



TUYỂN TẬP BÁO CÁO HỘI NGHỊ TOÀN QUỐC

KHOA HỌC TRÁI ĐẤT VÀ TÀI NGUYÊN VỚI PHÁT TRIỂN BỀN VỮNG

Hà Nội, 12 - 11 - 2020

ERSD 2020



NHÀ XUẤT BẢN GIAO THÔNG VẬN TẢI

MỤC LỤC

TIỂU BAN KHOA HỌC CƠ BẢN TRONG LĨNH VỰC KHOA HỌC TRÁI ĐẤT VÀ MÔI TRƯỜNG

Thống kê R trong bài toán tìm khoảng tin cậy cho tham số một tổng thể <i>Phạm Ngọc Anh, Lê Thị Hương Giang</i>	1
Tổng quan về cách tạo lỗ nano (nanopore) và ứng dụng lọc, dò một số ion tạp trong chất lỏng <i>Nguyễn Xuân Chung</i>	7
Reversion transport of carbon dioxide in the temperature inversion effect in near surface of the earth <i>Vu Ba Dung, Ho Quynh Anh, Tong Ba Tuan</i>	12
Một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng đóng rắn bùn đỏ bằng phương pháp geopolyme sử dụng chất kết dính cao lanh <i>Công Tiến Dũng, Bùi Đắc Thành, Lê Thị Phương Thảo, Nguyễn Việt Hùng, Lê Thị Duyên, Võ Thị Hạnh, Vũ Thị Minh Hồng, Nguyễn Mạnh Hà, Đặng Văn Kiên, Nguyễn Duyên Phong</i>	17
Ag⁺ ion adsorption on hydroxyapatite powder and Ag metal recovery by electrochemical method <i>Le Thi Duyen, Vo Thi Hanh, Le Thi Phuong Thao, Dinh Thi Mai Thanh</i>	24
Động lực học và điều khiển tay máy robot hai khâu đàn hồi <i>Dinh Công Đạt</i>	33
Nghiên cứu chế tạo vật liệu nano LaMnO₃ pha tạp Sr có độ xốp lớn <i>Trần Thị Hà, Nguyễn Việt Tuyên, Lê Văn Quân, Đỗ Danh Bích, Phạm Nguyễn Hải</i>	40
Tổng hợp và đặc trưng màng hydroxyapatit pha tạp đồng thời các ion Cu²⁺, Ag⁺ và Zn²⁺ trên nền thép không gỉ 316L <i>Võ Thị Hạnh, Lê Thị Duyên, Đỗ Thị Hải, Hà Mạnh Hùng, Dinh Thị Mai Thanh</i>	45
Mô hình Markov ẩn xác định số mục tiêu trong bài toán quan sát quỹ đạo đa mục tiêu <i>Nguyễn Thị Hằng</i>	51
Ảnh hưởng của độ linh động của điện tử lên trạng thái điện môi exciton trong vật liệu bán kim loại <i>Đỗ Thị Hồng Hải, Nguyễn Thị Hậu</i>	58
Quá trình sinh Higgs và U-hạt véc tơ từ va chạm m+m- trong mô hình Randall-Sundrum khi chòm m+m- phân cực <i>Nguyễn Thị Hậu, Đào Thị Lệ Thủy</i>	64
Ảnh hưởng của phonon lên trạng thái ngưng tụ exciton trong mô hình hai dải năng lượng có tương tác điện tử - phonon <i>Đỗ Thị Hồng Hải, Hồ Quỳnh Anh</i>	70
Tổng của các biến ngẫu nhiên độc lập cùng phân phối <i>Nguyễn Thu Hằng, Nguyễn Thùy Linh</i>	75
Quy tắc nhân thêm x tạo sự khác biệt <i>Hoàng Ngự Huân</i>	81

