

WEAK FERROMAGNETISM IN THE RHOMBOHEDRAL/ORTHORHOMBIC PHASE BOUNDARY OF Ti DOPED $\text{Bi}_{0.86}\text{Dy}_{0.14}\text{FeO}_3$ CERAMICS

Chu Thi Anh Xuan¹, Vu Van Khai², Chu Viet Ha³, Nguyen Quang Hai^{3*}

¹TNU - University of Sciences, ²Hanoi University of Civil Engineering (HUCE), ³TNU - University of Education

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	27/4/2024	The ceramic compositions of $\text{Bi}_{0.86}\text{Dy}_{0.14}\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0.02-0.1$) were synthesized by solid-state reaction method to study the structural phase formation and the characteristic of weak ferromagnetism. X-ray diffractions and Rietveld analysis revealed the mixed structural phase of the $R3c$ rhombohedral and $Pnma$ orthorhombic structures in the entire composition range. The $Pnma$ phase percentage was found to increase significantly at a higher dopant concentration. This tendency was further confirmed by Raman spectroscopic studies, where the phonon modes of the $R3c$ symmetry were extinguished by an increase in Ti concentration. Scanning electron micrographs revealed two distinct grain sizes reflecting the coexistence of biphasic composition. The weak ferromagnetism was emerged, however, the Ti doping resulted in degraded magnetic properties despite the fact that Ti-substitution made a complete destruction of the cycloidal spin structure in the $Pnma$ phase.
Revised:	10/6/2024	
Published:	11/6/2024	
KEYWORDS		
Multiferroics		
Morphotropic phase boundary		
BiFeO_3		
Weak ferromagnetism		
Cycloidal spin structure		

TÍNH CHẤT SẮT TỪ YẾU TẠI BIÊN PHA CẤU TRÚC TRỰC THOI/TRỰC GIAO TRONG VẬT LIỆU GỐM $\text{Bi}_{0.86}\text{Dy}_{0.14}\text{FeO}_3$ PHA TẠP Ti

Chu Thị Anh Xuân¹, Vũ Văn Khải², Chu Việt Hà³, Nguyễn Quang Hải^{3*}

¹Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên, ²Trường Đại học Xây dựng Hà Nội

³Trường Đại học Sư phạm - ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	27/4/2024	Vật liệu gốm $\text{Bi}_{0.86}\text{Dy}_{0.14}\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0,02-0,1$) được tổng hợp bằng phương pháp phản ứng ở trạng thái rắn để nghiên cứu sự hình thành pha cấu trúc và tính chất sắt từ yếu. Giảm nhiễu xạ tia X (XRD) và phân tích Rietveld cho thấy sự đồng tồn tại của hai pha cấu trúc hình thoi $R3c$ và trực giao $Pnma$ trong tất cả các mẫu với nồng độ pha tạp Ti tăng từ $x = 0,02$ đến $x = 0,1$. Phần trăm thể tích của pha $Pnma$ tăng đáng kể khi nồng độ pha tạp Ti tăng cao. Điều này còn được xác nhận thêm bởi các nghiên cứu quang phổ Raman, trong đó các mode dao động phonon đặc trưng cho nhóm đối xứng $R3c$ bị triệt tiêu do sự gia tăng nồng độ Ti. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) cho thấy hai vùng kích thước hạt riêng biệt phản ánh sự đồng tồn tại của hai thành phần pha. Tính chất sắt từ yếu được hình thành tại vùng biên pha cấu trúc, tuy nhiên, sự pha tạp Ti đã dẫn đến tính chất từ bị suy giảm mặc dù thực tế là sự thay thế Ti đã phá hủy hoàn toàn cấu trúc spin xoắn ở pha cấu trúc $Pnma$.
Ngày hoàn thiện:	10/6/2024	
Ngày đăng:	11/6/2024	
TỪ KHÓA		
Đa pha điện từ		
Biên pha cấu trúc		
BiFeO_3		
Từ tính yếu		
Cấu trúc spin xoắn		

