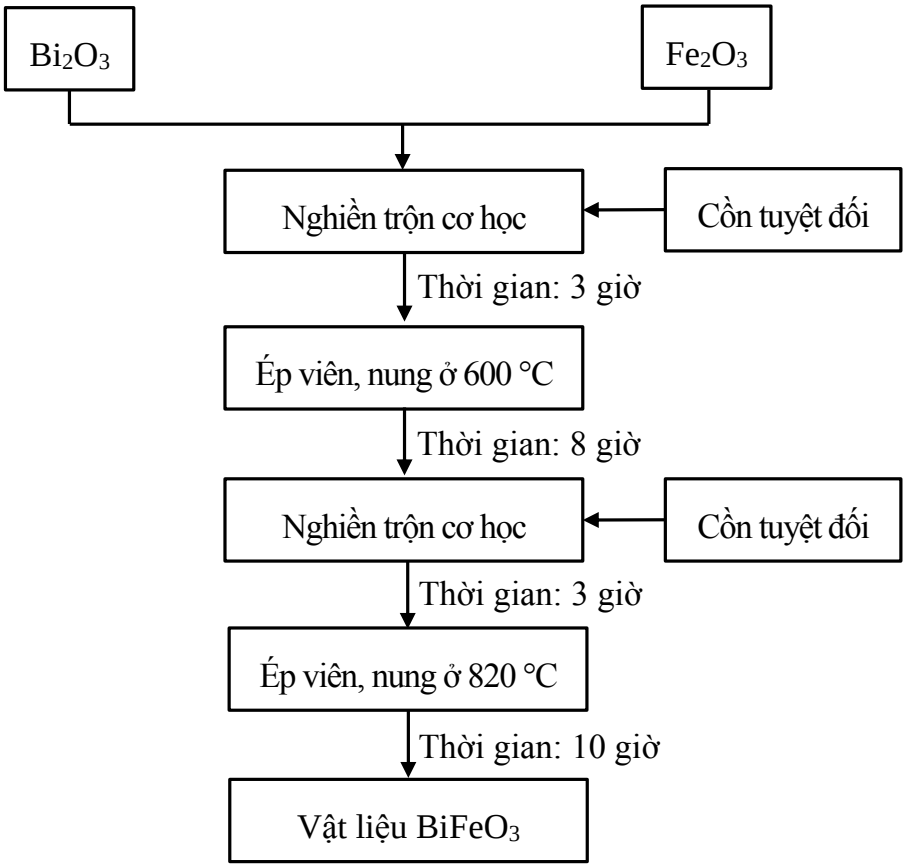
Trong chương này, chúng tôi trình bày các phương pháp chế tạo vật liệu $BiFeO_3$, vật liệu $BiFeO_3$ có pha tạp chất. Các kĩ thuật thực nghiệm dùng để đo đạc khảo sát cấu trúc tinh thể, tính chất dao động, tính chất điện, tính chất từ và tính chất quang học của các hệ mẫu đã chế tạo.

2.1. Các phương pháp chế tạo vật liệu

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

2.1.1. Phương pháp phản ứng pha rắn

Phương pháp phản ứng pha rắn là phương pháp đơn giản và có khả năng thành công cao để chế tạo vật liệu gốm ôxít phức hợp. Theo phương pháp này, các ôxít tương ứng sau khi cân đúng hợp phần sẽ được nghiền trộn trong cồn nhiều giờ, sau đó ép viên và nung sơ bộ ở nhiệt độ cao trong thời gian dài. Ở nhiệt độ này, phản ứng giữa các chất xảy ra với tốc độ phản ứng chậm do các chất ở trạng thái rắn. Để tăng độ đồng nhất và tạo pha tinh thể kết tinh tốt, khâu nghiền trộn, ép viên, nung ở nhiệt độ cao hơn được lặp lại một vài lần và kéo dài thời gian nung mẫu. Quy trình chế tạo vật liệu bằng phương pháp phản ứng pha rắn được trình bày theo sơ đồ Hình 2.1. Các hoá chất được sử dụng chế tạo hệ vật liệu $BiFeO_3$ là các ôxít: Bi_2O_3, Fe_2O_3 với độ sạch 99,99%. Khối lượng các hoá chất được cân đúng hợp phần theo công thức danh định bằng cách tính toán số mol từ các phương trình (2.1).



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

$$Bi_2O_3 + Fe_2O_3 \rightarrow 2BiFeO_3 \qquad (2.1)$$

Các hoá chất sau khi được cân theo đúng hợp phần sẽ được nghiền trộn trong thời gian 3 giờ với cồn tuyệt đối. Hỗn hợp sau khi nghiền trộn được ép viên và nung sơ bộ ở nhiệt độ 600 °C trong thời gian 8 giờ. Sản phẩm sau khi nung sơ bộ sẽ được nghiền trộn, ép viên lần 2 và nung thiêu kết ở nhiệt độ 820 °C trong thời gian 10 giờ. Sản phẩm thu được cuối cùng có dạng viên nén màu xám đen. Khi chế tạo vật liệu theo phương pháp này, chúng tôi nhận thấy quá trình nghiền trộn có vai trò rất quan trọng giúp mẫu chế tạo kết tinh tốt, độ đồng đều cao.

2.1.2. Phương pháp thuỷ nhiệt

Thuỷ nhiệt là một trong những phương pháp chế tạo vật liệu hiệu quả và cho kích thước hạt nhỏ cỡ nano đến micro mét. Ưu điểm của phương pháp này là tiết kiệm

năng lượng, tiết kiệm thời gian chế tạo, không gây ô nhiễm môi trường vì các phản ứng xảy ra trong bình kín. Theo phương pháp này, các hoá chất được dùng để chế tạo vật liệu $BiFeO_3$ gồm có $Bi(NO_3)_3.5H_2O$, $FeCl_3.6H_2O$. Đầu tiên các muối $Bi(NO_3)_3.5H_2O$, $FeCl_3.6H_2O$ được cân đúng tỉ phần, sau đó đem hoà trộn với nhau trong nước tinh khiết. Hỗn hợp các muối được khuấy đều bằng máy khuấy từ trong thời gian 1 giờ. Tiếp theo, dung dịch KOH với nồng độ xác định được nhỏ từ từ vào hỗn hợp dung dịch muối và tiếp tục khuấy trong thời gian một giờ để thu được các chất kết tủa $Fe(OH)_3$ và $Bi(OH)_3$. Dung dịch sau khi khuấy trộn được đưa vào bình Teflon và ủ ở nhiệt độ 200 °C. Sau một thời gian xác định, mẫu được để nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng, phản ứng xảy ra giữa các chất theo các phương trình sau:

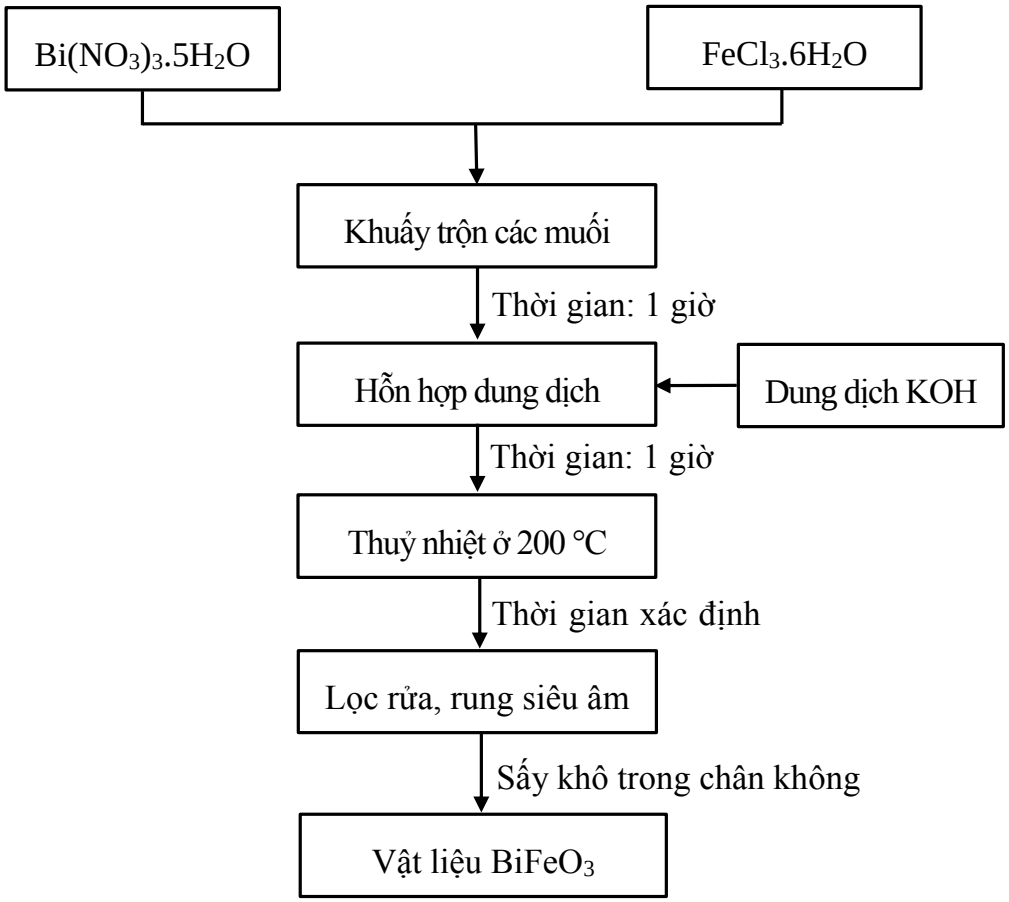
$$Bi(NO_3)_3.5H_2O + FeCl_3.6H_2O + 6KOH \rightarrow Bi(OH)_3 + Fe(OH)_3 + 3KCl + 3KNO_3 + 11H_2O \quad (2.2)$$

$$25Bi(OH)_3 + 3Fe(OH)_3 \rightarrow Bi_{25}FeO_{39} + Fe_2O_3 + 42H_2O \quad (2.3)$$

$$Bi(OH)_3 + Fe(OH)_3 \rightarrow BiFeO_3 + 3H_2O \quad (2.4)$$

$$Bi_{25}FeO_{39} + 12Fe_2O_3 \rightarrow 25BiFeO_3 \quad (2.5)$$

Sản phẩm sau khi được lọc rửa kết hợp với rung siêu âm nhiều lần sẽ được sấy khô trong chân không ở nhiệt độ 80 °C. Quy trình chế tạo vật liệu bằng phương pháp thuỷ nhiệt được mô tả trên Hình 2.2. Trong quy trình này, chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung dịch KOH và thời gian thuỷ nhiệt tới sự hình thành cấu trúc tinh thể và tính chất của vật liệu $BiFeO_3$. Khi khảo sát ảnh hưởng theo nồng độ dung dịch KOH, thời gian thuỷ nhiệt được giữ cố định là 4 giờ, còn khi khảo sát ảnh hưởng theo thời gian thuỷ nhiệt thì nồng độ dung dịch KOH giữa cố định là 7 M.



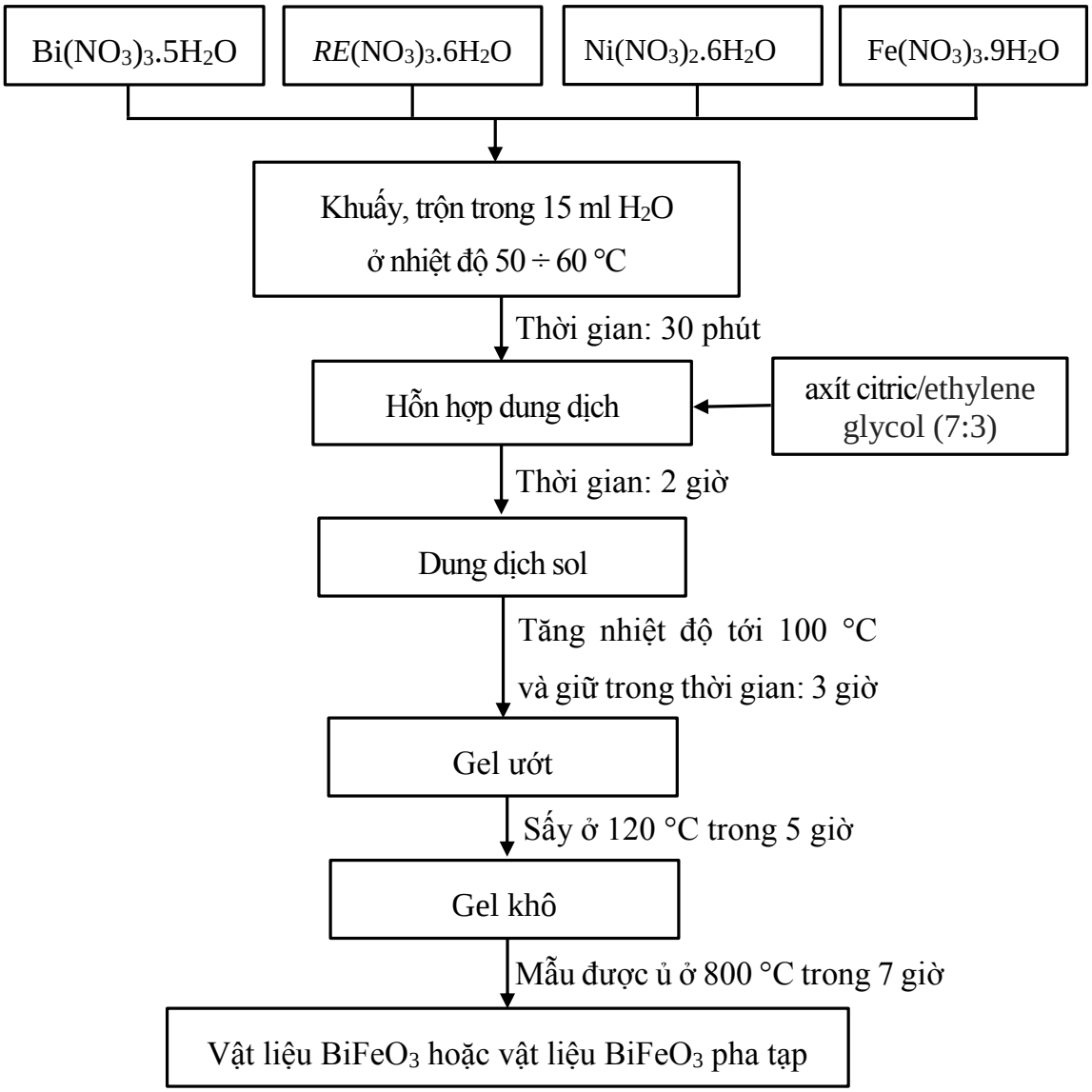
Hình 2.2. Quy trình chế tạo mẫu bằng phương pháp thuỷ nhiệt

2.1.3. Phương pháp sol - gel

Sol - gel là phương pháp tạo vật liệu gồm hai quá trình thuỷ phân và ngưng tụ các tiền chất trong dung môi phù hợp. Đây là phương pháp đơn giản, hiệu quả để chế tạo mẫu có kích thước hạt nhỏ và có độ đồng nhất tốt. Ưu điểm của phương pháp này là các ion có mặt trong sol được phân li hoàn toàn trước khi tạo thành gel. Do đó, tinh thể sẽ được hình thành từ mức độ nguyên tử. Điều này sẽ thuận lợi cho việc pha các ion tạp chất vào mạng chủ $BiFeO_3$.

Theo phương pháp này, các hoá chất tiền chất (thường là các muối, các phức chất phù hợp với vật liệu cần chế tạo) được thuỷ phân và ngưng tụ trong dung môi phù hợp tạo thành sol. Trong sol, các ion được phân li hoàn toàn nhờ chất xúc tác là axít citric $C_6H_8O_7$, ethylene glycol $C_2H_6O_2$ được dùng làm chất hoạt hóa bề mặt để

các ion dễ ràng liên kết với nhau tạo thành mạng lưới không gian trong toàn bộ môi trường lỏng. Trong quá trình sol tạo thành gel, mạng không gian được hình thành đồng nghĩa với việc độ nhớt của môi trường tăng cho tới khi các nguyên tử gần như không chuyển động nữa. Gel được tạo thành tuỳ thuộc vào mục đích chế tạo vật liệu dạng màng, dạng khối hay dạng bột sẽ phải xử lí thêm một số công đoạn trung gian, sau đó mẫu chế tạo được ủ nhiệt để thu được sản phẩm cuối cùng. Quy trình chế tạo vật liệu $BiFeO_3$ bằng phương pháp sol - gel được mô tả trong Hình 2.3.



Hình 2.3. Quy trình chế tạo mẫu bằng phương pháp sol - gel

Đầu tiên các muối $Bi(NO_3)_3.5H_2O$, $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ được cân đúng tỉ phần rồi đem trộn đều vào 15 ml H_2O trong khoảng thời gian 30 phút và giữ nhiệt độ của hỗn hợp ổn định trong khoảng 50 ÷ 60 °C. Sau đó, 50 ml dung dịch axít citric/ethylene glycol (tỉ lệ về thể tích 7:3) được thêm vào hỗn hợp muối và tiếp tục khuấy đều dung dịch trong thời gian 2 giờ để các muối tan hoàn toàn, thu được sol. Tiếp theo, nhiệt độ của sol được tăng tới 100 °C, giữ ổn định trong thời gian 3 giờ để làm cho nước bay hơi, thu được gel ướt. Gel ướt được sấy khô ở nhiệt độ 120 °C trong thời gian 5 giờ, thu được gel khô. Cuối cùng, gel khô được nung ở 800 °C trong thời gian 7 giờ thu được bột $BiFeO_3$. Đối với các mẫu pha tạp ion đất hiếm, hoặc mẫu pha tạp đồng thời ion đất hiếm và Ni^{2+}, muối nitrat của các tạp chất tương ứng sẽ được thêm vào trong quá trình khuấy trộn với nồng độ thích hợp. Quy trình chế tạo vật liệu $BiFeO_3$ pha tạp ion đất hiếm, vật liệu $BiFeO_3$ pha tạp đồng thời ion đất hiếm và ion Ni^{2+} được tiến hành tương tự như khi chế tạo vật liệu $BiFeO_3$.

2.1.4. Kí hiệu các mẫu chế tạo

Kí hiệu của mẫu đã chế tạo dùng để nghiên cứu trong luận án được ghi lại trong Bảng 2.1. Các kết quả đo đạc và thảo luận về cấu trúc tinh thể, tính chất quang học, tính chất điện, tính chất từ của các mẫu này sẽ được trình bày trong các chương tiếp theo của luận án.

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

<table>
<tr><td rowspan="3">1</td><td colspan="5">Hệ mẫu BFO chế tạo bằng các phương pháp khác nhau</td></tr>
<tr><td>Phản ứng pha rắn</td><td colspan="2">Thuỷ nhiệt</td><td colspan="2">Sol - gel</td></tr>
<tr><td>SS</td><td colspan="2">HT</td><td colspan="2">SG</td></tr>
<tr><td rowspan="3">2</td><td colspan="5">Hệ mẫu BFO chế tạo bằng phương pháp thuỷ nhiệt với nồng độ dung dịch KOH khác nhau</td></tr>
<tr><td>4 M</td><td>5 M</td><td>6 M</td><td>7 M</td><td>8 M</td></tr>
<tr><td>HC4</td><td>HC5</td><td>HC6</td><td>HC7</td><td>HC8</td></tr>
</table>

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) chế tạo bằng phương pháp sol - gel							
	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

2.2.1. Phép đo phân tích nhiệt vi sai và nhiệt trọng lượng

Phép đo phân tích nhiệt vi sai (DTA) là kĩ thuật phân tích nhiệt dùng để đo nhiệt độ và dòng nhiệt truyền trong vật liệu theo hàm của thời gian và nhiệt độ. Phép đo này cho biết định tính và định lượng về các quá trình hoá lí xảy ra thông qua các quá trình thu nhiệt và toả nhiệt khi nung vật liệu.

Phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) đánh giá sự biến đổi khối lượng của mẫu khi tăng nhiệt độ, từ đó có thể dự đoán các quá trình hoá lí xảy ra khi nung mẫu. Phép đo DTA và TGA được kết hợp đồng thời trên cùng thiết bị đo. Ưu điểm của thiết bị này là có thể phân tích định lượng nhiệt lượng tỏa ra hay thu vào và khối lượng mẫu thay đổi trong quá trình nung mẫu. Do đó, dòng nhiệt được xác định chính xác nhờ kĩ thuật chuẩn hoá tự động. Số liệu DTA được chuẩn hoá liên tục bằng cách chia tín hiệu dòng nhiệt cho khối lượng mẫu. Sự chuẩn hoá này sẽ cho phép xác định nhiệt độ xảy ra các quá trình biến đổi trong mẫu khi nung.

Phép đo DTA và TGA trong luận án được thực hiện trên hệ đo DTG-60H Shimadzu tại khoa Hoá học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

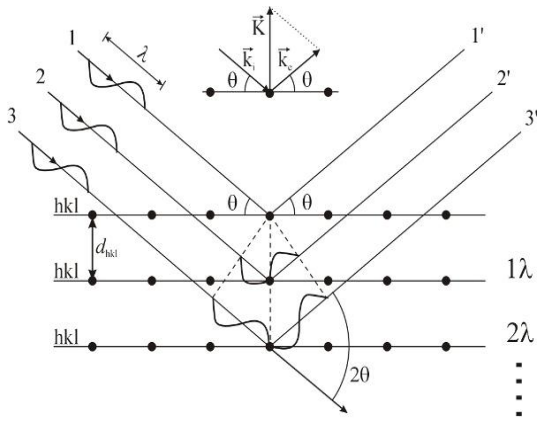
2.2.2. Phép đo giản đồ nhiễu xạ tia X

Phép đo giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) được xây dựng dựa trên nguyên lí của hiện tượng nhiễu xạ trên tinh thể. Giản đồ XRD được dùng để phân tích các pha cấu trúc tinh thể và xác định thông tin về tinh thể học của vật liệu kết tinh. Từ số liệu giản đồ XRD sau khi đối chiếu với thẻ chuẩn JPCDS trong ngân hàng dữ liệu ICDD ta có thể xác định được hằng số mạng tinh thể.

Lí thuyết nhiễu xạ tia X được William L. Bragg xây dựng năm 1913, trong đó phương trình Bragg được xem như điều kiện để hiện tượng nhiễu xạ xảy ra:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \qquad (2.6)$$

Khi chiếu chùm tia X có bước sóng λ vào mạng tinh thể của vật liệu (Hình 2.4), các họ mặt phẳng mạng (*hkl*) có khoảng cách d_{hkl} thoả mãn điều kiện phản xạ Bragg (2.6) sẽ cho cực đại nhiễu xạ. Góc nhiễu xạ θ tương ứng với các cực đại nhiễu xạ trên giản đồ nhiễu xạ được xác định $\theta = \arcsin(n\lambda / 2d_{hkl})$, với n nhận các giá trị 1, 2, 3,… gọi là bậc nhiễu xạ. Thông thường ta chỉ quan sát được nhiễu xạ bậc 1 (n = 1).



Hình 2.4. Sơ đồ nguyên lí nhiễu xạ tia X trên tinh thể

Những đặc trưng quan trọng nhất từ giản đồ XRD là vị trí các vạch nhiễu xạ, cường độ các vạch nhiễu xạ và hình dạng của đường cong phân bố các vạch nhiễu xạ đó. Từ mối liên hệ giữa d_{hkl} và các hằng số mạng của từng loại hệ cấu trúc tinh thể ta có thể xác định được một cách chính xác hằng số mạng của tinh thể đó. Ví dụ một số công thức có thể áp dụng tính hằng số mạng tinh thể:

- Hệ tinh thể lập phương: $$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.7)$$

- Hệ tinh thể tứ giác: $$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.8)$$

- Hệ tinh thể lục giác: $$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.9)$$

Các vật liệu đa tinh thể có kích thước nano mét hoặc có ứng suất hay những khuyết tật về mạng tinh thể sẽ gây ra những hiệu ứng mở rộng vạch nhiễu xạ. Dựa vào số lượng và hình dạng của các cực đại nhiễu xạ có thể xác định được kích thước

tinh thể. Kích thước tinh thể càng nhỏ thì bán độ rộng của các vạch phổ càng lớn. Hiệu ứng tán xạ góc bé cũng phụ thuộc vào kích thước tinh thể trung bình, thể hiện rõ bởi công thức Debye Scherrer:

$$L_{XRD} = \frac{k.\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{2.10}$$

trong đó β là bán độ rộng của vạch nhiễu xạ tại vị trí góc θ, L_{XRD} là kích thước trung bình của tinh thể, k nhận giá trị trong khoảng (0,9 ÷ 1).

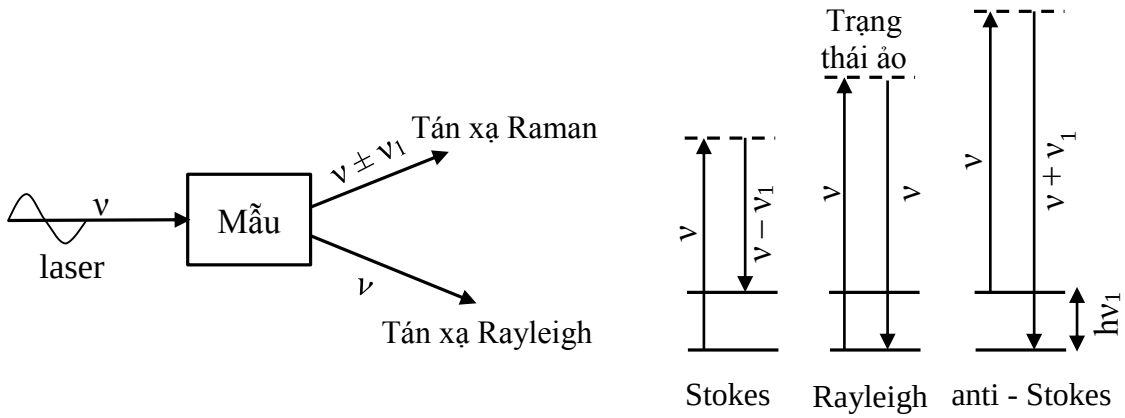
Giản đồ XRD của các hệ mẫu nghiên cứu trong luận án được đo ở nhiệt độ phòng, sử dụng bức xạ CuKα với bước sóng λ = 1,5406 Å. Các phép đo được thực hiện trên nhiễu xạ kế tia X D5000 - SIEMENS đặt tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam và trên hệ D8 - ADVANCE đặt tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. Hằng số mạng tinh thể được tính bằng phần mềm UnitCell.

2.2.3. Phép đo phổ tán xạ Raman

Cùng với giản đồ XRD, phổ tán xạ Raman là công cụ bổ trợ hữu hiệu cho việc xác định thông tin về cấu trúc, các thành phần có mặt trong vật liệu thông qua các mode dao động đặc trưng của các nguyên tử vật chất. Ngoài ra, phổ tán xạ Raman cũng có thể được dùng để xác định gián tiếp sự chuyển pha cấu trúc tinh thể, ảnh hưởng của điều kiện công nghệ lên tính chất dao động mạng và các tính chất vật lí của vật liệu.

Cơ sở lí thuyết của phép đo phổ tán xạ Raman được xây dựng dựa trên hiệu ứng Raman [5], hiệu ứng mô tả sự tán xạ không đàn hồi của photon bởi môi trường vật chất (các phân tử, nguyên tử, ion). Trong quá trình tương tác của ánh sáng kích thích với phân tử của môi trường vật chất, trường điện từ của ánh sáng tới sẽ làm biến dạng các đám mây electron xung quanh hạt nhân và tạo ra trạng thái có thời gian sống rất ngắn gọi là các "trạng thái ảo". Trạng thái này thường không bền nên photon nhanh chóng bị bức xạ trở lại. Nếu tương tác chỉ làm biến dạng đám mây electron thì photon

bị tán xạ có tần số thay đổi rất ít so với photon tới. Tán xạ như vậy gọi là tán xạ đàn hồi (tán xạ Rayleigh), quá trình này chiếm ưu thế. Nếu trong quá trình tương tác hạt nhân nguyên tử bị dịch chuyển do quá trình truyền năng lượng từ photon kích thích đến phân tử hoặc từ phân tử tới photon tán xạ. Tán xạ là không đàn hồi và năng lượng của photon tán xạ khác so với năng lượng của photon tới một đơn vị năng lượng. Tán xạ như vậy gọi là tán xạ Raman và thường yếu hơn nhiều so với tán xạ Rayleigh. Trong tán xạ Raman, phân tử trong trạng thái cơ bản ($n = 0$) có thể hấp thụ năng lượng và chuyển lên trạng thái ảo sau đó quay trở lại trạng thái có năng lượng cao hơn ($n = 1$). Đó chính là tán xạ Raman Stokes. Tuy nhiên, do chuyển động nhiệt một số phân tử chuyển từ trạng thái có năng lượng cao (trạng thái kích thích) lên trạng thái ảo rồi quay trở lại trạng thái có mức năng lượng thấp (trạng thái cơ bản). Đó là tán xạ Raman anti - Stokes [1, 5].



Hình 2.5. Sơ đồ minh hoạ quá trình tán xạ Rayleigh và tán xạ Raman [5]

Hình 2.5 minh hoạ quá trình tán xạ Rayleigh và tán xạ Raman. Theo định luật phân bố Maxwell-Boltzmann, ở nhiệt độ phòng, hầu hết các dao động phân tử ở trạng thái cơ bản. Do vậy, tán xạ anti-Stokes yếu hơn rất nhiều so với tán xạ Stokes. Vì thế, trong phổ tán xạ Raman ta thấy cường độ vạch Stokes lớn hơn nhiều so với vạch anti – Stokes. Các vạch Stokes và anti-Stokes đối xứng nhau qua vạch Rayleigh. Trong thực nghiệm, nếu không quan tâm đến sự phân bố theo nhiệt độ, người ta thường chỉ đo vạch tán xạ Raman Stokes.

Phổ tán xạ Raman của các hệ mẫu nghiên cứu trong luận án được đo ở nhiệt độ phòng trên hệ Labram HR 800 đặt tại Trung tâm Khoa học vật liệu, Khoa Vật lí Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội và trên hệ Labram-1B của hãng Jobin - Yvon, tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Ngoài ra, phổ tán xạ Raman của một số hệ mẫu được thực hiện đo ở Hàn Quốc.

2.2.4. Phép đo phổ tán sắc năng lượng

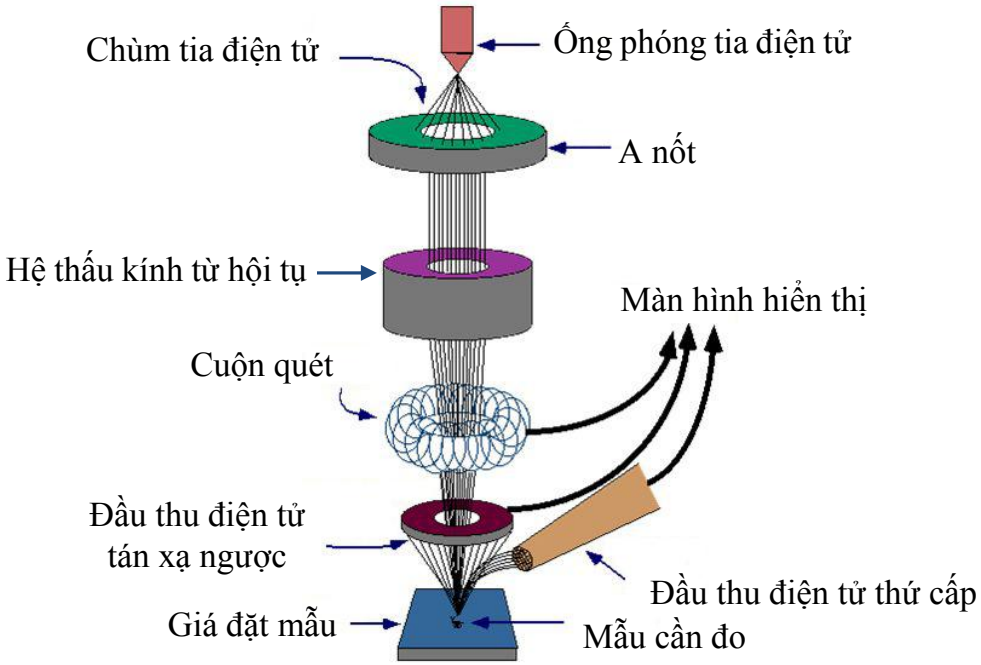
Thành phần hoá học của một số hệ mẫu được phân tích từ dữ liệu của phép đo phổ tán sắc năng lượng (EDS). Phép đo EDS dựa trên nguyên tắc cơ bản là khi cho chùm điện tử có năng lượng lớn chiếu vào vật rắn, nó sẽ xuyên sâu vào bên trong nguyên tử của vật rắn và tương tác với các điện tử lớp bên trong nguyên tử. Sự tương tác này dẫn tới sự phát xạ ra các tia X có bước sóng đặc trưng và tỉ lệ với nguyên tử số (Z) của nguyên tử. Chùm tia X đặc trưng cho các nguyên tử tồn tại trong mẫu được một đầu thu bán dẫn đặt gần bề mặt mẫu thu nhận theo bước sóng hoặc theo phổ năng lượng. Phổ tia X phát ra có năng lượng trải rộng trong khoảng rộng và được phân tích bằng phổ kế tán sắc năng lượng. Đầu thu có tác dụng biến đổi thành tín hiệu điện và khuếch đại tín hiệu. Tín hiệu khuếch đại tỉ lệ với độ lớn năng lượng của tia X. Bằng cách phân tích vị trí, cường độ các vạch phổ tia X đặc trưng sẽ cho biết thành phần hoá học và hàm lượng của các nguyên tố hoá học tại vị trí chùm điện tử tương tác với mẫu đo.

Phép đo phổ EDS được thực hiện trên hệ đo Jeol JMS 6490 tại Trung tâm kiểm tra sai hỏng vật liệu, Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Một số mẫu được phân tích trên máy QUANTA 450, tại Trung tâm phân tích - Thí nghiệm công nghệ cao, Trường Đại học Mỏ – Địa chất.

2.2.5. Phép đo ảnh hiển vi điện tử quét

Để nghiên cứu hình thái bề mặt với độ phân giải cao và kích thước hạt của các mẫu, chúng tôi tiến hành chụp bề mặt mẫu bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM).

Nguyên tắc chụp ảnh SEM được mô tả trên Hình 2.6. Các điện tử phát ra từ ống phóng điện tử được gia tốc bởi hiệu điện thế (thường trong khoảng 10 ÷ 30 kV).



Hình 2.6. Sơ đồ nguyên lí hoạt động của kính hiển vi điện tử quét

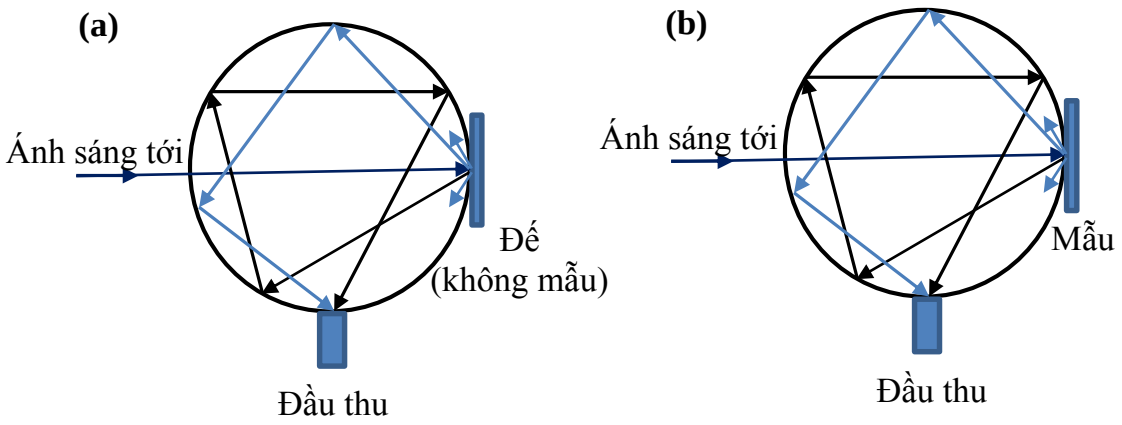
Chùm điện tử sau khi đi qua hệ thấu kính từ hội tụ và cuộn quét điện tử sẽ được hội tụ lên bề mặt mẫu cần nghiên cứu. Nhờ cuộn quét, chùm tia điện tử sẽ quét trên bề mặt mẫu, khi tương tác với các nguyên tử trên bề mặt mẫu sẽ làm phát xạ điện tử thứ cấp và điện tử tán xạ ngược. Hiệu suất phát xạ các điện tử thứ cấp phụ thuộc vào bề mặt của mẫu tại vị trí phát xạ, phát xạ mạnh ở chỗ mặt mẫu lồi, phát xạ yếu ở chỗ mặt mẫu lõm. Đầu thu tín hiệu được bố trí để thu các điện tử thứ cấp sau đó tín hiệu được khuếch đại và hiển thị trên màn hình. Khi chùm điện tử tới quét trên bề mặt mẫu thì tín hiệu thu được từ các điện tử thứ cấp được đồng bộ và quét trên màn hình hiển thị, mỗi điểm trên mẫu sẽ tương ứng với một điểm sáng trên màn hình hiển thị. Kết quả là chùm điện tử quét trên mẫu đến chỗ nào phát xạ mạnh điện tử thì tín hiệu tương ứng trên màn hình sẽ sáng mạnh và ngược lại chỗ nào trên mẫu phát xạ yếu thì tín hiệu tương ứng trên màn hình hiển thị là sáng yếu. Như vậy, ảnh thu được trên màn hình hiển thị sẽ phản ánh hình thái bề mặt của mẫu nghiên cứu.

Ảnh SEM của các mẫu nghiên cứu được khảo sát trên hệ đo (S-4800, Hitachi) tại Viện vệ sinh dịch tễ Trung ương. Một số mẫu được đo trên máy QUANTA 450, tại Trung tâm phân tích - Thí nghiệm công nghệ cao, Trường Đại học Mỏ – Địa chất.

2.2.6. Phép đo phổ hấp thụ

Đây là kĩ thuật đo độ hấp thụ ánh sáng của môi trường vật chất theo bước sóng ánh sáng chiếu vào nó, bằng cách so sánh cường độ của ánh sáng trước và sau tương tác với môi trường vật chất. Sự hấp thụ ánh sáng của nguyên tử hay phân tử sẽ phụ thuộc vào cấu trúc vùng năng lượng của chúng. Vì vậy, nghiên cứu sự tương tác của ánh sáng với môi trường vật chất có thể nhận biết được thông tin về các quá trình xảy ra tương ứng với các chuyển dời quang học trong mẫu nghiên cứu. Tuỳ thuộc vào đặc tính của mẫu cần nghiên cứu mà có thể lựa chọn nguyên lí đo phổ hấp thụ phù hợp.

Các mẫu nghiên cứu trong luận án có dạng bột, phép đo phổ hấp thụ dựa trên nguyên tắc quả cầu tích phân được trình bày trên Hình 2.7



Hình 2.7. Nguyên tắc đo phổ hấp thụ quang học bằng quả cầu tích phân: (a) Đo nền; (b) Đo mẫu nghiên cứu

Quả cầu tích phân có dạng hình cầu, mặt phía bên trong có hệ số phản xạ là 100%. Khi ánh sáng chiếu tới mẫu, mẫu sẽ hấp thụ một phần và phản xạ một phần ánh sáng đó. Đối với các mẫu có bề mặt không phẳng như mẫu bột, phản xạ tại bề mặt mẫu là phản xạ tán xạ. Phần ánh sáng phản xạ sẽ được ghi lại bằng đầu thu.

Cường độ ánh sáng thu được khi đo nền là $I_0(\lambda)$ và cường độ ánh sáng thu được khi đo có mẫu là $I(\lambda)$. Khi đó hệ số phản xạ được tính theo công thức:

$$R(\lambda)=\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}=\frac{(n-1)^2+\kappa^2}{(n+1)^2+\kappa^2} \tag{2.11}$$

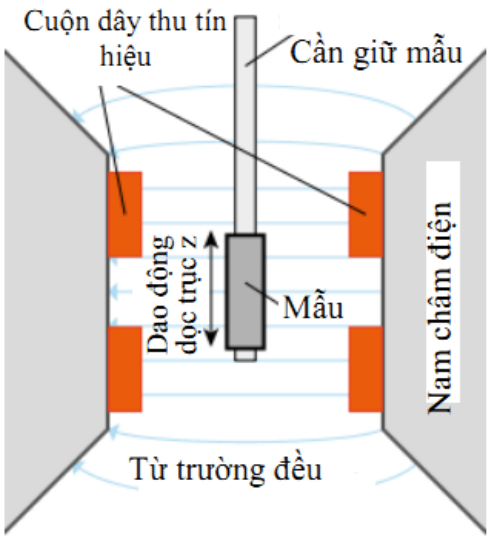
với n,κ lần lượt là phần thực và phần ảo của chiết suất của môi trường. Máy đo được phổ phản xạ $R(\lambda)$ rồi dùng hệ thức Kramers – Kronig chuyển sang phổ hấp thụ $\alpha(\lambda)$, là phổ biểu diễn sự phụ thuộc độ hấp thụ vào bước sóng hấp thụ.

$$\alpha(\lambda)=\frac{2\kappa\omega}{c}=\frac{4\pi\kappa}{\lambda} \tag{2.12}$$

Phép đo phổ hấp thụ của các mẫu nghiên cứu trong luận án được đo trên hệ đo Jasco V - 670 đặt tại Khoa Vật lí, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

2.2.7. Phép đo chu trình từ trễ

Để nghiên cứu đặc trưng từ của các hệ mẫu trong luận án, chúng tôi tiến hành khảo sát chu trình từ trễ *M - H* ở nhiệt độ phòng, dựa trên nguyên lí của hệ đo từ kế mẫu rung (VSM).



Hình 2.8. Sơ đồ khối của hệ VSM

Từ kế mẫu rung là thiết bị cho phép xác định từ độ của mẫu, hoạt động dựa trên nguyên lí cảm ứng điện từ. Mẫu cần nghiên cứu được gắn vào cần rung không có từ tính và đặt vào trong từ trường đều tạo bởi hai cực của nam châm điện, từ trường sẽ từ hóa mẫu. Khi rung mẫu với một tần số xác định sẽ tạo ra sự biến thiên từ thông qua cuộn dây thu tín hiệu và sinh ra suất điện động cảm ứng. Giá trị suất điện động này tỉ lệ thuận với mômen từ của mẫu. Sơ đồ khối của hệ VSM được mô tả trên Hình 2.8. Hệ VSM có thể đo được giá trị từ độ nhỏ nhất vào khoảng $10^{-5} \div 10^{-4}$ emu/g.

Phép đo *M* - *H* ghi lại sự biến đổi của mômen từ hoặc cảm ứng từ theo sự thay đổi từ trường ngoài. Dựa vào dữ liệu thu được từ phép đo chu trình từ trễ sẽ biết được những thông tin về trạng thái từ của mẫu nghiên cứu, đồng thời có thể xác định được các tham số như: từ độ dư, lực kháng từ, từ độ bão hòa, năng lượng từ cực đại.