Electrochemical synthesis of polypyrrole (PPy) on mild steel electrode and investigation of their anticorrosive properties	
<i>Ha Manh Hung, Hoang Thi Tuyet Lan</i>	85
Tổng hợp vật liệu bạc photphat bằng phương pháp đồng kết tủa kết hợp thủy nhiệt	
<i>Nguyễn Mạnh Hùng, Vũ Thanh Mai, Nguyễn Thị Diệu Thu, Đào Việt Thắng, Lê Thị Vinh, Lâm Thị Hằng, Lê Thị Mai Oanh</i>	92
Squeezing function and fridman invariant in some C_n domains	
<i>Nguyen Thi Lan Huong</i>	97
Nghiên cứu công nghệ truyền năng lượng không dây định hướng ứng dụng cho các thiết bị khai thác hầm lò	
<i>Bùi Hữu Nguyên, Nguyễn Mạnh Hùng, Tống Bá Tuấn</i>	101
Các hàm thất thoát trong vấn đề phân loại	
<i>Lê Bích Phượng, Phạm Tuấn Cường, Tạ Quang Chiểu</i>	108
Cấu trúc, tính chất sắt từ, sắt điện của vật liệu $BiFeO_3$ và $Bi_{0,9}RE_{0,1}Fe_{0,975}Ni_{0,025}O_3$ (RE = Gd, Nd, Y)	
<i>Đào Việt Thắng, Nguyễn Thị Diệu Thu, Hồ Quỳnh Anh, Nguyễn Mạnh Hùng</i>	113
Cấu trúc và tính chất của vật liệu spinel $CoFe_2O_4$ pha tạp Bi	
<i>Nguyễn Thị Diệu Thu, Nguyễn Mạnh Hùng, Đào Việt Thắng, Nguyễn Việt Hùng</i>	119
Một vài kết quả về tính ổn định của hệ quy mô lớn suy biến cấp phân số	
<i>Nguyễn Trường Thanh</i>	124
Thiết kế vật liệu meta hấp thụ sóng điện từ cấu trúc chiral	
Tống Bá Tuấn, Bùi Hữu Nguyên, Nguyễn Thị Hậu, Vũ Đình Lãm, Lê Đắc Tuyên	129
Vật liệu biến hóa hấp thụ sóng điện từ đa đỉnh, dải rộng trên cơ sở polymer dẫn	
<i>Lê Đắc Tuyên, Phạm Thế Linh, Tống Bá Tuấn, Trần Thị Hà, Vũ Đình Lãm</i>	135
Tác động của việc vận dụng trò chơi và các hoạt động thực hành ngôn ngữ tới sinh viên trong giảng dạy tiếng Anh trực tuyến	
<i>Trương Thị Thanh Thủy, Trần Đình Thước</i>	141
Những yếu tố quan trọng trong việc xây dựng chương trình dạy ngoại ngữ	
<i>Nguyễn Thị Hồng Vân</i>	147
Khảo sát tính chất của vật liệu nano $TbPO_4 \cdot H_2O$ định hướng ứng dụng trong y sinh	
<i>Lê Thị Vinh, Vũ Duy Thịnh, Hà Thị Phượng, Hoàng Thị Khuyên, Nguyễn Mạnh Hùng, Nguyễn Thu Hà, Phan Diệu Hằng, Trần Thu Hương</i>	149

Cấu trúc và tính chất của vật liệu spinel CoFe_2O_4 pha tạp Bi

Nguyễn Thị Diệu Thu^{1,*}, Nguyễn Mạnh Hùng¹, Đào Việt Thắng¹, Nguyễn Việt Hùng¹
¹ Trường Đại học Mở - Địa chất

TÓM TẮT

Vật liệu nano spinel CoFe_2O_4 (CFO) pha tạp Bi được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel kết hợp xử lý nhiệt. Nghiên cứu ảnh hưởng của tạp chất Bi lên cấu trúc và tính chất từ của CoFe_2O_4 thông qua các phép đo nhiễu xạ tia X (XRD), tán sắc năng lượng (EDS), phổ tán xạ Raman và chu trình từ trễ (M-H). Kết quả XRD cho thấy, vật liệu spinel CFO pha tạp Bi kết tinh đơn pha cấu trúc lập phương. Vật liệu CFO có hằng số mạng $a = 8,204 \text{ \AA}$, hằng số mạng CFO tăng khi pha tạp Bi và tăng theo nồng độ pha tạp. Kết quả đo M-H cho thấy tất cả các mẫu thể hiện tính chất sắt từ. Vật liệu nền CFO có $M_s = 46,885 \text{ emu/g}$, từ độ dư $M_r = 20,382 \text{ emu/g}$ và lực kháng từ $H_c = 436 \text{ Oe}$. Các giá trị M_s và M_r của mẫu CFO pha tạp Bi giảm so với mẫu nền CFO. Nguồn gốc các đặc trưng sắt từ của vật liệu CoFe_2O_4 pha tạp Bi được phân tích và thảo luận trong bài báo này.

Từ khóa: Spinel CoFe_2O_4 ; pha tạp Bi; sắt từ; sol-gel.