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.10233>

* Corresponding author. Email: hainq@tnue.edu.vn

1. Giới thiệu

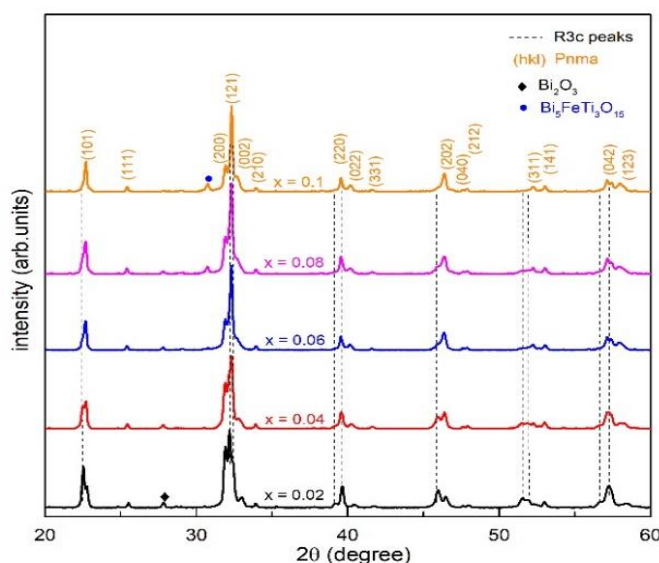
Sự liên kết chặt giữa các pha sắt điện và sắt từ trong vật liệu đa pha điện từ đã mở ra khả năng điều khiển từ tính bằng điện trường của vật liệu. Việc sử dụng xung điện áp thay thế cho từ trường có thể tránh được dòng điện cảm ứng, tránh các tổn hao do nhiệt và thời gian chuyển đổi tương đối dài liên quan đến dòng điện [1], [2]. Do đó, multiferroic là vật liệu tiềm năng sẽ được sử dụng trong các thiết bị điện tử spin, thiết bị lưu trữ dữ liệu và các thiết bị cảm biến đa chức năng. Trong số đó, BiFeO₃ (BFO) là một trong những vật liệu đa pha sắt từ mà trong cùng một pha có thể tồn tại cả hai trật tự sắt điện và phản sắt từ tại nhiệt độ phòng, với nhiệt độ chuyển pha sắt điện $T_C \sim 1100$ K và nhiệt độ chuyển pha phản sắt từ $T_N \sim 643$ K. Độ phân cực sắt điện lớn ($\sim 130 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) của BFO bắt nguồn từ cặp ion Bi³⁺ độc thân ở trạng thái $6s^2$, trong khi tính sắt từ yếu có nguồn gốc từ các spin được sắp xếp theo trật tự phản sắt từ do tương tác Dzyaloshinskii–Moriya (DM). Nguồn gốc khác nhau của tính sắt điện và tính phản sắt từ trong BFO có thể làm suy giảm liên kết điện - từ trong vật liệu với giá trị chỉ đạt dưới $2 \text{ V}/\text{cmOe}$ đối với vật liệu dạng khối. Tuy nhiên, hiệu ứng điện từ trong BiFeO₃ có thể được cải thiện bằng cách thay thế các nguyên tố đất hiếm hay kim loại chuyển tiếp, điều này gây ra các biến dạng mạng cục bộ dẫn đến sự chuyển pha cấu trúc từ cấu trúc trực thoi sang cấu trúc trực giao và do đó tăng hệ số tương tác điện từ (có thể đạt tới $24 \text{ V}/\text{cmOe}$) [3], [4]. Một số nghiên cứu đã báo cáo những hiện tượng thú vị liên quan đến sự đồng tồn tại của các loại trật tự sắt điện, sắt từ khác nhau cũng như các hiệu ứng liên kết tại vùng biên pha. Các nghiên cứu được thực hiện trên vật liệu BFO pha tạp các nguyên tố đất hiếm như Dy, Gd, Sm,... thay cho vị trí của Bi và các nguyên tố kim loại chuyển tiếp như Ti, Cr, Mn,... thay cho vị trí của Fe đã chứng tỏ tính chất điện và từ của chúng được cải thiện đáng kể xung quanh vùng biên pha cấu trúc MPB [2], [5]. Một số nghiên cứu đã báo cáo về những hiện tượng mới lạ thú vị liên quan đến sự cùng tồn tại của các loại trật tự sắt điện khác nhau và sự liên kết của chúng tại PB [6], [7]. Do đó, việc thiết lập giản đồ pha cấu trúc dựa trên sự thay thế hóa học và biến dạng mạng tinh thể của các vật liệu nền BFO là cần thiết. Vật liệu BFO pha tạp các nguyên tố đất hiếm hoặc/và các nguyên tố kim loại chuyển tiếp thường có sự chuyển pha cấu trúc từ cấu trúc trực thoi ($R3c$) có cực sang các pha cấu trúc trung gian (như $Pbam$ và $Pnam$ phản cực hoặc trực thoi $Pna2_1$ có cực) và cấu trúc trực giao không phân cực (thuộc nhóm đối xứng không gian $Pnma$ hoặc $Pbnm$) [3], [8]. Các công bố dựa trên vật liệu BFO pha tạp nguyên tố đất hiếm Dy hay đồng pha tạp Dy và các nguyên tố kim loại chuyển tiếp (Ti, Cr hoặc Ni,...) [5], [9], [10] đã cho thấy sự xuất hiện của hiện tượng chuyển pha cấu trúc từ cấu trúc trực thoi $R3c$ cực sang cấu trúc trực giao $Pnma$. Khomchenko và cộng sự [6] đã chỉ ra sự thay thế Dy cho vị trí Bi gây ra sự chuyển pha từ cấu trúc trực thoi $R3c$ có cực sang cấu trúc trực giao $Pnma$ không cực ở nồng độ pha tạp Dy là khoảng xung quanh giá trị 10%. Tuy nhiên, giá trị nồng độ ngưỡng của sự chuyển pha hoàn chỉnh sang cấu trúc trực giao trong các vật liệu này vẫn chưa rõ ràng. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành chế tạo vật liệu BFO đồng pha tạp Dy và Ti ($\text{Bi}_{0.86}\text{Dy}_{0.14}\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ - BDFTO), trong đó nồng độ của Ti thay đổi từ 0,02-0,1 và nghiên cứu ảnh hưởng của việc đồng pha tạp này lên tính chất chuyển pha cấu trúc cũng như tính chất sắt từ yếu tại MPB. Phân tích cấu trúc cho thấy sự đồng tồn tại của cả hai pha cấu trúc thuộc nhóm đối xứng $R3c$ và $Pnma$ trong tất cả các mẫu BDFTO ($x = 0,02-0,1$). Các mode dao động của phonon quang học đặc trưng cho các pha đồng tồn tại được xác định và phân biệt rõ ràng trên phổ tán xạ Raman (RS). Tính chất từ của các mẫu cũng được khảo sát từ các đường cong $M(H)$ và hoàn toàn phù hợp với sự đồng tồn tại hai pha cấu trúc trong các hợp chất. Sự có mặt của nguyên tố pha tạp Ti làm giảm từ độ và gây hiện tượng biến dạng các đường cong từ trễ tại MPB.