Các phép đo chu trình từ trễ được thực hiện tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam; Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội. Một số mẫu được đo tại Khoa Vật lí, Trường Đại học Công nghệ - Đại học Quốc gia Hà Nội.

2.2.8. Phép đo phổ trở kháng

Theo cách hiểu thông thường, trở kháng của vật liệu là tổng các giá trị trở kháng của các phần tử cản trở dòng điện xoay chiều. Trong biểu diễn số phức, trở kháng của vật liệu được viết dưới dạng:

$$Z = Z' + jZ'' \tag{2.13}$$

trong đó Z' là phần thực, Z'' là phần ảo của trở kháng và $j^2 = -1$. Ở một tần số xác định, trong mặt phẳng phức Z' và Z'' được xác định bằng biểu thức:

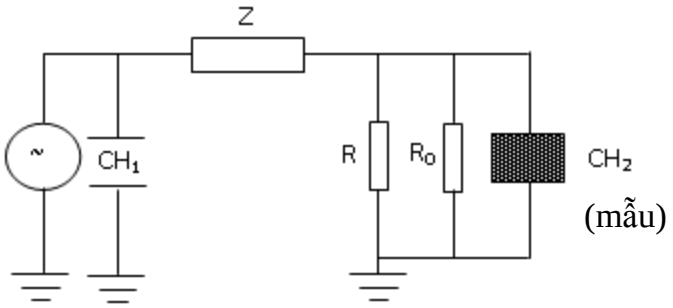
$$Z' = |Z| \cos\varphi \tag{2.14}$$

$$Z'' = |Z| \sin\varphi \tag{2.15}$$

Phép đo phổ trở kháng là một kĩ thuật đo sự phụ thuộc của Z' và Z'' theo tần số. Từ dữ liệu đo được, biểu diễn sự phụ thuộc của Z'' theo Z' ta có thể dự đoán được

các thành phần đóng góp trong trở kháng của vật liệu. Hình 2.9 là sơ đồ mạch điện của hệ đo phổ trở kháng, trong đó CH_1 là vị trí đưa tín hiệu từ máy phát tín hiệu xoay chiều vào dao động kí, Z tổng trở của dao động kí có giá trị 1MΩ, R_0 là điện trở phụ mắc thêm vào mạch điện, CH_2 là vị trí đặt mẫu.

Để đo phổ trở kháng, đầu tiên các mẫu được ép viên dạng hình tròn đường kính 6 mm, dày 1 mm dưới áp suất 20 MPa. Sau đó mẫu được nung thiêu kết 800 °C trong thời gian 5 giờ. Bước tiếp theo mài nhẵn bề mặt mẫu và đo chính xác diện tích bề mặt mẫu và bề dày mẫu. Cuối cùng, điện cực của mẫu được tạo bằng cách quét đều keo platin và nung ở 500 °C trong 3 giờ để tăng độ bám dính của điện cực.



Hình 2.9. Sơ đồ khối mạch điện của hệ đo phổ trở kháng

Phổ trở kháng được thực hiện trên máy đo LeCroy wave Jet 332 với dải tần số từ 10 Hz tới 5,4 MHz. Phép đo được thực hiện tại Trung tâm Khoa học và Công nghệ Nano, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

2.2.9. Phép đo chu trình điện trễ

Phép đo chu trình điện trễ ghi lại sự phụ thuộc của độ phân cực điện của vật liệu theo điện trường ngoài. Từ dữ liệu đo chu trình điện trễ sẽ xác định được các đại lượng như độ phân cực điện bão hoà, độ phân cực điện dư và điện trường khử điện.

Để đo chu trình điện trễ, mẫu phải được chế tạo và làm điện cực giống với khi đo phổ trở kháng của vật liệu. Cách chế tạo mẫu đã được trình bày trong mục 2.2.8.

Phép đo chu trình điện trễ được thực hiện trên hệ đo tính chất sắt điện của hãng Radian (Mỹ). Ngoài ra, hệ đo này còn cho pháp xác định các đặc trưng khác như dòng

rò, giá trị điện dung của mẫu. Phép đo được thực hiện tại Khoa Vật lí, Trường Đại học Công nghệ - Đại học Quốc gia Hà Nội.

Kết luận chương 2

Trong chương này, chúng tôi đã trình bày các phương pháp phản ứng pha rắn, thuỷ nhiệt và sol – gel được sử dụng để chế tạo vật liệu. Đây là những phương pháp đơn giản, dễ thực hiện, không yêu cầu các máy móc hiện đại, phù hợp với điều kiện nghiên cứu trong nước hiện nay. Tính chất vật lí của vật liệu được phân tích bằng các phép đo: nhiễu xạ tia X, phổ tán xạ Raman, đường cong nhiệt vi sai và nhiệt trọng lượng, phổ tán sắc năng lượng, phổ hấp thụ quang học, ảnh hiển vi điện tử quét, chu trình từ trễ, phổ trở kháng và chu trình điện trễ.

Chương 3

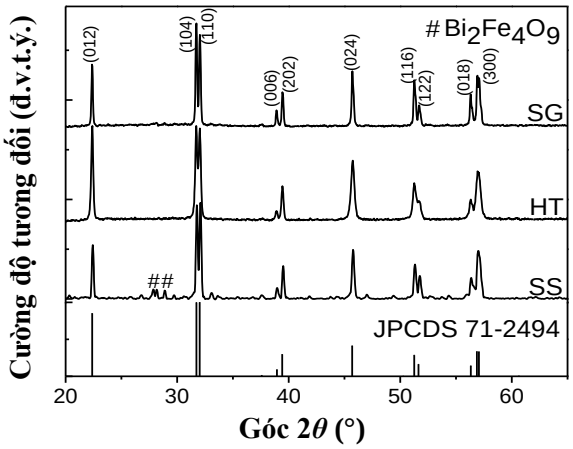
CẤU TRÚC TINH THỂ VÀ TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU $BiFeO_3$, MẪU CHẾ TẠO TRONG CÁC ĐIỀU KIỆN CÔNG NGHỆ KHÁC NHAU

Trong chương 1 của luận án, chúng ta đã thấy điều kiện công nghệ có ảnh hưởng lên cấu trúc và tính chất của vật liệu $BiFeO_3$. Trên cơ sở nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng, chúng tôi sẽ lựa chọn phương pháp, điều kiện công nghệ thích hợp để chế tạo vật liệu $BiFeO_3$ đơn pha cấu trúc và khả năng pha các tạp chất vào mạng chủ $BiFeO_3$.

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 $BiFeO_3$

Để khảo sát ảnh hưởng của phương pháp chế tạo lên sự hình thành pha tinh thể $BiFeO_3$, chúng tôi sử dụng ba phương pháp chế tạo vật liệu: phản ứng pha rắn, thuỷ nhiệt, sol-gel. Ba phương pháp này đã được trình bày trong chương 2 của luận án.



Hình 3.1. Giản đồ XRD của vật liệu $BiFeO_3$ chế tạo theo phương pháp phản ứng pha rắn (SS), thủy nhiệt (HT) và sol – gel (SG)

Hình 3.1 là giản đồ XRD của các mẫu được chế tạo bằng ba phương pháp này. Từ dữ liệu đo giản đồ XRD của các mẫu, chúng tôi dùng phần mềm Origin và làm khớp các đỉnh nhiễu xạ bằng hàm Gauss để xác định vị trí góc 2θ của các đỉnh nhiễu xạ trong tất cả các mẫu. Kết quả cho thấy các đỉnh nhiễu xạ phù hợp với thẻ chuẩn JPCDS số 71 - 2494 trong thư viện dữ liệu ICDD của tinh thể $BiFeO_3$, tương ứng với các mặt phẳng mạng (012), (104), (110), (006), (202), (024), (116), (122), (018) và (300). 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. Tỉ số cường độ $I_{(104)}/I_{(110)}$ của các mẫu SS, HT và SG tương ứng là 0,98, 1,02, và 1,04 trong khi đó tỉ số này theo thẻ chuẩn JPCDS số 71 - 2494 là 1,00. Kết quả này cho thấy sự phù hợp của các mẫu SS, HT và SG với thẻ chuẩn. Hằng số mạng của các mẫu được tính bằng phần mềm UnitCell, phần mềm cho phép tính hằng số mạng tinh thể từ dữ liệu đo giản đồ XRD. Kích thước tinh thể trung bình được tính bằng công thức Debye Scherrer. Hằng số mạng tinh thể của các mẫu đối chiếu với hằng số mạng trong thẻ chuẩn JPCDS số 71 - 2494 được ghi lại trong Bảng 3.1. Ở đây tất cả các mẫu được đo trong cùng điều kiện, nên sai số hệ thống là như nhau. Giản đồ XRD của các mẫu được đo với cùng bước quét 0,03°, dựa vào công thức tính hằng số mạng chúng tôi xác định được sai số hệ thống của hằng số mạng *a* và *c* lần lượt là 0,001 và 0,002 Å. Theo phần mềm UnitCell sai số của hằng số *a* và *c* lần lượt là 0,0003 và 0,0005 Å. Do đó, nếu hằng số mạng lấy chính xác tới 3 chữ số sau dấu "," thì sai số của hằng số mạng sẽ lấy theo sai số hệ thống. Vì vậy, sai số hằng số mạng của các mẫu SS, HT, SG và các mẫu khác trong luận án sẽ lấy là 0,001 Å đối với hằng số *a* và 0,002 Å đối với hằng số *c*. Hình 3.1 còn cho thấy trên giản đồ XRD của mẫu SS xuất hiện các đỉnh tại vị trí góc 2θ khoảng 27,96 và 28,91°, các đỉnh này được xác định là đỉnh đặc trưng của pha $Bi_2Fe_4O_9$ theo thẻ chuẩn JPCDS số 72 - 1832. Điều này là không mong muốn đối với việc chế tạo $BiFeO_3$ bởi vì các nghiên cứu đã chỉ ra rằng pha $Bi_2Fe_4O_9$ xuất hiện trong mẫu làm cho mật độ dòng rò lớn dẫn tới giảm tính chất sắt điện của vật liệu $BiFeO_3$ [136]. Như vậy, trong ba phương pháp chế tạo là phản ứng pha rắn, thủy nhiệt và sol-gel, phương pháp phản ứng pha rắn có nhược điểm là mẫu chế tạo có cấu trúc không

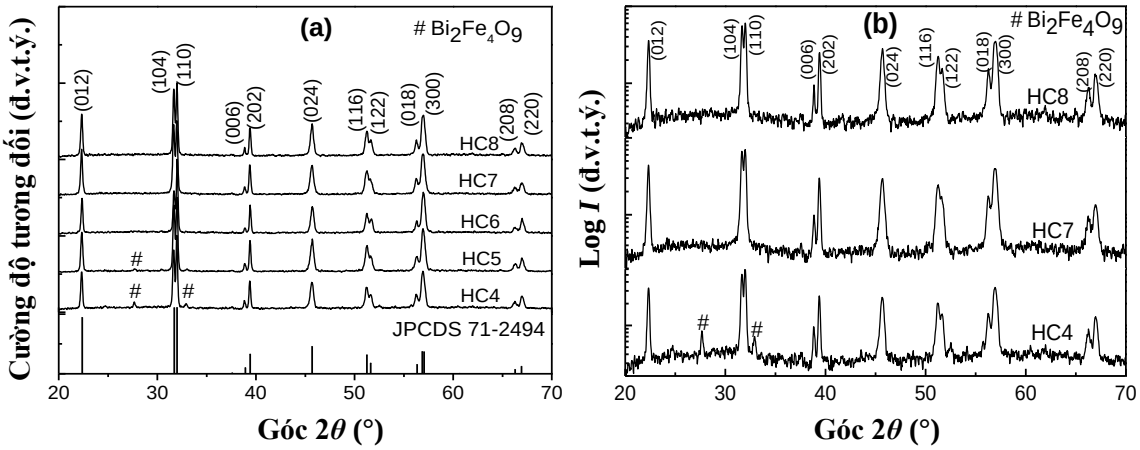
đơn pha. Vì vậy, chúng tôi khảo sát tiếp các yếu tố ảnh hưởng tới cấu trúc của vật liệu $BiFeO_3$ khi chế tạo mẫu bằng phương pháp thủy nhiệt và sol-gel.

Bảng 3.1. Các đặc trưng cấu trúc tinh thể $BiFeO_3$ chế tạo bằng các phương pháp phản ứng pha rắn, thủy nhiệt, sol – gel và thẻ chuẩn JPCDS số 71-2494

Mẫu	SS	HT	SG	JPCDS 71-2494
$a = b$ (Å)	5,589 ± 0,001	5,582 ± 0,001	5,584 ± 0,001	5,587
c (Å)	13,851± 0,002	13,870 ± 0,002	13,869 ± 0,002	13,867
L_{XRD} (nm)	64 ± 4	44 ± 2	61 ± 3	- - -

Đối với phương pháp thủy nhiệt, thời gian thuỷ nhiệt và nồng độ mol/lít của dung dịch KOH là những yếu tố quan trọng đối với sự hình thành pha cấu trúc và có ảnh hưởng tới tính chất vật lí của vật liệu $BiFeO_3$. Khi khảo sát ảnh hưởng nồng độ mol/lít của dung dịch KOH lên sự hình thành pha cấu trúc tinh thể của vật liệu $BiFeO_3$. Nhiệt độ thủy nhiệt được giữ ở 200 °C, thời gian thủy nhiệt là 4 giờ và thay đổi nồng độ mol/lít của KOH trong dung dịch thủy nhiệt lần lượt là 4, 5, 6, 7 và 8 M. Kí hiệu các mẫu tương ứng đã được ghi trong Bảng 2.1. Hình 3.2 là giản đồ XRD của các mẫu này. Các đỉnh nhiễu xạ của mẫu HC4 xuất hiện tại vị trí góc 2θ = 22,33; 31,66; 31,98; 38,85; 39,38; 45,67; 51,23; 51,65; 56,29; 56,89; 57,13; 66,26 và 67,03°. Đối với mẫu HC5, HC6, HC7 và HC8, các đỉnh nhiễu xạ xuất hiện tại các vị trí tương tự. Giản đồ XRD của các mẫu HC4 và HC5, ngoài sự xuất hiện của các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho tinh thể $BiFeO_3$ còn xuất hiện thêm một số đỉnh đặc trưng của pha $Bi_2Fe_4O_9$ (được đánh dấu "#" trên Hình 3.2) tại vị trí góc 2θ = 27,66 và 32,78°. Trên giản đồ XRD của các mẫu HC7 và HC8 không quan sát thấy các đỉnh đặc trưng của pha $Bi_2Fe_4O_9$ ngay cả khi biểu diễn giản đồ XRD của các mẫu này trong thang logarit (Hình 3.2b). Kết quả này có thể được giải thích dựa trên quá trình hình thành tinh thể như sau: Đầu tiên, khi nhỏ dung dịch KOH vào hỗn hợp dung dịch muối sẽ tạo ra các kết tủa $Fe(OH)_3$ và $Bi(OH)_3$; Sau đó, dưới tác dụng của nhiệt độ và áp suất, tuỳ thuộc

vào tỉ lệ mol của $Fe(OH)_3$ và $Bi(OH)_3$ sẽ tạo ra tinh thể $BiFeO_3$ hoặc $Bi_2Fe_4O_9$ [38, 52, 55].



Hình 3.2. (a) Giản đồ XRD của mẫu HC4, HC5, HC6, HC7 và HC8; (b) Giản đồ XRD của mẫu HC4, HC7 và HC8 biểu diễn trong thang logarit

$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3 \quad (3.1)$$

$$Bi^{3+} + 3OH^- \rightarrow Bi(OH)_3 \quad (3.2)$$

$$Fe(OH)_3 + Bi(OH)_3 \rightarrow BiFeO_3 + 3H_2O \quad (3.3)$$

$$2Bi(OH)_3 + 4Fe(OH)_3 \rightarrow Bi_2Fe_4O_9 + 9H_2O \quad (3.4)$$

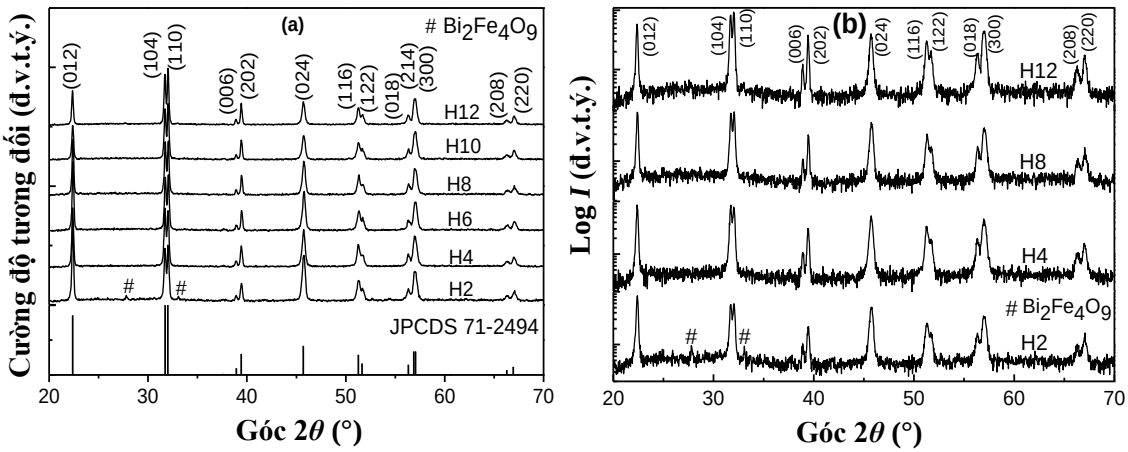
Khi thủy nhiệt trong điều kiện nồng độ mol/lít của dung dịch KOH thấp, tốc độ kết tủa của các ion Bi^{3+} và Fe^{3+} là không bằng nhau. Sự kết tủa ion Fe^{3+} được ưu tiên hơn nên tỉ lệ $Fe(OH)_3/Bi(OH)_3$ lớn hơn 1. Quá trình thuỷ nhiệt sẽ xảy ra theo phương trình (3.3) và (3.4) nên ở mẫu HC4 và HC5 xuất hiện pha $Bi_2Fe_4O_9$. Khi thủy nhiệt trong điều kiện nồng độ mol/lít của dung dịch KOH tăng tới 7 và 8 M, tốc độ kết tủa của các ion Fe^{3+} và Bi^{3+} bằng nhau nên tỉ lệ $Fe(OH)_3/Bi(OH)_3$ bằng 1. Quá trình thuỷ nhiệt sẽ xảy ra theo phương trình (3.3). Kết quả làm cho mẫu HC7 và HC8 có cấu trúc đơn pha $BiFeO_3$. Giá trị hằng số mạng *a*, hằng số mạng *c* và kích thước tinh thể của tất các mẫu được trình bày trong Bảng 3.2. Từ các kết quả trên, ta nhận thấy mẫu HC7 và HC8 kết tinh đơn pha cấu trúc $BiFeO_3$. Vì vậy, nếu xét về mức độ ảnh hưởng

của nồng độ dung dịch KOH tới sự hình thành cấu trúc tinh thể $BiFeO_3$ thì nồng độ dung dịch KOH ≥ 7 M là điều kiện thích hợp để chế tạo vật liệu có cấu trúc đơn pha.

Bảng 3.2. Các đặc trưng của cấu trúc tinh thể $BiFeO_3$ chế tạo bằng phương pháp thuỷ nhiệt với nồng độ mol/lít của dung dịch KOH khác nhau

Mẫu	$a = b$ (Å)	c (Å)	L_{XRD} (nm)
HC4	5,585 ± 0,001	13,889 ± 0,002	46 ± 3
HC5	5,588 ± 0,001	13,879 ± 0,002	47 ± 3
HC6	5,586 ± 0,001	13,875 ± 0,002	47 ± 3
HC7	5,587 ± 0,001	13,866 ± 0,002	43 ± 4
HC8	5,586 ± 0,001	13,886 ± 0,002	48 ± 3

Để có được điều kiện tối ưu cho việc chế tạo vật liệu theo phương pháp thủy nhiệt. Căn cứ vào kết quả thu được ở trên, chúng tôi chế tạo vật liệu $BiFeO_3$ bằng phương pháp thuỷ nhiệt ở 200 °C, nồng độ mol/lít của dung dịch KOH là 7 M, thời gian thuỷ nhiệt là 2, 4, 6, 8, 10 và 12 giờ. Kí hiệu các mẫu tương ứng đã được trình bày trong Bảng 2.1. Ảnh hưởng của thời gian thuỷ nhiệt lên cấu trúc tinh thể $BiFeO_3$ được xác định thông qua giản đồ XRD (Hình 3.3).



Hình 3.3. (a) Giản đồ XRD của các mẫu H2, H4, H6, H8, H10 và H12; (b) Giản đồ XRD của các mẫu H2, H4, H8 và H12 biểu diễn trong thang logarit

Quan sát giản đồ XRD của các mẫu H2, H4, H6, H8, H10 và H12, chúng tôi nhận thấy mẫu H2 xuất hiện các đỉnh đặc trưng của pha $Bi_2Fe_4O_9$ ở vị trí góc 2θ khoảng

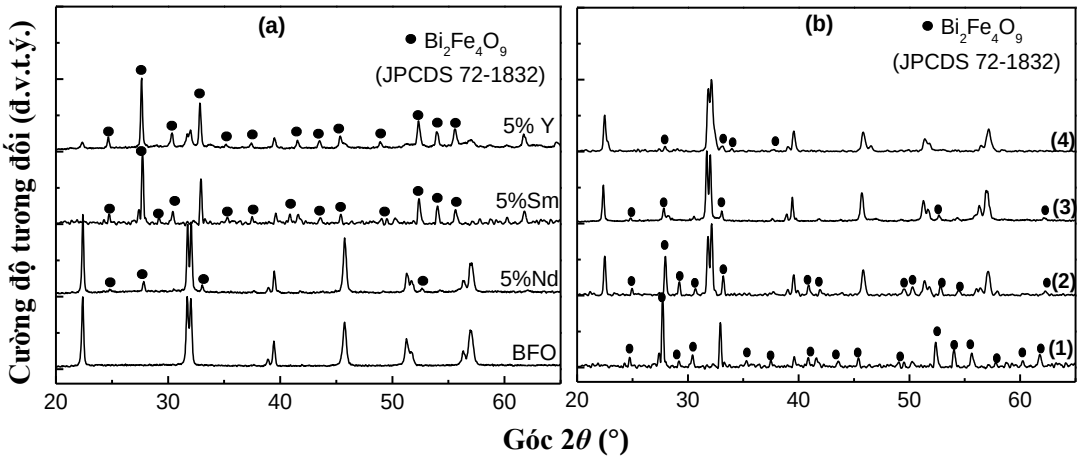
27,85 và 33,13°. Các đỉnh tương ứng của pha $Bi_2Fe_4O_9$ không xuất hiện trên giản đồ XRD của các mẫu H4, H6, H8, H10 và H12. Hình 3.3b là giản đồ XRD của các mẫu trong hệ HT biểu diễn trong thang logarit cũng cho thấy đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của pha $Bi_2Fe_4O_9$ xuất hiện ở mẫu H2 và không xuất hiện ở các mẫu khác. Như chúng tôi đã trình bày ở trên, sự hình thành pha tinh thể $BiFeO_3$ trong quá trình thuỷ nhiệt xảy theo các phương trình (3.3) và (3.4). Tuy nhiên, các nghiên cứu trước đây [27, 38, 52, 55] còn chỉ ra ở nhiệt độ thấp quá trình thuỷ nhiệt sẽ tạo ra các sản phẩm trung gian như Bi_2O_3, $Bi_2Fe_4O_9$, $Bi_{25}FeO_{39}$ và Fe_2O_3, sau đó các sản phẩm trung gian này sẽ phản ứng với nhau để tạo ra tinh thể $BiFeO_3$. Đối với mẫu H2 thời gian thuỷ nhiệt ngắn chưa đủ để các sản phẩm trung gian phản ứng hết hoàn toàn để tạo ra tinh thể $BiFeO_3$. Do đó, trên giản đồ XRD của mẫu H2 xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ của pha $Bi_2Fe_4O_9$. Đối với các mẫu H4, H6, H8, H10 và H12 thời gian thuỷ nhiệt là đủ dài để các sản phẩm trung gian phản ứng hết hoàn toàn tạo ra tinh thể $BiFeO_3$. Vì vậy, bằng phép đo giản đồ XRD không quan sát thấy đỉnh nhiễu xạ của các pha tạp chất. Giá trị hằng số mạng, kích thước tinh thể của các mẫu H2, H4, H6, H8, H10 và H12 được chỉ ra trong Bảng 3.3.

Bảng 3.3. Các đặc trưng cấu trúc tinh thể của mẫu H2, H4, H6, H8, H10 và H12

Mẫu	$a = b$ (Å)	c (Å)	L_{XRD} (nm)
H2	5,583 ± 0,001	13,866 ± 0,002	43 ± 3
H4	5,585 ± 0,001	13,868 ± 0,002	43 ± 3
H6	5,575 ± 0,001	13,863 ± 0,002	47 ± 3
H8	5,582 ± 0,001	13,860 ± 0,002	50 ± 4
H10	5,583 ± 0,001	13,865 ± 0,002	48 ± 3
H12	5,587 ± 0,001	13,871 ± 0,002	49 ± 3

Các kết quả trên cho thấy mẫu thủy nhiệt với nồng độ mol/lít của dung dịch KOH ≥ 7 M và thời gian thủy nhiệt ≥ 4 giờ có cấu trúc đơn pha. Tuy nhiên, phương pháp thủy nhiệt không phù hợp cho việc pha các ion tạp chất vào mạng chủ $BiFeO_3$. Để có kết quả đối chứng cho nhận định trên, chúng tôi đưa vào kết quả giản đồ XRD

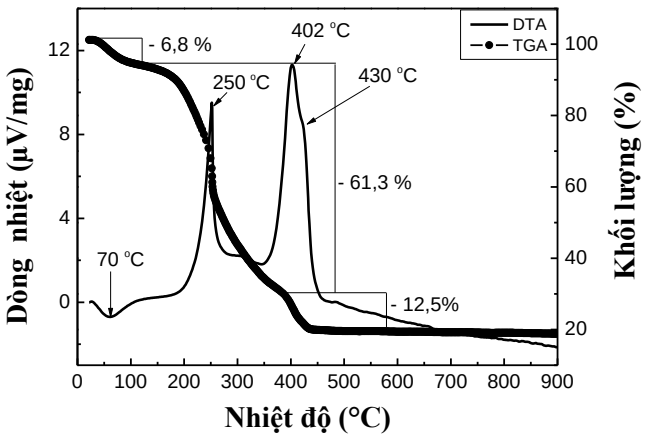
của mẫu pha tạp một số ion đất hiếm và trình bày trên Hình 3.4. Giản đồ XRD của các mẫu pha tạp 5% mol ion đất hiếm (Nd^{3+}, Sm^{3+}, Y^{3+}) xuất hiện các đỉnh đặc trưng của pha $Bi_2Fe_4O_9$ với cường độ lớn (Hình 3.4a). Hình 3.4b là giản đồ XRD của vật liệu $Bi_{0,95}Sm_{0,05}FeO_3$ chế tạo theo phương pháp thủy nhiệt, mẫu sau khi thủy nhiệt được ủ ở các nhiệt độ 600, 700, 800 °C. Từ giản đồ XRD, ta nhận thấy các mẫu chế tạo có cấu trúc không đơn pha. Khi nhiệt độ ủ tăng, cường độ các đỉnh đặc trưng cho pha $Bi_2Fe_4O_9$ có xu hướng giảm dần. Kết quả này cho thấy việc pha các ion đất hiếm vào mạng tinh thể $BiFeO_3$ bằng phương pháp thủy nhiệt là khó thực hiện.



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

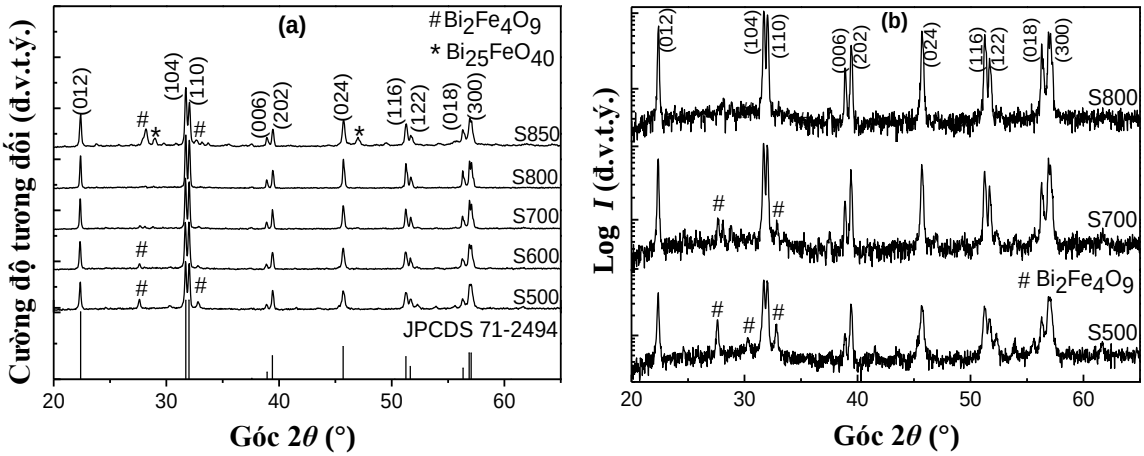
Để đạt được mục tiêu là chế tạo vật liệu có cấu trúc đơn pha và pha các ion tạp chất vào mạng tinh thể $BiFeO_3$ nhằm cải thiện tính chất sắt điện và sắt từ của vật liệu. Chúng tôi khảo sát cấu trúc tinh thể của vật liệu $BiFeO_3$, mẫu chế tạo bằng phương pháp sol-gel. Với phương pháp sol-gel, dung dịch sol được điều chỉnh sao cho có độ pH = 2. Quy trình chế tạo mẫu theo phương pháp sol-gel đã được trình bày trong chương 2. Trước tiên, quá trình phân huỷ các chất trong gel $BiFeO_3$ và hình thành pha tinh thể $BiFeO_3$ được xác định bằng phép đo đường cong nhiệt vi sai (DTA) và nhiệt trọng lượng (TGA), biểu diễn trên Hình 3.5. Trên đường DTA có một đỉnh thu nhiệt ở khoảng nhiệt độ 70 °C. Ở nhiệt độ này xảy ra sự mất nước còn lại trong mẫu dẫn tới khối lượng giảm khoảng 6,8% thể hiện trên đường TGA. Trên đường DTA ta

còn thấy xuất hiện hai đỉnh toả nhiệt mạnh ở khoảng nhiệt độ 250 và 402 °C tương ứng với quá trình ôxy hóa và cháy các chất hữu cơ thể hiện trên đường TGA khối lượng mẫu giảm 73,8%. Trên đường DTA còn thấy xuất hiện đỉnh toả nhiệt ở khoảng nhiệt độ 430 °C, ở khoảng nhiệt độ này trên đường TGA cho thấy khối lượng mẫu không giảm. Từ kết quả thu được ta có thể dự đoán rằng pha tinh thể $BiFeO_3$ được hình thành ở nhiệt độ khoảng trên 430 °C. Điều này cũng phù hợp với các nghiên cứu trước đây chỉ ra tinh thể $BiFeO_3$ được hình thành ở nhiệt độ 460 °C [76, 122, 130].



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

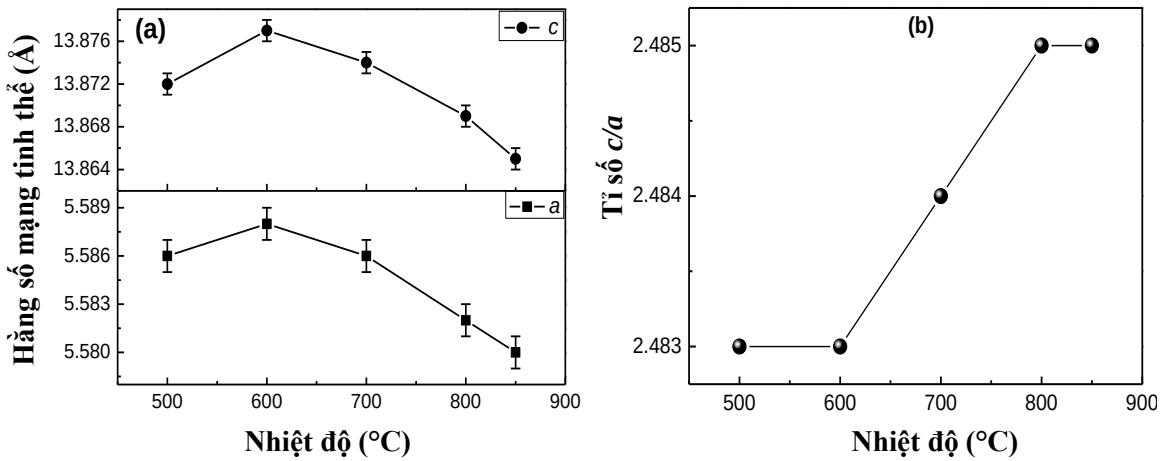
Kết quả thu được từ phép đo DTA và TGA là cơ sở để nghiên cứu ảnh hưởng nhiệt độ ủ lên cấu trúc tinh thể và tính chất của vật liệu $BiFeO_3$. Vì vậy, nhiệt độ ủ mẫu được lựa chọn là 500, 600, 700, 800 và 850 °C trong quá trình chế tạo mẫu.



Hình 3.6. (a) Giản đồ XRD của các mẫu S500, S600, S700, S800 và S850; (b) Giản đồ XRD của các mẫu S500, S700 và S800 biểu diễn trong thang logarit

Ảnh hưởng của nhiệt độ ủ mẫu lên cấu trúc tinh thể $BiFeO_3$ được đánh giá thông qua giản đồ XRD. Hình 3.6a là giản đồ XRD của vật liệu $BiFeO_3$ chế tạo theo phương pháp sol-gel và được ủ ở các nhiệt độ khác nhau. Khi nhiệt độ ủ mẫu là 500 °C, giản đồ XRD của mẫu S500 cho thấy ngoài các đỉnh đặc trưng của pha tinh thể $BiFeO_3$ còn xuất hiện thêm các đỉnh đặc trưng của pha $Bi_2Fe_4O_9$ ở vị trí góc 2θ = 27,64 và 32,87°. Cường độ các đỉnh này giảm dần khi nhiệt độ ủ tăng và không quan sát thấy đỉnh của pha $Bi_2Fe_4O_9$ trên giản đồ XRD của mẫu ủ ở nhiệt độ 800 °C. Tuy nhiên, khi nhiệt độ ủ tăng tới 850 °C các đỉnh đặc trưng của pha $Bi_2Fe_4O_9$ xuất hiện trở lại, đồng thời còn xuất hiện thêm một số đỉnh đặc trưng cho pha $Bi_{25}FeO_{40}$, ở vị trí góc 2θ = 29,01 và 47,02°. Kết quả này càng rõ ràng hơn khi biểu diễn giản đồ XRD trong thang logarit như Hình 3.6b. Cụ thể là đỉnh đặc trưng của pha $Bi_2Fe_4O_9$ xuất hiện trên giản đồ XRD của mẫu S500 với cường độ lớn, giảm dần trên giản đồ XRD của mẫu S700 và không quan sát thấy ở giản đồ XRD mẫu S800. Điều này cho thấy mẫu ủ ở 800 °C có cấu trúc đơn pha. Hằng số mạng tinh thể của các mẫu được xác định bằng phần mềm UnitCell. Sự thay đổi hằng số mạng tinh thể theo nhiệt độ ủ mẫu được chỉ ra trên Hình 3.7a. Kết quả cho thấy hằng số mạng *a* và *c* đều tăng nhẹ khi nhiệt độ ủ mẫu tăng từ 500 tới 600 °C và giảm khi nhiệt độ ủ tăng từ 600 tới 850 °C. Nguyên nhân là do tinh thể $BiFeO_3$ muốn tồn tại trạng thái ổn định thì cần nhiệt độ ủ cao. Vì khi ủ mẫu ở nhiệt độ thấp, nhiệt lượng cung cấp là chưa đủ để các chất trung gian

chứa trong gel phát triển hoàn toàn thành tinh thể $BiFeO_3$ nên trong mẫu sẽ xuất hiện pha $Bi_2Fe_4O_9$. Khi nhiệt độ ủ mẫu là 600, 700 °C có nhiệt lượng lớn, tinh thể $BiFeO_3$ sẽ hoàn thiện và cấu trúc tinh thể trở nên ổn định hơn, cường độ các đỉnh đặc trưng của pha $Bi_2Fe_4O_9$ trong mẫu S600, S700 giảm so với mẫu S500. Nhiệt độ ủ mẫu là 800 °C nhiệt lượng đủ lớn nên sự kết tinh của tinh thể $BiFeO_3$ là tốt nhất. Khi ủ mẫu ở nhiệt độ 850 °C, có sự bay hơi của ion Bi^{3+} nên dễ hình thành các pha $Bi_2Fe_4O_9$ và $Bi_{25}FeO_{40}$. Vì vậy, trên giản đồ XRD của mẫu S850 ta quan sát thấy các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của pha $Bi_2Fe_4O_9$ và $Bi_{25}FeO_{40}$. Nghiên cứu trước đây cũng chỉ ra mẫu được ủ ở nhiệt độ cao sẽ xuất hiện các pha $Bi_2Fe_4O_9$ và $Bi_{25}FeO_{40}$. Tuỳ thuộc vào vật liệu màng, bột hay khối, các pha này xuất hiện khi nhiệt độ ủ lớn hơn nhiệt độ tương ứng 600, 700 và 825 °C [76, 111, 130]. Hình 3.7b cho thấy tỉ số méo mạng *c/a* có giá trị không đổi khi ủ mẫu trong khoảng nhiệt độ 500 tới 600 °C. Tỉ số *c/a* tăng mạnh khi nhiệt độ ủ tăng từ 600 tới 800 °C và có giá trị gần như không đổi trong khoảng nhiệt độ ủ từ 800 tới 850 °C. Kết quả này cho thấy tính méo mạng tinh thể tăng khi nhiệt độ ủ mẫu tăng. Kích thước tinh thể được xác định bằng công thức Debye Scherrer, kết quả cho thấy kích thước tinh thể tăng khi nhiệt độ ủ mẫu tăng. Các đặc trưng cấu trúc tinh thể $BiFeO_3$ (mẫu chế tạo theo phương pháp sol-gel và ủ ở các nhiệt độ khác nhau) được thể hiện trong Bảng 3.4.



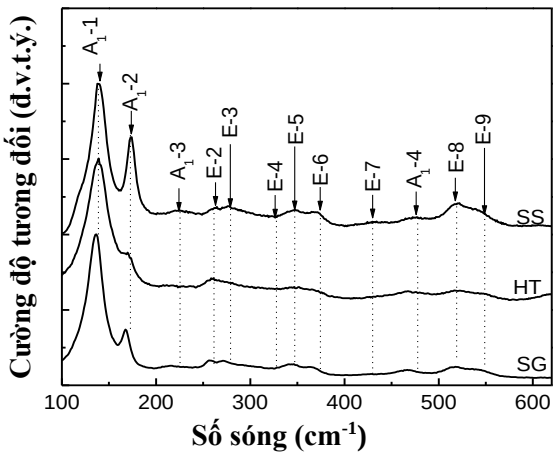
Hình 3.7. (a) Hằng số mạng tinh thể và (b) Tỉ số méo mạng c/a thay đổi theo nhiệt độ ủ mẫu

Bảng 3.4. Các đặc trưng cấu trúc tinh thể của mẫu S500, S600, S700, S800 và S850

Mẫu	$a = b$ (Å)	c (Å)	L_{XRD} (nm)
S500	5,586 ± 0,001	13,872 ± 0,002	53 ± 3
S600	5,588 ± 0,001	13,877 ± 0,002	53 ± 3
S700	5,586 ± 0,001	13,874 ± 0,002	61 ± 4
S800	5,582 ± 0,001	13,869 ± 0,002	61 ± 3
S850	5,580 ± 0,001	13,865 ± 0,002	59 ± 3

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

Trong phần này, chúng tôi sẽ trình bày tính chất dao động của tinh thể $BiFeO_3$ thông qua nghiên cứu phổ tán xạ Raman. 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. Chúng tôi đã tiến hành làm khớp các đỉnh trên phổ tán xạ Raman của các mẫu SS, HT, SG bằng hàm Gauss. Khi so sánh vị trí các mode dao động của mẫu SS, HT, SG với các nghiên cứu trước đây cho thấy có sự phù hợp [40, 116, 142]. Trong đó, các mode dao động A_1, E-2 và E-3 liên quan tới dao động của liên kết Bi - O, các mode dao động E còn lại liên quan tới dao động của liên kết Fe - O [22, 116]. Vị trí của các mode dao động được chỉ ra trong Bảng 3.5.