1. Đặt vấn đề

Việc tạo ra vật liệu tồn tại đồng thời trật tự sắt điện và sắt từ đóng vai trò quan trọng trong việc chế tạo các vật liệu điện tử. Vì các trật tự sắt điện, sắt từ là các hiện tượng riêng biệt và có cơ chế khác nhau. Tính chất sắt từ có nguồn gốc từ các electron sắp xếp lấp đầy một phần trên các orbital d của kim loại chuyển tiếp sẽ tạo ra sự định xứ của các spins và các mômen từ. Trong khi đó, tính chất sắt điện đòi hỏi sự trùng trên các orbital d của kim loại chuyển tiếp. Tính chất sắt điện, tính chất sắt từ cùng tồn tại trong vật liệu đa pha điện từ (multiferroic) mang đến khả năng tạo ra các thiết bị mới trong việc lưu giữ thông tin. Các nghiên cứu trước đây đã chỉ ra tính chất sắt điện, sắt từ cùng tồn tại trong một pha cấu trúc khi nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ phòng.

Cobalt ferrite CoFe_2O_4 (CFO) là một trong số các vật liệu trong nhóm vật liệu từ có cấu trúc spinel. Vật liệu CFO có nhiều ứng dụng trong thiết bị điện tử, chất lỏng từ, thiết bị và lưu trữ thông tin mật độ cao do nó có độ từ thẩm cao, từ độ bão hòa và điện trở tương đối lớn thích hợp cho hoạt động trong vùng tần số cao, giảm sự mất mát năng lượng gây bởi dòng Fuco, tăng tuổi thọ các thiết bị (Tài, 2008; Đỗ Danh Bích, 2014). Tính chất từ và điện của vật liệu ferrite nói chung phụ thuộc vào bản chất và vị trí của các cation Fe^{3+} trong tứ diện (vị trí A) và bát diện (vị trí B) trong cấu trúc lập phương (Dwivedi, 2010). Các nghiên cứu trước đây chỉ ra rằng, khi pha tạp các nguyên tố Ti, Mo, Bi, Ho, Eu vào vật liệu spinel CFO làm cho vật liệu này thể hiện đồng thời tính chất sắt điện và sắt từ ở nhiệt độ phòng (Dwivedi, 2012; Dwivedi, 2010).

Trong nghiên cứu này, chúng tôi pha tạp Bi vào mạng nền CFO, nghiên cứu ảnh hưởng nồng độ pha tạp Bi lên cấu trúc tinh thể và tính chất của vật liệu.

2. Thực nghiệm

Vật liệu CoFe_2O_4 và CoFe_2O_4 pha tạp Bi được chế tạo bằng phương pháp sol-gel, sử dụng các tiền chất $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Đầu tiên, 5 g axit citric $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ được hòa tan trong 30 ml nước cất ở nhiệt độ phòng. Tiếp theo, các tiền chất theo đúng tỉ phần rồi thêm vào dung dịch axit citric nói trên. Hỗn hợp được giữ ở nhiệt độ $80 \text{ }^\circ\text{C}$ và khuấy đều trong thời gian 30 phút thu được dung dịch sol. Tăng nhiệt độ của dung dịch lên đến $100 \text{ }^\circ\text{C}$ để nước bay hơi tới khi thể dung dịch cạn còn khoảng 10 ml, ta thêm vào 1 ml ethanol. Dung dịch sol tiếp tục được khuấy đều và giữ nhiệt độ ở $100 \text{ }^\circ\text{C}$ trong khoảng thời gian 3 giờ thu được gel ướt. Gel ướt được sấy khô ở nhiệt độ $100 \text{ }^\circ\text{C}$ trong 3 giờ thu được gel khô. Cuối cùng, Gel khô được nung ở $900 \text{ }^\circ\text{C}$ trong môi không khí trong 5 giờ, thu được mẫu vật liệu dạng bột màu đen. Các mẫu chế tạo được kí hiệu theo nồng độ pha tạp, được chỉ ra trong Bảng 1.

Bảng 1. Kí hiệu các mẫu vật liệu nghiên cứu

Kí hiệu mẫu	CFO	CFOB1	CFOB3	CFOB5	CFOB7	CFOB9
CoFe_2O_4 pha tạp Bi	0%	1%	3%	5%	7%	9%