2. Thực nghiệm

Vật liệu $\text{Bi}_{0.86}\text{Dy}_{0.14}\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ với $x = 0,02; 0,04; 0,06; 0,08$ và $0,1$ được tổng hợp từ bột oxit có độ tinh khiết cao (Alpha Aesar) của Bi_2O_3 , Dy_2O_3 , Fe_2O_3 và TiO_2 sử dụng phương pháp phản ứng pha rắn tại nhiệt độ cao. Những bột oxit này được cân theo tỷ lệ cân bằng hóa học và nghiền

trong cối mã nã với dung môi còn tuyệt đối trong 2 giờ. Bột mịn sau đó được ép thành viên và nung sơ bộ trong lò hộp ở 870°C trong 12 giờ với tốc độ gia nhiệt là 200°C/h. Quá trình tổng hợp trên được lặp lại hai hoặc ba lần và cuối cùng được nung ở nhiệt độ 900°C trong 12 giờ. Cấu trúc tinh thể của các mẫu tổng hợp được xác định từ các phép đo giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) trên hệ nhiễu xạ kế D2-phasex (nguồn bức xạ Cu-K α , $\lambda = 1,5405$ Å) và quang phổ tán xạ raman trên hệ đo micro-Raman XploRa PLUS với bước sóng kích thích là $\lambda = 532$ nm. Số liệu XRD cũng được phân tích sử dụng phương pháp Rietveld với chương trình xử lý GSAS-2. Cấu trúc vi mô và thành phần hóa học của các mẫu được quan sát trên ảnh SEM và phổ EDX bằng các phép đo trên hệ kính hiển vi điện tử quét Hitachi S-4800. Các phép đo từ hóa M(H) được thực hiện trên hệ đo từ kế mẫu rung VSM LakeShore 7400. Tất cả các phép đo khảo sát tính chất của vật liệu được chúng tôi thực hiện tại nhiệt độ phòng.