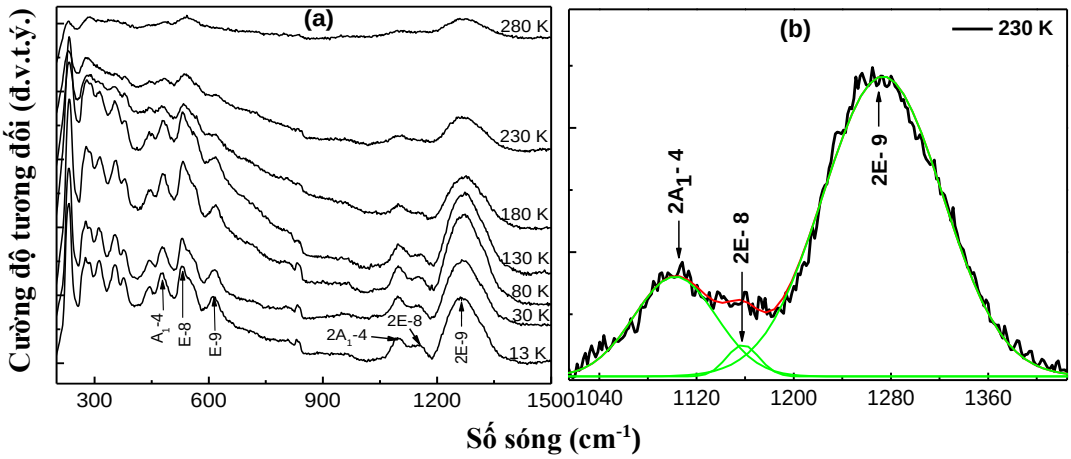


Hình 3.8. Phổ tán xạ Raman của vật liệu $BiFeO_3$ chế tạo theo các phương pháp khác nhau

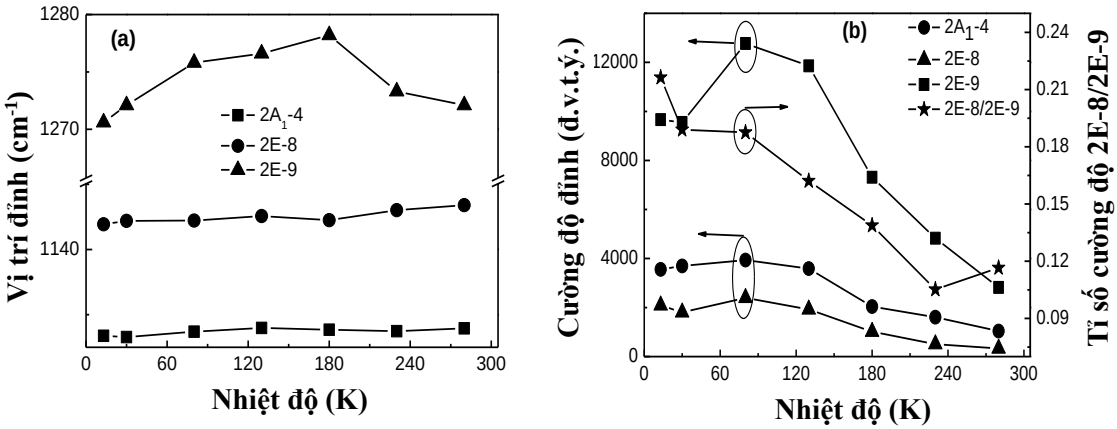
Bảng 3.5. Vị trí các mode dao động của tinh thể $BiFeO_3$

Mode dao động	Vị trí các mode dao động (cm^{-1})					
	SS	HT	SG	TL [142]	TL [40]	TL[116]
A_1-1	140	138	135	139	135	136
A_1-2	173	170	167	171	167	168
A_1-3	226	216	218	217	223	211
E-2	267	260	262	260	265	275
E-3	292	281	292	306	317	335
E-4	351	349	344	344	343	- - -
E-5	372	370	366	368	368	365
E-6	430	- - -	428	430	436	425
A_1-4	478	472	468	468	466	456
E-7	517	517	516	520	518	- - -
E-8	540	543	543	- - -	- - -	549
E-9	589	627	- - -	611	- - -	597

Phổ tán xạ Raman đo ở nhiệt độ khác nhau sẽ cho ta những thông đầy đủ hơn về tính chất dao động của vật liệu. Hình 3.9a là phổ tán xạ Raman của $BiFeO_3$ đo trong vùng nhiệt độ từ 13 ÷ 280 K. Ta có thể nhận thấy khi nhiệt độ tăng từ 13 tới 280 K, cường độ các mode dao động nói chung là giảm dần. Hơn nữa, trong khoảng nhiệt độ này phổ tán xạ Raman của $BiFeO_3$ 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. Các mode dao động 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, trong đó vị trí O_1 nằm trên mặt phẳng của bát diện FeO_6, vị trí O_2 nằm trên trục của bát diện FeO_6 [104]. Từ thực nghiệm phổ tán xạ Raman cho thấy các đỉnh này có cường độ giảm khi nhiệt độ mẫu tăng từ 13 tới 280 K. Hình 3.9b minh họa cách xác định vị trí, cường độ đỉnh của các mode dao động 2A_1-4, 2*E*-8 và 2*E*-9.



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

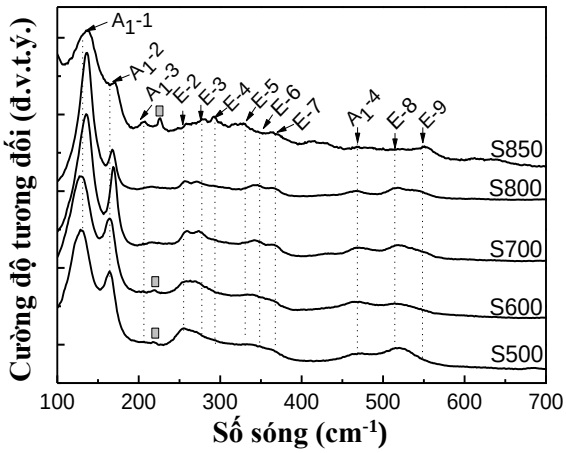


Hình 3.10. (a) Vị trí các đỉnh $2A_1$-4, 2E-8, 2E-9 và (b) Cường độ đỉnh của các mode $2A_1$-4, 2E-8, 2E-9 và tỉ số cường độ đỉnh 2E-8/2E-9 phụ thuộc theo nhiệt độ

Hình 3.10a cho thấy khi nhiệt độ tăng từ 13 tới 280 K, vị trí các 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. Ravindran và cộng sự [106] chỉ ra ở nhiệt độ phòng liên kết Bi-O_1 và Fe-O_1 là mạnh, liên kết Fe-O_2 là yếu. Do đó, chúng tôi cho rằng khi nhiệt độ thay đổi độ dài liên kết của Bi-O_1 và Fe-O_1 khó thay đổi, độ dài liên kết của Fe-O_2 dễ bị thay đổi hơn. Đây là một phần nguyên nhân dẫn tới sự thay đổi vị trí đỉnh của mode 2*E*-9. Sự dịch vị trí đỉnh của mode 2*E*-9 về phía số sóng cao là do độ dài liên kết Fe-O_2 giảm. Độ dài liên kết Fe-O_2 giảm sẽ là điều kiện thuận lợi để cho bát bát diện FeO_6 quay, góc liên kết (Fe-

O-Fe) giảm dẫn tới tương tác siêu trao đổi (Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}) trở nên mạnh hơn. Vì vậy, tính chất từ vật liệu bị thay đổi. 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, điều này là phù hợp với lí thuyết Bose-Einstein. 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 2*E*-8/2*E*-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. Redfern và cộng sự [107] chỉ ra vật liệu $BiFeO_3$ xảy ra phân cực từ ở nhiệt độ 230 K. Ramirez và cộng sự [104] nghiên cứu tính chất dao động của vật liệu $BiFeO_3$ đo ở các nhiệt độ khác nhau (ở vùng nhiệt độ lớn hơn nhiệt độ phòng) cũng chỉ ra cường độ mode 2*E*-9 và tỉ số cường độ 2*E*-8/2*E*-9 giảm khi nhiệt độ tăng. Cường độ mode 2*E*-9 và tỉ số cường độ 2*E*-8/2*E*-9 có sự giảm bất thường ở khoảng nhiệt độ chuyển pha T_N.

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. Vị trí các mode dao động và kiểu dao động tương ứng được chỉ ra trong Bảng 3.6. Ta nhận thấy, vị trí các mode dao động của mẫu S800 phù hợp với các nghiên cứu trước đây [70, 142]. Vị trí đỉnh các mode A_1-1, A_1-2 có xu hướng dịch về phía số sóng cao khi nhiệt độ ủ mẫu tăng từ 500 tới 850 °C.



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

Bảng 3.6. Vị trí các mode dao động của mẫu S500, S600, S700, S800 và S850

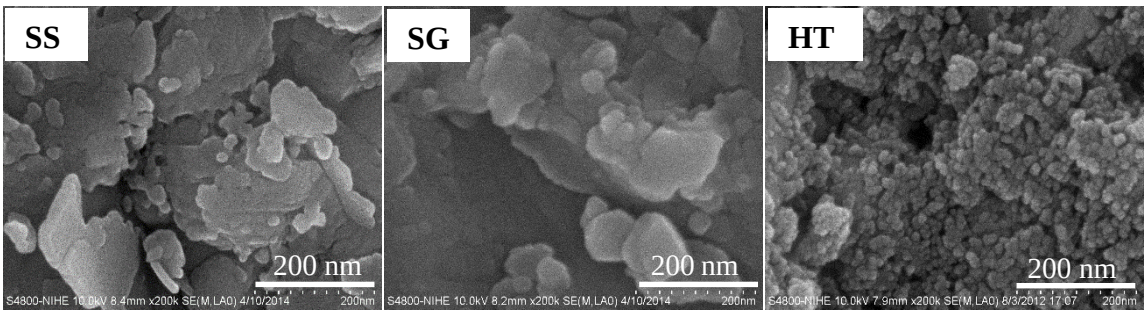
Mode dao động	Vị trí các mode dao động (cm^{-1})						
	TL [142]	TL [70]	S500	S600	S700	S800	S850
A_1-1	139	139	130	130	134	135	138
A_1-2	171	172	164	164	169	167	171
A_1-3	217	221	207	219	228	216	208
E-2	260	260	254	257	259	257	226
E-3	274	278	271	272	274	271	268
E-4	- - -	- - -	279	285	284	277	279
E-5	306	304	307	299	317	321	324
E-6	344	345	342	338	344	344	- - -
E-7	368	371	366	362	367	366	366
A_1-4	468	369	473	470	433	468	415
E-8	520	529	522	513	470	514	513
E-9	611	616	545	532	522	539	552

Vị trí đỉnh của mode A_1-3 dịch về phía số sóng cao khi nhiệt độ ủ mẫu tăng từ 500 tới 700 °C và dịch về phía số sóng thấp khi nhiệt độ ủ là 800 và 850 °C. Sự dịch đỉnh của các mode dao động *E*-8, *E*-9 có quy luật ngược lại so với đỉnh A_1-3. Các mode dao động còn lại ít bị ảnh hưởng khi ủ mẫu ở các nhiệt độ khác nhau. Trong phần 3.1.1, chúng ta đã thấy khi nhiệt độ ủ mẫu tăng làm cho hằng mạng *a* và *c* đều giảm dẫn tới độ dài liên kết Bi - O giảm. Trong chương 1, ta đã biết các mode A_1-1, A_1-2, A_1-3 đặc trưng cho dao động của liên kết B - O, các mode *E*-8, *E*-9 tương ứng đặc trưng cho dao động của liên kết Fe - O_1, Fe - O_2. Tần số dao động của các mode được coi là tỉ lệ với $\sqrt{\frac{k}{M}}$ trong đó *M* là khối lượng hiệu dụng, *k* là hằng số lực tỉ lệ nghịch với độ dài liên kết [104, 147]. Do đó, độ dài liên kết Bi - O giảm thì *k* tăng dẫn tới vị trí các mode dao động A_1-1, A_1-2, A_1-3 dịch về phía số sóng cao. Hằng số *a* và c đều giảm khi nhiệt độ ủ mẫu tăng đáng lẽ độ dài liên kết Fe - O phải giảm và vị trí các

mode *E*-8, *E*-9 phải dịch về phía số sóng cao. Tuy nhiên, kết quả thực nghiệm lại cho thấy vị trí các mode *E*-8, *E*-9 dịch chuyển về phía số sóng thấp khi nhiệt độ ủ mẫu tăng. Điều này được giải thích là mẫu ủ ở nhiệt độ cao có tỉ số méo mạng *c/a* lớn làm quay bát diện FeO_6 dẫn tới méo bát diện. Vì vậy, độ dài liên kết Fe - O tăng khi ủ mẫu ở nhiệt độ cao dẫn tới vị trí các mode *E*-8, *E*-9 bị dịch về phía số sóng thấp. Các nghiên cứu trước đây cũng đã cho thấy vật liệu thường ổn định ở cấu trúc mặt thoi. Ở cấu trúc này, bát diện FeO_6 bị quay và lệch khỏi phương <111> một góc 13º [30, 123]. Ngoài ra, phổ tán xạ Raman của các mẫu S500, S600, S700 và S850 xuất hiện đỉnh nhỏ ở vị trí số sóng 225 cm^{-1}. Chúng tôi dự đoán đỉnh này liên quan tới pha $Bi_2Fe_4O_9$. Trên phổ tán xạ Raman của mẫu S800, chúng tôi cũng không quan sát thấy đỉnh này. Kết quả này bổ sung bằng chứng cho thấy mẫu S800 kết tinh đơn pha cấu trúc, phù hợp với kết quả XRD đã trình bày ở trên.

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

Hình 3.12 là ảnh hiển vi điện tử quét của các mẫu SS, SG và HT. Kết quả 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.

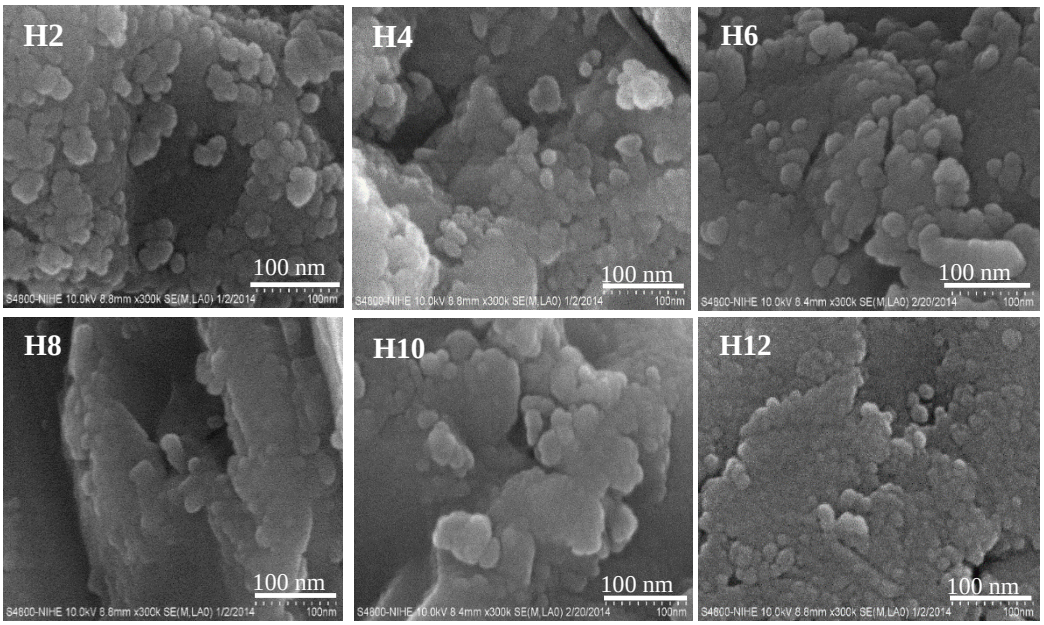


Hình 3.12. Ảnh SEM của các mẫu SS, SG và HT

Nguyên nhân dẫn tới sự khác nhau này là do mẫu SS và SG được nung ở nhiệt độ cao sẽ là điều kiện thuận lợi để các hạt có sự kết dính với nhau dẫn tới biên hạt không rõ ràng [76, 98, 113]. Mẫu HT được thủy nhiệt trong điều kiện nhiệt độ thấp và áp suất cao nên sẽ hạn chế sự phát triển của hạt. Sự thay đổi kích thước hạt và hình thái bề

mặt của vật liệu $BiFeO_3$ khi chế tạo trong các điều kiện khác nhau sẽ ảnh hưởng tính chất vật lí của vật liệu này.

Hình 3.13 là 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. Quan sát ảnh SEM của các mẫu, chúng tôi nhận 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. Sự kết đám của các hạt cũng có ảnh hưởng nhất định tới tính chất quang học và tính chất từ của vật liệu mà chúng tôi sẽ trình bày trong phần sau.



Hình 3.13. Ảnh SEM của các mẫu H2, H4, H6, H8, H10 và H12

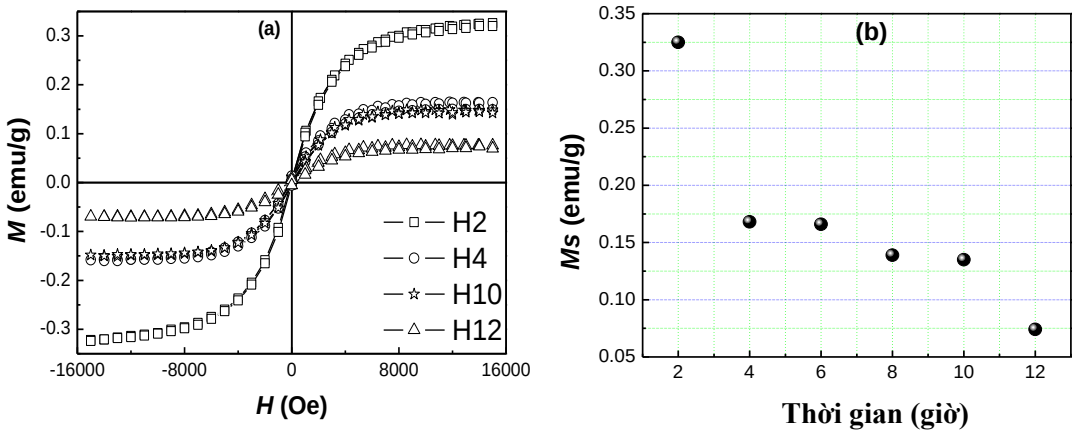
3.2. Tính chất của vật liệu $BiFeO_3$, mẫu chế tạo trong các điều kiện công nghệ khác nhau

Trong mục 3.1 chúng ta đã thấy điều kiện công nghệ chế tạo có ảnh hưởng tới cấu trúc tinh thể, tính chất dao động và hình thái bề mặt của vật liệu. Trong mục này, chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của một số điều kiện công nghệ chế tạo lên tính chất từ và quang học của vật liệu $BiFeO_3$. Kết quả nghiên cứu sẽ là cơ sơ cho việc nghiên

cứu tính chất của vật liệu khi pha các ion tạp chất sẽ được đề cập trong các chương tiếp theo của luận án.

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. Để xác định từ độ của vật liệu $BiFeO_3$ thay đổi theo thời gian thủy nhiệt, chúng tôi đã tiến hành khảo sát chu trình từ trễ đo ở nhiệt độ phòng với từ trường ngoài lớn nhất là 15 kOe. 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. Các nghiên cứu trước đây cũng đã chỉ ra ở nhiệt độ phòng vật liệu $Bi_2Fe_4O_9$ có tính chất sắt từ yếu, tùy thuộc vào kích thước hạt *Ms* của $Bi_2Fe_4O_9$ có thể đạt tới 0,58 emu/g [51, 128]. 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.



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

Như đã trình bày trong mục 3.1.3, thời gian thủy nhiệt tăng các hạt có sự kết đám và biên hạt không rõ ràng. Giải thích cho sự giảm của *Ms* khi thời gian thủy nhiệt tăng, chúng tôi giả định rằng kích thước hạt tăng và sự kết đám của các hạt đã làm

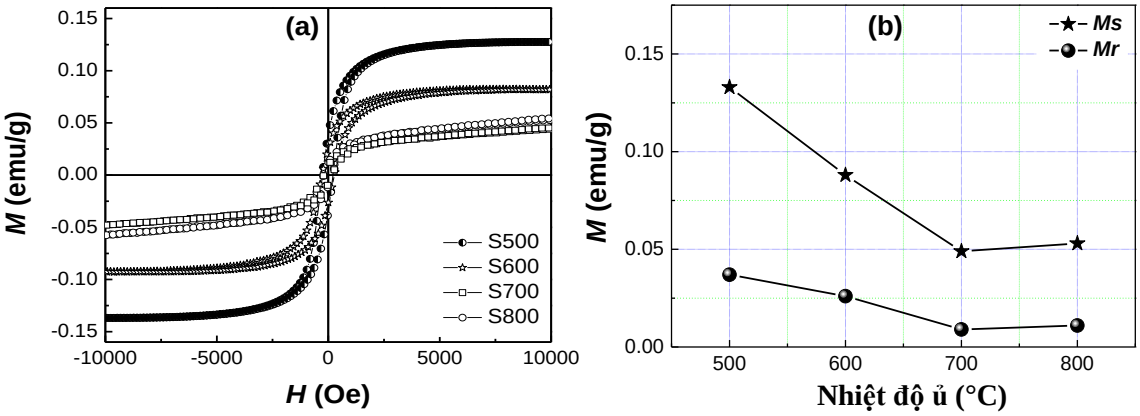
giảm từ *Ms* của vật liệu. Giả thiết của chúng có sự tương tự với các nghiên cứu trước đây đã chỉ ra kích thước hạt giảm làm cho từ độ của vật liệu tăng [88, 128].

Bảng 3.7. Các đặc trưng cho tính chất từ của mẫu H2, H4, H6, H8, H10 và H12

Mẫu	*Ms* (emu/g)	*Mr* (emu/g)	*Hc* (Oe)
H2	0,325	0,005	45
H4	0,168	0,006	114
H6	0,166	0,007	148
H8	0,107	0,003	129
H10	0,109	0,002	36
H12	0,074	0,005	248

Các đại lượng đặc trưng cho tính chất từ (*Ms*, *Mr*, *Hc*) của các mẫu được chỉ ra trong Bảng 3.7. Phép đo chu trình từ trễ được thực hiện trong cùng điều kiện và trên cùng hệ đo, hệ đo có độ chính xác $10^{-5} \div 10^{-4}$ emu/g. Sai số hệ thống có thể xem là như nhau. Nếu giá trị *Ms*, *Mr* lấy chính xác tới 3 chữ số sau dấu "," thì ta có thể bỏ qua việc tính sai số của từ độ. Vì vậy, trong phần này và các chương sau, chúng tôi sẽ không đề cập tới sai số của *Ms* và *Mr*.

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 như sau: khi nhiệt độ ủ mẫu thấp, giản đồ XRD cho thấy các mẫu S500, S600 còn lẫn pha $Bi_2Fe_4O_9$. Như đã thảo luận ở trên, pha $Bi_2Fe_4O_9$ xuất hiện trong mẫu làm cho từ độ của mẫu tăng. 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. Giá trị của các đại lượng đặc trưng cho tính chất từ của các mẫu S500, S600, S700 và S800 được trình bày trong Bảng 3.8.



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

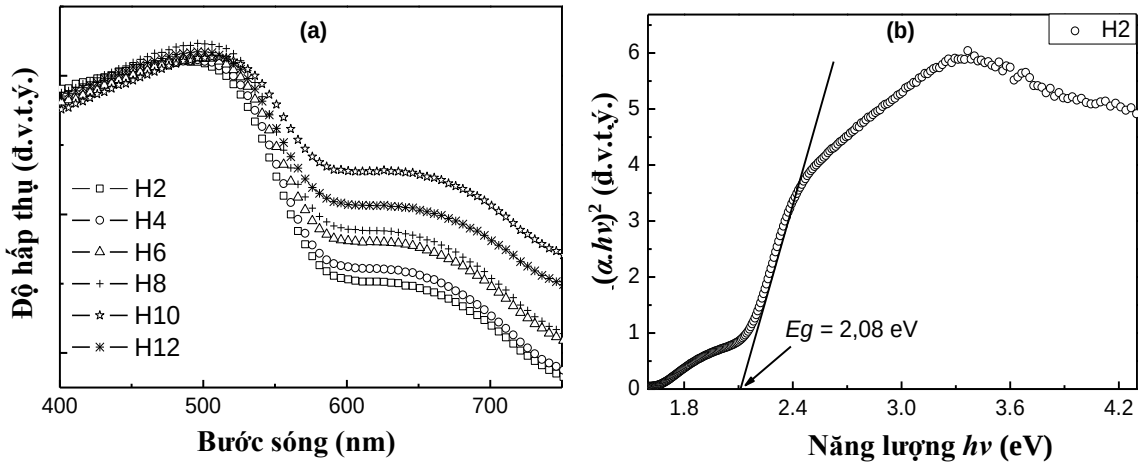
Bảng 3.8. Các đặc trưng cho tính chất từ của mẫu S500, S600, S700 và S800

Mẫu	*Ms* (emu/g)	*Mr* (emu/g)	*Hc* (Oe)
S500	0,133	0,037	240
S600	0,088	0,026	278
S700	0,049	0,009	185
S800	0,053	0,011	191

Từ các kết quả thu được ở trên, ta có thể thấy khi chế tạo mẫu bằng phương pháp sol – gel, ủ mẫu ở nhiệt độ 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. Tính chất từ của vật liệu $BiFeO_3$ được cải thiện bằng cách pha các ion tạp chất vào mạng chủ $BiFeO_3$, các kết quả nghiên cứu sẽ được trình bày trong chương 4 và chương 5 của luận án.

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

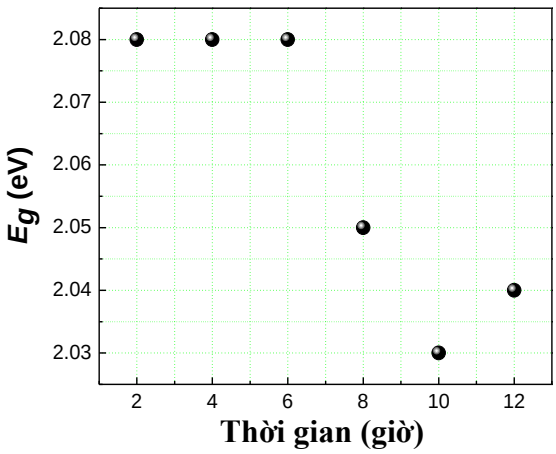
Tính chất hấp thụ quang học của vật liệu $BiFeO_3$ được đánh giá thông qua phổ hấp thụ UV - Vis. Dạng phổ hấp thụ của vật liệu $BiFeO_3$ (các mẫu thủy nhiệt trong thời gian khác nhau) được biểu diễn trên Hình 3.16a.



Hình 3.16. (a) Phổ hấp thụ UV- Vis của các mẫu H2, H4, H6, H8, H10 và H12; (b) Giá trị $(\alpha.h\nu)^2$ biểu diễn theo năng lượng photon (hν) của mẫu H2

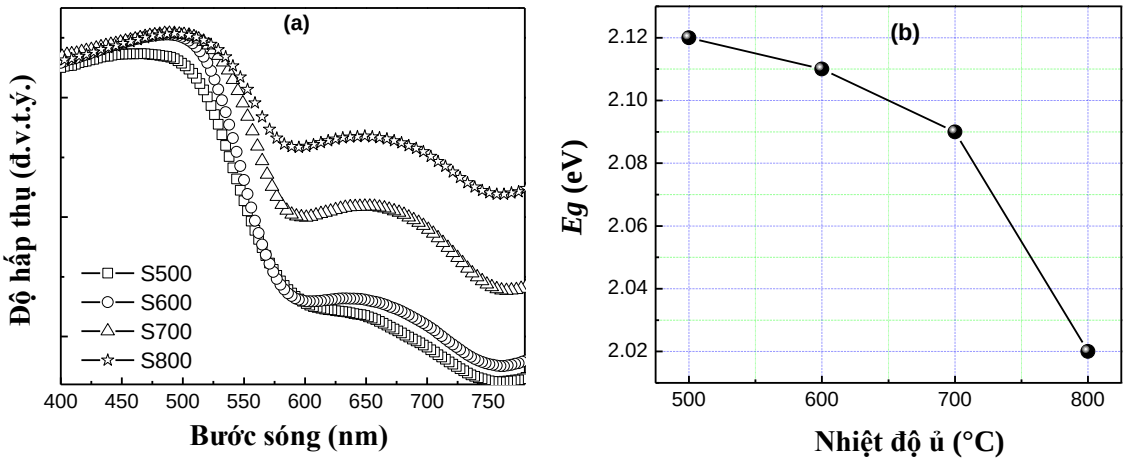
Ta có thể nhận thấy phổ hấp thụ của tất cả các mẫu có đỉnh hấp thụ ở vị trí bước sóng 500 nm, bờ hấp thụ thứ nhất trong khoảng bước sóng 500 ÷ 600 nm. Bờ hấp thụ này được tạo thành là do sự chuyển mức điện tử từ trạng thái 2*p* của O trong vùng hoá trị lên trạng thái 3*d* của Fe trong vùng dẫn. Hơn nữa, trên phổ hấp thụ của tất cả các mẫu còn xuất hiện bờ hấp thụ thứ hai ở khoảng bước sóng 650 ÷ 750 nm, bờ hấp thụ này được tạo thành do điện tử chuyển từ mức năng lượng t_{2g} lên mức năng lượng e_g của orbital *d* của ion Fe^{3+} [26, 78]. 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). Khi thời gian thuỷ nhiệt tăng, không có sự dịch đỉnh hấp thụ nhưng bờ hấp thụ thứ nhất và chân bờ hấp thụ có sự dịch về phía bước sóng dài. Ngoài ra, cường độ hấp thụ trong khoảng bước sóng 650 ÷ 750 nm tăng lên khi thời gian thuỷ nhiệt tăng. Nguyên nhân có thể là do kích thước hạt thay đổi và sự kết đám của các hạt đã tạo nên sự thay đổi này. Để xác định độ rộng vùng cấm năng lượng của các mẫu, chúng tôi sử dụng phương pháp Wood Tauc [47, 135]. Đại lượng $(\alpha.h\nu)^2$ được biểu diễn theo năng lượng photon (*hν*), sau đó kẻ tiếp tuyến tại vị trí dốc nhất, giá trị E_g được xác định tại vị trí giao điểm của tiếp tuyến với trục hoành. Hình 3.16b minh hoạ cách tính E_g của mẫu H2, E_g của các mẫu còn lại được xác định 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 3.17). Từ số liệu thu được, chúng tôi nhận thấy độ rộng vùng cấm của các mẫu thủy nhiệt trong khoảng thời gian khác nhau là ít thay đổi.



Hình 3.17. Độ rộng vùng cấm của vật liệu $BiFeO_3$, mẫu thủy nhiệt trong khoảng thời gian khác nhau

Tiếp theo, chúng tôi khảo sát phổ hấp thụ quang học của vật liệu $BiFeO_3$ chế tạo theo phương pháp sol-gel, mẫu được ủ ở các nhiệt độ khác nhau. 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 có thể giải thích 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 $BiFeO_3$ [91, 121], phù hợp với kết quả XRD. Thật vậy, trong mục 3.1.1 đã cho chúng ta thấy khi nhiệt độ ủ mẫu tăng làm cho tỉ số méo mạng *c/a* và kích thước tinh thể L_{XRD} tăng, đây có thể là nguyên nhân dẫn tới sự thay đổi cấu trúc vùng năng lượng của vật liệu $BiFeO_3$. Chúng tôi sử dụng phương pháp Wood Tauc để tính độ rộng vùng cấm hiệu dụng của các mẫu. Kết quả thu được cho thấy độ rộng vùng cấm hiệu dụng của vật liệu $BiFeO_3$ (tính theo bờ hấp thụ ở khoảng bước sóng 500 ÷ 600 nm) giảm từ 2,12 xuống 2,02 eV khi nhiệt độ ủ tăng từ 500 tới 800 °C. Sự thay đổi độ rộng vùng cấm hiệu dụng theo nhiệt độ ủ được chỉ ra trong Hình 3.18b.



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

Như đã đề cập ở trên mẫu chế tạo theo phương pháp sol-gel, chế độ ủ mẫu tại nhiệt độ 800 °C trong thời gian 7 giờ là điều kiện tối ưu để vật liệu $BiFeO_3$ có cấu trúc đơn pha. Vật liệu $BiFeO_3$ 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 trình bày trong chương 4 và chương 5 của luận án.

Kết luận chương 3

Trong chương này, chúng tôi đã trình bày về cấu trúc tinh thể và tính chất của vật liệu $BiFeO_3$, mẫu được chế tạo trong các điều kiện công nghệ khác nhau. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tới cấu trúc tinh thể, tính chất vật lí của vật liệu $BiFeO_3$. Dựa trên các kết quả thu được chúng tôi rút ra các kết luận như sau:

1. Vật liệu $BiFeO_3$ đã được chế tạo theo ba phương pháp: phản ứng pha rắn, thuỷ nhiệt và sol - gel. Vật liệu $BiFeO_3$ chế tạo theo phương pháp thuỷ nhiệt, sol - gel kết tinh đơn pha cấu trúc.
2. Khi chế tạo vật liệu $BiFeO_3$ bằng phương pháp thuỷ nhiệt, nồng độ mol/lít của dung dịch KOH bằng 7 M và thuỷ nhiệt trong thời gian 4 giờ là điều kiện thích hợp để vật liệu $BiFeO_3$ có cấu trúc đơn pha và có *Ms* lớn.
3. Vật liệu $BiFeO_3$ chế tạo bằng phương pháp sol - gel, nhiệt độ ủ mẫu tăng sẽ làm cho tinh thể $BiFeO_3$ kết tinh tốt hơn, mẫu ủ tại nhiệt độ 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 thích hợp để pha các ion tạp chất vào mạng chủ $BiFeO_3$.

Chương 4

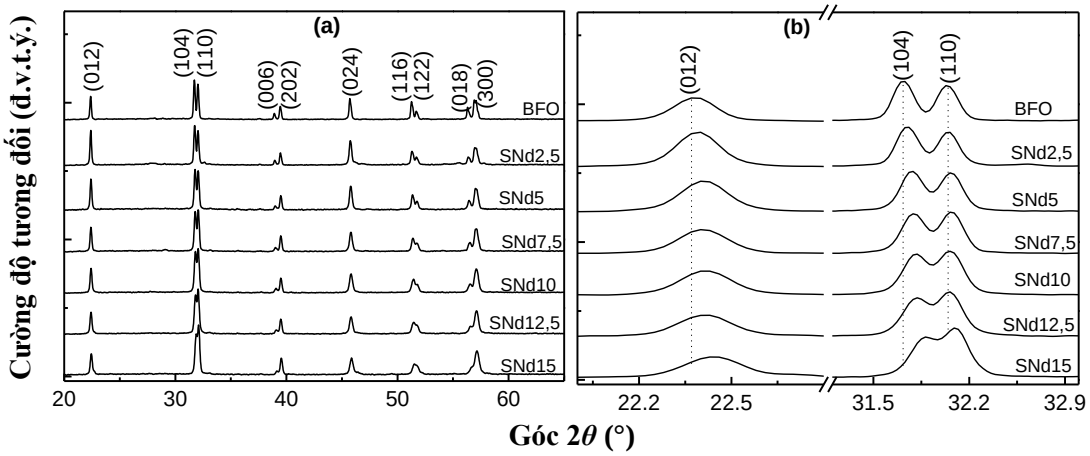
CẤU TRÚC TINH THỂ, TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU $BiFeO_3$ PHA TẠP ION ĐẤT HIẾM

Trong chương này, chúng tôi trình bày ảnh hưởng của ion đất hiếm (Nd^{3+}, Gd^{3+}, Sm^{3+}, Y^{3+}) lên cấu trúc tinh thể và các tính chất vật lí của vật liệu $BiFeO_3$. Các vật liệu này được chế tạo bằng phương pháp sol – gel.

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 $Bi_{1-x}RE_xFeO_3$

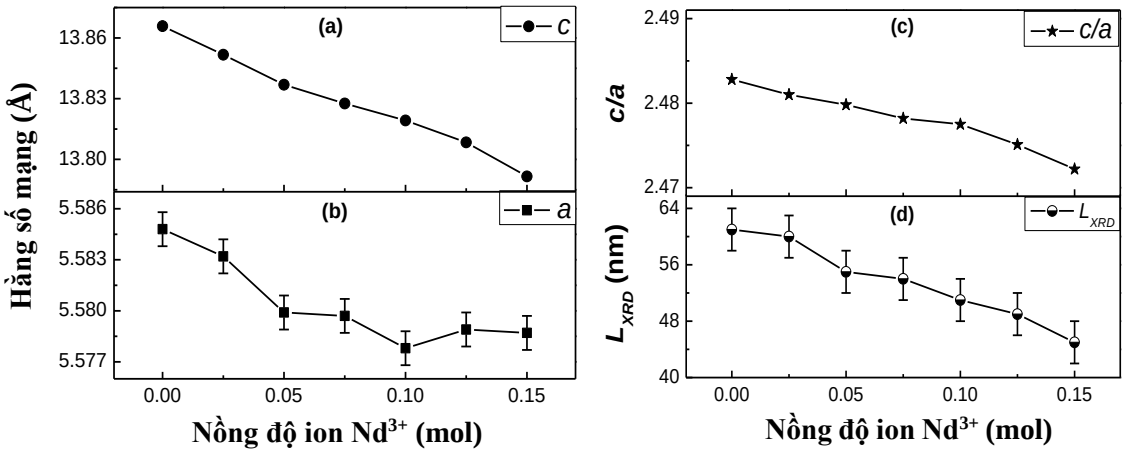
Đặc trưng cấu trúc tinh thể của các mẫu trong hệ SNd, SGd, SSm và SY với các nồng độ khác nhau được khảo sát bằng kĩ thuật XRD trên các mẫu bột.



Hình 4.1. (a) Giản đồ XRD của các mẫu trong hệ SNd; (b) Hình phóng to các đỉnh nhiễu xạ (012), (104) và (110)

Hình 4.1a là giản đồ XRD của hệ mẫu $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$ (x = 0,00 ÷ 0,15) và các mặt phẳng mạng tương ứng. Đối với mẫu chưa pha tạp $BiFeO_3$, các đỉnh nhiễu xạ xuất hiện tại vị trí góc 2θ là: 22,38; 31,72; 32,04; 38,92; 39,46; 45,73; 51,29; 51,71;

56,34 và 57,01°. Khi phóng to các đỉnh nhiễu xạ (012), (104) và (110) chúng tôi nhận thấy các đỉnh này dịch về phía góc 2θ lớn hơn khi nồng độ tạp chất tăng (Hình 4.1b). Để xác định ảnh hưởng của nồng độ tạp chất lên cấu trúc tinh thể của vật liệu chúng tôi đã tính hằng số mạng tinh thể của các mẫu. Hằng số mạng *a, c* đều giảm khi nồng độ tạp chất tăng. Sự phụ thuộc của hằng số mạng tinh thể theo nồng độ tạp chất được chỉ ra trên Hình 4.2a-b. Chúng tôi cho rằng 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. Hằng số *c* giảm nhanh hơn hằng số *a* dẫn đến tỉ số méo mạng *c/a* giảm khi nồng độ tạp chất tăng (Hình 4.2c). Từ kết quả trên chúng tôi đã dự đoán khi nồng độ tạp chất tăng kích thước tinh thể giảm. Để khẳng định điều này, chúng tôi đã tính kích thước tinh thể bằng công thức Debye Sherrer, sự phụ thuộc kích thước tinh thể theo nồng độ tạp chất được chỉ ra trên Hình 4.2d.



Hình 4.2. Thông số mạng tinh thể của các mẫu trong hệ SNd (a) Hằng số mạng c; (b) Hằng số mạng a; (c) Tỉ số méo mạng c/a; (d) Kích thước tinh thể L_{XRD}

Giá trị hằng số mạng tinh thể và kích thước tinh thể của các mẫu được chỉ ra trong Bảng 4.1. Thứ tự mẫu được trình bày theo chiều tăng của nồng độ ion Nd^{3+}, hằng số mạng tinh thể *a, c* và kích thước tinh thể đều giảm. Nguyên nhân là do ion Nd^{3+} đã thay thế vị trí ion Bi^{3+}. Kết quả này tương tự với các kết quả của các nhóm nghiên cứu trước đây đã chỉ ra ion đất hiếm (La^{3+}, Gd^{3+}, Ho^{3+}) có bán kính ion nhỏ hơn bán kính ion Bi^{3+}, khi pha các ion đất hiếm này vào mạng chủ $BiFeO_3$ sẽ làm thay đổi độ dài liên kết Bi - O và góc liên kết Fe - O – Fe [123]. Bán kính ion Bi^{3+} là

1,17 Å, còn các ion Nd^{3+}, Gd^{3+}, Sm^{3+} và Y^{3+} có bán kính tương ứng được chỉ ra trong Bảng 4.2.

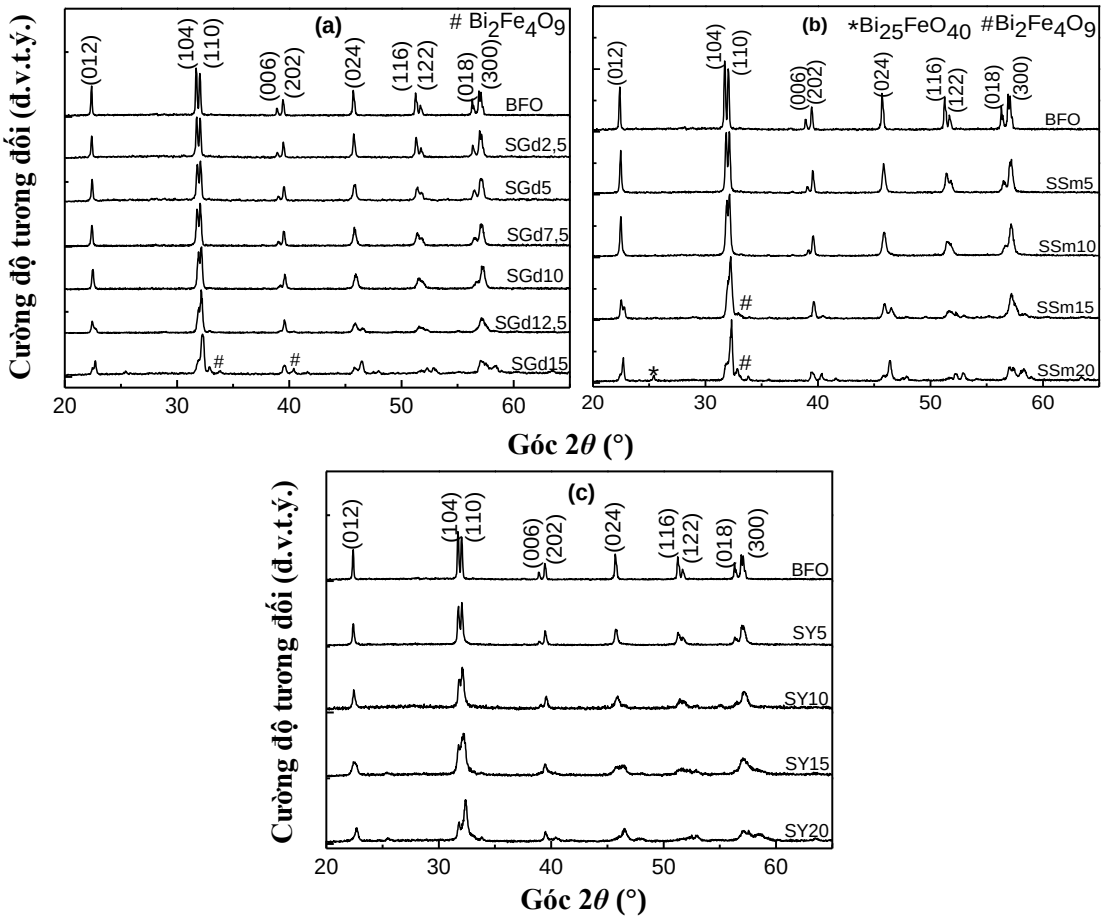
Bảng 4.1. Các đặc trưng cấu trúc tinh thể của các mẫu trong hệ SNd

Hệ mẫu SNd	Thông số mạng tinh thể			
	a (Å)	*c* (Å)	*c/a*	L_{XRD}
JCPDS 71-2494	5,587 ± 0,001	13,867 ± 0,002	2,482	- - -
BFO	5,585 ± 0,001	13,866 ± 0,002	2,483	61 ± 3
SNd2,5	5,583 ± 0,001	13,852 ± 0,002	2,481	60 ± 3
SNd5	5,580 ± 0,001	13,837 ± 0,002	2,480	55 ± 3
SNd7,5	5,579 ± 0,001	13,828 ± 0,002	2,478	54 ± 3
SNd10	5,578 ± 0,001	13,819 ± 0,002	2,478	51 ± 3
SNd12,5	5,579 ± 0,001	13,808 ± 0,002	2,475	49 ± 3
SNd15	5,579 ± 0,001	13,792 ± 0,002	2,472	45 ± 3

Bảng 4.2. Bán kính ion của một số nguyên tố

Trạng thái	Bán kính ion (Å)							
	Bi^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{4+}	Nd^{3+}	Sm^{3+}	Gd^{3+}	Y^{3+}
Spin cao (HS)	- - -	0,78	0,645	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -
Spin thấp (LS)	- - -	0,61	0,55	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -
- - -	1,17	- - -	- - -	0,585	1,109	1,079	1,053	1,019

Để đánh giá ảnh hưởng của các ion đất hiếm khác khi pha tạp vào mạng chủ $BiFeO_3$ lên các thông số mạng tinh thể của vật liệu này, các mẫu được chế tạo cùng điều kiện và đo đạc, phân tích cùng phương pháp. Giản đồ XRD của hệ mẫu SGd, SSm và SY được biểu diễn trên Hình 4.3. Giản đồ XRD của các mẫu pha tạp với nồng độ tạp chất < 15% mol, các đỉnh nhiễu xạ xuất hiện phù hợp với thẻ chuẩn JPCDS số 71 - 2494. Khi nồng độ tạp chất ≥ 15% mol, trên giản đồ XRD xuất hiện các pha $Bi_2Fe_4O_9$ và $Bi_{25}FeO_{40}$.