* Tác giả liên hệ

Email: nguyenthidiethu@humg.edu.vn

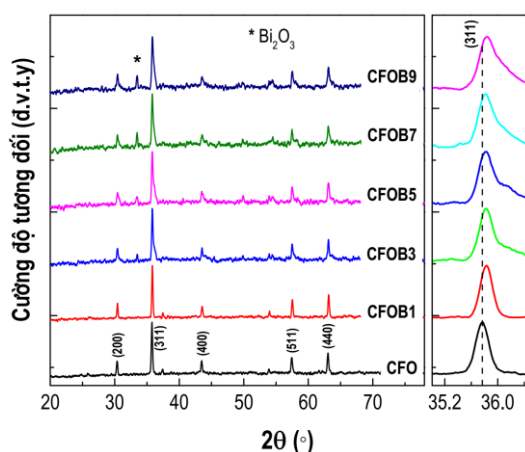
Các phép đo nhiễu xạ tia X thực hiện trên hệ đo (D8 Advance) với bước sóng $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), phép đo phổ tán sắc năng lượng thực hiện trên hệ đo (Quanta 450), phổ tán xạ Raman thực hiện trên hệ đo (LabRAM HR Evolution) với bước sóng kích thích $\lambda = 532 \text{ nm}$ và chu trình từ trễ thực hiện trên hệ (Lake Shore Cryotronics, 704 VSM) với từ trường ngoài 4500 Oe. Các phép đo này được sử dụng để nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ pha tạp Bi lên cấu trúc, tính chất điện từ của hệ vật liệu.

2.1. Các phép đo dùng nghiên cứu cấu trúc và tính chất vật liệu

Cấu trúc tinh thể, tính chất sắt điện và sắt từ của các mẫu chế tạo được khảo sát bằng phép gián đo nhiễu xạ tia X (XRD), phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS), ảnh hiển vi điện tử quét (SEM), chu trình từ trễ ($M-H$), chu trình điện trễ ($P-E$). Phép đo gián đo nhiễu xạ tia X được thực hiện trên hệ đo (D8 Advance) với bước sóng $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Phép đo phổ tán sắc năng lượng tia X và ảnh hiển vi điện tử quét được thực hiện trên hệ đo (Quanta 450). Phép đo chu trình từ trễ được thực hiện trên hệ đo (Lake Shore Cryotronics, 704 VSM) với từ trường ngoài 5000 Oe. Phép đo chu trình điện trễ được thực hiện trên hệ đo (Radiant, Precision LC 10 V) với điện trường ngoài khoảng 4 kV/cm.

3. Kết quả và thảo luận

Hình 1 là gián đo nhiễu xạ tia X của vật liệu spinel CFO pha tạp Bi với các nồng độ khác nhau. Các mẫu vật liệu được kí hiệu CFO, CFOB1, CFOB3, CFOB5, CFOB7 và CFOB9 tương ứng với các nồng độ Bi là 0, 1, 3, 5, 7 và 9 %mol. Quan sát trên Hình 1, ta thấy mẫu gián đo XRD của các mẫu CFO và CFO pha tạp Bi đều xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ tại các vị trí góc 2θ tại $30,5; 35,8; 43,5; 57,6; 63,3^\circ$ tương ứng với các họ mặt phẳng mạng tinh thể (hkl) là (200), (311), (400), (511), (440). Vị trí các đỉnh nhiễu xạ phù hợp với thể chuẩn JCPDS số 022-1086 của cấu trúc mạng tinh thể dạng lập phương của CoFe_2O_4 . Các mẫu CFOB3, CFOB5, CFOB7 và CFOB9 xuất hiện đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của tạp chất Bi_2O_3 (được đánh dấu “*”) tại vị trí góc $2\theta = 33,6^\circ$ theo thể chuẩn JCPDS số 22-0515. Các đỉnh nhiễu xạ có sự dịch về phía góc 2θ lớn khi nồng độ pha tạp tăng. Hơn nữa, khi nồng độ Bi đến 3 %mol, đỉnh nhiễu xạ (311) trở nên bất đối xứng (Hình 1 bên phải). Kết quả này gợi ý giới hạn nồng độ pha tạp Bi vào trong mạng tinh thể CFO. Sự hình thành của pha tinh thể thứ cấp trong cấu trúc là do cấu hình điện tử và bán kính ion của Bi^{3+} . Bi^{3+} có bán kính ion là $1,03 \text{ \AA}$, lớn hơn bán kính ion của Fe^{3+} ($0,67 \text{ \AA}$), nên nó dễ dàng chiếm vị trí tứ diện hoặc bát diện. Do đó, sự thay thế của ion Bi^{3+} dư dẫn đến sự hình thành pha tinh thể thứ cấp {Shirsath, 2014; Gore, 2015}. Khi ion Bi^{3+} được thay thế trong mạng tinh thể của CoFe_2O_4 , hằng số mạng tinh thể tăng khi tăng nồng độ Bi^{3+} .