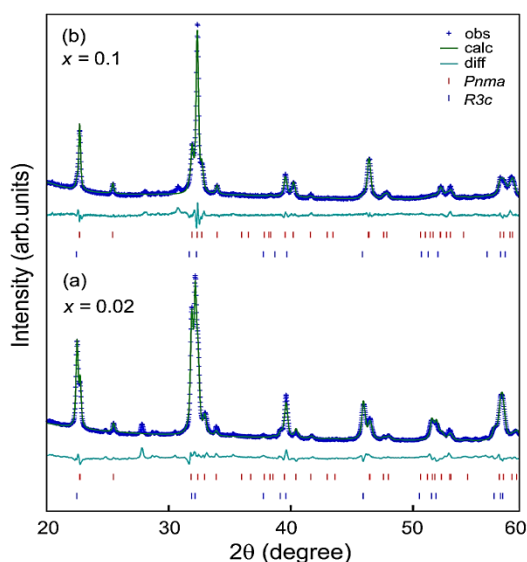
3. Kết quả và thảo luận



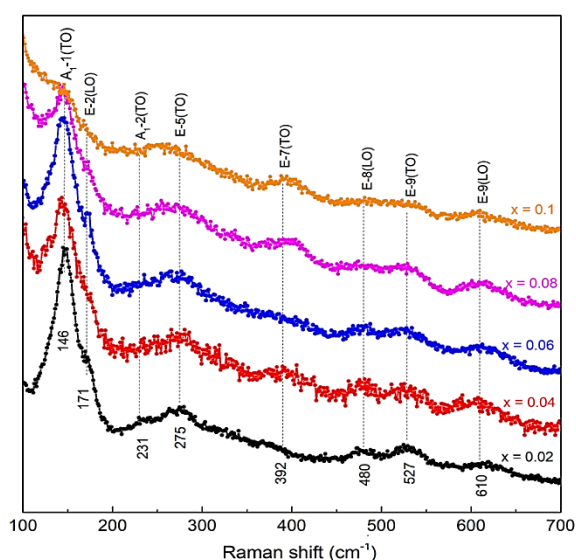
Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu $\text{Bi}_{0.86}\text{Dy}_{0.14}\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ với $x = 0,02; 0,04; 0,06; 0,08$ và $0,1$ tại nhiệt độ phòng

Hình 1 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X của tất cả các mẫu $\text{Bi}_{0.86}\text{Dy}_{0.14}\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (BDFTO) với $x = 0,02; 0,04; 0,06; 0,08$ và $0,1$ với góc nhiễu xạ $2\theta = 20-60^\circ$ và bước quét $\theta = 0,02^\circ$. Khi nồng độ pha tạp Ti thấp ($x = 0,02; 0,04$), các đỉnh nhiễu xạ của các mẫu được xác định tồn tại đồng thời hai pha cấu trúc với pha chính thuộc cấu trúc perovskite trực thoi (nhóm không gian $R3c$) của BFO và pha thứ cấp của cấu trúc trực giao (nhóm không gian $Pnma$) của DyFeO_3 [11]. Bằng cách tăng dần nồng độ pha tạp của nguyên tố Ti, sự phát triển của pha $Pnma$ tăng và thay thế dần pha $R3c$, như quan sát trong các giản đồ XRD của các mẫu $x \geq 0,06$ trên Hình 1. Trong các mẫu $x = 0,08$ và $0,1$, hầu hết các cực đại nhiễu xạ của pha đối xứng $R3c$ (biểu diễn bằng các đường đứt nét trong Hình 1) gần như giảm đi, trừ đỉnh xuất hiện ở góc nhiễu xạ $2\theta = 22,5^\circ$ và được thể hiện như là vai của đỉnh nhiễu xạ tương ứng với họ mặt phẳng mạng (101) đặc trưng cho pha đối xứng $Pnma$. Do đó, quan sát này đã chứng tỏ rằng các pha cấu trúc trực thoi $R3c$ và trực giao $Pnma$ là cùng tồn tại trong tất cả các mẫu $\text{Bi}_{0.86}\text{Dy}_{0.14}\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ với $x = 0,02-0,1$ (bước biến thiên thành phần pha tạp là 0,02). Các thông tin chi tiết hơn về sự phát triển của các pha cấu trúc tinh thể được nghiên cứu dựa trên phân tích số liệu giản đồ XRD theo phương pháp Rietveld bằng cách sử dụng mô hình đồng thời cho hai pha cấu trúc trực thoi $R3c$ và trực giao $Pnma$ của các mẫu BDFTO. Trong phép phân tích này, các ô đơn vị của cấu trúc tinh thể thuộc nhóm đối xứng $R3c$ là $\sqrt{2}a_c \times \sqrt{2}a_c \times 2\sqrt{3}a_c$ và của cấu trúc tinh thể $Pnma$ là $\sqrt{2}a_c \times 2\sqrt{2}a_c \times 4a_c$ với giá trị của