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

Hằng số mạng tinh thể và kích thước tinh thể của các mẫu trong hệ SGd, SSm và SY được trình bày lần lượt trong Bảng 4.3, Bảng 4.4 và Bảng 4.5. Từ Bảng 4.2 ta nhận thấy rằng, 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. 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, điều này cũng đã được khẳng định trong các nghiên cứu trước đây [81, 82]. Khi nồng độ tạp chất là 15% mol đối với hệ SGd và SSm, 20% mol đối với hệ SY, giản đồ XRD cho thấy 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. Đây là dấu hiệu chuyển pha cấu trúc từ mặt thoi sang trực thoi.

Bảng 4.3. Các đặc trưng cấu trúc tinh thể của các mẫu trong hệ SGd

Hệ mẫu SGd	Thông số mạng tinh thể			
	a (Å)	*c* (Å)	*c/a*	L_{XRD}
SGd2,5	5,579 ± 0,001	13,859 ± 0,002	2,484	60 ± 3
SGd5	5,575 ± 0,001	13,828 ± 0,002	2,480	50 ± 3
SGd7,5	5,575 ± 0,001	13,822 ± 0,002	2,479	48 ± 3
SGd10	5,560 ± 0,001	13,785 ± 0,002	2,479	46 ± 3
SGd12,5	5,562 ± 0,001	13,780 ± 0,002	2,478	42 ± 2
SGd15	5,511 ± 0,001	13,741 ± 0,002	2,493	33 ± 2

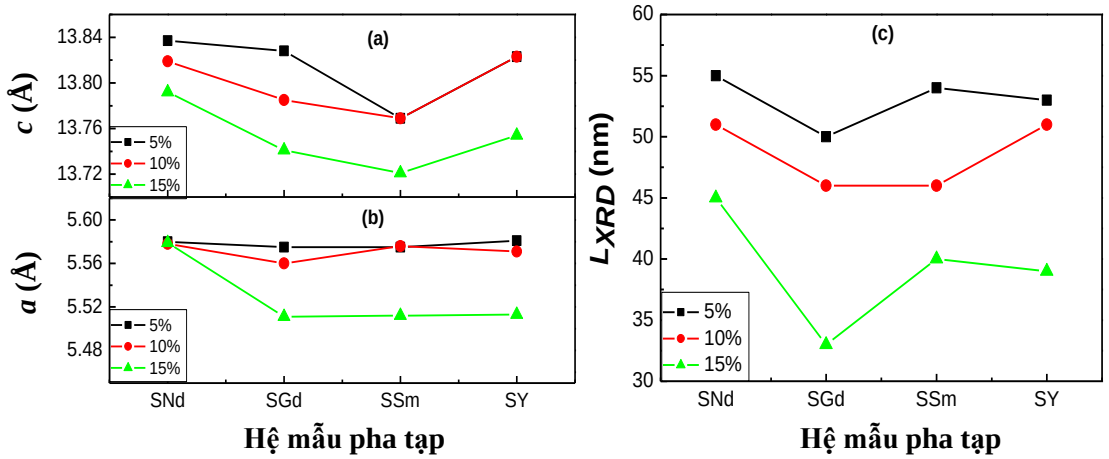
Bảng 4.4. Các đặc trưng cấu trúc tinh thể của các mẫu trong hệ SSm

Hệ mẫu SSm	Thông số mạng tinh thể			
	a (Å)	*c* (Å)	*c/a*	L_{XRD}
SSm5	5,575 ± 0,001	13,809 ± 0,002	2,477	54 ± 3
SSm10	5,576 ± 0,001	13,769 ± 0,002	2,479	46 ± 3
SSm15	5,512 ± 0,001	13,721± 0,002	2,489	45 ± 3
SSm20	5,515 ± 0,001	13,746 ± 0,002	2,492	45 ± 3

Bảng 4.5. Các đặc trưng cấu trúc tinh thể của các mẫu trong hệ SY

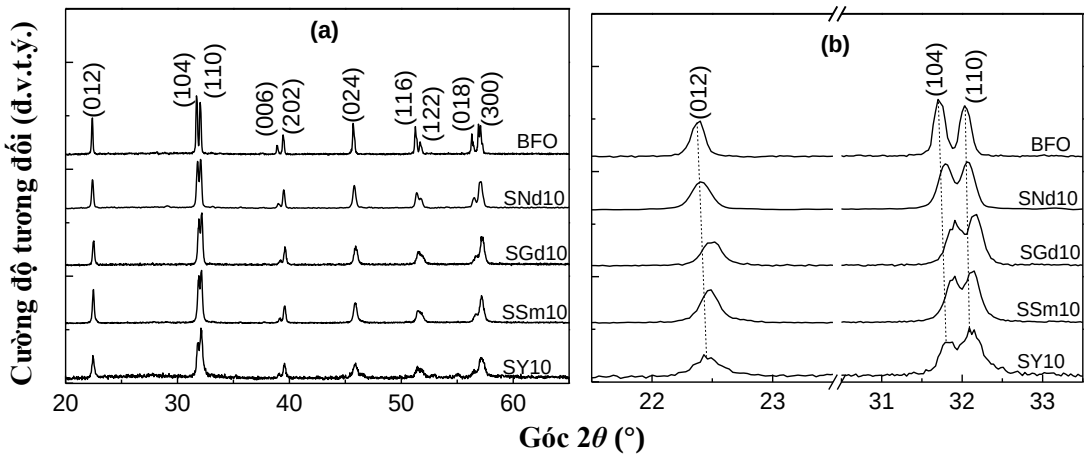
Hệ mẫu SY	Thông số mạng tinh thể			
	a (Å)	*c* (Å)	*c/a*	L_{XRD}
SY5	5,581 ± 0,001	13,855 ± 0,002	2,483	53 ± 3
SY10	5,571 ± 0,001	13,823 ± 0,002	2,481	51 ± 3
SY15	5,513 ± 0,001	13,754 ± 0,002	2,495	39 ± 2
SY20	5,467 ± 0,001	13,689 ± 0,002	2,504	35 ± 2

Ta nhận thấy các hệ SNd, SGd, SSm và SY sắp xếp theo chiều giảm bán kính ion đất hiếm, hằng số mạng tinh thể *a, c* và kích thước tinh thể ở tất cả các nồng độ đều giảm. Hằng số *c* giảm nhanh hơn hằng số mạng *a*. Trong tất cả các hệ đều cho thấy hằng số mạng tinh thể và kích thước tinh thể giảm khi nồng độ tạp chất tăng (Hình 4.4).



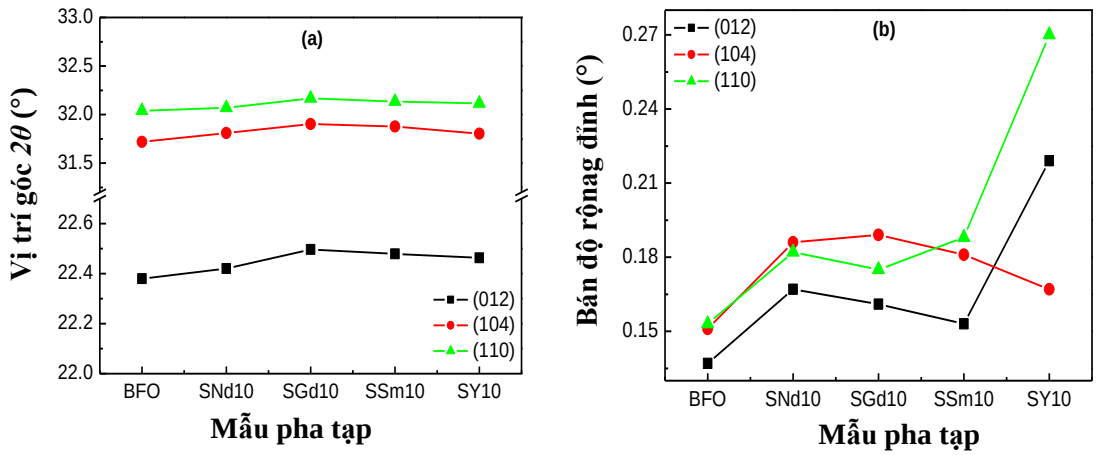
Hình 4.4. (a, b) Hằng số mạng tinh thể và (c) Kích thước tinh thể của các hệ mẫu với các nồng độ tạp chất khác nhau

Hình 4.5a là giản đồ XRD của mẫu BFO, SNd10, SGd10, SSm10 và SY10. Chúng ta có thể quan sát thấy sự dịch của các đỉnh nhiễu xạ (012), (104) và (110) trên Hình 4.5b. Ba đỉnh nhiễu xạ này không chồng chập với các đỉnh lân cận nên được lựa chọn để khảo sát.



Hình 4.5. (a) Giản đồ XRD của mẫu BFO, SNd10, SGd10, SSm10 và SY10; (b) Hình phóng to các đỉnh nhiễu xạ (012), (104) và (110)

Vị trí chính xác của các đỉnh này được xác định bằng cách khớp hàm Gauss, kết quả được biểu diễn trên Hình 4.6a. Khi thực hiện phép đo giản đồ XRD của các mẫu, các thông số của máy đo được chuẩn hoá như nhau nên có thể loại trừ sự dịch đỉnh hệ thống. So với mẫu BFO, vị trí các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với mặt phẳng mạng (012), (104) và (110) của các mẫu pha tạp ion đất hiếm (Nd^{3+}, Gd^{3+}, Sm^{3+} và Y^{3+}) dịch về phía góc 2θ lớn. Trên Hình 4.6b cho thấy độ bán rộng của các đỉnh (012), (104) và (110) trong các mẫu pha tạp ion đất hiếm có xu hướng tăng nhẹ so với mẫu BFO. Nguyên nhân là do khi pha tạp ion đất hiếm làm thay đổi cấu trúc tinh thể BFO, dẫn tới sự dịch đỉnh nhiễu xạ và tăng độ bán rộng đỉnh trên giản đồ XRD của các mẫu. Kích thước tinh thể được xác định theo công thức (2.10). Theo công thức này, độ bán rộng đỉnh nhiễu xạ β tăng sẽ làm cho kích thước tinh thể giảm.

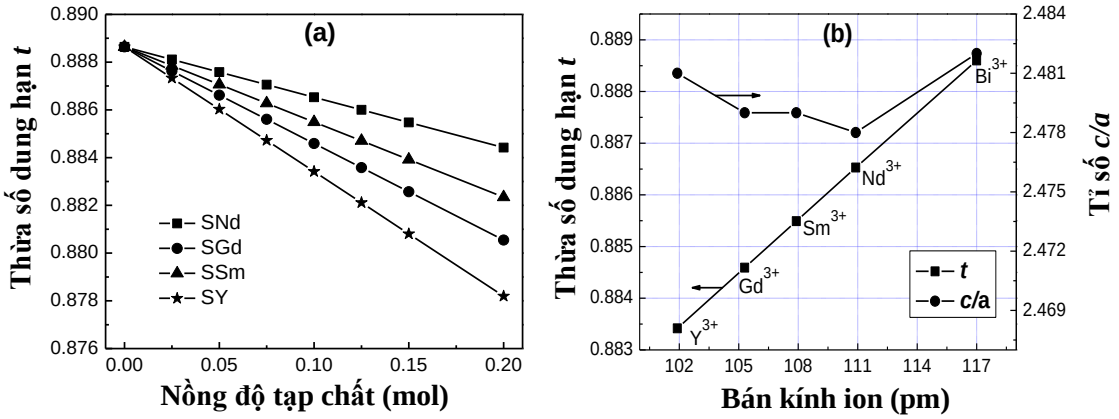


Hình 4.6. (a) Vị trí đỉnh và (b) Độ bán rộng đỉnh của các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với mặt phẳng mạng (012), (104) và (110)

Ngoài ra, chúng ta có thể sử dụng thừa số dung hạn Goldschmidt để xác định mức độ méo mạng tinh thể perovskite $BiFeO_3$ dựa trên bán kính các ion. Thừa số dung hạn áp dụng khá tốt cho các hợp chất mà liên kết có tính ion cao và được mô tả bằng công thức (1.1) như sau $t = (r_A + r_O)/\sqrt{2}(r_B + r_O)$, trong đó r_A, r_B và r_O là bán kính ion của các ion ở vị trí *A*, *B* và O. Với cấu trúc lập phương lí tưởng, các bán kính ion thỏa mãn điều kiện sao cho thừa số dung hạn có giá trị bằng 1. Trong trường hợp tinh thể $BiFeO_3$, thừa số dung hạn được tính dựa trên các thông số bán kính $r_A = r_{Bi} = 1{,}17$

Å, $r_B = r_{Fe}$ = 0,645 Å và r_O = 1,40 Å thu được giá trị là t = 0,889 < 1. Nguyên nhân là bán kính ion của Bi^{3+} nhỏ hơn bán kính ion ở vị trí *A* trong cấu trúc lập phương lí tưởng. Như đã trình bày trong chương 1, bán kính ion của Bi^{3+} nhỏ sẽ không lấp đầy hốc 12 mặt tạo bởi các bát diện FeO_6. Để giảm kích thước của hốc 12 mặt thì bát diện FeO_6 sẽ quay dẫn tới vật liệu có tính chất phân cực điện. Do đó, khi ion thay thế có bán kính nhỏ hơn bán kính ion Bi^{3+} sẽ làm cho thừa số dung hạn *t* giảm. Cấu trúc tinh thể sẽ dần chuyển từ mặt thoi sang trục thoi [70]. Thừa số *t* của các mẫu pha tạp được tính toán dựa trên công thức thừa số dung hạn, áp dụng cho hợp chất rắn $A_{1-x}R_xBO_3$ như sau:

$$t = \frac{[(1-x)r_A + x.r_R + r_O]}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \tag{4.1}$$



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

Thừa số dung hạn Goldschmidt theo công thức (4.1) 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 Goldschmidt 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 Goldschmidt [34, 41]. Hình 4.7b biểu diễn quy luật biến đổi giữa thừa số

dung hạn Goldschmidt *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.

Như vậy, ion đất hiếm (Nd^{3+}, Gd^{3+}, Sm^{3+} và Y^{3+}) có bán kính ion nhỏ hơn thay thế vào vị trí ion Bi^{3+} trong cấu trúc $BiFeO_3$ làm giảm hằng số mạng tinh thể và kích thước tinh thể. Nếu sự giảm hằng số mạng tinh thể và kích thước tinh thể chỉ phụ thuộc vào bán kính ion thì hệ SY và SGd phải có hằng số mạng nhỏ hơn hệ SSm. Tuy nhiên, kết quả thực nghiệm cho thấy hằng số mạng của hệ SY và SGd lớn hơn so với hệ SSm. Điều này có thể là do ngoài ảnh hưởng của bán kính ion thì độ âm điện của nguyên tố thay thế cũng là một trong yếu tố quan trọng dẫn tới sự thay đổi hằng số mạng tinh thể. Bảng 4.2 và Bảng 4.6 cho thấy nguyên tố Y và Gd có bán kính ion nhỏ hơn bán kính ion của Sm nhưng lại có độ âm điện lớn hơn. Đây có thể là nguyên nhân dẫn tới hằng số mạng của hệ SY và SGd lớn hơn so với hệ SSm.

Bảng 4.6. Độ âm điện của một số nguyên tố hoá học

Nguyên tố hoá học	Bi	Y	Gd	Sm	Nd
Độ âm điện	2,02	1,22	1,2	1,17	1,14

Nghiên cứu của Nalwa và cộng sự [92] đã chỉ ra liên kết giữa các cation và anion O được đánh giá qua hệ số I_{AO} và xác định thông qua biểu thức:

$$I_{AO} = \left\{1 - Exp\left[\left(X_A - X_O\right)/4\right]\right\} \quad (4.2)$$

trong đó X_A độ âm điện của cation *A*, X_O độ âm điện của O. Hằng số liên kết giữa các nguyên tử sẽ tỉ lệ với I_{AO}.

Bảng 4.7. Hằng số liên kết của một số nguyên tố với ôxy

Liên kết	Bi-O	Y-O	Gd-O	Sm-O	Nd-O
I_{AO}	0,299	0,426	0,429	0,433	0,437

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:

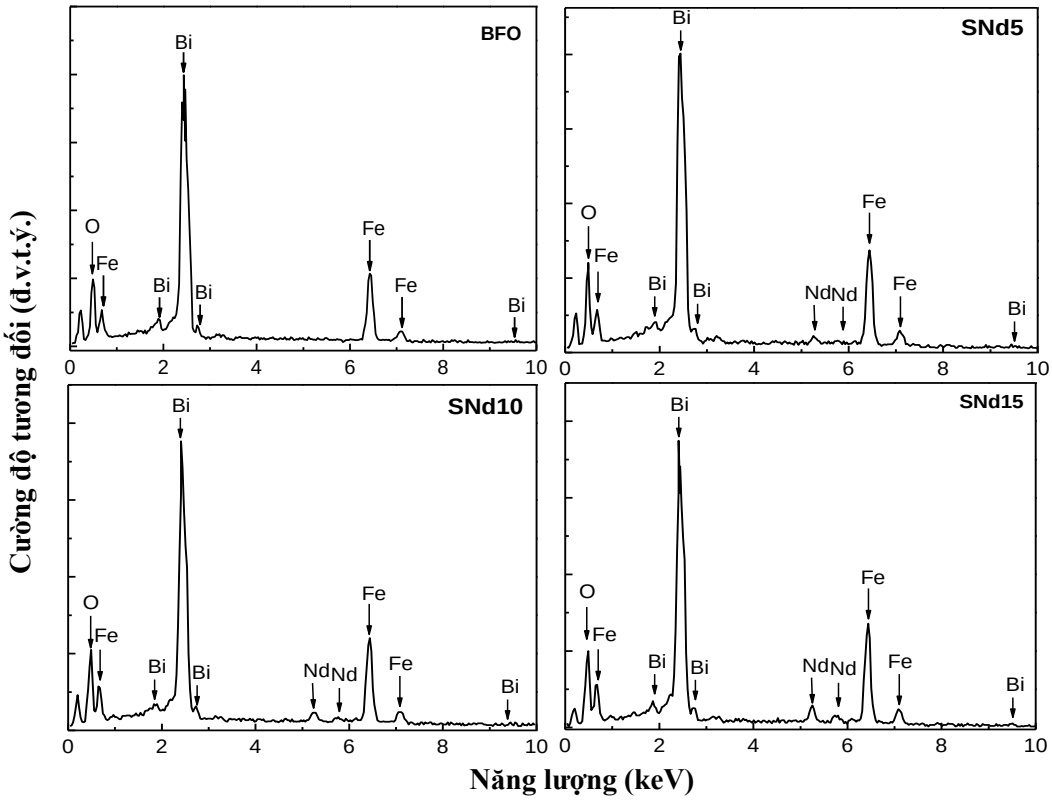
- Sự khuyết ôxy trong cấu trúc

Khi pha tạp Nd^{3+}, Gd^{3+}, Sm^{3+}, Y^{3+} vào mạng chủ $BiFO_3$, nhiệt độ ủ mẫu cao có thể dẫn tới khuyết ôxy. Công thức hóa học đầy đủ khi pha tạp là $Bi_{1-x}RE_xO_{3-\delta}$ (*RE* = Nd, Gd, Sm, Y). Sự khuyết ôxy trong mạng tinh thể làm cho một số bát diện FeO_6 bị mất đỉnh gây nên méo mạng tinh thể.

- Hiện tượng méo mạng xảy ra trong cấu trúc

Khi các ion đất hiếm thay thế vị trí Bi^{3+} sẽ làm thay đổi số lượng, độ dài liên kết cộng hóa trị *A*/Bi-O nên có hai khả năng xảy ra: (1) bát diện FeO_6 sẽ bị quay một góc nào đó dẫn tới hiện tượng méo mạng kiểu G; (2) hằng số liên kết Bi-O nhỏ hơn so với hằng số liên kết *RE*-O làm biến dạng bát diện FeO_6, xảy ra hiện tượng méo mạng Jahn – Teller. Các kiểu méo mạng này đã được trình bày trong mục 1.1.1.3. Hệ quả của hiện tượng méo mạng là tỉ số méo mạng *c/a* không còn tuân theo quy luật biến đổi Goldschmidt khi pha tạp với nồng độ tạp chất lớn (≥ 15% mol đối với hệ SGd, SSm và SY).

Để có thêm thông tin làm cơ sở cho dự đoán về khả năng thay thế của các ion đất hiếm vào mạng chủ $BiFeO_3$, một số mẫu của hệ SNd và hệ SGd đã được phân tích thành phần nguyên tử bằng phép đo phổ tán sắc năng lượng. Đối với hệ SNd, chúng tôi lựa chọn các mẫu SNd5, SNd10, SNd15 và BFO. Đối với hệ SGd, chúng tôi lựa chọn các mẫu SGd5, SGd10 và SGd15. Hình 4.8 và Hình 4.9 là phổ EDS của các mẫu này. Phép đo được thực hiện ở điện thế kích thích của chùm điện tử là 20 kV và diện tích bề mặt được khảo sát là 1 mm^2. 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 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 nguyên tử Nd tương ứng với bức xạ L_α và L_β. Cường độ các đỉnh này tăng dần khi nồng độ ion Nd^{3+} tăng. Từ dữ liệu của phép đo phổ EDS dựa vào phần trăm nguyên tử của các nguyên tố tương ứng, chúng tôi xác định công thức hợp phần của các mẫu và trình bày trong Bảng 4.8 và Bảng 4.9.



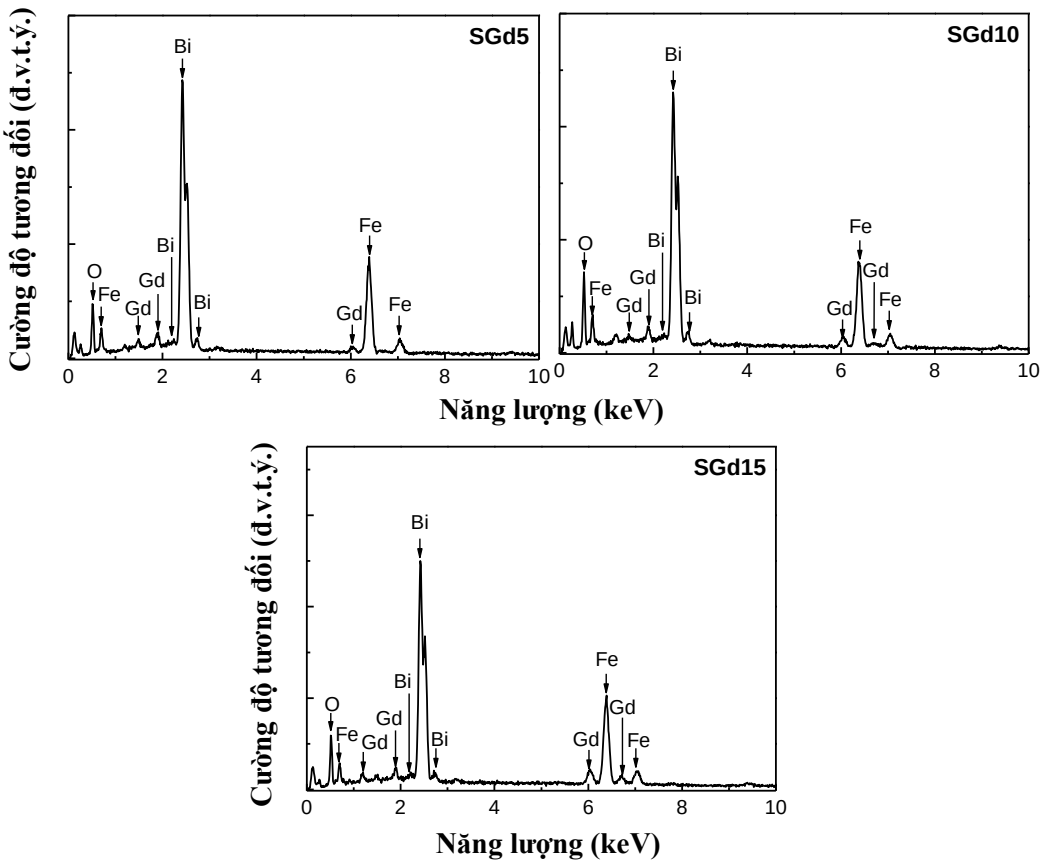
Hình 4.8. Phổ EDS của các mẫu BFO, SNd5, SNd10 và SNd15

Khi tiến hành chế tạo vật liệu $BiFeO_3$, khối lượng các tiền chất được tính toán sao cho tỉ phần các nguyên tử Bi : Fe : O là 1 : 1 : 3. Tuy nhiên, từ kết quả thực nghiệm dựa vào dữ liệu về tỉ lệ phần trăm nguyên tử, chúng tôi xác định được công thức hoá học của mẫu BFO là $BiFe_{1,02}O_{2,79}$. Nghĩa là tỉ lệ Bi : Fe : O là 1 : 1,02 : 2,79 gần đúng với tính toán ban đầu. Đối với mẫu pha tạp ion Nd^{3+} với các nồng độ 5, 10 và 15% mol có công thức hoá học tương ứng như trong Bảng 4.8.

Bảng 4.8. Thành phần hoá học của các mẫu BFO, SNd5, SNd10 và SNd15

Mẫu	Phần trăm nguyên tử				Công thức hoá học
	Bi	Fe	O	Nd	
BFO	20,75	21,24	58,01	0	$BiFe_{1,02}O_{2,79}$
SNd5	19,15	20,30	59,57	0,98	$Bi_{0,95}Nd_{0,049}FeO_{2,95}$
SNd10	18,50	20,20	59,50	1,80	$Bi_{0,90}Nd_{0,088}Fe_{0,98}O_{2,89}$
SNd15	17,25	20,50	59,51	2,74	$Bi_{0,85}Nd_{0,135}Fe_{1,01}O_{2,93}$

Ta nhận thấy khi nồng độ ion Nd^{3+} tăng, phần trăm nguyên tử Nd trong mẫu cũng tăng dần. Trong tất cả các mẫu với lượng nguyên tử Bi và Fe trong từng 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 là phổ EDS của các mẫu SGd5, SGd10 và SGd15. So với mẫu BFO 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. Tương tự như hệ SNd, công thức hợp phần của các mẫu trong hệ SGd được chỉ ra trong Bảng 4.9. Ta nhận thấy tất cả các mẫu đều khuyết O. Với các nồng độ tạp chất khác nhau sự khuyết O trong mẫu là khác nhau. Điều này bổ sung thông tin cho thấy mẫu pha tạp ion Nd^{3+} (hoặc Gd^{3+}) có sự khuyết O như đã thảo luận ở trên. Sự khuyết O cũng sẽ ảnh hưởng tới các tính chất vật lí của mẫu và sẽ được thảo luận trong các phần sau.



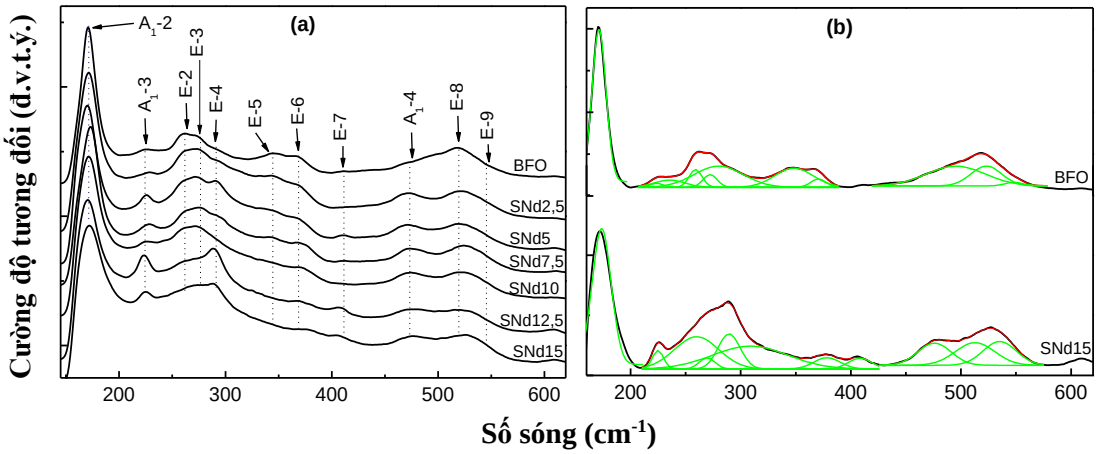
Hình 4.9. Phổ EDS của mẫu SGd5, SGd10 và SGd15

Bảng 4.9. Thành phần hoá học của các mẫu SGd5, SGd10 và SGd15

Mẫu	Phần trăm nguyên tử				Công thức hoá học
	Bi	Fe	O	Nd	
SGd5	19,50	20,64	59,01	0,85	$Bi_{0,95}Gd_{0,042}FeO_{2,87}$
SGd10	18,05	20,16	60,00	1,79	$Bi_{0,90}Gd_{0,089}FeO_{2,99}$
SGd15	17,40	20,78	59,01	2,81	$Bi_{0,85}Gd_{0,137}Fe_{1,02}O_{2,88}$

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

Tính chất dao động của các hệ mẫu được đánh giá thông qua phổ tán xạ Raman. Hình 4.10 là phổ tán xạ Raman của các mẫu trong hệ SNd, sử dụng ánh sáng kích thích với bước sóng 514,5 nm. Phổ tán xạ Raman của hệ SNd xuất hiện 11 mode dao động trong tổng số 13 mode tích cực Raman của tinh thể $BiFeO_3$. Sự thay đổi trong cấu trúc mạng tinh thể của các mẫu pha tạp ion Nd^{3+} so với mẫu BFO cũng được biểu hiện trên phổ tán xạ Raman. Vị trí mode dao động của mẫu BFO và các mẫu trong hệ SNd được làm khớp bằng hàm Gauss minh hoạ trong Hình 4.10b và được chỉ ra trong Bảng 4.10.



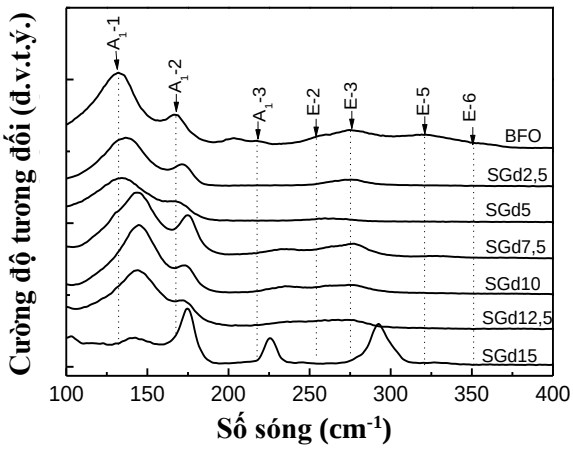
Hình 4.10. (a) Phổ tán xạ Raman của các mẫu trong hệ SNd; (b) Hình làm khớp các đỉnh Raman của các mẫu BFO và SNd15 bằng hàm Gauss

Bảng 4.10. Vị trí các mode dao động và kiểu dao động của hệ SNd

Mode dao động	Vị trí mode dao động (cm^{-1})							
	TL [142]	BFO	SNd2,5	SNd5	SNd7,5	SNd10	SNd12,5	SNd15
E-1	76	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -
A_1-1	139	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -
A_1-2	171	171	172	171	174	174	172	174
A_1-3	217	230	229	224	229	220	224	224
E-2	260	260	263	267	264	271	275	266
E-3	274	275	281	293	283	309	290	291
E-4	306	280	312	302	311	313	316	- - -
E-5	344	345	347	344	348	340	373	380
E-6	368	369	370	371	373	374	407	408
E-7	430	433	444	424	421	434	476	473
A_1-4	468	477	472	471	475	474	515	489
E-8	520	518	523	522	426	524	536	530
E-9	611	582	606	609	600	614	609	611

Như đã đề cập trong chương 1, các mode dao động ở vị trí số sóng nhỏ hơn 400 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết Bi - O [22, 104]. Quan sát Bảng 4.10 ta nhận thấy các mode A_1-2, *E*-2, *E*-3 đặc trưng cho dao động của liên kết Bi - O có xu hướng dịch về phía số sóng lớn khi nồng độ Nd^{3+} tăng. Điều này có thể lí giải như sau: (i) Tần số dao động tỉ lệ với $\sqrt{\frac{k}{M}}$, trong đó *k* là hằng số lực; *M* là khối lượng hiệu dụng của liên kết A - O. Sự giảm hằng số mạng tinh thể khi pha tạp Nd^{3+} đã thấy trong phần kết quả giản đồ XRD dẫn tới giảm độ dài liên kết A/Bi - O, làm tăng hằng số lực *k*. Ngoài ra, khối lượng của Nd (144,2 g) nhỏ hơn khối lượng của Bi (209,0 g) cũng làm tăng tần số dao động. Kết quả các mode dao động này dịch về phía số sóng

lớn; (ii) Sự phân cực điện chủ yếu là do các electron lẻ cặp $6s^2$ tạo ra bởi liên kết cộng hoá trị Bi - O. Khi ion đất hiếm thay thế vị trí ion Bi^{3+} trong mạng chủ sẽ làm thay đổi số lượng liên kết Bi - O, dẫn đến thay đổi sự phân cực điện thể hiện thông qua sự suy giảm cường độ các đỉnh Raman [147, 148]. Trên phổ tán xạ Raman của hệ SNd, các mode dao động còn lại đặc trưng cho dao động của liên kết Fe - O ít thay đổi khi nồng độ ion Nd^{3+} tăng. Ta có thể nhận thấy rằng khi nồng độ ion Nd^{3+} tăng thì số vị trí ion Bi^{3+} bị chiếm chỗ bởi ion Nd^{3+} trong mạng tinh thể tăng, dẫn tới đóng góp của các mode dao động liên quan tới nguyên tử Nd tăng. Những kết quả thu được từ phổ tán xạ Raman và giản đồ XRD của các mẫu trong hệ SNd là những bằng chứng cho thấy ion Nd^{3+} đã thay thế vào vị trí ion Bi^{3+} trong cấu trúc tinh thể $BiFeO_3$.



Hình 4.11. Phổ tán xạ Raman của các mẫu trong hệ SGd

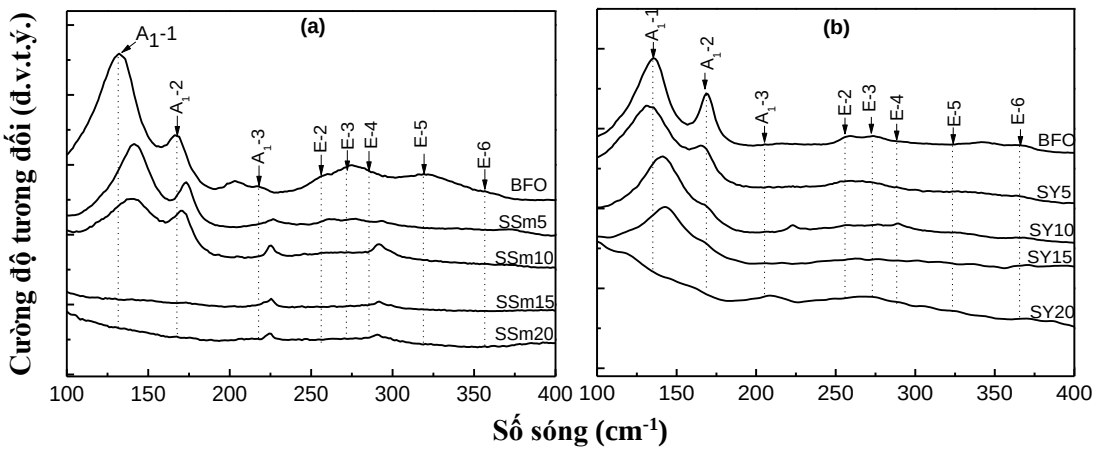
Trường hợp pha tạp ion Gd^{3+}, phổ tán xạ Raman của các mẫu trong hệ SGd cũng cho kết quả tương tự hệ SNd. Phổ tán xạ Raman của các mẫu trong hệ SGd được trình bày trên Hình 4.11. Ta nhận thấy khi nồng độ ion Gd^{3+} tăng các đỉnh phổ tán xạ Raman có sự mở rộng đồng thời có xu hướng dịch về phía số sóng lớn. Khi nồng độ ion Gd^{3+} tăng tới 15% mol, cường độ đỉnh A_1-1 giảm mạnh, cường độ các đỉnh A_1-2, A_1-3, E-3 được tăng cường và có sự dịch đỉnh về phía số sóng lớn (Bảng 4.11). Kết quả này kết hợp với giản đồ XRD đã trình bày trong mục 4.1.1 cho thấy có dấu hiệu của sự chuyển pha cấu trúc khi nồng độ ion Gd^{3+} tăng tới 15% mol. Nghiên cứu của

Kumar và công sự [70] chỉ ra vật liệu $BiFeO_3$ pha tạp ion Gd^{3+} với nồng độ tạp chất > 10% mol tồn tại hai pha cấu trúc mặt thoi và trực thoi.

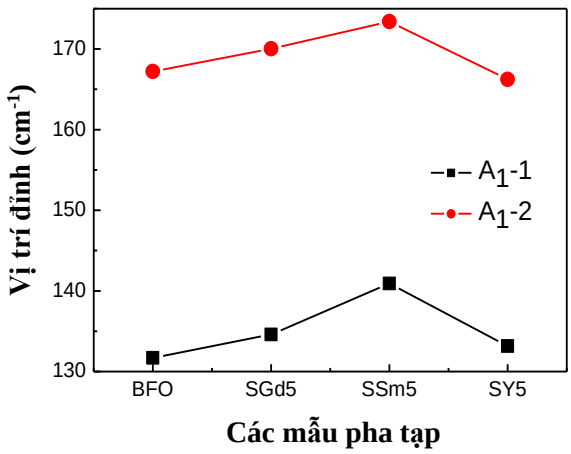
Bảng 4.11. Vị trí các mode dao động và kiểu dao động của hệ SGd

Mode dao động	Vị trí các mode dao động (cm^{-1})							
	TL [142]	BFO	SGd2,5	SGd5	SGd7,5	SGd10	SGd12,5	SGd15
A_1-1	139	132	136	135	143	144	144	152
A_1-2	171	167	171	1670	176	175	175	175
*A*1-3	217	217	- - -	- - -	236	237	239	226
E-2	260	254	260	255	259	258	260	293
E-3	274	276	175	265	277	275	277	- - -
E-5	344	320	- - -	- - -	328	- - -	- - -	- - -
E-6	368	359	- - -	- - -	376	- - -	- - -	- - -

Phổ tán xạ Raman của hệ SSm và SY được biểu diễn trên Hình 4.12. Tương tự như hệ SNd và SGd, ta có thể thấy rằng 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 nhỏ (< 15% mol đối với hệ SSm, < 20% mol đối với hệ SY). Điều này cho thấy ion Sm^{3+} hoặc Y^{3+} đã thay thế vào mạng tinh thể $BiFeO_3$ đã làm ảnh hưởng tới tính chất dao động của tinh thể $BiFeO_3$. Khi nồng độ tạp chất lớn (≥ 15% mol đối với hệ SSm; ≥ 20% mol đối với hệ SY), phổ tán xạ Raman cho thấy cường độ của một số đỉnh giảm mạnh thậm chí không xuất hiện, đây là dấu hiệu cho thấy có sự chuyển pha cấu trúc. Điều này phù hợp với kết quả XRD đã chỉ ra có sự chuyển pha cấu trúc khi nồng độ tạp chất lớn. Những thay đổi trên phổ tán xạ Raman của mẫu pha tạp ion đất hiếm ngoài nguyên nhân do sai khác về bán kính ion và khối lượng nguyên tử thì còn ảnh hưởng bởi độ âm điện [48, 147]. Từ những phân tích phổ tán xạ Raman của các hệ mẫu SNd, SGd, SSm và SY cho thấy vị trí các đỉnh phổ liên quan tới dao động của liên kết Bi - O bị dịch đỉnh về phía số sóng lớn khi nồng độ tạp chất tăng.



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



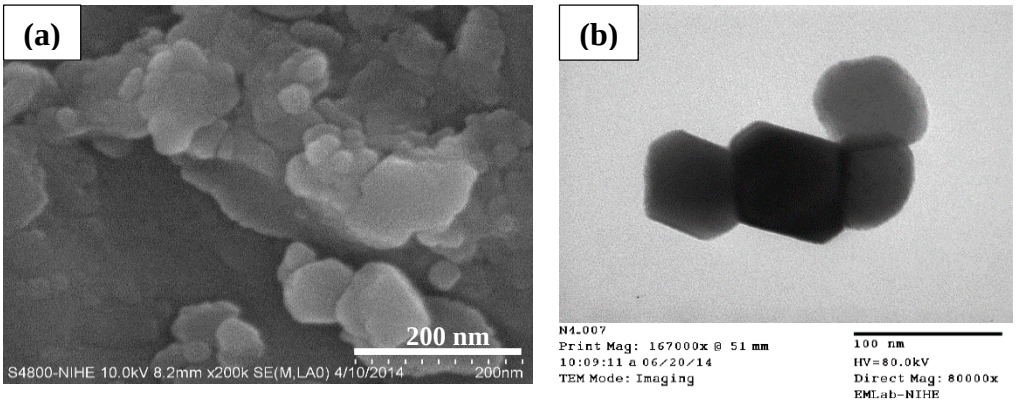
Hình 4.13. Vị trí đỉnh A_1-1, A_1-2 của các mẫu BFO, SGd5, SSm5 và SY5

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. Kết quả chỉ ra 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. Nguyên nhân là do các tạp chất khác nhau có hằng số liên kết với O là khác nhau, tần số dao động tỉ lệ với hằng số liên kết. Bảng 4.7 cho thấy hằng số liên kết Sm - O, Gd - O, Y - O và Bi - O lần lượt nhận giá trị 0,433; 0,429; 0,426 và 0,299.