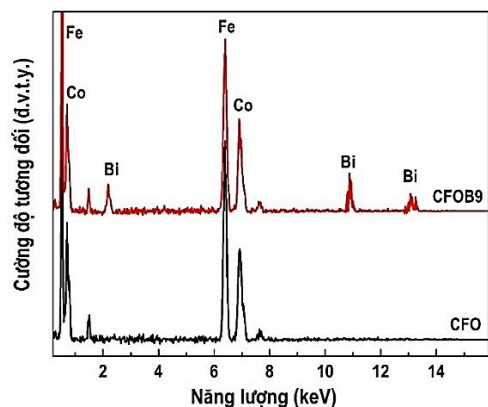
Hình 1. Gián đo nhiễu xạ của vật liệu spinel CoFe_2O_3 pha tạp Bi với các nồng độ khác nhau

Hằng số mạng tinh thể của các mẫu vật liệu được xác định bằng phần mềm UnitCell. Kết quả cho thấy, vật liệu CFO có hằng số mạng $a = 8,204 \text{ \AA}$, hằng số mạng tinh thể của các mẫu vật liệu CFO pha tạp Bi tăng khi nồng độ pha tạp tăng. Điều này là do sự sai khác bán kính ion của Fe^{3+} và Bi^{3+} . Khi ion Bi^{3+} có bán kính ion lớn hơn thay thế vị trí của ion Fe^{3+} sẽ gây ra sự dẫn kích thước ô đơn vị, và dẫn đến tăng hằng số mạng tinh thể (Gadkari, 2009). Sự thay thế Bi vào vị trí Fe trong mạng nền CFO được kì vọng sẽ làm thay đổi các trật tự điện từ của vật liệu.

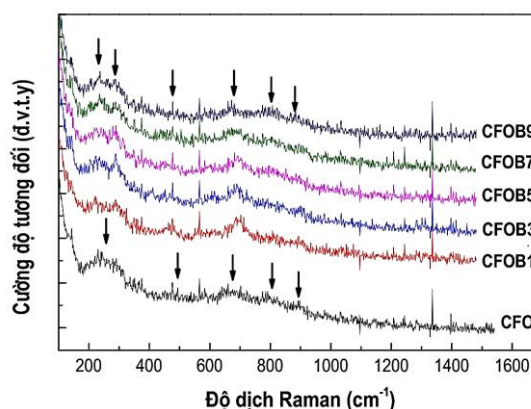
Để có thêm những bằng chứng cho thấy sự có mặt của Bi trong các mẫu pha tạp, chúng tôi đã lựa chọn hai mẫu vật liệu CFO và CFOB9 phân tích thành phần bằng phổ tán sắc năng lượng EDS. Hình 2 là phổ EDS của mẫu CFO và mẫu CFOB9. Quan sát trên Hình 2, ta thấy đối với mẫu CFO chỉ xuất hiện các đỉnh đặc trưng của các nguyên tố Co, Fe và O. Đối với mẫu CFOB9, ngoài các đỉnh đặc trưng của các nguyên tố Co, Fe và O còn xuất hiện thêm đỉnh đặc trưng cho nguyên tố Bi tại các vị trí 2,3, 11 và 13,5 keV. Như

vậy, có thể thấy các mẫu chế tạo có thành phần các nguyên tố hóa học là phù hợp. Đây là một căn cứ để chúng tôi tiếp tục nghiên cứu ảnh hưởng của Bi lên tính chất của vật liệu CFO pha tạp Bi.

Hình 3 là phổ tán xạ Raman của vật liệu spinel CoFe_2O_4 pha tạp Bi với các nồng độ khác nhau. Quan sát Hình 3, ta thấy trong khoảng số sóng 200-1600 cm^{-1} xuất hiện một số đỉnh dao động trong khoảng số sóng 200-900 cm^{-1} .

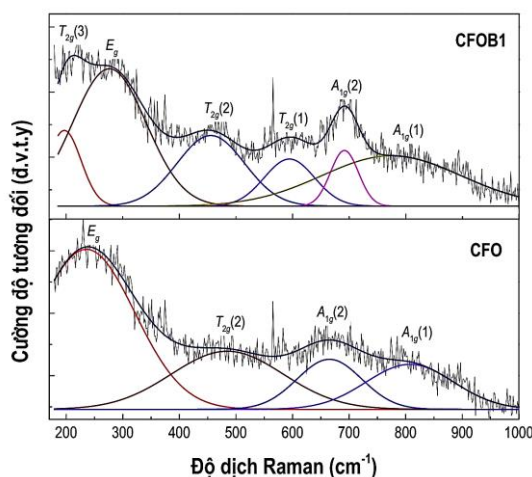


Hình 2. Phổ EDS của các mẫu CFO và CFOM9



Hình 3. Phổ tán xạ Raman của vật liệu spinel CoFe_2O_4 pha tạp Bi với các nồng độ khác nhau