hằng số mạng của cấu trúc lập phương giả định là $a_c \approx 4$ Å. Việc sử dụng mô hình hai pha này trong phương pháp Rietveld là rất phù hợp cho tất cả các mẫu nghiên cứu. Các kết quả giản đồ XRD điển hình theo phân tích Rietveld được biểu diễn trong Hình 2 cho các mẫu có nồng độ pha tạp Ti là $x = 0,02$ và $x = 0,1$. Số liệu thống kê được tính toán từ phân tích Rietveld cho giản đồ XRD bao gồm tỷ lệ phần trăm của các pha cấu trúc đồng tồn tại trong vật liệu và các hằng số mạng tinh thể được liệt kê chi tiết trong Bảng 1. Theo đó, tỷ lệ phần trăm của pha R3c rõ ràng đã giảm liên tục từ 66% trong mẫu có nồng độ Ti là $x = 0,02$ xuống đến 5% cho mẫu có nồng độ pha tạp Ti cao nhất ($x = 0,1$). Điều này đã xác nhận tính chất đa pha tinh thể với sự đồng tồn tại của các pha R3c và Pnma trong phạm vi pha tạp Ti khá rộng từ $x = 0,02$ – $0,1$, chứng tỏ sự tồn tại của vùng MPB trong các hợp chất này. Việc pha tạp các ion Ti^{4+} vào mạng nền $Bi_{0,86}Dy_{0,14}FeO_3$ không những làm biến dạng mạng tinh thể của các cấu trúc R3c và Pnma mà còn làm biến đổi tính chất từ của vật liệu do sự tạo thành của các khuyết tật mạng tinh thể [12], [13]. Mặt khác, sự chuyển pha hoàn toàn giữa hai pha cấu trúc R3c và Pnma có thể thu được bằng cách tăng thêm nồng độ pha tạp Ti và do đó tạo thành hợp chất BDFTO đơn pha tinh thể.



Hình 2. Phân tích Rietveld cho giản đồ XRD theo phương pháp cho các mẫu (a) $x = 0,02$ và (b) $x = 0,1$



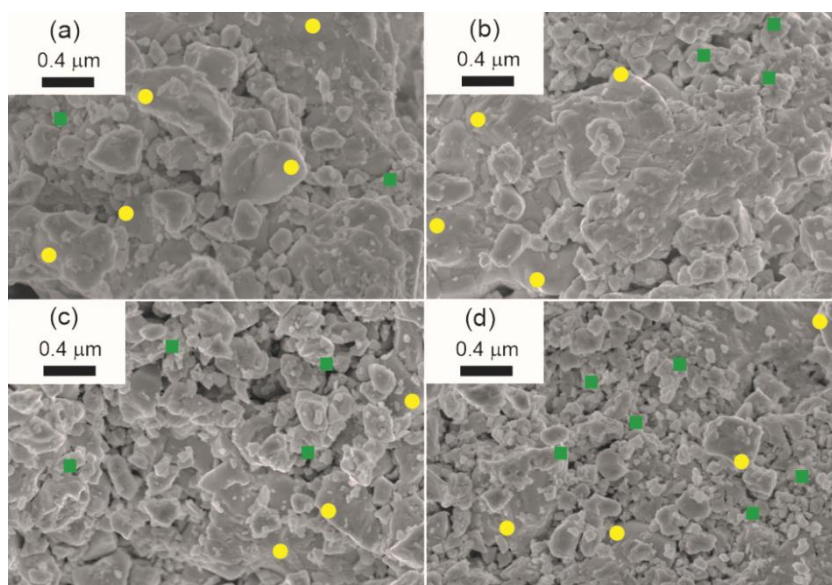
Hình 3. Phổ tán xạ Raman của các mẫu $Bi_{0,86}Dy_{0,14}Fe_{1-x}Ti_xO_3$ với $x = 0,02; 0,04; 0,06; 0,08$ và $0,1$ với bước sóng kích thích 532 nm

Bảng 1. Các thông số cấu trúc và từ tính của vật liệu $Bi_{0,86}Dy_{0,14}Fe_{1-x}Ti_xO_3$ với $x = 0,02$ – $0,1$.