Vì vậy, đỉnh phổ A_1-1, A_1-2 của các mẫu SY5, SGd5, SSm5 dịch về phía số sóng lớn hơn so với mẫu BFO theo thứ tự tăng dần.

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

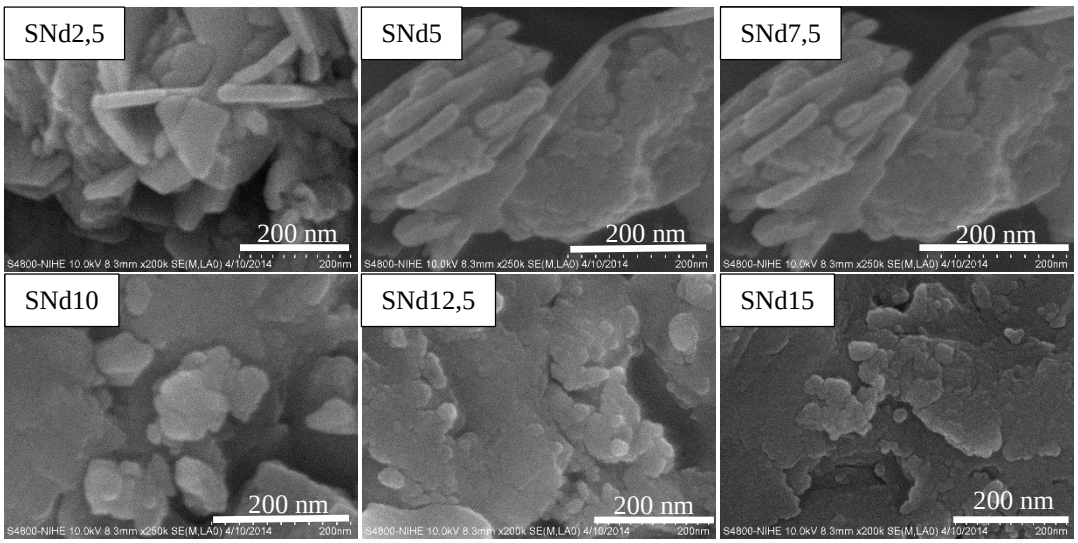
Hình thái bề mặt và kích thước tinh thể của vật liệu $BiFeO_3$ được xác định thông qua ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Hình 4.14a là ảnh SEM của mẫu BFO cho thấy hình thái bề mặt của mẫu là không đồng đều, có sự kết đám của các hạt. Hình 4.14b là ảnh TEM của mẫu BFO, ta có thể thấy tinh thể $BiFeO_3$ có dạng lục giác, kích thước tinh thể ước lượng khoảng 50 ÷ 70 nm. Kích thước tinh thể xác định từ ảnh TEM có sự phù hợp với kích thước tinh thể xác định từ dữ liệu đo phổ XRD (khoảng 61 ± 3 nm).



Hình 4.14. (a) Ảnh SEM của mẫu $BiFeO_3$; (b) Ảnh TEM của mẫu $BiFeO_3$

Để đánh giá ảnh hưởng của nồng độ tạp chất lên hình thái bề mặt của vật liệu $BiFeO_3$, chúng tôi chụp ảnh SEM của các mẫu trong hệ SNd (Hình 4.15). Ta có thể nhận thấy hình thái bề mặt của các mẫu trong hệ SNd là 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. Chúng tôi cho rằng khi nồng độ ion Nd^{3+} nhỏ (≤ 7,5% mol) sự khuyết O là nhỏ, tinh thể có tính chất tuần hoàn lớn dẫn tới kích thước hạt phát triển theo một chiều dạng hình que. Khi nồng độ ion Nd^{3+} > 7,5% mol mẫu có sự khuyết O lớn, tinh thể không còn tuần hoàn dẫn tới hạn chế sự phát triển của hạt. Vì vậy, hạt

sẽ có dạng giả cầu. Sự thay đổi của kích thước hạt theo nồng độ tạp chất sẽ ảnh hưởng tới các tính chất vật lí của vật liệu.



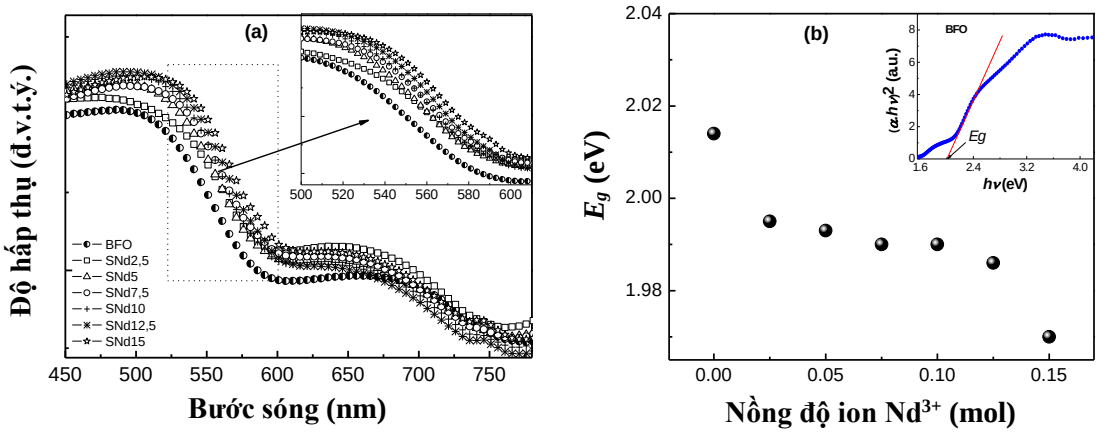
Hình 4.15. Ảnh SEM của các mẫu trong hệ SNd

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 $Bi_{1-x}RE_xFeO_3$

Để nghiên cứu ảnh hưởng của ion đất hiếm lên tính chất quang học của vật liệu $BiFeO_3$, chúng tôi tiến hành khảo sát phổ hấp thụ quang học của các mẫu trong hệ SNd, SGd, SSm và SY. Hình 4.16a là phổ hấp thụ của các mẫu trong hệ SNd. Ta nhận thấy rằng phổ hấp thụ của tất cả các mẫu có đỉnh hấp thụ ở vị trí bước sóng khoảng 500 nm, hai bờ hấp thụ ở vị bước sóng khoảng 500 ÷ 600 nm và 650 ÷ 750 nm. Trong đó, bờ hấp thụ ở vị trí bước sóng 500 ÷ 600 nm có nguồn gốc từ các chuyển dời điện tử từ trạng thái 2*p* của O trong vùng hoá trị lên trạng thái 3*d* của Fe trong vùng dẫn. Nghiên cứu của Liu [78] đã chỉ ra đóng góp phần lớn vào phổ hấp thụ là do điện tử chuyển từ trạng thái *p* của O lên trạng thái *d* (t_{2g} e_g) của Fe. Bờ hấp thụ ở vị trí bước sóng 650 ÷ 750 nm liên quan tới chuyển dời điện tử từ mức năng lượng t_{2g} lên mức năng lượng e_g trong dải dẫn. Ngoài ra, chúng tôi còn quan sát thấy phổ hấp thụ của các mẫu SNd10, SNd12,5 và SNd15 xuất hiện một đỉnh hấp thụ nhỏ ở khoảng bước sóng 750 nm. Nguyên nhân là khi ion Nd^{3+} thay thế vị trí ion Bi^{3+} với

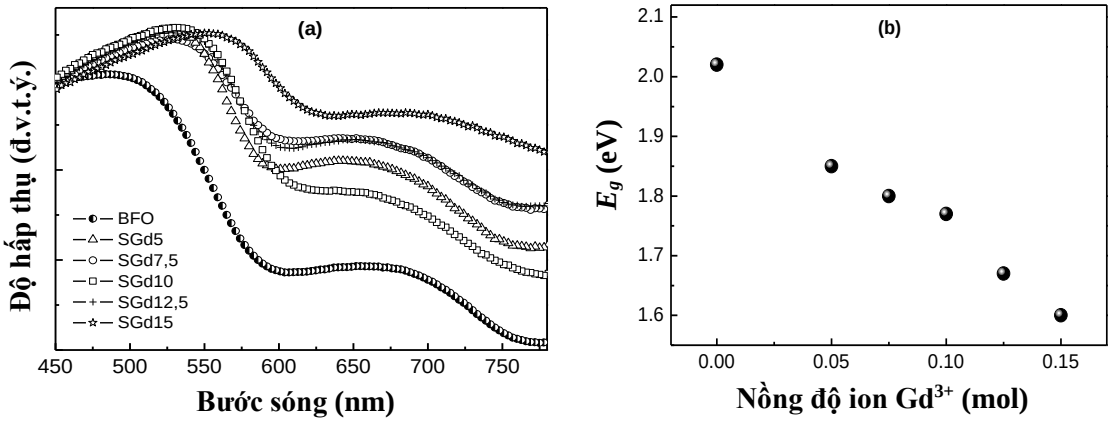
nồng độ cao có thể tạo nên sự thay đổi cấu trúc vùng năng lượng của vật liệu hoặc tạo ra các mức năng lượng tạp chất trong vùng cấm của vật liệu.



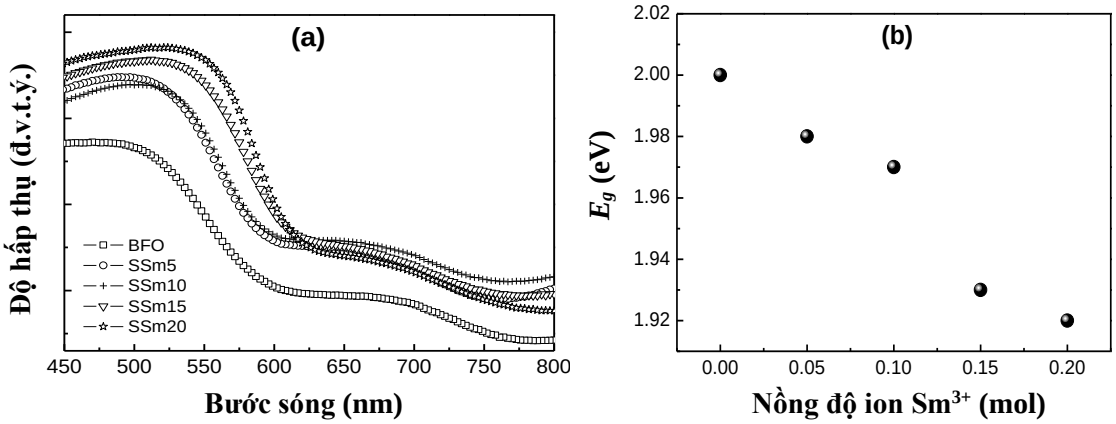
Hình 4.16. (a) Phổ hấp thụ của các mẫu trong hệ SNd và (b) Độ rộng vùng cấm phụ thuộc theo nồng độ ion Nd^{3+}

Hình chèn trong Hình 4.16a là hình phóng to bờ hấp thụ thứ nhất, có thể thấy rằng khi nồng độ tạp chất tăng đỉnh hấp thụ, bờ hấp thụ và chân bờ hấp thụ dịch về phía bước sóng lớn. Hình 4.16b mô tả sự phụ thuộc của E_g theo nồng độ tạp chất. Hình chèn trong Hình 4.16b minh hoạ cách xác định E_g của mẫu BFO, cách xác định E_g đối với các mẫu còn lại được làm tương tự. Từ Hình 4.16b ta nhận thấy E_g giảm khi nồng độ Nd^{3+} tăng. Nguyên nhân là ion Nd^{3+} thay thế vị trí ion Bi^{3+} làm xuất hiện các mức năng lượng tạp chất trong vùng cấm dẫn tới giảm độ rộng vùng cấm hiệu dụng của vật liệu. Điều này là phù hợp với kết quả nghiên cứu của Gaur và cộng sự [47] chỉ ra khi pha tạp Nd^{3+} sẽ tạo ra các mức năng lượng tạp chất nằm trong vùng cấm làm giảm độ rộng vùng cấm hiệu dụng của vật liệu. Nghiên cứu của Chandra Sati và cộng sự [25] cũng cho thấy khi pha tạp Dy^{3+} làm giảm độ rộng vùng cấm hiệu dụng của vật liệu. Chandra Sati cho rằng khi pha tạp Dy^{3+} vào mạng chủ $BiFeO_3$ có sự sắp xếp lại các orbital và làm biến dạng bát diện FeO_6 dẫn tới giảm độ rộng vùng cấm hiệu dụng của vật liệu. Như chúng tôi đã đề cập trong mục 4.1.1, khi pha tạp các ion đất hiếm vào mạng chủ $BiFeO_3$ sẽ có các hiện tượng méo mạng bắt nguồn từ những thay đổi của bát diện FeO_6. Theo cách giải thích của Chandra Sati thì đây là một phần nguyên nhân làm giảm độ rộng vùng cấm hiệu dụng của vật liệu khi pha tạp Nd^{3+}.

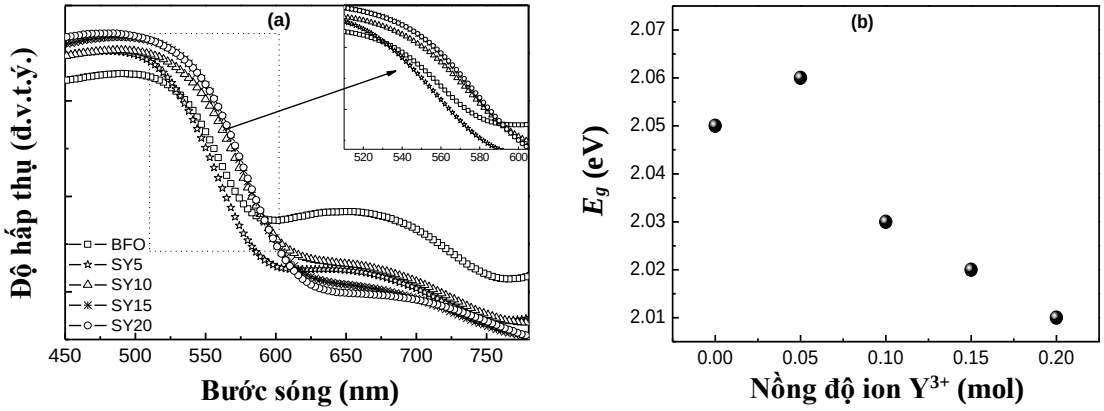
Để đánh giá ảnh hưởng của ion đất hiếm khác lên tính chất quang học của vật liệu $BiFeO_3$, chúng tôi khảo sát phổ hấp thụ quang học của các mẫu trong hệ SGd, SSm, SY và biểu diễn trên Hình 4.17a, Hình 4.18a và Hình 4.19a. Tương tự như hệ SNd, phổ hấp thụ của các mẫu trong hệ SGd, SSm và SY đều thấy xuất hiện đỉnh hấp thụ ở vị trí bước sóng khoảng 500 nm, hai bờ hấp thụ tại vị trí bước sóng khoảng 500 ÷ 600 nm và 650 ÷ 750 nm. Ta có thể nhận thấy tất cả các mẫu trong hệ SGd, SSm và SY, bờ hấp thụ ở khoảng bước sóng 500 ÷ 600 nm đều dịch về phía bước sóng lớn khi nồng độ tạp chất tăng. Bờ hấp thụ của các hệ SGd, SSm có sự dịch về phía bước sóng lớn rõ ràng hơn so với hệ SY.



Hình 4.17. (a) Phổ hấp thụ của các mẫu trong hệ SGd và (b) Độ rộng vùng cấm phụ thuộc theo nồng độ ion Gd^{3+}



Hình 4.18. (a) Phổ hấp thụ của các mẫu trong hệ SSm và (b) Độ rộng vùng cấm phụ thuộc theo nồng độ ion Sm^{3+}



Hình 4.19. (a) Phổ hấp thụ của các mẫu trong hệ SY và (b) Độ rộng vùng cấm phụ thuộc theo nồng độ ion Y^{3+}

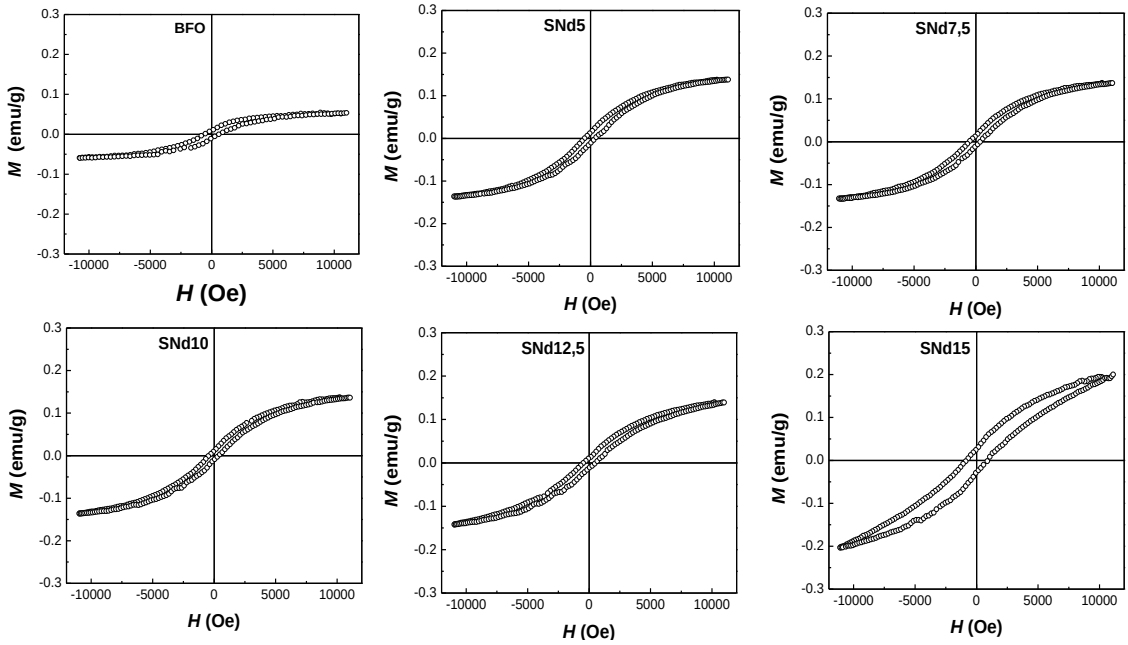
Độ rộng vùng cấm phụ thuộc nồng độ tạp chất của các hệ SGd, SSm và SY lần lượt được thể hiện trên Hình 4.17b, Hình 4.18b và Hình 4.19b. Ta nhận thấy trong cả ba hệ SGd, SSm, SY độ rộng vùng cấm hiệu dụng đều giảm khi nồng độ tạp chất tăng.

Từ những phân tích ở trên, có thể thấy phổ hấp thụ quang học của các mẫu pha tạp ion đất hiếm (Nd^{3+}, Gd^{3+}, Sm^{3+} và Y^{3+}) 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. Kết hợp với giản đồ XRD và phổ tán xạ Raman có thể khẳng định rằng khi thay thế vị trí ion Bi^{3+} trong cấu trúc $BiFeO_3$ bởi ion đất hiếm gây ra những biến đổi về cấu trúc tinh thể của vật liệu $BiFeO_3$. Những biến đổi về cấu trúc tạo ra các mức năng lượng tạp chất trong vùng cấm của vật liệu, làm giảm độ rộng vùng cấm hiệu dụng của vật liệu.

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

Trong phần này chúng tôi sẽ trình bày ảnh hưởng của ion đất hiếm khi pha tạp vào mạng chủ $BiFeO_3$ lên tính chất từ của vật liệu. Chu trình từ trễ của mẫu BFO và các mẫu trong hệ SNd đo ở nhiệt độ phòng với từ trường ngoài 10 kOe được chỉ ra trên Hình 4.20. Các đặc trưng từ của các mẫu được xác định từ dữ liệu đo chu trình từ trễ. Giá trị *Ms* và *Mr* của vật liệu BFO thay đổi theo nồng độ tạp chất được chỉ ra trên Hình 4.21. Như đã trình bày trong chương 1, vật liệu $BiFeO_3$ là vật liệu phản sắt từ, từ tính của vật liệu có nguồn gốc từ tương tác siêu trao đổi Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}. Kết

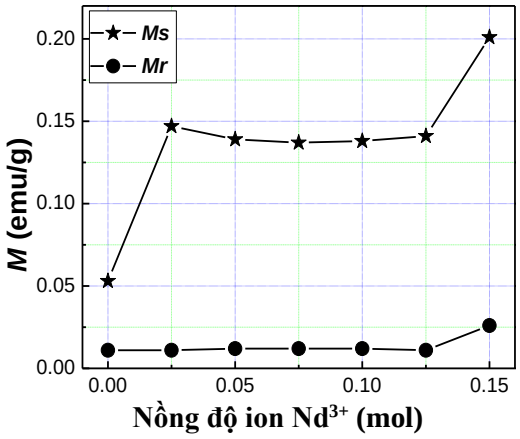
quả thực nghiệm cho thấy mẫu BFO thể hiện trật tự sắt từ yếu. Điều này được giải thích là khi mẫu ủ ở nhiệt độ cao bị khuyết O, từ độ bão hòa của mẫu tỉ lệ thuận với số nút khuyết O. Sự khuyết O trong mẫu BFO cũng đã được trình bày trong mục 4.1.1. Sự phụ thuộc từ độ bão hoà vào số nút khuyết O cũng đã được giải thích bởi các nghiên cứu trước đây [47, 88].



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

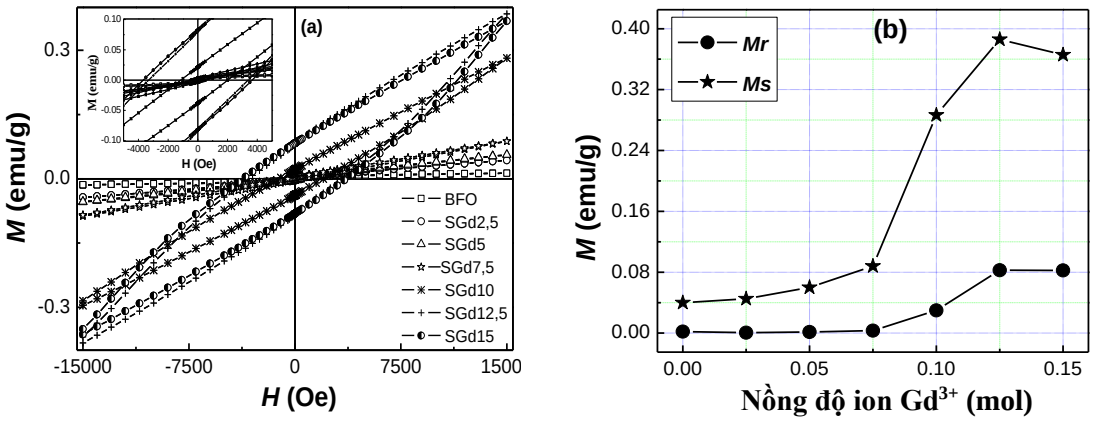
Khi nồng độ tạp chất tăng, ta nhận thấy giá trị *Ms* và *Mr* tăng. Sự tăng của *Ms, Mr* khi nồng độ tạp chất tăng được giải thích theo các cơ chế sau: Thứ nhất, khi pha tạp ion Nd^{3+} vào mạng chủ $BiFeO_3$, do sai khác về bán kính ion, sai khác về độ âm điện và nhiệt độ ủ mẫu cao dẫn tới khuyết O. 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+}. Kết quả làm cho *Ms, Mr* tăng như đã quan sát thấy trên Hình 4.21. Sự xuất hiện của Fe^{2+} trong mẫu khi pha tạp Nd^{3+} cũng đã được chỉ ra trong các nghiên cứu trước đây [47, 138]; Thứ hai, 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+}. Các tương tác này cũng góp phần làm cho *Ms* tăng [70, 123]; Thứ ba, khi pha tạp Nd^{3+} vào mạng chủ $BiFeO_3$ gây nên các hiện tượng méo

mạng như đã thảo luận ở trên. Hệ quả là làm cho góc liên kết Fe-O-Fe và độ dài liên kết Fe-O giảm góp phần làm tăng *Ms* của mẫu.



Hình 4.21. Giá trị Ms, Mr của vật liệu $BiFeO_3$ thay đổi theo nồng độ ion Nd^{3+}

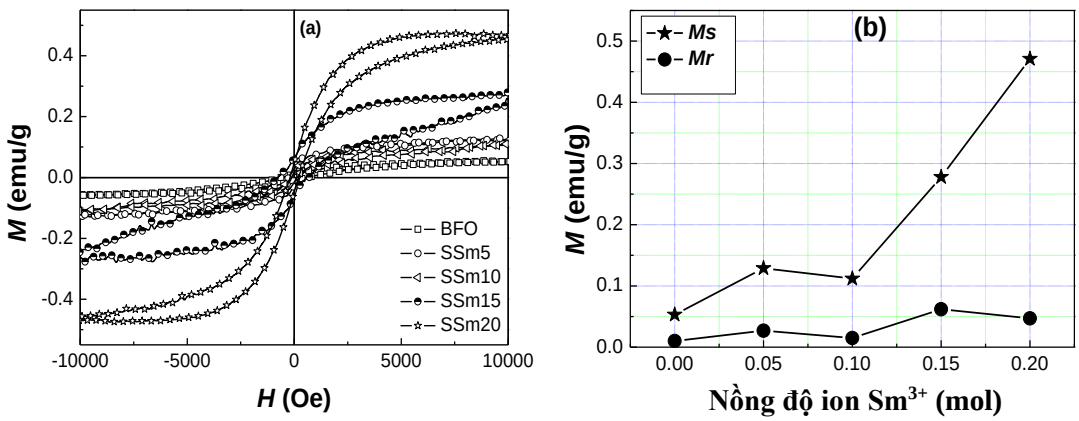
Để đánh giá ảnh hưởng của ion đất hiếm khác lên tính chất từ khi pha vào mạng chủ $BiFeO_3$, chúng tôi khảo sát chu trình từ trễ của các mẫu trong hệ SGd, SSm, SY. Hình 4.22a là chu trình từ trễ của các mẫu trong hệ SGd. Ta có thể nhận thấy chu trình từ trễ của các mẫu SGd10, SGd12,5 và SGd15 chưa đạt giá trị bão hoà. Vì vậy, chúng tôi lấy giá trị từ độ lớn nhất của từng mẫu dùng để so sánh giữa các mẫu trong cùng một hệ. Giá trị *Ms* và *Mr* của các mẫu trong hệ SGd thay đổi theo nồng độ ion Gd^{3+} được chỉ ra trên Hình 4.22b.



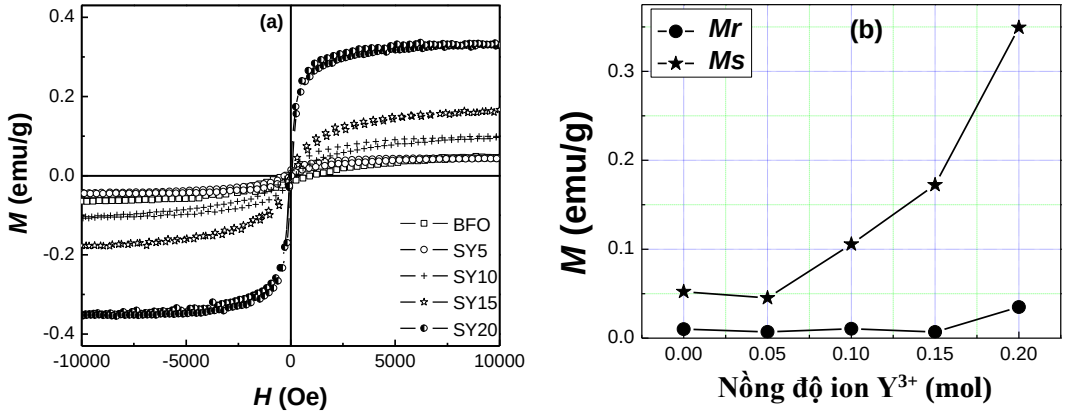
Hình 4.22. (a) Chu trình từ trễ của các mẫu trong hệ SGd; (b) Giá trị Ms, Mr, của vật liệu $BiFeO_3$ thay đổi theo nồng độ ion Gd^{3+}

Ta thấy *Ms* và *Mr* đều tăng khi nồng độ tạp chất tăng. Giải thích cho sự tăng của *Ms, Mr* khi nồng độ Gd^{3+} tăng tương tự như cách giải thích khi pha tạp Nd^{3+}. Nghĩa là khi pha tạp Gd^{3+} vào mạng chủ $BiFeO_3$ làm xuất hiện các nút khuyết O, tương tác siêu trao đổi Gd^{3+} - O^{2-} - Gd^{3+}, Fe^{3+} - O^{2-} - Gd^{3+} và các hiện tượng méo mạng. Hệ quả làm cho *Ms, Mr* tăng khi nồng độ tạp chất tăng, *Ms* có giá trị lớn nhất khi nồng độ tạp chất tăng tới 12,5% mol như quan sát thấy trên Hình 4.22b. Nghiên cứu của Suresh và cộng sự [123] thì chỉ ra rằng khi pha tạp ion đất hiếm (La^{3+}, Gd^{3+}, Ho^{3+}) vào mạng chủ $BiFeO_3$ làm giảm độ dài liên kết Fe-O, góc liên kết Fe-O-Fe và xuất hiện các tương tác siêu trao đổi RE^{3+}- O^{2-} - RE^{3+}, RE^{3+}- O^{2-} - Fe^{3+} dẫn tới *Ms* tăng.

Hình 4.23a là chu trình từ trễ của các mẫu trong hệ SSm với từ trường ngoài 10 kOe. Từ dữ liệu thu được cho thấy tất cả các mẫu trong hệ SSm đều thể hiện tính chất sắt từ yếu. Giá trị *Ms, Mr* phụ thuộc vào nồng độ ion Sm^{3+} được chỉ ra trên Hình 4.23b. Ta có thể nhận thấy giá trị *Ms, Mr* đều tăng khi nồng độ tạp chất tăng. Hình 4.24a là chu trình từ trễ của các mẫu trong hệ SY. Giá trị *Ms, Mr* của các mẫu trong hệ SY tăng khi nồng độ tạp chất tăng và được biểu diễn trên Hình 4.24b. Tương tự như các hệ SNd, SGd, SSm giá trị *Ms, Mr* tăng khi nồng độ ion Y^{3+} tăng. Giá trị *Ms* của hệ SSm và SY tăng khi nồng độ tạp chất tăng cũng được gải thích tương tự như cách giải thích đối với hệ SNd và SGd. Ngoài ra, sự đóng góp của các mômen từ của nguyên tử tạp chất cũng có thể làm cho *Ms* trong các hệ SNd, SGd, SSm và SY tăng.

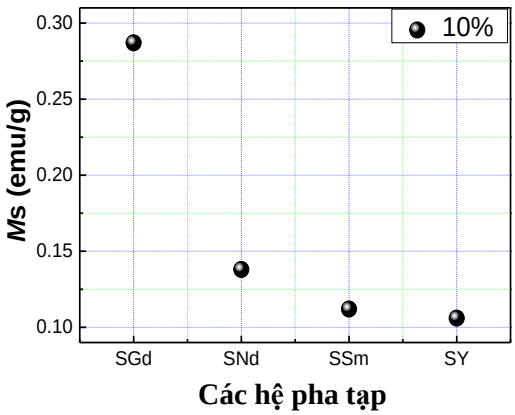


Hình 4.23. (a) Chu trình từ trễ của các mẫu trong hệ SSm; (b) Giá trị Ms, Mr của vật liệu $BiFeO_3$ thay đổi theo nồng độ ion Sm^{3+}



Hình 4.24. Chu trình từ trễ của các mẫu trong hệ SY; (b) Giá trị Ms, Mr của vật liệu $BiFeO_3$ thay đổi theo nồng độ ion Y^{3+}

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 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. Ta có thể nhận thấy với cùng nồng độ tạp chất là 10% mol các ion đất hiếm khác nhau có ảnh hưởng khác nhau tới tính chất từ của vật liệu dẫn tới *Ms* của mẫu có giá trị khác nhau. Đối với mẫu pha tạp ion Gd^{3+}, từ độ bão hoà của mẫu này có giá trị lớn nhất như quan sát thấy trong 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 4.25. Giá trị Ms của các mẫu trong hệ SGd, SNd, SSm, SY với nồng độ tạp chất là 10% mol

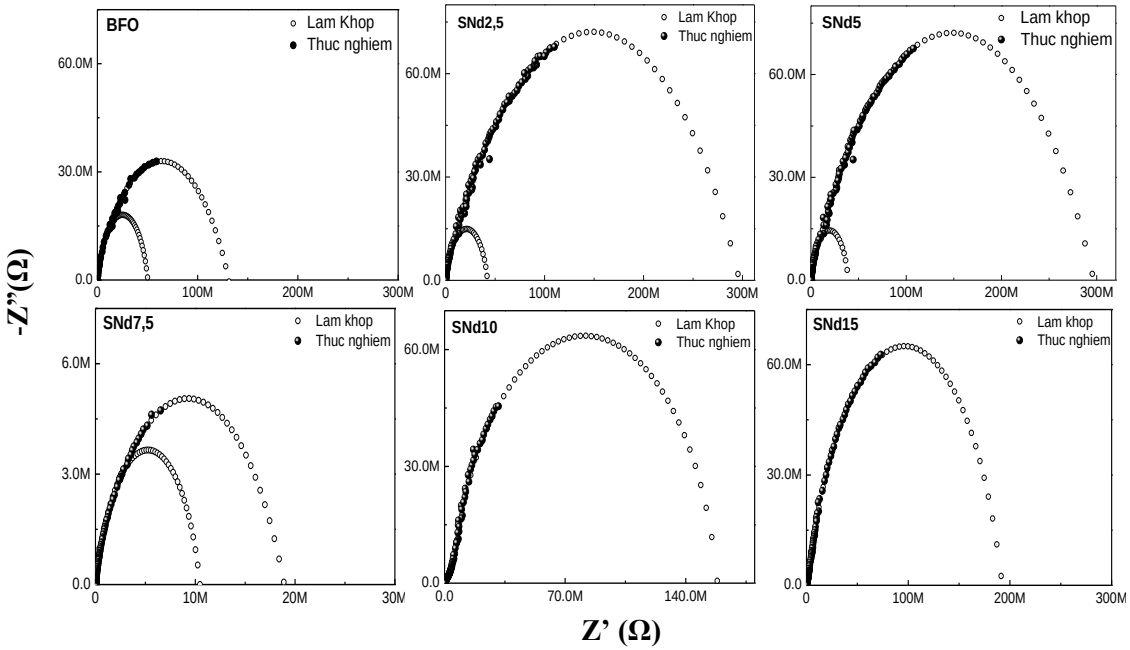
Từ những phân tích ở trên có thể thấy khi pha tạp ion đất hiếm (Nd^{3+}, Gd^{3+}, Sm^{3+}, Y^{3+}) vào vật liệu $BiFeO_3$ đã làm tăng tính chất từ của vật liệu này. Nguyên nhân là khi ion đất hiếm thay thế vị trí ion Bi^{3+} sẽ tạo ra những thay đổi trong cấu trúc tinh thể $BiFeO_3$. Sự thay đổi này tạo ra các nút khuyết O, giảm độ dài liên kết Fe - O và góc liên kết Fe – O - Fe. Hơn nữa, sự thay thế của các ion đất hiếm có từ tính vào vị trí ion Bi^{3+} sẽ làm xuất hiện thêm các tương tác trao đổi gián tiếp giữa các ion đất hiếm với nhau hoặc giữa ion đất hiếm với ion Fe^{3+}. Trong tất cả các hệ đều cho thấy giá trị *Ms, Mr* tăng khi nồng độ tạp chất tăng. Các ion tạp chất khác nhau có ảnh hưởng khác nhau tới tính chất từ của vật liệu.

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

Trong phần này, chúng tôi trình bày ảnh hưởng của ion đất hiếm lên tính chất điện của vật liệu $BiFeO_3$ thông qua phép đo phổ trở kháng. Phổ trở kháng được thực hiện trên hệ đo Le-Croy, sử dụng phần mềm Lab -View 8.0. Phép đo được thực hiện trong dải tần số 10 Hz tới 5,4 MHz. Như chúng ta đã biết tính chất điện của vật liệu có thể đánh giá thông qua phổ trở kháng phụ thuộc tần số. Đóng góp vào trở kháng của vật liệu được xác định gồm có trở kháng của nội hạt, trở kháng của biên hạt và trở kháng của điện cực tiếp xúc. Khi dải tần số đủ rộng, phổ trở kháng biểu diễn phần ảo (- *Z*”) theo phần thực (*Z*’) trong mặt phẳng phức có dạng cung tròn [15]. Nghiên cứu trước đây cho thấy ở vùng tần số thấp đóng góp vào phổ trở kháng chủ yếu là trở kháng của điện cực tiếp xúc, vùng tần số trung bình đóng góp bởi trở kháng của biên hạt và ở vùng tần số cao đóng góp bởi trở kháng của nội hạt [86]. Tuy nhiên, trong thực tế chúng ta rất khó có thể quan sát được đồng thời cả ba đóng góp trên do hạn chế của dải tần số của máy đo hoặc ba thành phần này có sự chồng phủ lên nhau.

Hình 4.26 là phổ trở kháng của các mẫu trong hệ SNd biểu diễn trong mặt phẳng phức. Ta nhận thấy phổ trở kháng của các mẫu BFO; SNd2,5; SNd5 và SNd7,5 được làm khớp bằng hai cung tròn, trong đó cung tròn nhỏ (ứng với vùng tần số cao) đi qua gốc toạ độ được xác định là đóng góp bởi trở kháng của nội hạt, cung tròn lớn (ứng với vùng tần số trung bình) không đi qua gốc toạ độ được xác định là đóng góp

bởi trở kháng của biên hạt. Khi nồng độ tạp chất Nd^{3+} tăng, phổ trở kháng của các mẫu SNd10 và SNd15 được làm khớp bằng một cung tròn đi qua gốc toạ độ được xác định là đóng góp bởi trở kháng của nội hạt.



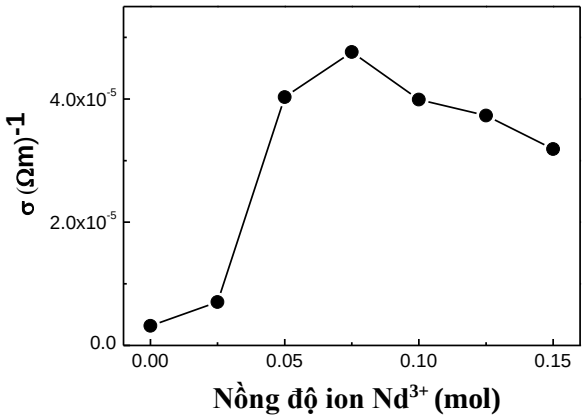
Hình 4.26. Phổ trở kháng và đường làm khớp của các mẫu trong hệ SNd

Trong tất cả các mẫu chúng tôi không quan sát thấy sự đóng góp của điện cực. Nguyên nhân ở đây có thể là do hạn chế của máy đo không đo được ở vùng tần số thấp và cũng không loại trừ khả năng trở kháng của điện cực nhỏ so với trở kháng của biên hạt và nội hạt nên có sự chồng phủ trên phổ trở kháng. Sự thay đổi phổ trở kháng cho thấy ion Nd^{3+} thay thế vào vị trí ion Bi^{3+} làm thay đổi cấu vi mô của vật liệu, ảnh hưởng tới tính chất điện của vật liệu.

Để xác định giá trị điện trở của nội hạt và điện trở của biên hạt trong từng mẫu, chúng tôi sử dụng mô hình mạch điện tương đương như đã trình bày trong mục 1.2.2.4. Các nghiên cứu trước đây đã chỉ ra rằng dựa vào bán kính của các cung tròn sẽ xác định được giá trị điện trở của nội hạt hoặc biên hạt tương ứng [32, 100]. Dựa vào mô hình mạch điện tương đương này, chúng tôi xác định được gần đúng giá trị điện trở của nội hạt (R_g) và điện trở của biên hạt (R_{gb}) đóng góp vào phổ trở kháng của từng mẫu và được chỉ ra trong Bảng 4.12.

Bảng 4.12. Điện trở của nội hạt, biên hạt của hệ $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$ và $Bi_{1-x}Gd_xFeO_3$

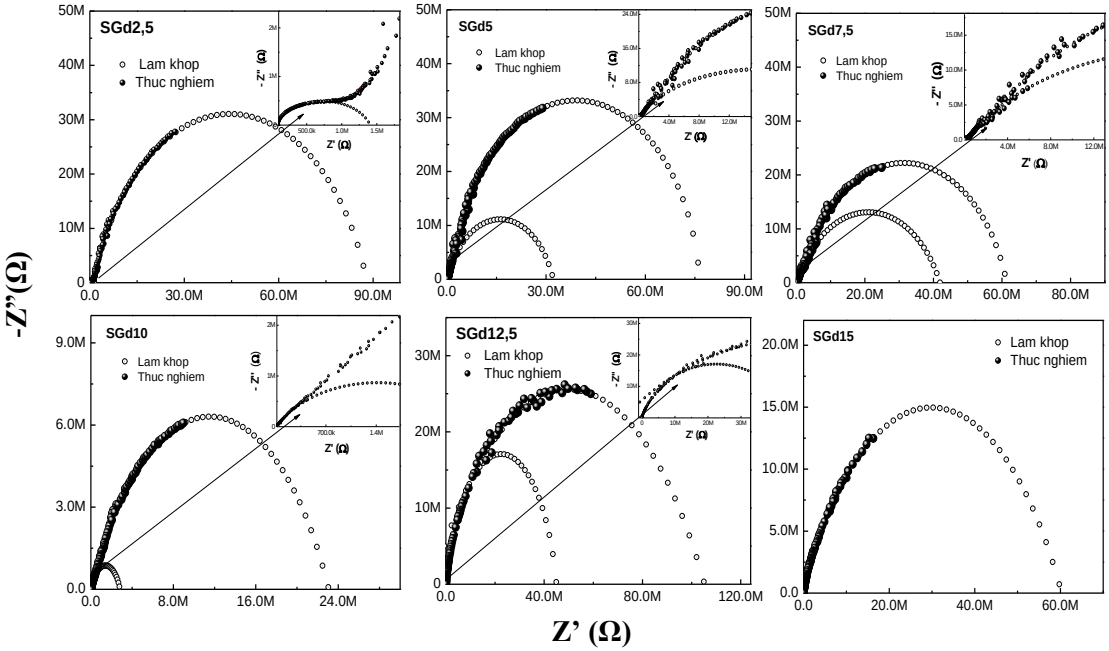
Nồng độ tạp chất x =	$Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$		$Bi_{1-x}Gd_xFeO_3$	
	R_g (MΩ)	R_{gb} (MΩ)	R_g (MΩ)	R_{gb} (MΩ)
0,00	26	84	26	84
0,025	22	189	7	46
0,05	20	186	17	37
0,075	6	12	23	31
0,10	11	- - -	15	13
0,125	78	- - -	23	73
0,15	103	- - -	20	- - -



Hình 4.27. Độ dẫn điện của các mẫu trong hệ SNd

Căn cứ kết quả trên chúng tôi cho rằng tính chất điện của vật liệu thay đổi mạnh ở khoảng nồng độ tạp chất là 7,5% mol. Để có thêm bằng chứng cho dự đoán trên, chúng tôi tiến hành đo độ dẫn điện của các mẫu trong hệ SNd. Hình 4.27 biểu diễn độ dẫn điện của các mẫu trong hệ SNd. Ta nhận thấy độ dẫn điện của vật liệu tăng dần khi nồng độ tạp chất tăng từ 0 tới 7,5% mol. Khi nồng độ tạp chất tăng từ 7,5 tới 15% mol, ta quan sát thấy độ dẫn điện của vật liệu có xu hướng giảm. Kết quả này bổ sung thông tin cho nhận định về ảnh hưởng nồng độ tạp chất Nd^{3+} lên tính chất điện của vật liệu đã đề cập ở trên. Như vậy, khi khảo sát tính chất điện của vật liệu bằng phương pháp trở kháng phức và đo độ dẫn điện đều cho thấy tính chất điện có

sự thay đổi bất thường ở nồng độ tạp chất khoảng 7,5% mol. Kết quả này cho phép chúng tôi dự đoán hằng số điện môi của vật liệu cũng sẽ thay đổi bất thường ở nồng độ tạp chất khoảng 7,5% mol. Sự thay đổi này có thể là một phần nguyên nhân dẫn tới sự thay đổi tính chất quang học của vật liệu. Trong mục 4.2.2 khi khảo sát phổ hấp thụ quang học, chúng tôi quan sát thấy một đỉnh hấp thụ nhỏ ở khoảng bước sóng 750 nm khi nồng độ tạp chất lớn hơn 7,5% mol. Tuy nhiên, tính chất điện và quang học của vật liệu có quan hệ như thế nào với nhau thì cần phải có thêm những bằng chứng cụ thể hơn.