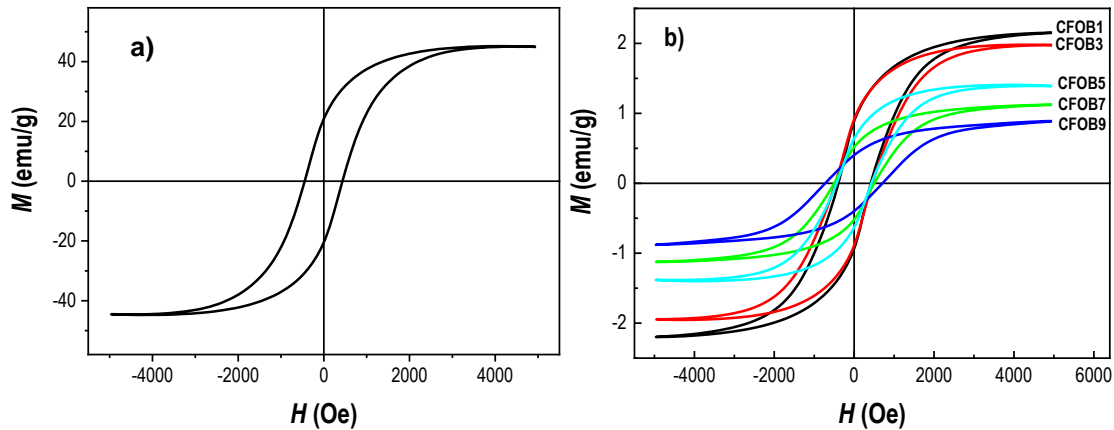
Tính toán theo lý thuyết nhóm, các cấu trúc lập phương của spinel CoFe_2O_4 với nhóm không gian $Fd3m$ gồm các mode dao động phonon quang: $5T_{1u} + A_{1g} + E_g + 3T_{2g}$. Trong đó, các mode $5T_{1u}$ tích cực hồng ngoại, 5 mode tích cực Raman ($A_{1g} + E_g + 3T_{2g}$) liên quan đến dao động của các ion O trong cả hai vị trí A và B của cấu trúc spinel (Yadav, 2017). Ở mẫu CFO, trong khoảng số sóng từ 200-1000 cm^{-1} , xác định được các đỉnh phổ Raman tại vị trí 235,6; 484,7; 665,2; 807,3 cm^{-1} tương ứng với các mode dao động E_g , $T_{2g}(2)$, $A_{1g}(2)$, $A_{1g}(1)$ (Hình 4). Khi pha tạp Bi vào cấu trúc CFO, sự phân bố lại cation trong các tứ diện và bát diện làm thay đổi tính đối xứng tinh thể, cấu trúc thuộc nhóm không gian $I4_1/amd$ với nhiều mode dao động tích cực Raman hơn (Chandramohan, 2011; Lazzeri, 2006). Trên phổ tán xạ Raman của mẫu CFOB1 (Hình 4) quan sát thấy 6 đỉnh phổ tại vị trí 196,9; 276,4; 455,5; 594,3; 691,6; 774,5 cm^{-1} tương ứng với các mode tích cực Raman được xác định là $T_{2g}(3)$, E_g , $T_{2g}(2)$, $T_{2g}(1)$, $A_{1g}(2)$, $A_{1g}(1)$. Các mode dao động ở tần số trên 600 cm^{-1} liên quan đến sự kéo giãn đối xứng của nguyên tử oxy đối với ion kim loại trong tứ diện. Các mode dao động ở tần số thấp liên quan đến dao động của ion kim loại trong bát diện (BO_6), đó là sự uốn cong đối xứng và phân đôi xứng của nguyên tử oxy trong liên kết M-O trong bát diện (de Wijs, 2002).



Hình 4. Phổ tán xạ Raman của mẫu CFO và CFOB1 trong khoảng số sóng 200-1000 cm^{-1}

Hình 5 là chu trình từ trễ của vật liệu spinel CoFe_2O_4 và CoFe_2O_4 pha tạp Bi. Quan sát trên Hình 5 cho thấy tất cả các mẫu thể hiện trật tự sắt từ mềm, các đại lượng đặc trưng như từ độ bão hòa M_s , từ độ dư M_r và lực kháng từ H_c của các mẫu được xác định và chỉ ra trong Bảng 2. Đối với mẫu chưa pha tạp CFO có từ độ bão hòa $M_s = 46,885$ emu/g, từ độ dư $M_r = 20,382$ emu/g và lực kháng từ $H_c = 436$ Oe. Giá trị $M_s = 46,885$ emu/g là nhỏ hơn M_s của CoFe_2O_4 dạng khối (V. Pillai, 1996). Các nghiên cứu trước đây chỉ ra tính chất từ của vật liệu CFO được đóng góp bởi các tương tác siêu trao đổi $\text{Fe}_A^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}_A^{3+}$, $\text{Fe}_A^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}_B^{3+}$ và $\text{Fe}_B^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}_B^{3+}$, trong đó tương tác $\text{Fe}_A^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}_B^{3+}$ chiếm ưu thế hơn tương tác $\text{Fe}_A^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}_A^{3+}$