Thành phần	Nhóm không gian	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å) ³	M_s (emu/g)
$x = 0,02$	R3c (66%)	5,5589	5,5589	13,8390	427,6440	0,4696
	Pnma (34%)	5,5934	11,2001	7,8204	489,9218	
$x = 0,04$	R3c (59%)	5,5712	5,5712	13,8126	428,7192	0,3562
	Pnma (34%)	5,5976	11,2123	7,8239	491,0434	
$x = 0,06$	R3c (52%)	5,5703	5,5703	13,8147	428,6459	0,3242
	Pnma (48%)	5,5989	11,2146	7,8248	491,3147	
$x = 0,08$	R3c (31%)	5,5702	5,5702	13,7938	427,9820	0,3205
	Pnma (69%)	5,5984	11,2028	7,8467	492,1274	
$x = 0,1$	R3c (5%)	5,5677	5,5677	13,7927	427,5638	0,2705
	Pnma (95%)	5,5989	11,2012	7,8504	492,3331	

Phép đo phổ tán xạ Raman được coi là phương pháp rất hữu hiệu để nghiên cứu sự phát triển của các pha cấu trúc trong vật liệu. Bất kỳ sự thay đổi nào về dải tần số, cường độ và số lượng các chế độ dao động của phonon quan sát thấy trên phổ RS đều phản ánh sự biến đổi hoặc quá

trình chuyển pha cấu trúc tinh thể. Để xác nhận thêm sự đồng tồn tại của các pha cấu trúc trong hợp chất BDFTO, phổ RS ở nhiệt độ phòng với bước sóng kích thích $\lambda=532$ nm được thực hiện trên tất cả các mẫu, như trình bày trên Hình 3. Dựa trên lý thuyết nhóm, có thể quan sát thấy 13 chế độ dao động trên phổ RS tại tâm vùng Brillouin, đặc trưng cho nhóm đối xứng trực thoi $R3c$ của hợp chất nền BiFeO_3 . Tuy nhiên, trên thực tế việc gán các chế độ dao động này cho các phonon mạng tinh thể được chia thành 22 nhóm do hiệu ứng phân tán góc của các chế độ dao động xiên của các phonon [11]. Trên phổ RS của tất cả các mẫu BDFTO, chúng tôi quan sát thấy có sự xuất hiện của 8 đỉnh tương ứng với các vị trí số sóng lần lượt là 146, 171, 231, 275, 39, 480, 527 và 610 nm^{-1} , có thể được gán tương ứng cho các chế độ dao động phonon là $A_1-1(\text{TO})$, $E-2(\text{LO})$, $A_1-2(\text{TO})$, $E-5(\text{TO})$, $E-7(\text{TO})$, $E-8(\text{LO})$, $E-9(\text{TO})$ và $E-9(\text{LO})$ [6], [14]. Các chế độ Raman có thể quan sát thấy trong dải nồng độ pha tạp Ti ($0,02 \leq x \leq 0,1$) chứng tỏ pha đối xứng $R3c$ tồn tại trong tất cả các mẫu. Mặt khác, sự dịch chuyển nhẹ và mở rộng các đỉnh Raman trong hợp chất BDFTO được cho là do sự biến dạng của mạng tinh thể khi thay thế ion Ti vào vị trí của ion Fe, như trong Hình 3. Cần lưu ý rằng phổ RS của các mẫu BDFTO với $x < 0,06$ phải chứa cả các đỉnh dao động phonon của các nhóm đối xứng $R3c$ và $Pnma$ như được phân tích trong giản đồ XRD. Tuy nhiên, sự chồng phủ mạnh giữa chúng có thể cản trở việc quan sát thấy các đỉnh dao động riêng lẻ đặc trưng cho nhóm đối xứng $Pnma$. Như vậy, trong các hợp chất $\text{Bi}_{0,86}\text{Dy}_{0,14}\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, vùng biến pha cấu trúc (MPB) do sự đồng tồn tại của các pha $R3c$ và $Pnma$ với nồng độ pha tạp Ti thay đổi từ $x=0,02-0,1$.