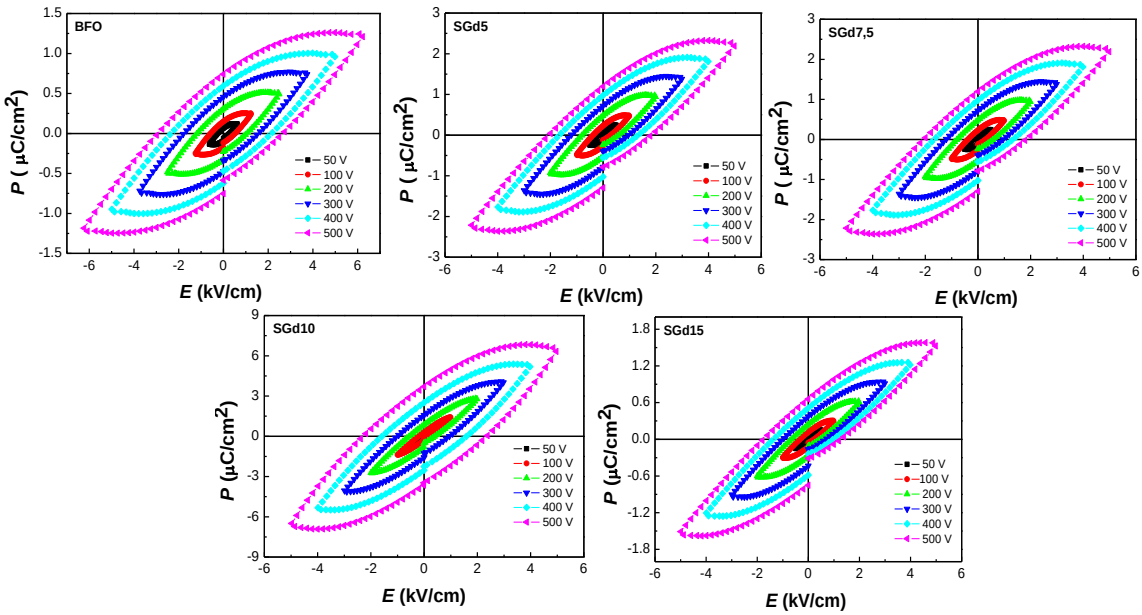
Hình 4.28. Phổ trở kháng và đường làm khớp của các mẫu trong hệ SGd

Hình 4.28 là phổ trở kháng của các mẫu trong hệ SGd. Tương tự như hệ SNd, ta nhận thấy phổ trở kháng của các mẫu SGd2,5, SGd5, SGd7,5, SGd10 và SGd12,5 được đóng góp bởi trở kháng của nội hạt và trở kháng của biên hạt. Khi nồng độ tạp chất Gd^{3+} bằng 15% mol, phổ trở kháng của mẫu SGd15 được làm khớp bằng một cung tròn được xác định là đóng góp bởi trở kháng của nội hạt. Như vậy, khi pha tạp ion Gd^{3+} vào mạng chủ $BiFeO_3$ cũng tạo ra những thay đổi vi mô làm ảnh hưởng tới tính chất điện của vật liệu. Dựa vào mô hình mạch điện tương tương, chúng tôi xác

định được giá trị điện trở của nội hạt và điện trở của biên hạt tương ứng chỉ ra trong Bảng 4.12.

Từ những phân tích ở trên, chúng tôi rút ra điểm chung về ảnh hưởng của ion đất hiếm lên tính chất điện của vật liệu BFO như sau: Đóng góp vào phổ trở kháng của vật liệu $BiFeO_3$ và vật liệu $BiFeO_3$ pha tạp với nồng độ tạp chất thấp gồm trở kháng của nội hạt và trở kháng của biên hạt. Khi nồng độ tạp chất cao, đóng góp vào phổ trở kháng chỉ có trở kháng của nội hạt.

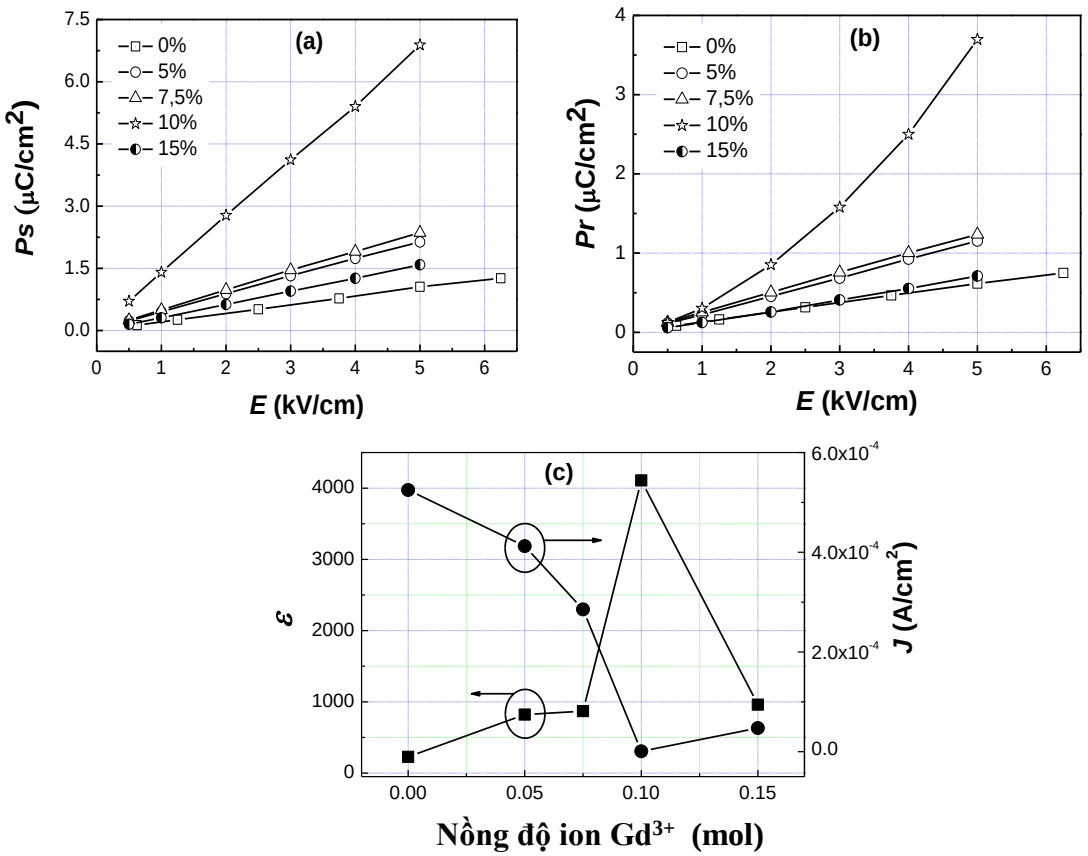
4.2.4. Tính chất sắt điện của vật liệu $BiFeO_3$ pha tạp ion Gd^{3+}



Hình 4.29. Chu trình điện trễ của mẫu BFO; SGd5; SGd7,5; SGd10 và SGd15

Trong mục 4.2.2 chúng ta đã thấy khi pha tạp ion đất hiếm vào vật liệu $BiFeO_3$ đã cải thiện tính chất sắt từ của vật liệu này, trong đó vật liệu $BiFeO_3$ pha tạp Gd^{3+} cải thiện tính chất từ là tốt nhất. Trong phần này, chúng tôi lựa chọn hệ SGd để khảo sát chu trình điện trễ. Trên cơ sở đó xác định ảnh hưởng của ion Gd^{3+} lên tính chất sắt điện của vật liệu $BiFeO_3$. Hình 4.29 là chu trình điện trễ của mẫu BFO; SGd5; SGd7,5; SGd10 và SGd15 được đo ở nhiệt độ phòng với các điện trường cực đại khác nhau. Ta nhận thấy các mẫu này có tính chất sắt điện. Trong từng mẫu, độ phân cực điện bão hoà tăng khi điện trường ngoài tăng dần. Để đánh giá ảnh hưởng của ion

Gd^{3+} lên tính chất sắt điện của vật liệu $BiFeO_3$, chúng tôi xác định độ phân cực điện bão hoà (*Ps*), độ phân cực điện dư (*Pr*), điện trường khử điện (*Ec*), hằng số điện môi (ε) và mật độ dòng rò (*J*) của tất cả các mẫu. 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. Khi pha tạp Gd^{3+} vào vật liệu $BiFeO_3$ làm giảm mật độ dòng rò, tăng hằng số điện môi, tăng tính chất sắt điện của vật liệu. Giá trị *Ps, Pr,* ε thay đổi theo nồng độ ion Gd^{3+} được chỉ ra trên Hình 4.30. Kết quả cho thấy rằng khi giá trị điện trường ngoài như nhau thì *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. Vật liệu $BiFeO_3$ có mật độ dòng rò 5,249.10^{-4} A/cm^2, khi pha tạp ion Gd^{3+} vào vật liệu $BiFeO_3$ làm mật độ dòng rò giảm, mật độ dòng rò có giá trị nhỏ nhất khi nồng độ ion Gd^{3+} là 10% mol (Hình 4.30c).



Hình 4.30. Các đại lượng đặc trưng cho tính chất sắt điện của mẫu BFO và các mẫu trong hệ SGd: (a) Độ phân cực điện bão hoà; (b) Độ phân cực điện dư; (c) Hằng số điện môi và mật độ dòng rò

Các kết quả này có thể giải thích như sau: (i) tính chất sắt điện của vật liệu $BiFeO_3$ có nguồn gốc từ lẻ cặp electron $6s^2$ của ion Bi^{3+} và mất trật tự trong cấu trúc. Khi pha tạp ion Gd^{3+} vào vật liệu $BiFeO_3$ làm méo mạng tinh thể dẫn tới tăng khả năng phân cực điện. Hiện tượng méo mạng tinh thể khi pha tạp Gd^{3+} cũng đã được thảo luận trong mục 4.1.1. Giá trị *Ps, Pr, ε* tăng khi nồng độ tạp chất tăng từ 0 tới 10% mol. Khi nồng độ ion Gd^{3+} tăng tới 15% mol, giản đồ XRD và phổ tán xạ Raman đã cho thấy cấu trúc tinh thể có dấu hiệu chuyển pha từ cấu trúc mặt thoi sang cấu trúc trực thoi. Ở cấu trúc trực thoi, tính phân cực điện của vật liệu giảm dẫn tới giảm tính chất sắt điện. Điều này là phù hợp với nghiên cứu của Yuan và cộng sự [147], Arnold và cộng sự [11] đã chỉ ra rằng khi vật liệu có sự chuyển pha từ cấu trúc mặt thoi sang trực thoi sẽ làm giảm tính chất sắt điện; (ii) ion Gd^{3+} thay thế vị trí ion Bi^{3+} làm giảm nút khuyết O dẫn tới giảm mật độ dòng rò và tăng tính chất sắt điện. Trong nghiên cứu của Chen và cộng sự [28] cũng chỉ ra rằng khi pha tạp Gd^{3+} vào mạng chủ $BiFeO_3$ làm giảm các nút khuyết O. Hình 4.30c cho thấy khi nồng độ tạp chất tăng từ 0 tới 10% mol, mật độ dòng rò giảm, hằng số điện môi tăng dẫn tới tính chất sắt điện được cải thiện. Kết quả của chúng tôi cho thấy khi pha tạp 10% mol Gd^{3+} vào vật liệu $BiFeO_3$, *Ps* và *Pr* tương ứng có thể đạt tới 6,89 $\mu C/cm^2$; 3,70 $\mu C/cm^2$. Với cùng nồng độ tạp chất là 10% mol pha tạp vào mạng chủ $BiFeO_3$, nghiên cứu của Chen và cộng sự [28], Uniyal và cộng sự [129] chỉ ra nếu tạp chất là Gd^{3+} thì vật liệu có *Ps* ~ 1 $\mu C/cm^2$, *Pr* ~ 0,81 $\mu C/cm^2$; Feng và cộng sự [42] chỉ ra nếu tạp chất là Y^{3+} thì vật liệu có *Ps* ~ 0,32 $\mu C/cm^2$, *Pr* ~ 0,31 $\mu C/cm^2$; Dai và cộng sự [35] chỉ ra nếu tạp chất là Sm^{3+} thì vật liệu có *Ps* ~ 0,30 $\mu C/cm^2$, *Pr* ~ 0,15 $\mu C/cm^2$; Yuan và cộng sự [147] chỉ ra nếu tạp chất là Nd^{3+} thì vật liệu có *Ps* ~ 19 $\mu C/cm^2$, *Pr* ~ 9 $\mu C/cm^2$.

Từ những kết quả thu được cho thấy tính chất ferroic của vật liệu $BiFeO_3$ được cải thiện bằng cách pha tạp Gd^{3+} vào vật liệu này. 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 $BiFeO_3$.

Kết luận chương 4

Từ những nội dung phân tích ở trên, các kết luận chính của chương này được rút ra như sau:

1. Khi pha tạp ion đất hiếm (Nd^{3+}, Gd^{3+}, Sm^{3+} và Y^{3+}) vào vật liệu $BiFeO_3$ tạo ra các mức năng lượng tạp chất trong vùng cấm làm giảm độ rộng vùng cấm hiệu dụng của vật liệu. Hệ pha tạp Gd^{3+} có độ rộng vùng cấm hiệu dụng giảm mạnh nhất, E_g giảm từ 2,02 xuống 1,60 eV khi nồng độ tạp chất tăng từ 0% tới 15% mol.
2. Ở nhiệt độ phòng, vật liệu $BiFeO_3$ thể hiện tính chất sắt từ yếu có *Ms* = 0,053 emu/g và *Mr* = 0,011 emu/g. Khi pha tạp ion đất hiếm vào vật liệu $BiFeO_3$ làm cho *Ms*, *Mr* tăng và tăng theo nồng độ tạp chất. Với cùng nồng độ tạp chất là 10% mol *Ms* của hệ SGd, SNd, SSm và SY có giá trị tương ứng là 0,287; 0,138; 0,112 và 0,106 emu/g.
3. Tính chất sắt điện và sắt từ của vật liệu $BiFeO_3$ đồng thời được cải thiện khi pha tạp ion Gd^{3+}. Nồng độ tạp chất là 10% mol, tính chất sắt điện của vật liệu được cải thiện tốt nhất (*Ps* và *Pr* tương ứng có thể đạt tới 6,89 $\mu C/cm^2$; 3,70 $\mu C/cm^2$). Nồng độ tạp chất là 12,5% mol, tính chất sắt từ của vật liệu được cải thiện tốt nhất (*Ms* = 0,386 emu/g; *Mr* = 0,083 emu/g).
4. Khi pha tạp ion đất hiếm (Nd^{3+}, Gd^{3+}) vào vật liệu $BiFeO_3$ làm thay đổi trở kháng của vật liệu này. Khi nồng độ tạp chất thấp ($\leq$ 7,5% mol đối Nd^{3+}; $\leq$ 12,5% mol đối với Gd^{3+}), phổ trở kháng được đóng góp bởi trở kháng của biên hạt và trở kháng của nội hạt. Nồng độ tạp chất cao hơn tương ứng, phổ trở kháng được đóng góp bởi trở kháng của nội hạt.

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

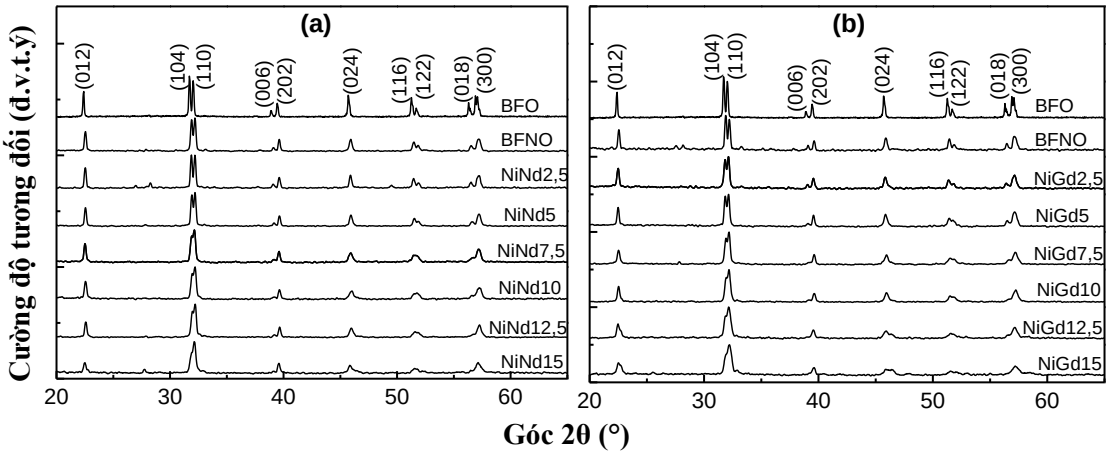
Trong chương 4, chúng ta đã thấy khi pha tạp ion đất hiếm vào vật liệu $BiFeO_3$ đã cải thiện tính chất sắt từ của vật liệu. Tuy nhiên, giá trị *Ms* vẫn còn nhỏ. Để có giá trị *Ms* lớn thì cần phải pha với nồng độ tạp chất lớn. Khi nồng độ tạp chất lớn xảy ra chuyển pha cấu trúc làm giảm tính chất sắt điện của vật liệu. Trong chương này, chúng tôi trình bày ảnh hưởng của ion đất hiếm và kim loại chuyển tiếp pha tạp đồng thời vào vật liệu $BiFeO_3$ lên cấu trúc tinh thể, tính chất của vật liệu này. Kết quả của chúng tôi sẽ cho thấy tính chất sắt điện và tính chất sắt từ của mẫu pha tạp đồng thời được cải thiện tốt hơn so với mẫu chỉ pha tạp ion đất hiếm. Sự biến đổi từ độ và độ phân cực điện của vật liệu theo nồng độ tạp chất được khảo sát nhằm rút ra nồng độ tạp chất thích hợp cho việc cải thiện tính chất ferroic của vật liệu $BiFeO_3$.

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 $Bi_{1-x}RE_xFe_{0,975}Ni_{0,025}O_3$

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 $x = 0,00 \div 0,15$ được chỉ ra trên Hình 5.1, kí hiệu các mẫu tương ứng đã trình bày ở Bảng 2.1. Ta nhận thấy vị trí các đỉnh nhiễu xạ có xu hướng dịch về phía góc 2θ lớn khi nồng độ tạp chất tăng. Nguyên nhân là do bán kính ion đất hiếm (Nd^{3+}, Gd^{3+}) là gần bằng với bán kính ion Bi^{3+}, bán kính ion Ni^{2+} là gần bằng bán kính ion Fe^{3+} nên khả năng ion đất hiếm thay thế vào vị trí ion Bi^{3+}, còn ion Ni^{2+} thay thế vào vị trí ion Fe^{3+} là cao. 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 [24, 67, 140]. 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 5.1. 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

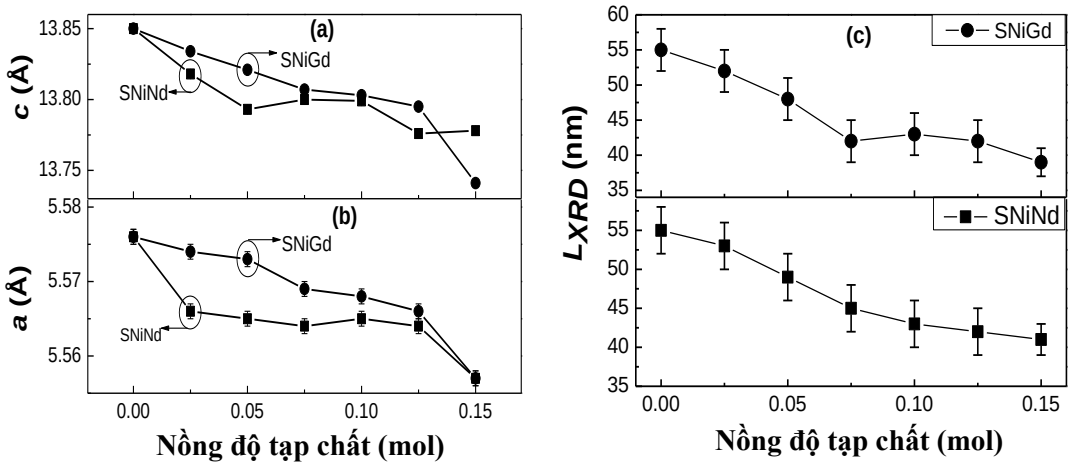
Bảng 5.1. Các đặc trưng cấu trúc tinh thể của các mẫu trong hệ SNiNd

STT	Mẫu	*a* (Å)	*c* (Å)	*c/a*	L_{XRD} (nm)
1	BFO	5,583 ± 0,001	13,869 ± 0,002	2,484	61 ± 3
2	BFNO	5,576 ± 0,001	13,850 ± 0,002	2,484	55 ± 3
3	NiNd2,5	5,566 ± 0,001	13,818 ± 0,002	2,483	53 ± 3
4	NiNd5	5,565 ± 0,001	13,793 ± 0,002	2,479	49 ± 3
5	NiNd7,5	5,564 ± 0,001	13,800 ± 0,002	2,480	45 ± 3
6	NiNd10	5,565 ± 0,001	13,799 ± 0,002	2,479	43 ± 3
7	NiNd12,5	5,564 ± 0,001	13,756 ± 0,002	2,472	42 ± 3
8	NiNd15	5,557 ± 0,001	13,878 ± 0,002	2,497	41 ± 2

Bảng 5.2. Các đặc trưng cấu trúc tinh thể của các mẫu trong hệ SNiGd

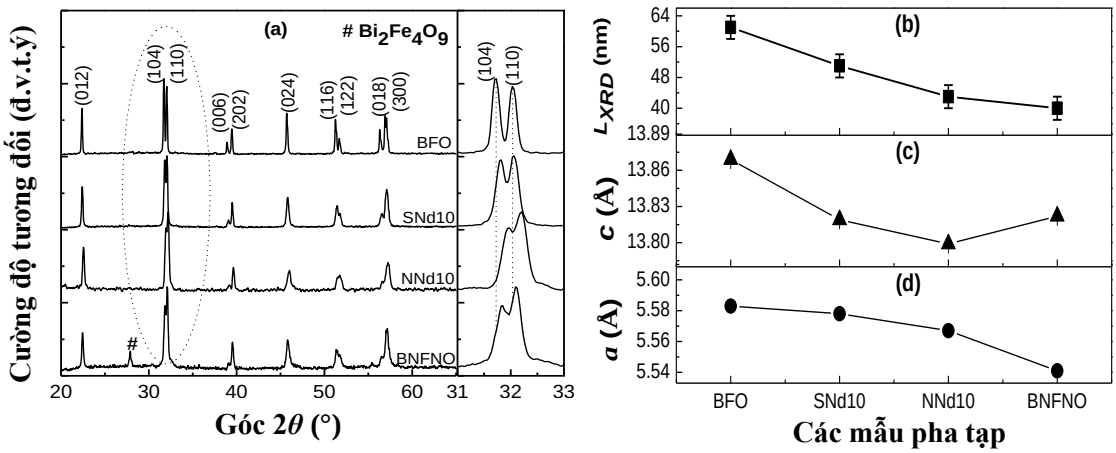
STT	Mẫu	*a* (Å)	*c* (Å)	*c/a*	L_{XRD} (nm)
1	NiGd2,5	5,574 ± 0,001	13,834 ± 0,002	2,482	52 ± 3
2	NiGd5	5,573 ± 0,001	13,821 ± 0,002	2,480	48 ± 3
3	NiGd7,5	5,569 ± 0,001	13,807 ± 0,002	2,479	42 ± 2
4	NiGd10	5,568 ± 0,001	13,803 ± 0,002	2,480	43 ± 3
5	NiGd12,5	5,566 ± 0,001	13,795 ± 0,002	2,478	42 ± 3
6	NiGd15	5,557 ± 0,001	13,741 ± 0,002	2,473	39 ± 2

Hằng số mạng tinh thể được tính bằng phần mềm UnitCell, kích thước tinh thể được tính bằng công thức Debye Sherrer. Hằng số mạng tinh thể, kích thước tinh thể của các mẫu trong hệ SNiNd và SNiGd được chỉ ra trong Bảng 5.1 và Bảng 5.2. Trong cả hai hệ SNiNd và SNiGd, hằng số mạng tinh thể, kích thước tinh thể và tỉ số méo mạng *c/a* đều có xu hướng giảm khi nồng độ tạp chất tăng. Nguyên nhân là do bán kính ion của Nd^{3+} (hoặc Gd^{3+}) nhỏ hơn bán kính ion của Bi^{3+}, bán kính ion của Ni^{2+} nhỏ hơn bán kính ion của Fe^{3+}. Điều này cũng tương tự như kết quả của Singh [118], Yan [141] chỉ ra ion đất hiếm và kim loại chuyển tiếp đồng thời được pha vào mạng chủ $BiFeO_3$ làm giảm độ dài liên kết Fe - O, Bi - O và góc liên kết Fe - O - Fe.



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

Hình 5.2 biểu diễn sự thay đổi hằng số mạng tinh thể, kích thước tinh thể của các mẫu trong hệ SNiNd và SNiGd theo nồng độ tạp chất. Ta nhận thấy khi nồng độ tạp chất ≤ 12,5% mol, hằng số mạng *a* và *c* của các mẫu trong hệ SNiNd nhỏ hơn hằng số mạng của các mẫu tương ứng trong hệ SNiGd. Khi nồng độ tạp chất tăng tới 15% mol, sự thay đổi hằng số mạng *c* của hệ SNiNd và hệ SNiGd không còn tuân theo quy luật trên. Sự thay đổi này là do hằng số mạng tinh thể ngoài phụ thuộc vào bán kính ion của các nguyên tố đất hiếm thì còn phụ thuộc vào độ âm điện của nguyên tố đất hiếm. Trong phần 4.1.1 chúng ta đã thấy hằng số liên kết Nd - O lớn hơn hằng số liên kết Gd - O, đây có thể là nguyên nhân dẫn tới hằng số mạng tinh thể của các mẫu trong hệ SNiNd nhỏ hơn các mẫu tương ứng trong hệ SNiGd. Kết quả này giúp chúng tôi có thêm cơ sở để đoán nhận Nd^{3+} (hoặc Gd^{3+}) đã thay thế vào vị trí Bi^{3+}.



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 thêm 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). Ta thấy giản đồ XRD của mẫu SNd10, NiNd10 và BNFNO so với giản đồ XRD của mẫu BFO, các đỉnh nhiễu xạ dịch về phía góc 2*θ* lớn. Tỉ số cường độ đỉnh (104) và đỉnh (110) có giá trị lần lượt là 1,12; 0,92; 0,83 và 0,76 tương ứng với các mẫu BFO, SNd10, NiNd10 và BNFNO. Sự thay đổi cấu trúc tinh thể của vật liệu khi pha tạp đồng thời (Nd^{3+} - Ni^{2+}) còn thể hiện rõ

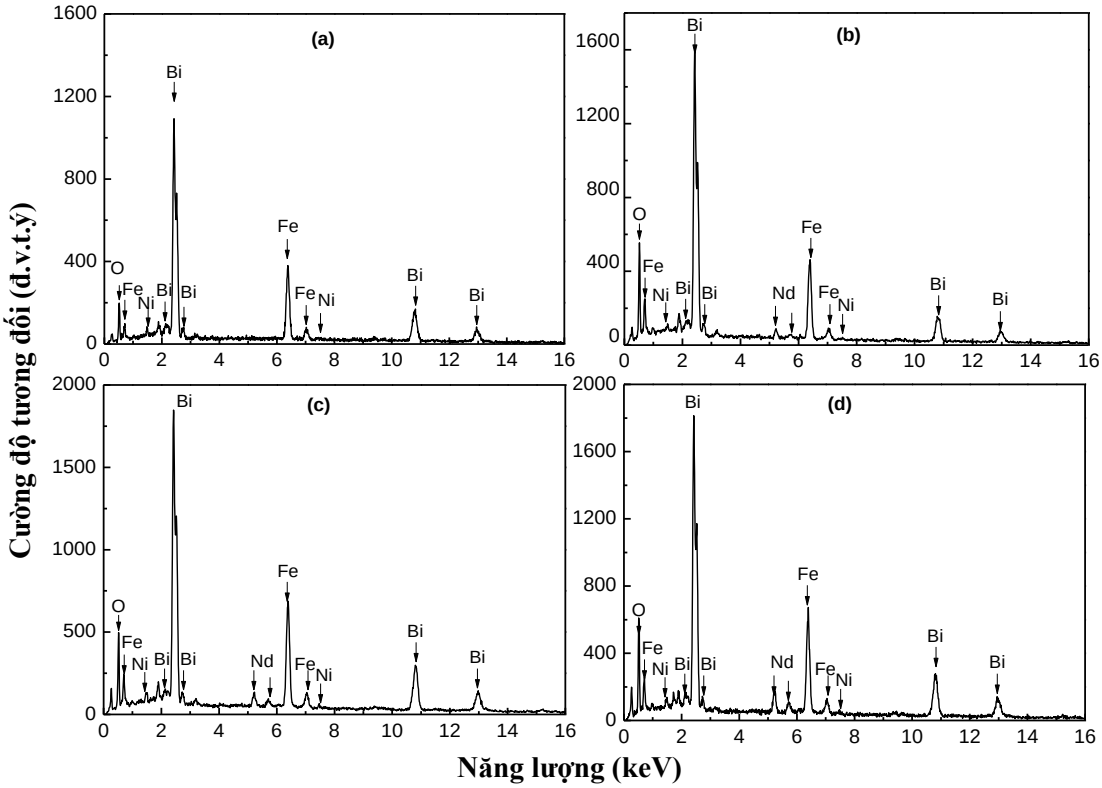
trong sự giảm hằng số mạng tinh thể, kích thước tinh thể được chỉ ra trong Bảng 5.3. Hình 5.3b biểu diễn hằng số mạng tinh thể, kích thước tinh thể của các mẫu BFO, SNd10, NiNd10 và BNFNO. Hằng số mạng tinh thể, kích thước tinh thể của các mẫu BFO, SNd10, NiNd10 và BNFNO theo thứ tự giảm dần. Hơn nữa, giản đồ XRD của mẫu BNFNO còn xuất hiện thêm đỉnh đặc trưng của pha $Bi_2Fe_4O_9$ tại vị trí góc 2θ khoảng 27,91°. Như vậy, ta có thể thấy 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+}. Tương tự như kết quả nghiên cứu của Raghavan và cộng sự [102, 103], Chakrabarti và cộng sự [24] chỉ ra cấu trúc tinh thể $BiFeO_3$ bị ảnh hưởng mạnh khi pha tạp đồng thời ion đất hiếm và kim loại chuyển tiếp vào mạng chủ $BiFeO_3$.

Bảng 5.3. Các đặc trưng cấu trúc tinh thể của mẫu BFO, SNd10, NiNd10, BNFNO

STT	Mẫu	*a* (Å)	*c* (Å)	*c/a*	L_{XRD} (nm)
1	BFO	5,583 ± 0,001	13,869 ± 0,002	2,484	61 ± 3
2	SNd10	5,578 ± 0,001	13,819 ± 0,002	2,478	51 ± 3
3	NiNd10	5,567 ± 0,001	13,799 ± 0,002	2,479	43 ± 3
4	BNFNO	5,541 ± 0,001	13,822 ± 0,002	2,494	40 ± 3

Trong mỗi hệ chúng tôi lựa chọn một số mẫu để phân tích thành phần hoá học bằng phép đo phổ EDS. 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 5.5 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, công thức hợp phần của các mẫu được xác định và chỉ ra trong Bảng 5.4 và Bảng 5.5.

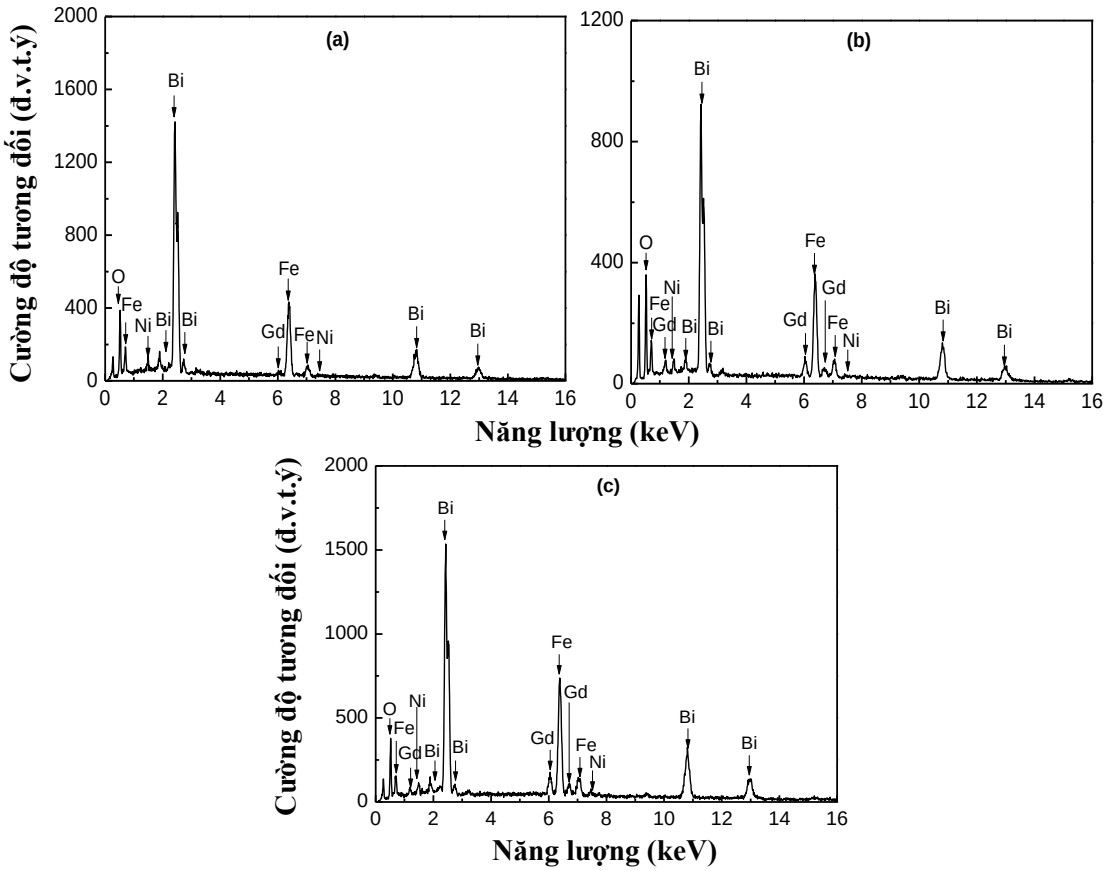
Ta nhận thấy các mẫu nghiên cứu có thành phần O là thiếu so với tính toán ban đầu. Nguyên nhân là do Ni có hoá trị nhỏ hơn so với Fe, dẫn tới sự khuyết O để thoả mãn sự trung hoà về điện tích. Ngoài ra, cũng không loại trừ khả năng sự khuyết O là do nhiệt độ ủ mẫu cao. Kết quả phổ EDS sẽ có thêm thông tin về khả năng ion Nd^{3+} (hoặc Gd^{3+}) thay thế vào vị trí ion Bi^{3+} tăng theo nồng độ tạp chất.



Hình 5.4. Phổ EDS của các mẫu trong hệ SNiNd: (a) BFNO; (b) NiNd5; (c) NiNd10 và (d) NiNd15

Bảng 5.4. Phần trăm nguyên tử và công thức hợp phần của các mẫu trong hệ SNiNd

Mẫu	Phần trăm nguyên tử (%)					Công thức hợp phần
	Bi	Nd	Fe	Ni	O	
BFNO	21,78	0	21,32	0,52	56,37	$BiFe_{0,979}Ni_{0,024}O_{2,6}$
NiNd5	19,46	1,02	20,01	0,49	59,02	$Bi_{0,95}Nd_{0,05}Fe_{0,977}Ni_{0,024}O_{2,88}$
NiNd10	18,03	1,85	19,57	0,53	60,02	$Bi_{0,90}Nd_{0,092}\ Fe_{0,977}Ni_{0,026}O_{2,99}$
NiNd15	18,05	2,55	20,05	0,48	58,87	$Bi_{0,85}Nd_{0,12}Fe_{0,944}Ni_{0,023}O_{2,77}$



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

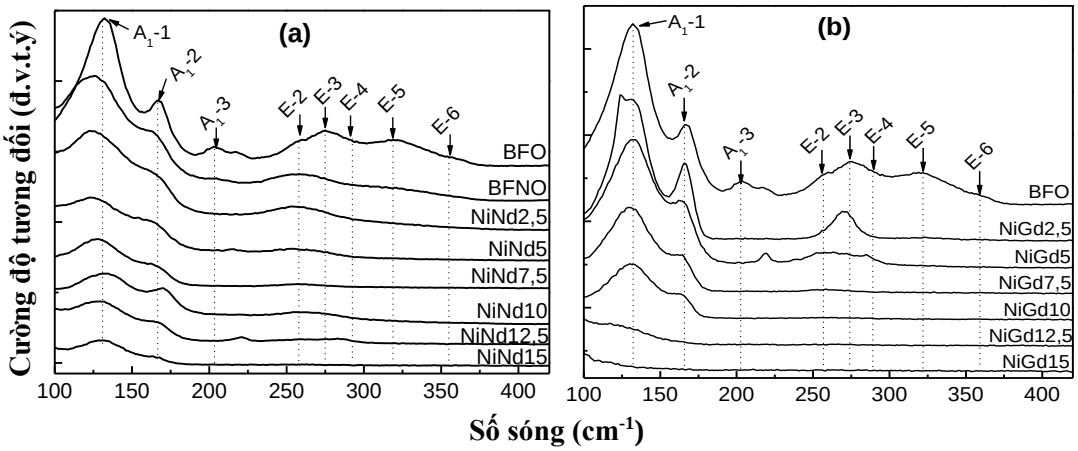
Bảng 5.5. Phần trăm nguyên tử và công thức hợp phần của các mẫu trong hệ SNiGd

Mẫu	Phần trăm nguyên tử (%)					Công thức hợp phần
	Bi	Gd	Fe	Ni	O	
NiGd5	19,92	0,91	19,70	0,50	58,97	$Bi_{0,95}Gd_{0,043}Fe_{0,939}Ni_{0,024}O_{2,812}$
NiGd10	18,72	1,99	19,86	0,55	58,88	$Bi_{0,9}Gd_{0,096}Fe_{0,955}Ni_{0,026}O_{2,831}$
NiGd15	17,58	2,95	19,93	0,54	59,00	$Bi_{0,85}Gd_{0,143}Fe_{0,963}Ni_{0,026}O_{2,850}$

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

Những biến đổi trong cấu trúc tinh thể của vật liệu $BiFeO_3$ khi pha tạp đồng thời ion đất hiếm và Ni^{2+} cũng được biểu hiện thông qua phổ dao động. 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

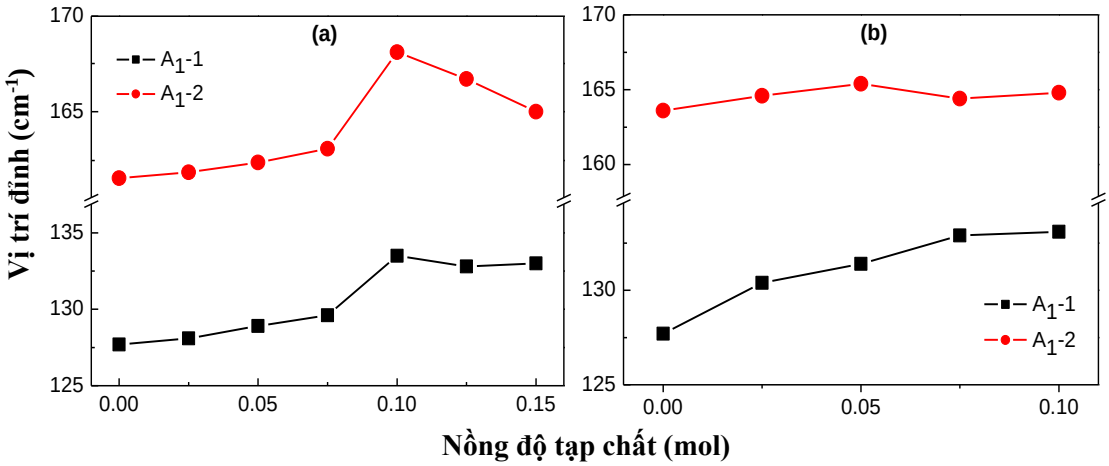
130, 167, 205, 261, 277, 289, 323 và 358 cm^{-1} tương ứng với các mode A_1-1, A_1-2, A_1-3, E-2, E-3, E-4, E-5, E-6. Đối với các mẫu pha tạp đồng thời, ta nhận thấy cường độ của các mode dao động này giảm mạnh.