và $\text{Fe}_B^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}_B^{3+}$ (Zubair, 2017). Quan sát trên Bảng 2, ta thấy vật liệu CFO pha tạp Bi với nồng độ 1 % mol có M_s và M_r giảm so với vật liệu nền CFO, lực kháng từ H_c thay đổi không đáng kể.



Hình 5. (a) Chu trình từ trễ của vật liệu spinel CoFe_2O_4 (a) và vật liệu CoFe_2O_4 pha tạp Bi (b)

Bảng 2. Giá trị từ độ bão hòa M_s , từ độ dư M_r và lực kháng từ H_c

Mẫu	CFO	CFOB1	CFOB3	CFOB5	CFOB7	CFOB9
Nồng độ pha tạp Bi	0%	1%	3%	5%	7%	9%
M_s (emu/g)	46,885	2,156	1,982	1,404	1,123	0,889
M_r (emu/g)	20,382	0,896	0,918	0,644	0,520	0,401
H_c (Oe)	434,22	413,95	447,43	426,83	506,64	712,61

Ta thấy khi nồng độ Bi tăng, giá trị từ độ bão hòa M_s , từ độ dư M_r giảm so với mẫu nền CFO. Điều này có thể giải thích là do: (i) Bi là nguyên tố nghịch từ khi thay thế vị trí của Fe (nguyên tố có từ tính) sẽ làm giảm mômen từ; (ii) như đã biết ở trên từ tính của CFO được đóng góp bởi các tương tác siêu trao đổi $\text{Fe}_A^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}_A^{3+}$, $\text{Fe}_A^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}_B^{3+}$ và $\text{Fe}_B^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}_B^{3+}$, trong đó tương tác $\text{Fe}_A^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}_B^{3+}$ chiếm ưu thế hơn tương tác $\text{Fe}_A^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}_A^{3+}$ và $\text{Fe}_B^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}_B^{3+}$ khi Bi thay thế vị trí Fe sẽ làm giảm tương tác siêu trao đổi dẫn tới giảm từ độ của mẫu.

Các nghiên cứu trước đây đã chỉ ra rằng vật liệu CFO thể hiện trật tự sắt từ và không thể hiện tính chất sắt điện ở nhiệt độ phòng. Tuy nhiên, kết quả phân tích XRD và phổ tán xạ Raman cho thấy Bi đã thay thế vị trí Fe trong mạng nền CFO, điều này được kỳ vọng là tạo ra sự mất trật tự trong cấu trúc, và lệch tâm bát điện dẫn tới tạo ra trật tự sắt điện của vật liệu. Tuy nhiên, trong báo cáo này chúng tôi chưa khảo sát đủ tính chất sắt điện của các mẫu vật liệu. Chúng tôi đang tiếp tục tính chất sắt điện của vật liệu một cách hệ thống và sẽ trình bày ở báo cáo tiếp theo.

4. Kết luận

Vật liệu spinel CoFe_2O_4 pha tạp Bi được chế tạo thành công bằng phương pháp sol-gel. Khi pha tạp Bi với nồng độ thấp (< 3 % mol), vật liệu có cấu trúc đơn pha dạng lập phương. Đối với các mẫu pha tạp với nồng độ Bi lớn hơn 3 % mol tồn tại pha cấu trúc CoFe_2O_4 và tạp chất Bi_2O_3 . Vật liệu CFO pha tạp Bi làm giảm tính chất sắt từ của vật liệu nhưng được kỳ vọng sẽ tạo ra các mất trật tự cấu trúc, cải thiện tính chất sắt điện của vật liệu.

Lời cảm ơn

Bài báo được hỗ trợ kinh phí từ đề tài cấp Bộ Giáo dục và Đào tạo, mã số B2020-MDA-11; đề tài cấp Cơ sở, mã số T19-04.