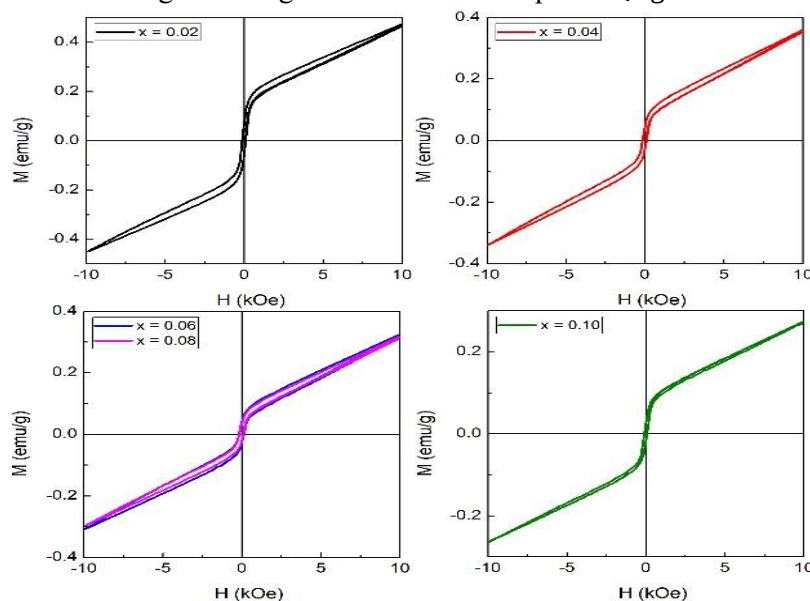


Hình 4. Ảnh chụp hiển vi điện tử quét của các mẫu $\text{Bi}_{0,86}\text{Dy}_{0,14}\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ với (a) $x = 0,02$; (b) $x = 0,04$; (c) $x = 0,06$; (d) $x = 0,1$

Hình 4 biểu diễn ảnh chụp hiển vi điện tử quét SEM của vật liệu BDFTO với $x = 0,02$; $0,04$; $0,06$; và $0,1$. Hình ảnh vi mô này thể hiện rõ ràng tính chất đa tinh thể của các mẫu vật liệu gồm bao gồm các hạt có hình dạng và kích thước không đồng nhất. Các nghiên cứu thực hiện trên hệ BFO pha tạp đều đã chứng tỏ rằng sự tự chuyển pha cấu trúc thường đi kèm với hiện tượng giảm kích thước hạt [11], [15]. Do đó, sự đồng tồn tại của các pha được nhận định có thể sẽ hiển thị các vùng có kích thước hạt khác nhau trong ảnh hiển vi SEM. Pha cấu trúc trực thoi $R3c$ có cực thường phát triển theo hướng tạo thành các vùng hạt lớn, trong khi pha trực thoi $Pnma$ có thể được hình thành trong các vùng hạt nhỏ [16]. Trong các mẫu BDFTO, chúng tôi quan sát rõ ràng hai vùng kích thước hạt riêng biệt với sự chênh lệch khá lớn về kích thước hạt trung bình giữa vùng hạt lớn có kích thước cỡ $0,4 \mu\text{m}$ (đánh dấu bởi các chấm vàng) và vùng hạt nhỏ có kích

thước cỡ 0,1 μm (đánh dấu bởi các chấm xanh), như trong Hình 4. Mặt khác, khi nồng độ pha tạp Ti tăng lên, các vùng hạt kích thước nhỏ tăng lên rất đáng kể và gần như chiếm ưu thế hơn hẳn so với các vùng hạt kích thước lớn trong mẫu $x = 0,1$, như quan sát trên Hình 4d. Mối quan hệ chặt chẽ giữa sự tự chuyển pha cấu trúc và sự phân bố kích thước hạt được coi là cơ sở để xác định các vùng hạt lớn và vùng hạt nhỏ tương ứng hiển thị cho các pha cấu trúc tinh thể thực thời $R3c$ và trực giao $Pnma$.

Tính chất từ của các mẫu BDFTO được khảo sát từ phép đo đường cong từ hóa $M(H)$ trong từ trường ngoài biến thiên từ -10 kOe đến 10 kOe. Mặc dù sự mở rộng của các đường cong $M(H)$ của tất cả các mẫu là khá nhỏ, chúng đều thể hiện hiệu ứng từ trễ, tức là tính sắt từ yếu đã xuất hiện trên nền phản sắt từ nội tại của các hợp chất BFO. Công bố của Zhang và cộng sự [17] trên hệ BFO pha tạp Dy đã cho thấy tính chất từ của vật liệu được cải thiện đáng kể so với hợp chất nền BFO, là hợp chất thể hiện sự phụ thuộc tuyến tính của độ từ hóa vào từ trường tác dụng. Sự tăng cường tính chất từ của các mẫu pha tạp Dy cũng được nhóm nghiên cứu giải thích là do sự triệt tiêu và phá hủy dần cấu trúc spin xoắn tại vùng MPB trong mạng tinh thể của các pha $R3c$ và $Pnma$. Trong các hợp chất $\text{Bi}_{0,86}\text{Dy}_{0,14}\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, từ tính của các mẫu có xu hướng giảm dần theo sự tăng dần của nồng độ pha tạp Ti từ $x = 0,02-0,1$. Giá trị từ độ (M_s) tại từ trường ngoài tác dụng cực đại (10 kOe) được ghi nhận lần lượt là 0,4696 ($x = 0,02$); 0,3562 ($x = 0,04$); 0,3242 ($x = 0,06$); 0,3205 ($x = 0,08$); và 0,2705 ($x = 0,1$), như liệt kê trong Bảng 1. Việc giảm từ độ trong các mẫu BFO pha tạp nguyên tố phi từ Ti có thể được giải thích là do (i) sự xuất hiện của pha đối xứng $Pnma$ có tính triệt tiêu độ từ hóa vĩ mô và làm giảm từ độ toàn phần; (ii) các ion phi từ Ti^{4+} thay thế cho ion sắt từ Fe^{3+} làm giảm tương tác trao đổi của các phân mạng từ tính.