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

Quan sát kĩ trên Hình 5.6a, ta nhận thấy mode A_1-1, A_1-2 của mẫu BFNO dịch về phía số sóng thấp. Như đã biết trong chương 3 và chương 4 mode dao động A_1-1, A_1-2 đặc trưng cho dao động của liên kết Bi - O, khi Ni^{2+} thay thế vào vị trí Fe^{3+} làm liên kết Ni/Fe – O bị co lại, liên kết Bi – O bị kéo dãn ra dẫn tới đỉnh A_1-1, A_1-2 dịch về phía số sóng thấp. Đối với các mẫu pha tạp đồng thời (Nd^{3+}-Ni^{2+}), mode A_1-1, A_1-2 có xu hướng dịch sang phía số sóng cao so với mẫu BFNO (Hình 5.7a). Sự thay đổi này 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. Các nghiên cứu trước đây chỉ ra liên kết cộng hoá trị Bi - O đóng góp bởi electron lẻ cặp $6s^26p^0$ của Bi và $2p^6$ của O. Khi Nd^{3+} thay thế vị trí Bi^{3+} sẽ làm giảm số lượng electron lẻ cặp và khối lượng nguyên tử Nd nhỏ hơn khối lượng nguyên tử Bi là những nguyên nhân dẫn tới sự thay đổi tần số dao động của các mode đặc trưng cho dao động của liên kết Bi - O [104, 105, 147]. Hơn nữa, các nghiên cứu trước đây cũng cho thấy phổ tán xạ Raman của mẫu BFO pha tạp đồng thời ion đất hiếm và kim loại chuyển tiếp có các mode dao động (ở vùng số sóng thấp) dịch về phía số sóng cao là do ion đất hiếm thay thế vị trí Bi^{3+}, các mode dao động (ở vùng số sóng cao) dịch nhẹ về phía số sóng cao là do ion kim loại chuyển tiếp thay thế vị

trí Fe^{3+} [102, 103, 143]. Nghiên cứu của Yoo và cộng sự [140] thì chỉ ra khi thay thế đồng thời ion Bi^{3+} và Fe^{3+} bằng ion Dy^{3+} và Co^{2+} làm giảm số electron lẻ cặp và xuất hiện các nút khuyết O, kết quả làm cho các mode dao động dịch chuyển về phía số sóng thấp. Hình 5.6b là phổ tán xạ Raman của các mẫu trong hệ SNiGd cho thấy có sự thay đổi tương tự như các mẫu trong hệ SNiNd. Cường độ các đỉnh phổ Raman giảm mạnh khi pha tạp đồng thời (Gd^{3+} - Ni^{2+}) vào mạng chủ $BiFeO_3$. 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 $Gd^{3+} \geq 12,5\%$ mol, các mode dao động bị dập tắt. Đây là dấu hiệu cho thấy có sự chuyển pha cấu trúc của vật liệu. Kết quả này phù hợp với kết quả XRD đã chỉ ra cấu trúc tinh thể có dấu hiệu chuyển pha khi nồng độ tạp chất tăng tới 15% mol.

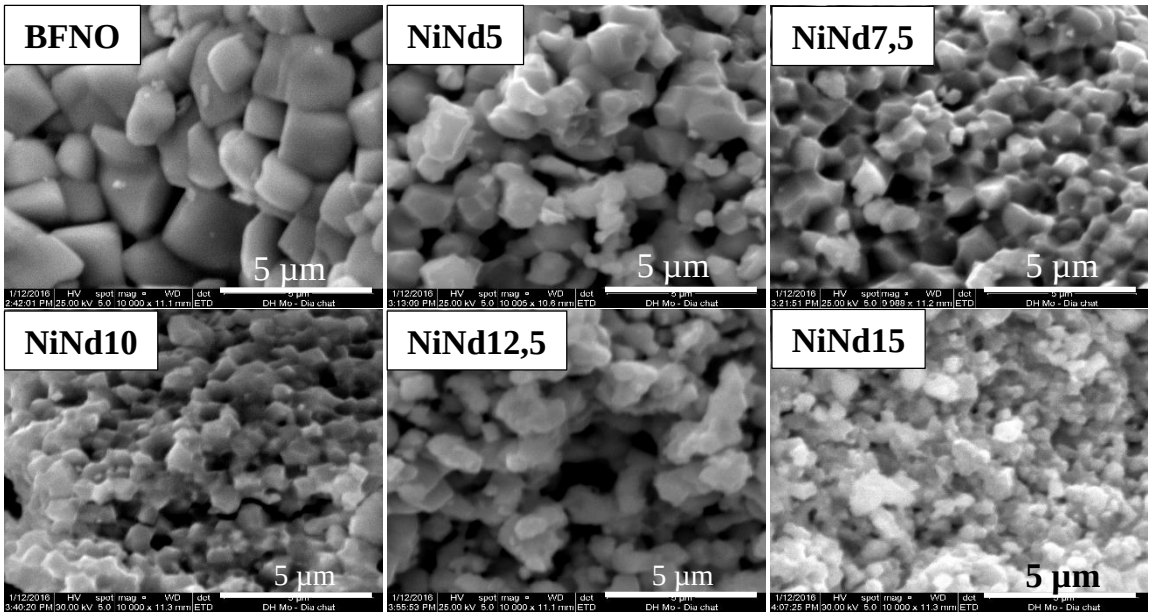


Hình 5.7. Vị trí các mode A_1-1, A_1-2 thay đổi theo nồng độ tạp chất (a) Hệ SNiNd; (b) Hệ SNiGd

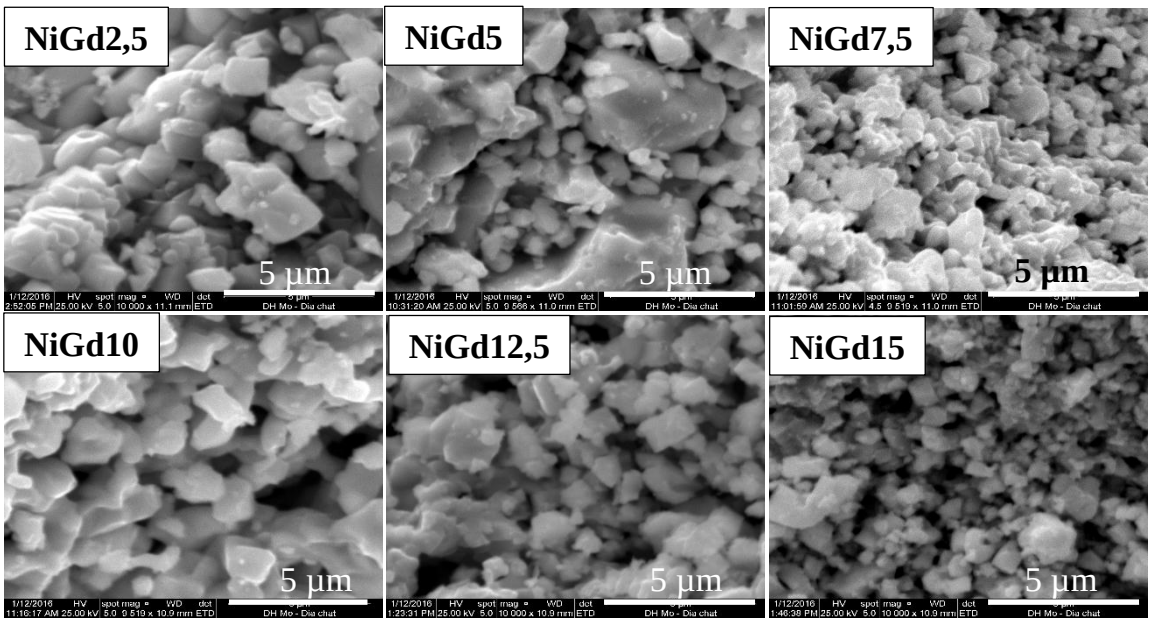
5.1.3. Hình thái bề mặt của vật liệu $Bi_{1-x}RE_xFe_{0,975}Ni_{0,025}O_3$

Ảnh SEM của các mẫu trong hệ SNiNd và hệ SNiGd lần lượt được biểu diễn trên Hình 5.8 và Hình 5.9. Quan sát ảnh SEM của các mẫu trong hệ SNiNd ta nhận thấy kích thước hạt và hình thái bề mặt của các mẫu là khá đồng đều. Kích thước hạt của mẫu chỉ pha tạp ion Ni^{2+} khoảng 2 µm. Đối với các mẫu pha tạp đồng thời (Nd^{3+} - Ni^{2+}) kích thước hạt giảm khi nồng độ ion Nd^{3+} tăng. Ảnh SEM của các mẫu trong

hệ SNiGd cho thấy kích thước hạt và hình thái bề mặt của mẫu kém đồng đều hơn so với ảnh SEM của các mẫu trong hệ SNiNd.



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

Ngoài ra, ta có thể thấy kích 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

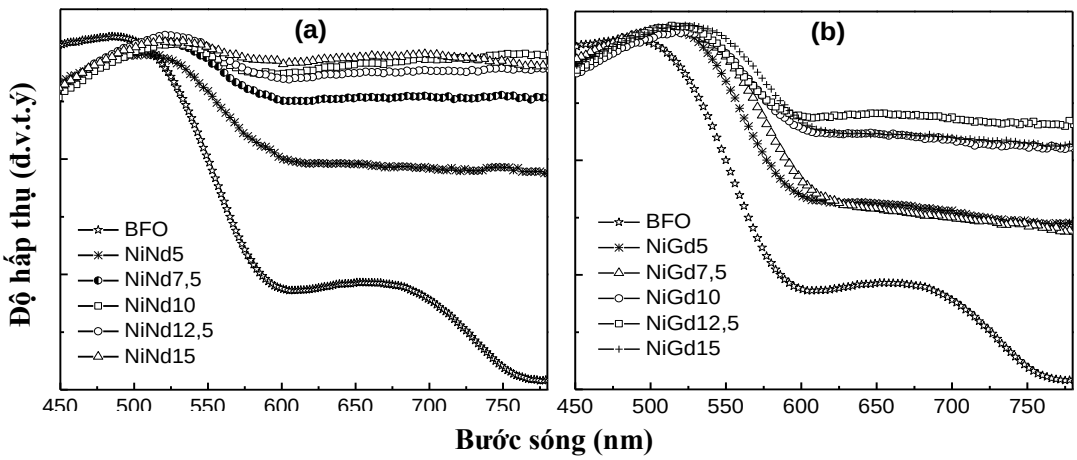
này cho thấy hạt được xác định từ ảnh SEM gồm nhiều tinh thể. Khi nồng độ ion đất hiếm tăng cả kích thước hạt xác định theo ảnh SEM và kích thước tinh thể xác định từ dữ liệu giản đồ XRD đều giảm. Nguyên nhân là mẫu pha tạp đồng thời (Nd^{3+} - Ni^{2+}) hoặc (Gd^{3+}- Ni^{2+}) xuất hiện các nút khuyết O và các khuyết tật trong mạng tinh thể làm giảm tính chất tuần hoàn và hạn chế sự phát triển kích thước hạt.

Những biến đổi về cấu trúc tinh thể, hình thái bề mặt vật liệu khi pha tạp đồng thời (Nd^{3+} - Ni^{2+}) hoặc (Gd^{3+}-Ni^{2+}) sẽ làm thay đổi tính chất vật lí của vật liệu. Trong các phần tiếp theo chúng tôi sẽ đề cập tới ảnh hưởng (Nd^{3+}- Ni^{2+}) hoặc (Gd^{3+} - Ni^{2+}) pha tạp đồng thời vào mạng chủ $BiFeO_3$ lên các tính chất vật lí của vật liệu này.

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 $Bi_{1-x}RE_xFe_{0,975}Ni_{0,025}O_3$

Như đã trình bày trong chương 3 và chương 4, phổ hấp thụ quang học của vật liệu $BiFeO_3$ xuất hiện đỉnh hấp ở vị trí bước sóng 500 nm, bờ hấp thụ ở khoảng bước sóng 500 ÷ 600 nm và 650 ÷ 750 nm. Khi pha tạp ion đất hiếm vào vật liệu $BiFeO_3$ làm giảm độ rộng vùng cấm hiệu dụng của vật liệu. Trong mục này, chúng tôi trình bày ảnh hưởng của ion đất hiếm và Ni^{2+} pha tạp đồng thời vào vật liệu $BiFeO_3$ lên tính chất quang học của vật liệu này.



Hình 5.10. Phổ hấp thụ của các mẫu pha tạp đồng thời (Nd^{3+}- Ni^{2+}) hoặc (Gd^{3+}-Ni^{2+}): (a) Hệ SNiNd và (b) Hệ SNiGd

Hình 5.10 là phổ hấp thụ quang học của mẫu BFO và 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 đỉnh hấp thụ, bờ hấp thụ (500 ÷ 600 nm) và chân bờ hấp thụ về phía bước sóng lớn khi nồng độ tạp chất tăng. Ta đã biết khi pha tạp ion đất hiếm vào mạng chủ $BiFeO_3$ làm dịch bờ hấp thụ về phía bước sóng lớn dẫn tới giảm độ rộng vùng cấm hiệu dụng của vật liệu này. Hình 5.10 cho thấy phổ hấp thụ của các mẫu BFO pha tạp đồng thời (Nd^{3+} - Ni^{2+}) hoặc (Gd^{3+}- Ni^{2+}) có bờ hấp thụ dịch về phía bước sóng lớn nhiều hơn so với mẫu BFO chỉ pha tạp ion đất hiếm cùng nồng độ. Để đánh giá ảnh hưởng của nồng độ tạp chất lên E_g của vật liệu, chúng tôi tiến hành xác định E_g bằng cách tương tự như đã làm với mẫu BFO và mẫu BFO pha tạp ion đất hiếm. Giá trị E_g của các mẫu trong hệ SNiNd và hệ SNiGd (tính cho bờ hấp thụ ở vị trí bước sóng 500 ÷ 600 nm) được trình bày trong Bảng 5.6 và Bảng 5.7.

Bảng 5.6. Độ rộng vùng cấm của các mẫu trong hệ SNiNd

Mẫu	BFO	NiNd5	NiNd7,5	NiNd10	NiNd12,5	NiNd15
E_g (eV)	2,02	1,85	1,75	1,74	1,74	1,63

Bảng 5.7. Độ rộng vùng cấm của các mẫu trong hệ SNiGd

Mẫu	BFO	NiGd5	NiGd7,5	NiGd10	NiGd12,5	NiGd15
E_g (eV)	2,02	1,81	1,75	1,68	1,68	1,68

Ta có thể nhận thấy giá trị E_g của các mẫu pha tạp đồng thời (Nd^{3+} - Ni^{2+}) hoặc (Gd^{3+}- Ni^{2+}) nhỏ hơn E_g của mẫu BFO và giảm dần khi nồng độ tạp chất tăng. Nguyên nhân là: (i) Như đã đề cập trong chương 4, khi các ion đất hiếm thay thế vị trí Bi^{3+} tạo ra các mức năng lượng tạp chất trong vùng cấm và gây ra các hiện tượng méo mạng dẫn tới giảm độ rộng vùng cấm hiệu dụng của vật liệu; (ii) Trong mục 5.1.1 chúng ta đã thấy khi Ni^{2+} thay thế vị trí Fe^{3+} làm xuất hiện các nút khuyết O. Sự xuất hiện các nút khuyết O là nguyên nhân gây nên các hiện tượng méo mạng tinh thể. Do đó có thể tạo ra các mức năng lượng tạp chất trong vùng cấm làm giảm độ rộng vùng cấm hiệu dụng của vật liệu. Nghiên cứu của Yu [144], Mishra [89] chỉ ra khi Ni (hoặc

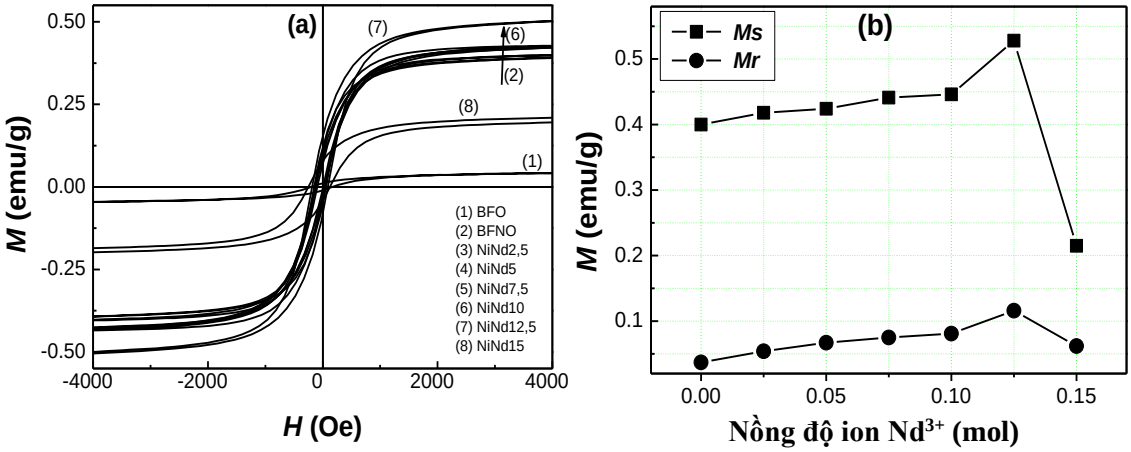
Mn) thay thế vị trí Fe trong cấu trúc $BiFeO_3$ tạo ra các mức năng lượng tạp chất trong vùng cấm dẫn tới giảm độ rộng vùng cấm hiệu dụng của vật liệu.

Như vậy, khi RE^{3+} (*RE* = Nd, Gd) thay thế vị trí Bi^{3+} và Ni^{2+} thay thế vị trí Fe^{3+} trong mạng chủ $BiFeO_3$ đều tạo ra các mức năng lượng tạp chất trong vùng cấm. Kết quả làm giảm độ rộng vùng cấm hiệu dụng của vật liệu.

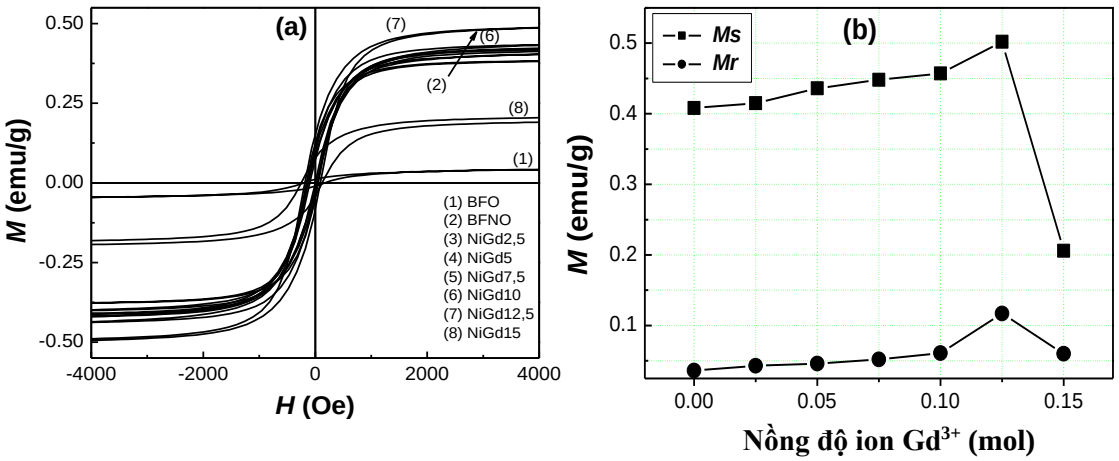
5.2.2. Tính chất từ của vật liệu $Bi_{1-x}RE_xFe_{0,975}Ni_{0,025}O_3$

Chu trình từ trễ của các mẫu trong hệ SNiNd và hệ SNiGd được đo ở nhiệt độ phòng với từ trường ngoài khoảng 10 kOe được trình bày trên Hình 5.11a và Hình 5.12a. Ta nhận thấy, các mẫu pha tạp đồng thời (Nd^{3+} - Ni^{2+}) hoặc (Gd^{3+}- Ni^{2+}) có *Ms, Mr* lớn hơn nhiều (khoảng 8 ÷ 10 lần) so với *Ms, Mr* của mẫu BFO. Trong cả hai hệ SNiNd và SNiGd, các đại lượng này 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). Như chúng ta đã biết vật liệu $BiFeO_3$ thể hiện trật tự phản sắt từ, tính chất từ có nguồn gốc từ tương tác trao đổi gián tiếp giữa các ion Fe^{3+} thông qua ion O^{2-}. Kết quả thực nghiệm của chúng tôi cho thấy vật liệu $BiFeO_3$ thể hiện trật tự sắt từ yếu có *Ms* = 0,053 emu/g, *Mr* = 0,011 emu/g và *Hc* = 191 Oe. Khi so sánh *Ms, Mr* của các mẫu BFNO và mẫu BFO, ta nhận thấy mẫu BFNO có *Ms, Mr* tăng rõ rệt. Nguyên nhân là hoá trị của Ni nhỏ hơn hóa trị của Fe nên trong mẫu xuất hiện các nút khuyết O để đảm bảo sự cân bằng điện tích. Ngoài ra, do sự sai khác về hoá trị giữa ion Ni^{2+} và ion Fe^{3+} nên trong mẫu BFNO ngoài tương tác siêu trao đổi Fe^{3+}- O^{2-} - Fe^{3+} thì còn xuất hiện thêm các tương tác siêu trao đổi Ni^{2+} - O^{2-} - Fe^{3+} và Ni^{2+} - O^{2-} - Ni^{2+} làm cho từ độ của mẫu tăng đáng kể. Đối với các mẫu pha tạp đồng thời (Nd^{3+} - Ni^{2+}) hoặc (Gd^{3+}- Ni^{2+}) ta nhận thấy *Ms, Mr* của mẫu tăng khi nồng độ ion Nd^{3+} (hoặc Gd^{3+}) tăng từ 0 tới 12,5% mol. Điều này có thể giải thích là 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. Kết quả này có sự tương tự với nghiên cứu của Suresh và cộng sự [123] đã chỉ ra khi ion đất hiếm (Ho^{3+}, Gd^{3+}) thay thế vị trí ion Bi^{3+} làm giảm độ dài liên kết Fe - O, góc liên kết Fe - O - Fe, đồng thời xuất hiện các thêm các tương

tác từ giữa ion RE^{3+} - O^{2-} - RE^{3+}, Fe^{3+} - O^{2-} - RE^{3+} làm tăng từ độ của mẫu [72]. Các nghiên cứu trước đây còn chỉ ra rằng, khi pha tạp đồng thời ion đất hiếm và kim loại chuyển tiếp vào mạng chủ $BiFeO_3$ thì độ dài liên kết, góc liên kết và kích thước hạt giảm dẫn tới từ độ của mẫu tăng [53, 66]. Trong cả hai hệ SNiNd và SNiGd, ta nhận thấy khi nồng độ tạp chất tăng tới 15% mol giá trị *Ms* và *Mr* của mẫu này có chiều hướng giảm. Nguyên nhân là ở nồng độ này vật liệu có dấu hiệu chuyển pha cấu trúc như đã thấy trong kết quả đo XRD và phổ tán xạ Raman, kết quả làm cho từ độ của các mẫu này giảm (Hình 5.11).

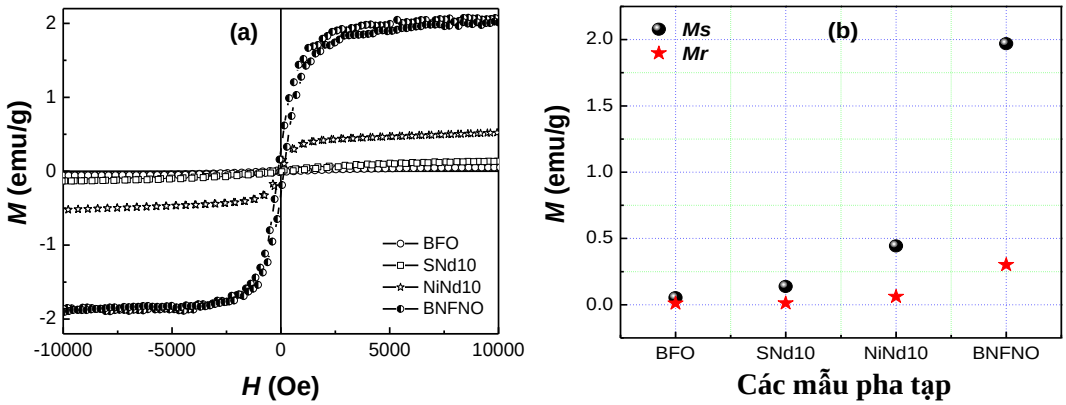


Hình 5.11. (a) Chu trình từ trễ của mẫu BFO và các mẫu trong hệ SNiNd; (b) Giá trị Ms, Mr thay đổi theo nồng độ ion Nd^{3+}



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+}

Để thấy rõ ảnh hưởng của ion Nd^{3+} và Ni^{2+} khi pha tạp đồng thời vào mạng chủ $BiFeO_3$ lên tính chất từ của vật liệu, chúng tôi đo chu trình từ trễ của mẫu pha tạp 10% mol Nd^{3+} và 5% mol Ni^{2+} (mẫu BNFNO) và so sánh với chu trình từ trễ của các mẫu BFO, SNd10 và NiNd10.

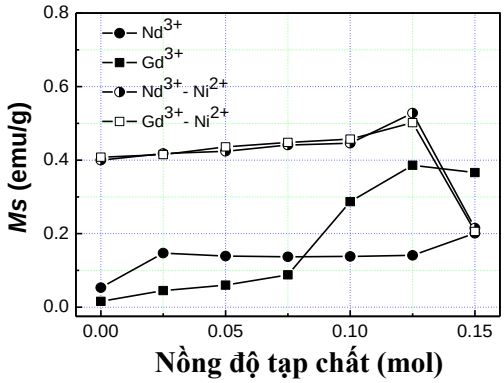


Hình 5.13. (a) Chu trình từ trễ và (b) Ms, Mr của các mẫu BFO, SNd10, NiNd10 và BNFNO

Hình 5.13 biểu diễn 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 và *Mr* là 0,011; 0,012; 0,061 và 0,301 emu/g tương ứng các mẫu BFO, SNd10, NiNd10 và BNFNO. Nguyên nhân là: (i) khi tăng nồng độ ion Ni^{2+} làm ra tăng số lượng tương tác trao đổi kép RE^{3+} - O^{2-} - Ni^{2+}, Fe^{3+} - O^{2-} - Ni^{2+} dẫn tới *Ms* của vật liệu tăng; (ii) nồng độ ion Ni^{2+} tăng làm ra tăng nút khuyết O dẫn tới *Ms* của vật liệu tăng; (iii) đóng góp của pha $Bi_2Fe_4O_9$ làm cho từ độ của mẫu BNFNO lớn hơn hẳn so với các mẫu còn lại.

Các kết quả thu được ở trên cho thấy tính chất từ của vật liệu $BiFeO_3$ được cải thiện khi pha tạp đồng thời (Nd^{3+} - Ni^{2+}) hoặc (Gd^{3+} - Ni^{2+}). Trong cả hai hệ SNiNd và SNiGd, 12,5% mol RE^{3+} và 2,5% mol Ni^{2+} pha tạp đồng thời vào mạng chủ $BiFeO_3$ là thích hợp để cải thiện tính chất sắt từ của vật liệu. Hình 5.14 là giá trị *Ms* của mẫu pha tạp đồng thời và mẫu chỉ pha tạp ion đất hiếm ở các nồng độ tạp chất khác nhau. 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. Nguyên nhân là

mẫu pha tạp đồng thời có số nút khuyết O nhiều và các tương tác trao đổi kép RE^{3+} - O^{2-} -Ni^{2+} và Fe^{3+} - O^{2-} - Ni^{2+}.



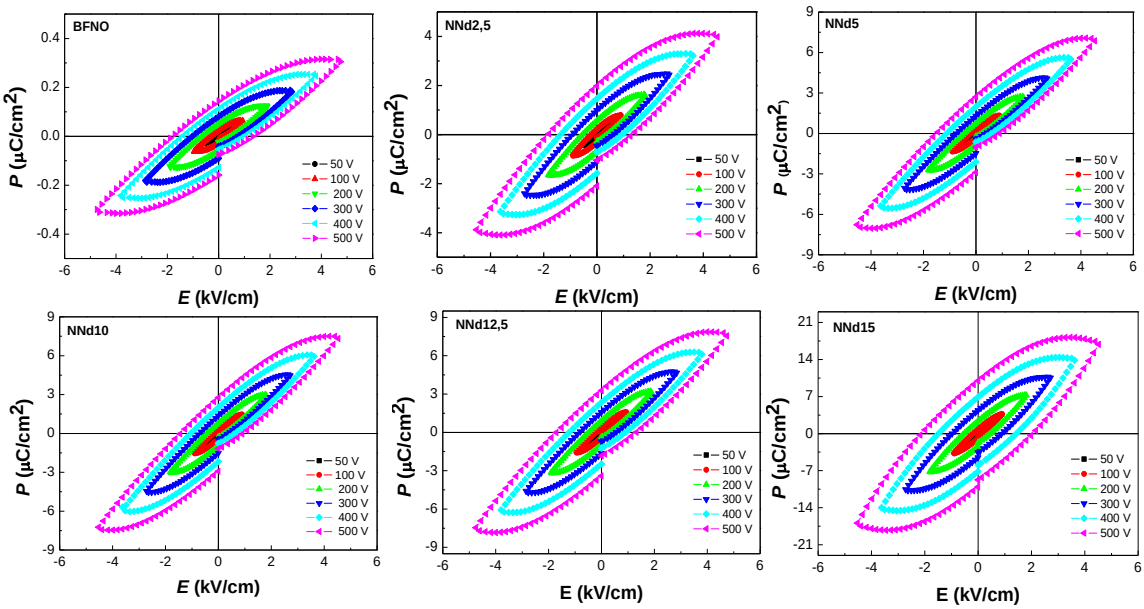
Hình 5.14. Giá trị Ms của mẫu pha tạp đồng thời (Nd^{3+}-Ni^{2+}) hoặc (Gd^{3+}-Ni^{2+}) và mẫu chỉ pha tạp ion đất hiếm Nd^{3+} hoặc Gd^{3+} thay đổi theo nồng độ tạp chất

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

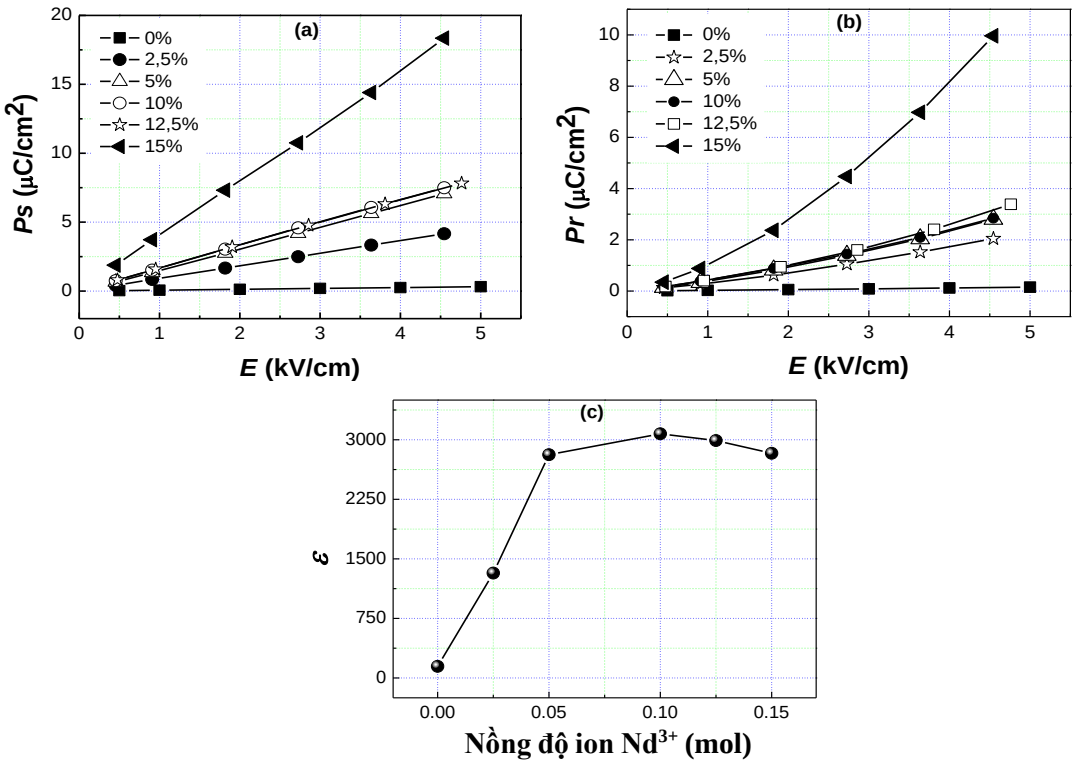
Chúng ta đã biết vật liệu $BiFeO_3$ tồn tại đồng thời hai trật tự phản sắt từ và sắt điện trong cùng một trạng thái. Khi pha tạp đồng thời ion đất hiếm và kim loại chuyển tiếp vào mạng chủ $BiFeO_3$ đã cải thiện tính chất từ của vật liệu. Trong phần này, chúng tôi trình bày ảnh hưởng của ion đất hếm và kim loại chuyển tiếp pha tạp đồng thời vào mạng chủ $BiFeO_3$ lên tính chất sắt điện của vật liệu này.

Các nghiên cứu trước đây cho thấy đơn tinh thể $BiFeO_3$ theo phương <100> và <111> có độ phân cực điện bão hoà tương ứng là 3,5 và 6,1 μC/cm^2 [73, 114, 131]. Vật liệu $BiFeO_3$ dạng khối có độ phân điện bão hoà nhỏ hơn (khoảng 0,12 ÷ 1,02 μC/cm^2) [69, 77]. Khi pha tạp ion đất hiếm, ion kim loại chuyển tiếp vào mạng chủ $BiFeO_3$ làm tăng tính chất sắt điện của vật liệu [81, 117, 129, 138]. Kết quả nghiên cứu của chúng tôi cho thấy tính chất sắt điện của vật liệu $BiFeO_3$ được cải thiện bằng cách pha tạp đồng thời (Nd^{3+} - Ni^{2+}) hoặc (Gd^{3+} - Ni^{2+}) vào mạng chủ $BiFeO_3$. Hình 5.15 là chu trình điện trễ của các mẫu trong hệ SNiNd được đo với điện trường ngoài cực đại khác nhau. Ta nhận thấy tất cả các mẫu đều thể hiện tính chất sắt điện. Trong mục 4.2.4 chúng ta đã thấy vật liệu $BiFeO_3$ có *Ps* = 0,129 ÷ 1,260 μC/cm^2, *Pr* = 0,083 ÷ 0,749 μC/cm^2. So sánh *Ps*, *Pr* của các mẫu trong hệ SNiNd với mẫu BFO, chúng

tôi nhận thấy mẫu pha tạp đồng thời (Nd^{3+} - Ni^{2+}) có *Ps* và *Pr* lớn hơn. Giá trị *Ps*, *Pr* đều tăng khi tăng nồng độ ion Nd^{3+} (Hình 5.16a-b).



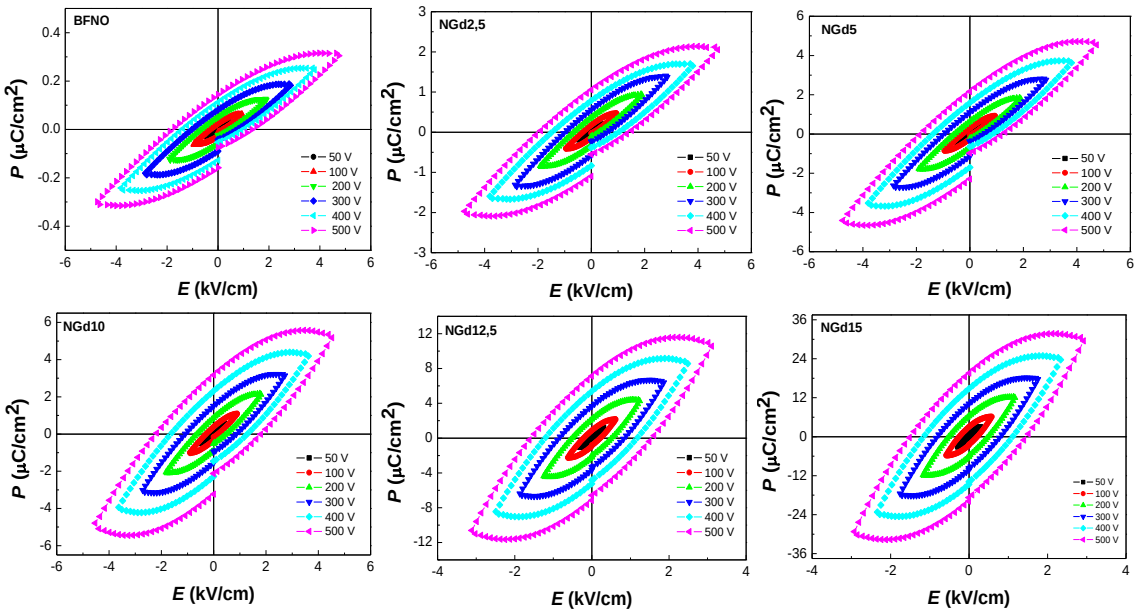
Hình 5.15. Chu trình điện trễ của các mẫu trong hệ SNiNd



Hình 5.16. Các đặc trưng cho tính chất sắt điện của các mẫu trong hệ SNiNd (a) Độ phân cực điện bão hòa; (b) Độ phân cực điện dư và (c) Hằng số điện môi

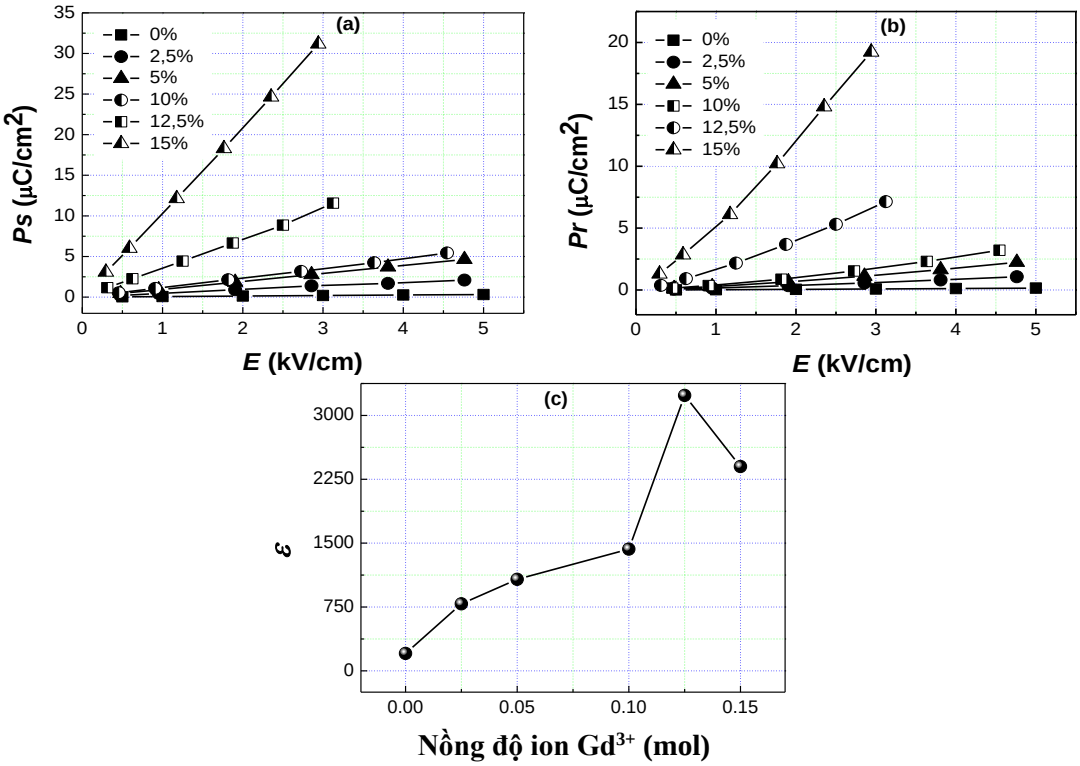
Hình 5.16c biểu diễn sự thay đổi hằng số điện môi của các mẫu trong hệ SNiNd theo nồng độ ion Nd^{3+}. Ta nhận thấy hằng số điện môi của các mẫu trong hệ SNiNd đều lớn hơn hằng số điện môi của vật liệu $BiFeO_3$. Hằng số điện môi tăng mạnh khi nồng độ ion Nd^{3+} tăng từ 0 tới 10% mol dẫn tới độ phân cực điện của vật liệu tăng. Khi nồng độ ion Nd^{3+} > 10% mol, hằng số điện môi có sự giảm nhẹ.

Như vậy, khi pha tạp đồng thời (Nd^{3+} - Ni^{2+}) vào mạng chủ $BiFeO_3$ đã cải thiện tính chất sắt điện của vật liệu này. Nguyên nhân làm cho *Ps* và *Pr* tăng là: (i) trật tự sắt điện của vật liệu $BiFeO_3$ có nguồn gốc từ các electron lẻ cặp $6s^2$ của ion Bi^{3+} và mất trật tự trong cấu trúc. Khi ion Nd^{3+} thay thế vị trí ion Bi^{3+} làm mất trật tự cấu trúc của vật liệu dẫn tới thay đổi trật tự sắt điện của vật liệu; (ii) ion Ni^{2+} thay thế vị trí ion Fe^{3+} làm tăng các nút khuyết O, vị trí Fe^{3+} được thay Ni^{2+} bị lệch khỏi tâm bát diện ảnh hưởng tới tính chất sắt điện của vật liệu; (iii) ion Nd^{3+} thay thế vào vị trí ion Bi^{3+} sẽ hạn chế sự bay hơi của Bi, tăng khả năng phân cực điện trong vật liệu [141]. Các nghiên cứu trước đây cũng chỉ ra rằng khi pha tạp đồng thời ion đất hiếm và ion kim loại chuyển tiếp vào mạng chủ $BiFeO_3$ gây ra sự lệch tâm bát FeO_6 dẫn tới tăng tính chất sắt điện của vật liệu [140, 143].