Tài liệu tham khảo

- Chandramohan, P., M. P. Srinivasan, S. Velmurugan, and S. V. Narasimhan, 2011. Cation distribution and particle size effect on Raman spectrum of CoFe_2O_4 . *Journal of Solid State Chemistry*, 184, 89-96.
- de Wijs, G. A., C. M. Fang, G. Kresse, and G. de With, 2002. First-principles calculation of the phonon spectrum of MgAl_2O_4 spinel. *Physical Review B*, 65, 094305.
- Đỗ Danh Bích, Nguyễn Đăng Phú, Đinh Thị Hồng Tươi, and Vũ Thị Mơ, 2014. Tính chất từ của hạt nano CoFe_2O_4 được chế tạo bằng phương pháp hóa học có sự hỗ trợ của vi sóng. *Journal of Science of HNUE*, 59, 80-84.
- Dwivedi, G. D., Amish G. Joshi, H. Kevin, P. Shahi, A. Kumar, A. K. Ghosh, H. D. Yang, and Sandip

Chatterjee, 2012. Existence of the multiferroic property at room temperature in Ti doped CoFe_2O_4 . *Solid State Communications*, 152, 360-63.

Dwivedi, G. D., K. F. Tseng, C. L. Chan, P. Shahi, J. Lourebam, B. Chatterjee, A. K. Ghosh, H. D. Yang, and Sandip Chatterjee, 2010. Signature of ferroelectricity in magnetically ordered Mo-doped CoFe_2O_4 . *Physical Review B*, 82, 134428.

Gadkari, A. B., T. J. Shinde, and P. N. Vasambekar, 2009. Structural analysis of Y^{3+} -doped Mg-Cd ferrites prepared by oxalate co-precipitation method. *Materials Chemistry and Physics*, 114, 505-10.

Gore, Shyam K., Rajaram S. Mane, Mu Naushad, Santosh S. Jadhav, Manohar K. Zate, Z. A. Alothman, and Biz K. N. Hui, 2015. Influence of Bi^{3+} -doping on the magnetic and Mössbauer properties of spinel cobalt ferrite. *Dalton Transactions*, 44, 6384-90.

Lazzeri, Michele, and Pascal Thibaudeau, 2006. Ab initio Raman spectrum of the normal and disordered MgAl_2O_4 spinel. *Physical Review B*, 74, 140301.

Shirsath, Sagar E., Mahesh L. Mane, Yukiko Yasukawa, Xiaoxi Liu, and Akimitsu Morisako, 2014. Self-ignited high temperature synthesis and enhanced super-exchange interactions of Ho^{3+} - Mn^{2+} - Fe^{3+} - O^{2-} ferromagnetic nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 2347-57.

Tài, Lưu Tuấn, 2008. Giáo trình Vật liệu từ. NXB Đại học Quốc gia Hà Nội.

V. Pillai, and D.O. Shah, 1996. Synthesis of high - coercivity cobalt ferrite particles using water-in-oil microemulsions. *J. Magn. Mater.*, 163, 243-48.

Yadav, Raghvendra, Ivo Kuřitka, Jarmila Vilčáková, Jaromir Havlica, Jiří Másilko, Lukáš Kalina, Jakub Tkacz, Jiri Svec, Vojtěch Enev, and Miroslava Hajdúchová, 2017. Impact of grain size and structural changes on magnetic, dielectric, electrical, impedance and modulus spectroscopic characteristics of CoFe_2O_4 nanoparticles synthesized by honey mediated sol-gel combustion method. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 8, 045002.

Zubair, Aiman, Zahoor Ahmad, Azhar Mahmood, Weng-Chon Cheong, Irshad Ali, Muhammad Azhar Khan, Adeel Hussain Chughtai, and Muhammad Naeem Ashiq, 2017. Structural, morphological and magnetic properties of Eu-doped CoFe_2O_4 nano-ferrites. *Results in Physics*, 7, 3203-08.

ABSTRACT

Properties of spinel Bi-doped CoFe_2O_4 materials

Nguyen Thi Dieu Thu^{1,*}, Nguyen Manh Hung¹, Dao Viet Thang¹, Nguyen Viet Hung¹

¹ *Department of Physics, Hanoi University of Mining and Geology*

Bi-doped nano spinel CoFe_2O_4 (CFO) materials were synthesized by sol-gel method. Effect of Bi-doped on structural and magnetic properties were investigated by X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Raman scattering spectroscopy, and magnetic hysteresis loops (M-H) measurements. Results analysis of XRD showed Bi-doped spinel CoFe_2O_4 materials crystalline single phase as concentration of Bi < 3 %mol. Magnetic hysteresis loops indicated all samples present ferromagnetism behavior. Origin of ferromagnetism is discussed in detail in this paper

Keywords: Spinel CoFe_2O_4 ; Bi-doped; ferromagnetism; sol-gel.