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

Để có thêm thông tin khẳng định ion đất hiếm và ion Ni^{2+} ảnh hưởng lên tính chất sắt điện của vật liệu $BiFeO_3$. Chúng tôi khảo sát chu trình điện trễ của các mẫu trong hệ SNiGd, các điều kiện đo giống với khi đo chu trình điện trễ của hệ SNiNd. Hình 5.17 là chu trình điện trễ của các mẫu trong hệ SNiGd, ta nhận thấy các mẫu trong hệ SNiGd thể hiện tính chất sắt điện. Giá trị *Ps, Pr* đều tăng khi nồng độ ion Gd^{3+} tăng. Giá trị *Ps, Pr* thay đổi theo nồng độ tạp chất được chỉ ra trên Hình 5.18a-b. Các nghiên cứu trước đây cho thấy khi pha tạp ion Gd^{3+} vào mạng chủ $BiFeO_3$ làm cho *Ps* và *Pr* tăng [28, 129]. Nghiên cứu của Chen và cộng sự [28] cho thấy pha tạp ion Gd^{3+} vào mạng chủ $BiFeO_3$ với nồng độ là 15% mol làm tăng tính chất sắt điện của vật liệu này, *Pr* tăng từ 0,14 tới 0,81 $\mu C/cm^2$. Kết quả nghiên của chúng tôi cho thấy khi pha tạp đồng thời (Gd^{3+} - Ni^{2+}) vào mạng chủ $BiFeO_3$, *Ps* và *Pr* của vật liệu này tăng mạnh và tăng theo nồng độ ion Gd^{3+} (Hình 5.18a-b).



Hình 5.18. Các đặc trưng cho tính chất sắt điện của các mẫu trong hệ SNiGd (a) Độ phân cực điện bão hòa; (b) Độ phân cực điện dư và (c) Hằng số điện môi

Khi so sánh giá trị *Ps, Pr* của các mẫu trong hệ SNiGd với các mẫu trong hệ SGd và mẫu BFO, chúng tôi nhận thấy *Ps, Pr* của hệ SNiGd có giá trị lớn hơn nhiều so với

các mẫu trong hệ SGd và mẫu BFO. Tương tự như hệ SNiNd, hằng số điện môi của các mẫu trong hệ SNiGd lớn hơn so với mẫu BFO và tăng khi nồng nồng độ ion Gd^{3+} tăng từ 0 tới 12,5% mol. Hằng số điện môi giảm nhẹ khi nồng độ ion Gd^{3+} tăng tới 15% mol (Hình 5.18c). Nguyên nhân là khi nồng độ ion Gd^{3+} tăng tới 15% mol, mẫu có dấu hiệu chuyển pha cấu trúc (như đã trình bày trong phần 5.1.1) làm giảm hằng số điện môi.

Từ những kết quả thu được ở trên, ta có thể 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 cả 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+}.

Kết luận chương 5

Từ những kết quả thu được, các kết luận chính được rút ra trong chương này như sau:

1. Khi pha tạp đồng thời (Nd^{3+} - Ni^{2+}) hoặc (Gd^{3+} - Ni^{2+}) vào mạng chủ $BiFeO_3$ sẽ tạo ra các mức năng lượng tạp chất trong vùng cấm dẫn tới giảm độ rộng vùng cấm hiệu dụng của vật liệu. Khi nồng độ tạp chất tăng từ 0 tới 15% mol, độ rộng vùng cấm hiệu dụng các mẫu trong hệ SNiNd và SNiGd có giá trị tương ứng trong khoảng 2,01 ÷ 1,63 eV và 2,01 ÷ 1,68 eV.
2. Khi pha tạp đồng thời (Nd^{3+} - Ni^{2+}) hoặc (Gd^{3+} - Ni^{2+}) vào mạng chủ $BiFeO_3$ đã cải thiện tính chất sắt từ, sắt điện của vật liệu này. Trong cả hai hệ, *Ms*, *Mr* có giá trị lớn nhất khi nồng độ tạp chất là 12,5% mol. Pha tạp đồng thời 12,5% mol Nd^{3+} (hoặc Gd^{3+}) và 2,5% mol Ni^{2+} vào mạng chủ $BiFeO_3$, tính chất ferroic của vật liệu $BiFeO_3$ được cải thiện tốt nhất.

KẾT LUẬN

Qua phân tích các kết quả nghiên cứu đã trình bày ở trên, những kết luận chính của luận án được rút ra như sau:

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 vật liệu $BiFeO_3$ 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

I. Các công trình sử dụng trong luận án

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 Viết 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 Viết 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.

II. Các công trình có liên quan tới luận án

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.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Tài liệu tiếng việt

1. Đào Khắc An (2012), "Một số phương pháp vật lí thực nghiệm hiện đại", *NXB Giáo dục Việt Nam*.
2. Nguyễn Văn Đăng (2012), "Chế tạo và nghiên cứu tính chất điện từ của perovskite ABO_3 ($BaTi_{1-x}Fe_xO_3$ & $BaTi_{1-x}Mn_xO_3$)", *Luận án tiến sĩ Khoa học vật liệu*.
3. Trần Quang Đạt và Đỗ Quốc Hùng (2012), "Tổng hợp và nghiên cứu hằng số điện môi - độ từ thẩm phức của vật liệu multiferroic $BiFeO_3$ – $CoFe_2O_4$", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ* 50 (1A), pp. 30-36.
4. Nguyễn Hữu Đức (2008), "Vật liệu từ cấu trúc nanô và điện tử học spin", *NXB ĐHQG Hà Nội*.
5. Nguyễn Văn Minh (2012), "Những vấn đề cơ bản của phổ học", *NXB ĐHSP Hà Nội*.
6. Đào Nguyên Hoài Nam (2001), "Các tính chất thuỷ tinh từ trong một số vật liệu perovskite ABO_3", *Luận án tiến sĩ vật lí*.
7. Lê Thị Mai Oanh (2016), "Nghiên cứu chế tạo và khảo sát một số tính chất vật lí của họ vật liệu trên nền $PbTiO_3$", *Luận án tiến sĩ vật lí*.
8. Phạm Thanh Phong (2010), "Hiệu ứng từ trở từ trường thấp trong vật liệu $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$ và vật liệu tổ hợp $(1-x)La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3 + xA$ (A: Al_2O_3 và Ag)", *Luận án tiến sĩ Khoa học vật liệu*.

Tài liệu tiếng anh

9. Ablat A., Wu R., Mamat M., Li J., Muhemmed E., Si C., Wu R., Wang J., Qian H., and Ibrahim K. (2014), "Structural analysis and magnetic properties of Gd doped $BiFeO_3$ ceramics", *Ceram. Int.* 40(9A), pp. 14083–14089.
10. Alokmishra (2009), "Mechanosynthesis and characterization of $Bi_{1-x}Gd_xFeO_3$ multiferroic materials", *Doctor of Philosophy*.
11. Arnold D., Knight K., Morrison F., and Lightfoot P. (2009), "Ferroelectric-Paraelectric Transition in $BiFeO_3$: Crystal Structure of the Orthorhombic β Phase", *Phys. Rev. Lett.* 102(2).
12. Arya G.S., Sharma R.K., and Negi N.S. (2013), "Enhanced magnetic properties of Sm and Mn co-doped $BiFeO_3$ nanoparticles at room temperature", *Mater. Lett.* 93, pp. 341-344.
13. Ascher E., Rieder H., Schmid H., and Stössel H. (1966), "Some Properties of Ferromagnetoelectric Nickel- iodine Boracite, $Ni_3B_7O_{13}I$ ", *J. Appl. Phys.* 37, pp. 1404.

14. Azuma M., Kanda H., Belik A.A., Shimakawa Y., and Takano M. (2007), "Magnetic and structural properties of $BiFe_{1-x}Mn_xO_3$", *J. Magn. Magn. Mater.* 310(2), pp. 1177-1179.

15. Barsoukov E. and Macdonald J.R. (2005), "Impedance Spectroscopy", *Library of Congress Cataloging-in-Publication Data: ISBN: 0-471-64749-7, Printed in the United States of America*.

16. Basu S.R., Martin L.W., Chu Y.H., Gajek M., Ramesh R., Rai R.C., Xu X., and Musfeldt J.L. (2008), "Photoconductivity in $BiFeO_3$ thin films", *Appl. Phys. Lett.* 92(9), pp. 091905.

17. Binek C. and Doudin B. (2005), "Magnetoelectronics with magnetoelectrics", *J. Phys: Cond. Mat.* 17, pp. L39–L44.

18. Biswal M.R., Nanda J., Mishra N.C., Anwar S., and Mishra A. (2014), "Dielectric and impedance spectroscopic studies of multiferroic $BiFe_{1-x}Ni_xO_3$", *Adv. Mat. Lett.* 5(9), pp. 531-537.

19. Brink J.v.d. and Khomskii D.I. (2008), "Multiferroicity due to charge ordering", *J. Phys. Condens. Matter.* 20(43), pp. 434217.

20. Catalan G. and Scott J.F. (2009), "Physics and Applications of Bismuth Ferrite", *Adv. Mater.* 21(24), pp. 2463-2485.

21. Cazayous M., Gallais Y., Sacuto A., de Sousa R., Lebeugle D., and Colson D. (2008), "Possible Observation of Cycloidal Electromagnons in $BiFeO_3$", *Phys. Rev. Lett.* 101, pp. 037601.

22. Cazayous M., Malka D., Lebeugle D., and Colson D. (2007), "Electric field effect on $BiFeO_3$ single crystal investigated by Raman spectroscopy", *Appl. Phys. Lett.* 91, pp. 071910.

23. Chakrabarti K., Das K., Sarkar B., and De S.K. (2011), "Magnetic and dielectric properties of Eu-doped $BiFeO_3$ nanoparticles by acetic acid-assisted sol-gel method", *J. Appl. Phys.* 110, pp. 103905.

24. Chakrabarti K., Das K., Sarkar B., Ghosh S., and De S.K. (2012), "Enhanced magnetic and dielectric properties of Eu and Co co-doped $BiFeO_3$ nanoparticles", *Appl. Phys. Lett.* 101, pp. 042401.

25. Chandra Sati P., Arora M., Chauhan S., Kumar M., and Chhoker S. (2014), "Effect of Dy substitution on structural, magnetic and optical properties of $BiFeO_3$ ceramics", *J. Phys. Chem. Solids* 75(1), pp. 105-108.

26. Chen P., Podraza N.J., Xu X.S., Melville A., Vlahos E., Gopalan V., Ramesh R., Schlom D.G., and Musfeldt J.L. (2010), "Optical properties of quasi-tetragonal $BiFeO_3$ thin films", *Appl. Phys. Lett.* 96, pp. 131907.

27. Chen X.Z., Qiu Z.C., Zhou J.P., Zhu G., Bian X.B., and Liu P. (2011), "Large-scale growth and shape evolution of bismuth ferrite particles with a hydrothermal method", *Mater. Chem. Phys.* 126, pp. 560 - 567.

28. Chen Z., Wang C., Li T., Hao J., and Zhang J. (2010), "Investigation on Electrical and Magnetic Properties of Gd-doped $BiFeO_3$", *J. Supercond. Nov. Magn.* 23(4), pp. 527-530.

29. Chmaissem O., Dabrowski B., Kolesnik S., Mais J., Brown D.E., Kruk R., Prior P., Pyles B., and Jorgensen J.D. (2001), "Relationship between structural parameters and the Néel temperature in $Sr_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) and $Sr_{1-y}Ba_yMnO_3$ ($y \leq 0.2$)", *Phys. Rev. B* 64, pp. 134412.

30. Chu Y.-H., Martin L.W., Holcomb M.B., and Ramesh R. (2007), "Controlling magnetism with multiferroics", *Mater. Today* 10(10), pp. 16-23.

31. Clark S.J. and Robertson J. (2007), "Band gap and Schottky barrier heights of multiferroic $BiFeO_3$", *Appl. Phys. Lett.* 90(13), pp. 132903.

32. Coondoo I., Panwar N., Rafiq M.A., Puli V.S., Rafiq M.N., and Katiyar R.S. (2014), "Structural, dielectric and impedance spectroscopy studies in $(Bi_{0.90}R_{0.10})Fe_{0.95}Sc_{0.05}O_3$ (R = La, Nd) ceramics", *Ceram. Int.* 40, pp. 9895-9902.

33. Coondoo I., Panwar N., Tomar A., Bdikin I., Kholkin A.L., Puli V.S., and Katiyar R.S. (2012), "Improved magnetic and piezoresponse behavior of cobalt substituted $BiFeO_3$ thin film", *Thin Solid Films* 520(21), pp. 6493-6498.

34. Dabrowski B., Chmaissem O., Mais J., Kolesnik S., Jorgensen J.D., and Short S. (2003), "Tolerance factor rules for $Sr_{1-x-y}Ca_xBa_yMnO_3$ perovskites", *J. Solid State Chem.* 170(1), pp. 154-164.

35. Dai H., Chen Z., Li T., and Li Y. (2012), "Microstructure and properties of Sm-substituted $BiFeO_3$ ceramics", *J. Rare Earth.* 30(11), pp. 1123-1128.

36. Dai Y.R., Xun Q., Zheng X., Yuan S., Zhai Y., and Xu M. (2012), "Magnetic properties of Ni-substituted $BiFeO_3$", *Physica B* 407, pp. 560–563.

37. Das S.R., Choudhary R.N.P., Bhattachary P., Katiyar R.S., Dutta P., Manivannan A., and Seehra M.S. (2007), "Structural and multiferroic properties of La-modified $BiFeO_3$ ceramics", *J. Appl. Phys.* 101, pp. 034104.

38. Di L.J., Yang H., Xian T., Li R.S., Feng Y.C., and Feng W.J. (2014), "Influence of precursor Bi^{3+}/Fe^{3+} ion concentration on hydrothermal synthesis of $BiFeO_3$ crystallites", *Ceram. Int.* 40(3), pp. 4575-4578.

39. Dung D.D., Thiet D.V., Odkhuu D., Cuong L.V., Tuan N.H., and Cho S. (2015), "Room-temperature ferromagnetism in Fe-doped wide band gap ferroelectric $Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$ nanocrystals", *Mater. Lett.* 156, pp. 129-133.

40. Egorysheva A.V., Milenov T.I., Ellert O.G., Avdeev G.V., Rafailov P.M., Efimov N.N., and Novotortsev V.M. (2015), "Magnetic glasseceramics containing multiferroic $BiFeO_3$ crystals", *Solid State Sci.* 40, pp. 31-35.

41. Erat S., Braun A., Piamonteze C., Liu Z., Ovalle A., Schindler H., Graule T., and Gauckler L.J. (2010), "Entanglement of charge transfer, hole doping, exchange interaction, and octahedron tilting angle and their influence on the conductivity of $La_{1-x}Sr_xFe_{0.75}Ni_{0.25}O_{3-\delta}$: A combination of x-ray spectroscopy and diffraction", *J. Appl. Phys.* 108(12), pp. 124906.

42. Feng B., Xue H., and Xiong Z. (2010), "Structure and multiferroic properties of Y-doped $BiFeO_3$ ceramics", *Chinese Sci. Bull.* 55(4-5), pp. 452-456.

43. Feng H.-J. (2015), "Photovoltaic and magnetic properties of $BiFeO_3/TiO_2$ heterostructures under epitaxial strain and an electric fiel", *Mater. Chem. Phys.* 153, pp. 405-409.

44. Fiebig M., Lottermoser T., Frohlich D., Goltsev A.V., and Pisarev R.V. (2002), "Observation of coupled magnetic and electric domains", *Nature* 419, pp. 818-820.

45. Fruth V., Popa M., Calderon-Moreno J.M., Anghel E.M., Berger D., Gartner M., Anastasescu M., Osiceanu P., and Zaharescu M. (2007), "Chemical solution deposition and characterization of $BiFeO_3$ thin films", *J. Eur. Ceram. Soc.* 27(13-15), pp. 4417-4420.

46. Fukumura H., Matsui S., Tonari N., Nakamura T., Hasuike N., Nishio K., Isshiki T., and Harima H. (2009), "Synthesis and Characterization of Mn-Doped $BiFeO_3$ Nanoparticles", *Acta Phs. Pol. A* 116(1), pp. 47-50.

47. Gaur A., Singh P., Choudhary N., Kumar D., Shariq M., Singh K., Kaur N., and Kaur D. (2011), "Structural, optical and magnetic properties of Nd-doped $BiFeO_3$ thin films prepared by pulsed laser deposition", *Physica B* 406, pp. 1877-1882.

48. Gautam A., Singh K., Sen K., Kotnala R.K., and Singh M. (2011), "Crystal structure and magnetic property of Nd doped $BiFeO_3$ nanocrytallites", *Mater. Lett.* 65(4), pp. 591-594.

49. Guo R., Fang L., Dong W., Zheng F., and Shen M. (2010), "Enhanced Photocatalytic Activity and Ferromagnetism in Gd doped $BiFeO_3$ Nanoparticles", *J. Phys. Chem. C* 114, pp. 21390–21396.

50. Guo X., Zhang Z., Sigle W., Wachsman E., and Waser R. (2005), "Schottky barrier formed by network of screw dislocations in $SrTiO_3$", *Appl. Phys. Lett.* 87(16), pp. 162105.

51. Hajra P., Maiti R.P., and Chakravorty D. (2012), "Room temperature magnetoelectric coupling in single crystal $Bi_2Fe_4O_9$ nanotubes grown within an anodic aluminum oxide template", *Mater. Lett.* 81, pp. 138-141.

52. Han S.H., Kim K.S., Kim H.G., Lee H.G., Kang H.W., Kim J.S., and Cheon C.I. (2010), "Synthesis and characterization of multiferroic $BiFeO_3$ powders fabricated by hydrothermal method", *Ceram. Int.* 36, pp. 1365-1372.

53. Hasan M., Basith M.A., Zubair M.A., Hossain M.S., Mahbub R., Hakim M.A., and Islam M.F. (2016), "Saturation magnetization and band gap tuning in $BiFeO_3$ nanoparticles via co-substitution of Gd and Mn", *J. Alloy. Compd.* 687, pp. 701-706.

54. Hermet P., Goffinet M., Kreisel J., and Ghosez P. (2007), "Raman and infrared spectra of multiferroic bismuth ferrite from first principles", *Phys. Rev. B* 75, pp. 220102.

55. Huo Y., Jin Y., and Zhang Y. (2010), "Citric acid assisted solvothermal synthesis of $BiFeO_3$ microspheres with high visible-light photocatalytic activity", *J. Mol. Catal. A-Chem.* 331, pp. 15-20.

56. Ihlefeld J.F., Podraza N.J., Liu Z.K., Rai R.C., Xu X., Heeg T., Chen Y.B., Li J., Collins R.W., Musfeldt J.L., Pan X.Q., Schubert J., Ramesh R., and Schlom D.G. (2008), "Optical band gap of $BiFeO_3$ grown by molecular-beam epitaxy", *Appl. Phys. Lett.* 92(14), pp. 142908.

57. Ilić N.I., Bobić J.D., Stojadinović B.S., Džunuzović A.S., Petrović M.M.V., Dohčević-Mitrović Z.D., and Stojanović B.D. (2016), "Improving of the electrical and magnetic properties of $BiFeO_3$ by doping with yttrium", *Mater. Res. Bull.* 77, pp. 60-69.

58. Kamba S., Nuzhnyy D., Savinov M., Šebek J., Petzelt J., Prokleška J., Haumont R., and Kreisel J. (2007), "Infrared and terahertz studies of polar phonons and magnetodielectric effect in multiferroic $BiFeO_3$ ceramics", *Phys. Rev. B* 75, pp. 024403.

59. Khomchenko V.A., Karpinsky D.V., Kholkin A.L., Sobolev N.A., Kakazei G.N., Araujo J.P., Troyanchuk I.O., Costa B.F.O., and Paixão J.A. (2010), "Rhombohedral-to-orthorhombic transition and multiferroic properties of Dy-substituted $BiFeO_3$", *J. Appl. Phys.* 108(7), pp. 074109.

60. Khomchenko V.A., Shvartsman V.V., Borisov P., Kleemann W., Kiselev D.A., Bdikin I.K., Vieira J.M., and Kholkin A.L. (2009), "Effect of Gd substitution on the crystal structure and multiferroic properties of $BiFeO_3$", *Acta Mater.* 57(17), pp. 5137-5145.

61. Kim A.Y., Han S.H., Kang H.W., Lee H.G., Kim J.S., and Cheon C.I. (2012), "Dielectric and magnetic properties of $BiFeO_3$ ceramics prepared by hydrothermal synthesis", *Ceram. Int.* 38, pp. S397-S401.

62. Kim W.-H., Yoonz S.M., and Son J.Y. (2014), "Ferroelectric domain wall motion in epitaxial $PbTiO_3$ and $BiFeO_3$ thin film", *Mater. Lett.* 124, pp. 47-49.

63. Kimura T., Kawamoto S., Yamada I., Azuma M., Takano M., and Tokura Y. (2003), "Magnetocapacitance effect in multiferroic $BiMnO_3$", *Phys. Rev. B* 67, pp. 180401.

64. Kothai V. and Ranjan R. (2012), "Synthesis of $BiFeO_3$ by carbonate precipitation", *Bull. Mater. Sci.* 35(2), pp. 157–161.

65. Kozielski L. and Clemens F. (2012), "Multiferroics application - Magnetic controlled piezoelectric transformer", *Processing and Application of Ceramics* 6(1), pp. 15-20.

66. Kuang D., Tang P., Wu X., Yang S., Ding X., and Zhang Y. (2016), "Structural, optical and magnetic studies of (Y, Co) co-substituted BiFeO3 thin films", *J. Alloy Compd.* 671, pp. 192-199.

67. Kumar K.S., Aswini P., and Venkateswaran C. (2014), "Effect of Tb–Mn substitution on the magnetic and electrical properties of $BiFeO_3$ ceramics", *J. Magn. Magn. Mater.* 364, pp. 60–67.

68. Kumar M., Yadav K.L., and Varma G.D. (2008), "Large magnetization and weak polarization in sol–gel derived $BiFeO_3$ ceramics", *Mater. Lett.* 62, pp. 1159-1161.

69. Kumar M.M., Palkar V.R., Srinivas K., and Suryanarayana S.V. (2000), "Ferroelectricity in a pure $BiFeO_3$ ceramic", *Appl. Phys. Lett.* 76, pp. 2764.

70. Kumarn M., Sati P.C., Chhoker S., and Sajal V. (2015), "Electron spin resonance studies and improved magnetic properties of Gd substituted $BiFeO_3$ ceramics", *Ceram. Int.* 41, pp. 777–786.

71. Lahmar A., Habouti S., Solterbeck C.H., Dietze M., and Es-Souni M. (2010), "Multiferroic properties of $Bi_{0.9}Gd_{0.1}Fe_{0.9}Mn_{0.1}O_3$ thin film", *J. Appl. Phys.* 107(2), pp. 024104.

72. Lazenka V.V., Zhang G., Vanacken J., Makoed I.I., Ravinski A.F., and Moshchalkov V.V. (2012), "Structural transformation and magnetoelectric behaviour in $Bi_{1-x}Gd_xFeO_3$ multiferroics", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45(12), pp. 125002.

73. Lebeugle D., Colson D., Forget A., Viret M., Bonville P., Marucco J.F., and Fusil S. (2007), "Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in $BiFeO_3$ single crystals", *Phys. Rev. B* 76, pp. 024116.

74. Li Y., Yang H.-J., Yang W.-G., Hou Z.-L., Li J.-B., Jin H.-B., Yuan J., and Cao M.-S. (2013), "Structure, ferromagnetism and microwave absorption properties of La substituted $BiFeO_3$ nanoparticles", *Mater. Lett.* 111, pp. 130-133.

75. Li Y., Zhang H., Li Q., Liu H., Dong X., Mao W., Dong C., Liu S., Li X.a., and Wei S. (2012), "Structural distortion and room-temperature

ferromagnetization of Co-doped and (Eu,Co)-codoped $BiFeO_3$ nanoparticles", *Mater. Lett.* 87, pp. 117-120.

76. Lin Z., Cai W., Jiang W., Fu C., Li C., and Song Y. (2013), "Effects of annealing temperature on the microstructure, optical, ferroelectric and photovoltaic properties of $BiFeO_3$ thin films prepared by sol–gel method", *Ceram. Int.* 39(8), pp. 8729-8736.

77. Liu H., Pu Y., Shi X., and Yuan Q. (2013), "Dielectric and ferroelectric properties of $BiFeO_3$ ceramics sintered in different atmospheres", *Ceram. Int.* 39, pp. S217-S220.

78. Liu K., Fan H., Ren P., and Yang C. (2011), "Structural, electronic and optical properties of $BiFeO_3$ studied by first-principles", *J. Alloy. Compd.* 509(5), pp. 1901-1905.

79. Liu Y., Qian Q., Yi Z., Zhang L., Min F., and Zhang M. (2013), "Low-temperature synthesis of single-crystalline $BiFeO_3$ using molten KCl–KBr salt", *Ceram. Int.* 39(7), pp. 8513-8516.

80. Liu Z., Qi Y., and Lu C. (2010), "High efficient ultraviolet photocatalytic activity of $BiFeO_3$ nanoparticles synthesized by a chemical coprecipitation process", *J. Mater. Sci. Mater. Electron* 21, pp. 380-384.

81. Lotey G.S. and Verma N.K. (2012), "Structural, magnetic, and electrical properties of Gd-doped $BiFeO_3$ nanoparticles with reduced particle size", *J. Nanopart. Res.* 14, pp. 742.

82. Lotey G.S. and Verma N.K. (2013), "Gd-doped $BiFeO_3$ nanoparticles – A novel material for highly efficient dye-sensitized solar cells", *Chem. Phys. Lett.* 574, pp. 71-77.

83. Luo L., Wei W., Yuan X., Shen K., Xu M., and Xu Q. (2012), "Multiferroic properties of Y-doped $BiFeO_3$", *J. Alloy. Compd.* 540, pp. 36-38.

84. Ma Z.Z., Tian Z.M., Li J.Q., Wang C.H., Huo S.X., Duan H.N., and Yuan S.L. (2011), "Enhanced polarization and magnetization in multiferroic (1-x)$BiFeO_3$-x$SrTiO_3$ solid solution", *Solid State Sciences* 13(12), pp. 2196-2200.

85. Mao W., Wang X., Han Y., Li X.a., Li Y., Wang Y., Ma Y., Feng X., Yang T., Yang J., and Huang W. (2014), "Effect of Ln (Ln = La, Pr) and Co co-doped on the magnetic and ferroelectric properties of $BiFeO_3$ nanoparticles", *J. Alloy. Compd.* 584, pp. 520–523.

86. Maoxu Z., XieHongse, Jie G., Wuming B., and Zuming X. (2001), "Impedance spectroscopy analysis on electrical properties of serpentine at high pressure and high temperature", *Science in China* 44(4), pp. 337-345.

87. Maurya D., Thota H., Nalwa K.S., and Garg A. (2009), "$BiFeO_3$ ceramics synthesized by mechanical activation assisted versus conventional solid-state-reaction process: A comparative study", *J. Alloy. Compd.* 477, pp. 780-784.

88. Mazumder R., Sujatha Devi P., Bhattacharya D., Choudhury P., Sen A., and Raja M. (2007), "Ferromagnetism in nanoscale $BiFeO_3$", *Appl. Phys. Lett.* 91(6), pp. 062510.

89. Mishra D.K. and Qi X. (2010), "Energy levels and photoluminescence properties of nickel-doped bismuth ferrite", *J. Alloy. Compd.* 504, pp. 27-31.

90. Moreau J.M., michel C., Gerson R., and James W.J. (1971), "Ferroelectric diffraction $BiFeO_3$ X-ray and neutron study", *J. Phys. Chem. Solids* 32, pp. 1315-1320.

91. Mukherjee A., Hossain S.M., Pal M., and Basu S. (2012), "Effect of Y-doping on optical properties of multiferroics $BiFeO_3$ nanoparticles", *Appl. Nanosci.* 2(3), pp. 305-310.

92. Nalwa K.S. and Garg A. (2008), "Phase evolution, magnetic and electrical properties in Sm-doped bismuth ferrite", *J. Appl. Phys.* 103(4), pp. 044101.

93. Nan C.-W., Bichurin M.I., Dong S., Viehland D., and Srinivasan G. (2008), "Multiferroic magnetoelectric composites:Historical perspective, status, and future directions ", *J. Appl. Phys.* 103, pp. 031101.

94. Ncube M. (2012), "An investigation of the structural and magnetic properties of Ho substituted $BiFeO_3$", *Doctor of philosophy*.

95. Neaton J.B., Ederer C., Waghmare U.V., Spaldin N.A., and Rabe K.M. (2005), "First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic $BiFeO_3$", *Phys. Rev. B* 71, pp. 014113.

96. Ortega N., Kumar A., Scott J.F., and Katiyar R.S. (2015), "Multifunctional Magnetoelectric Materials for Device Applications", *J. Phys.: Condens. Matter* 27, pp. 500301.

97. Palai R., Katiyar R.S., Schmid H., Tissot P., Clark S.J., Robertson J., Redfern S.A.T., Catalan G., and Scott J.F. (2008), "β phase and γ−β metal-insulator transition in multiferroic $BiFeO_3$", *Phys. Rev. B* 77, pp. 014110.

98. Pandu R., Yadav K.L., Kumar A., Reddy P.R., and Gupta A.V. (2010), "Effect of sintering temperature on structural and electrical properties of $BiFeO_3$ multiferroics", *Indian J. Eng. Mater. Sci.* 17, pp. 481-485.

99. Pattanayak S., Choudhary R.N.P., Das P.R., and Shannigrahi S.R. (2014), "Effect of Dy-substitution on structural, electrical and magnetic properties of multiferroic $BiFeO_3$ ceramics", *Ceram. Int.* 40(6), pp. 7983-7991.

100. Pattanayak S., Parida B.N., Das P.R., and Choudhary R.N.P. (2013), "Impedance spectroscopy of Gd-doped $BiFeO_3$ multiferroics", *Appl. Phys. A* 112(2), pp. 387-395.

101. Pavarini E. (2012), "Crystal-Field Theory, Tight-Binding Method and Jahn-Teller Effect", *Forschungszentrum Julich*.

102. Raghavan C.M., Kim E.S., Kim J.W., and Kim S.S. (2013), "Structural and electrical properties of $(Bi_{0.9}Dy_{0.1})(Fe_{0.975}TM_{0.025})O_{3\pm\delta}$ (TM=Ni^{2+}, Cr^{3+} and Ti^{4+}) thin films", *Ceram. Int.* 39(6), pp. 6057-6062.

103. Raghavan C.M., Kim J.W., and Kim S.S. (2013), "Structural and ferroelectric properties of chemical solution deposited (Nd, Cu) co-doped $BiFeO_3$ thin film", *Ceram. Int.* 39(4), pp. 3563-3568.

104. Ramirez M.O., Krishnamurthi M., Denev S., Kumar A., Yang S.-Y., Chu Y.-H., Saiz E., Seidel J., Pyatakov A.P., Bush A., Viehland D., Orenstein J., Ramesh R., and Gopalan V. (2008), "Two-phonon coupling to the antiferromagnetic phase transition in multiferroic $BiFeO_3$", *Appl. Phys. Lett.* 92, pp. 022511.

105. Rao T.D., Karthik T., Srinivas A., and Asthana S. (2012), "Study of Structural, Magnetic and Electrical properties on Ho-substituted $BiFeO_3$", *Solid State Commun.* 152(23), pp. 2071–2077.

106. Ravindran P., Vidya R., Kjekshus A., Fjellvåg H., and Eriksson O. (2006), "Theoretical investigation of magnetoelectric behavior in $BiFeO_3$", *Phys. Rev. B* 74, pp. 224412.

107. Redfern S.A.T., Wang C., Hong J.W., Catalan G., and Scott J.F. (2008), "Elastic and electrical anomalies at low-temperature phase transitions in $BiFeO_3$", *J. Phys.: Condens. Matter.* 20(45), pp. 452205.

108. Rong Q.-Y., Wang L.-L., Xiao W.-Z., and Xu L. (2015), "First-principles study of magnetic properties in Co-doped $BiFeO_3$", *Physica B* 457, pp. 1–4.

109. Schmid H. (1994), "Multiferroic Magnetoelectrics", *Ferroelectrics* 162, pp. 317-338.

110. Scott J.F., Singh M.K., and Katiyar R.S. (2008), "Critical phenomena at the 140 and 200 K magnetic phase transitions in $BiFeO_3$", *J. Phys.: Condens. Matter.* 20(32), pp. 322203.

111. Selbach S.M. (2009), "Structure, stability and phase transitions of multiferroic $BiFeO_3$", *Doctor of philosophy*.

112. Selbach S.M., Tybell T., Einarsrud M.-A., and Grande T. (2008), "The Ferroic Phase Transitions of $BiFeO_3$", *Adv. Mater.* 20(19), pp. 3692-3696.

113. Shetty S., Palkar V.R., and Pinto R. (2002), "Size effect study in magnetoelectric $BiFeO_3$ system", *Pramana_J. Phys.* 58(5-6), pp. 1027-1030.

114. Shima H., Naganuma H., and Okamura S. (2008), "Optical Properties of Multiferroic $BiFeO_3$ Films", *http://dx.doi.org/10.5772/54908*.

115. Sichel R.J. (2011), "Structural and elctronmechanical properties of epitaxial $BiFeO_3$ thin films", *Doctor of Philosophy*.

116. Singh M.K., Jang H.M., Ryu S., and Jo M.H. (2006), "Polarized Raman scattering of multiferroic $BiFeO_3$ epitaxial films with rhombohedral R3c symmetry", *Appl. Phys. Lett.* 88, pp. 042907.

117. Singh S.K., Ishiwara H., and Maruyama K. (2006), "Room temperature ferroelectric properties of Mn-substituted $BiFeO_3$ thin films deposited on Pt electrodes using chemical solution deposition", *Appl. Phys. Lett.* 88(26), pp. 262908.

118. Singh V., Sharma S., Kumara M., Kotnala R.K., and Dwivedi R.K. (2014), "Structural transition, magnetic and optical properties of Pr and Ti co-doped $BiFeO_3$ ceramics", *J. Magn. Magn. Mater.* 349, pp. 264–267.

119. Soltani T. and Entezari M.H. (2013), "Photolysis and photocatalysis of methylene blue by ferrite bismuth nanoparticles under sunlight irradiation", *J. Mol. Catal. A-Chem.* 377, pp. 197-203.

120. Song G.L., Ma G.J., Su J., Wang T.X., Yang H.Y., and Chang F.G. (2014), "Effect of Ho^{3+}doping on the electric, dielectric, ferromagnetic properties and T_C of $BiFeO_3$ ceramics", *Ceram. Int.* 40(2), pp. 3579-3587.

121. Song J., Jie Qin J.Q., Song Z., Zhang W., Xue X., Shi Y., Zhang T., Ji W., Zhang R., Zhang H., and Ziying Zhang X.W. (2014), "The effects of particle size distribution on the optical properties of titanium dioxide rutile pigments and their applications in cool non-white coatings", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 130, pp. 42–50.

122. Srivastav S.K., S. Gajbhiye N., and Feteira A. (2012), "Low Temperature Synthesis, Structural, Optical and Magnetic Properties of Bismuth Ferrite Nanoparticles", *J. Am. Ceram. Soc.* 95(11), pp. 3678-3682.

123. Suresh P. and Srinath S. (2014), "Study of structure and magnetic properties of rare earth doped $BiFeO_3$", *Physica B* 448, pp. 281-284.

124. Tang X., Dai J., Zhu X., and Sun Y. (2013), "In situ magnetic annealing effects on multiferroic Mn-doped $BiFeO_3$ thin films", *J. Alloy. Compd.* 552, pp. 186-189.

125. Tetsuya Hasegawa and Chikamatsu A. (2014), "Topotactic Fluorination of Perovskite Manganese Oxide Thin Films", *Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan*.

126. Thakur S., Pandey O.P., and Singh K. (2014), "Structural and optical properties of $Bi_{1-x}A_xFeO_3$ (A=Sr, Ca; $0.40 \leq x \leq 0.55$)", *J. Mol. Struct.* 1074, pp. 186-192.

127. Thu Huong N., Lee S., Atabaev T.S., Kurisu M., and Hong N.H. (2015), "Rare Earth-Doped $BiFeO_3$Thin Films: Relationship between Structural and Magnetic Properties", *Advances in Condensed Matter Physics* 2015, pp. 1-5.

128. Tian Z.M., Yuan S.L., Wang X.L., Zheng X.F., Yin S.Y., Wang C.H., and Liu L. (2009), "Size effect on magnetic and ferroelectric properties in $Bi_2Fe_4O_9$ multiferroic ceramics", *J. Appl. Phys.* 106(10), pp. 103912.

129. Uniyal P. and Yadav K.L. (2008), "Study of dielectric, magnetic and ferroelectric properties in $Bi_{1-x}Gd_xFeO_3$", *Mater. Lett.* 62, pp. 2858–2861.

130. Wang D., Wang M., Liu F., Cui Y., Zhao Q., Sun H., Jin H., and Cao M. (2015), "Sol–gel synthesis of Nd-doped $BiFeO_3$ multiferroic and its characterization", *Ceram. Int.* 41(7), pp. 8768-8772.

131. Wang J., Neaton J.B., Zheng H., Nagarajan V., Ogale S.B., Liu B., Viehland D., Vaithyanathan V., Schlom D.G., Waghmare U.V., Spaldin N.A., Rabe K.M., Wuttig M., and Ramesh R. (2003), "Epitaxial $BiFeO_3$ Multiferroic Thin Film Heterostructures", *Science* 299, pp. 1719

132. Wang K.F., Liu J.M., and Ren Z.F. (2009), "Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders", *Adv. Phys.* 58(4), pp. 321-448.

133. Wang Y., Xu G., Yang L., Ren Z., Wei X., Weng W., Du P., Shen G., and Han G. (2009), "Enhancement of ferromagnetic properties in Ni-doped $BiFeO_3$", *Mater. Sci. Poland* 27(1), pp. 27.

134. Wei J., Xue D., and Xu Y. (2008), "Photoabsorption characterization and magnetic property of multiferroic $BiFeO_3$ nanotubes synthesized by a facile sol–gel template process", *Scripta Mater.* 58, pp. 45-48.

135. Wood D.L. and Tauc J. (1972), "Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors", *Phys. Rev. B* 5(8), pp. 3144-3151.

136. Xi X.J., Wang S.Y., Liu W.F., Wang H.J., Guo F., Wang X., Gao J., and Li D.J. (2014), "Enhanced magnetic and conductive properties of Ba and Co co-doped $BiFeO_3$ ceramics", *J. Mag. Mag. Mater.* 355, pp. 259–264.

137. Xu X., Brinzari T., Lee S., Chu Y., Martin L., Kumar A., McGill S., Rai R., Ramesh R., Gopalan V., Cheong S., and Musfeldt J. (2009), "Optical properties and magnetochromism in multiferroic $BiFeO_3$", *Phys. Rev. B* 79, pp. 134425.

138. Xu X., Guoqiang T., Huijun R., and Ao X. (2013), "Structural, electric and multiferroic properties of Sm-doped $BiFeO_3$ thin films prepared by the sol–gelprocess", *Ceram. Int.* 39(6), pp. 6223-6228.

139. Xue X., Tann G., Liu W., and Hao H. (2014), "Structural, optical and magnetic properties of $BiFe_{1-x}Co_xO_3$ thin film", *Mater. Lett.* 128, pp. 303–305.

140. Y.J. Yoo, J.S. Hwang, Y.P. Lee, J.S. Parkb, J.Y. Rhee, J.-H. Kang, K.W. Lee, B.W. Lee, and Seo M.S. (2015), "Origin of enhanced multiferroic properties in Dy and Co co-doped $BiFeO_3$ ceramics", *J. Magn. Magn. Mater.* 374, pp. 669–675.

141. Yan X., Tann G., Liu W., Ren H., and Xia A. (2015), "Structural, electric and magnetic properties of Dy and Mn co-doped $BiFeO_3$ thin film", *Ceram. Int.* 41, pp. 3202–3207.

142. Yang Y., Sun J.Y., Zhu K., Liu Y.L., and Wan L. (2008), "Structure properties of $BiFeO_3$ films studied by micro-Raman scattering", *J. Appl. Phys.* 103(9), pp. 093532.

143. Ye W., Tann G., Dong G., Ren H., and Xia A. (2015), "Improved multiferroic properties in (Ho, Mn) co-doped $BiFeO_3$ thin films prepared by chemical solution deposition", *Ceram. Int.* 41, pp. 4668–4674.

144. Yu L., Deng H., Zhou W., Zhang Q., Yang P., and Chu J. (2016), "Effects of (Sm, Mn and Ni) co-doping on structural, optical and magnetic properties of $BiFeO_3$ thin films fabricated by a sol-gel technique", *Mater. Lett.* 170, pp. 85-88.

145. Yu X. and An X. (2009), "Enhanced magnetic and optical properties of pure and (Mn, Sr) doped $BiFeO_3$ nanocrystals", *Solid State Commun.* 149, pp. 711-714.

146. Yuan G.L. and Or S.W. (2006), "Multiferroicity in polarized single-phase $Bi_{0.875}Sm_{0.125}FeO_3$ ceramics", *J. Appl. Phys.* 100, pp. 024109.

147. Yuan G.L., Or S.W., and Chan H.L. (2007), "Raman scattering spectra and ferroelectric properties of $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$ (x = 0-0.2) multiferroic ceramics", *J. Appl. Phys.* 101, pp. 064101.

148. Yuan G.L., Or S.W., Liu J.M., and Liu Z.G. (2006), "Structural transformation and ferroelectromagnetic behavior in single-phase $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$ multiferroic ceramics", *Appl. Phys. Lett.* 89, pp. 052905

149. Yuan G.L., Or S.W., Wang Y.P., Liu Z.G., and Liu J.M. (2006), "Preparation and multi-properties of insulated single-phase $BiFeO_3$ ceramics", *Solid State Commun.* 138(2), pp. 76-81.

150. Železný V., Chvostová D., Pajasová L., Vrejoiu I., and Alexe M. (2010), "Optical properties of epitaxial $BiFeO_3$ thin film", *Appl. Phys. A* 100, pp. 1217-1220.

151. Zener C. (1951), "Interaction between thed-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure", *Phys. Rev.* 82(3), pp. 403-405.

152. Zhang X., Sui Y., Wang X., Wang Y., and Wang Z. (2010), "Effect of Eu substitution on the crystal structure and multiferroic properties of $BiFeO_3$", *J. Alloy. Compd.* 507(1), pp. 157-161.

153. Zhangn X., Zeng X., Dou J., Pu X., and Xie R. (2015), "Multiferroic and magnetoelectric properties of $BiFeO_3$–$YCrO_3$ ceramics at the rhombohedral–orthorhombic phase boundary", *Mater. Lett.* 141, pp. 168–171.

154. Zhao J., Zhang X., Liu S., Zhang W., and Liu Z. (2013), "Effect of Ni substitution on the crystal structure and magnetic properties of $BiFeO_3$", *J. Alloy. Compd.* 557, pp. 120-123.

155. Zhou J.P., Yang R.L., Xiao R.J., Chen X.M., and Deng C.Y. (2012), "Structure and phase transition of $BiFeO_3$ cubic micro-particles prepared by hydrothermal method", *Mater. Res. Bull.* 47, pp. 3630-3636.

156. Zhou W., Deng H., Cao H., He J., Liu J., Yang P., and Chua J. (2015), "Effects of Sm and Mn co-doping on structural, optical and magnetic properties of $BiFeO_3$ films prepared by a sol–gel technique", *Mater. Lett.* 144, pp. 93-96.

157. Zhu W. (2007), "Synthesis, structure, and properties of perovskite materials for multiferroism and piezoelectricity", *Doctor of philosophy*.