Hình 5. Đường cong từ hóa của tất cả các mẫu $\text{Bi}_{0,86}\text{Dy}_{0,14}\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ đo tại nhiệt độ phòng

Ngoài ra, theo các công bố [1], [5], [18], sự xuất hiện của các khuyết tật mạng tinh thể cũng có thể đóng vai trò quan trọng đối với sự hình thành tính sắt từ yếu của các hợp chất nền BFO pha tạp Ti. Tuy nhiên, sự có mặt hay không của các khuyết tật mạng trong các hợp chất BFO pha tạp Ti đều đã được báo cáo nhưng nguyên nhân chính gây ra chúng là chưa rõ ràng [19], [20]. Trong nghiên cứu này, sự phụ thuộc của tính chất từ vào nồng độ pha tạp Ti trong các mẫu BDFTO là khác biệt với các công bố trên, điều này chứng tỏ rằng tính sắt từ yếu quan sát thấy trong các mẫu có thể được bắt nguồn từ sự phá hủy trật tự spin xoắn nội tại và sự hình thành vùng trật tự phản sắt từ yếu tại biên pha cấu trúc, chứ không phải do sự xuất hiện của các khuyết tật mạng tinh thể. Mặt khác, hiệu ứng bị nén của các đường cong từ trễ tại vùng tâm đã được cho

là một đặc trưng điển hình của sự đồng tồn tại đa pha từ trong vật liệu [21]. Hiệu ứng này cũng được quan sát thấy trong các hợp chất BFO pha tạp ion đất hiếm (như Er, Ho và Eu), nhưng không xuất hiện khi pha tạp ion kim loại kiềm thổ [22] – [24]. Vì vậy, hiệu ứng này được cho là không liên quan đến sự có mặt của các nút khuyết oxy, mà do sự đồng tồn tại của đa pha từ tính trong các vật liệu BFO pha tạp và/hoặc đồng pha tạp.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã khảo sát chi tiết ảnh hưởng của việc đồng pha tạp Dy và Ti lên cấu trúc tinh thể, các mode dao động quang học và tính chất từ của vật liệu gồm đa tinh thể $\text{Bi}_{0.86}\text{Dy}_{0.14}\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ với $x = 0,02; 0,04; 0,06; 0,08$ và $0,1$. Chúng tôi đã báo cáo rằng đồng pha tạp Dy và Ti vào hợp chất nền BFO đã gây ra sự tự chuyển pha cấu trúc và hình thành vùng biên pha hình thái $R3c/Pnma$. Mặc dù từ độ của các mẫu có xu hướng giảm dần theo nồng độ pha tạp nguyên tố phi từ Ti vào vị trí của Fe, tính sắt từ yếu được quan sát thấy trong tất cả các mẫu tại vùng MPB và được giải thích là do sự phá hủy cấu trúc spin xoắn nội tại. Hiệu ứng từ trễ dường như bị biến dạng tại tâm có nguyên nhân từ tương tác từ của các vùng trật tự sắt từ PB và phản sắt từ nội tại tại vùng MPB của hai pha cấu trúc $R3c$ và $Pnma$.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Sư phạm – Đại học Thái Nguyên trong đề tài mã số: TNUE-2023-10.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] C. Song, B. Cui, F. Li, X. Zhou, and F. Pan, "Recent Progress in Voltage Control of Magnetism: Materials, Mechanisms, and Performance," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 87, pp. 33-82, 2017.
- [2] N. A. Spaldin and R. Ramesh, "Advances in Magnetoelectric Multiferroics," *Nat. Mater.*, vol. 18, pp. 203-212, 2019.
- [3] A. J. Preethi and M. Ragam, "Effect of Doping in Multiferroic BFO: A Review," *J. Adv. Dielectr.*, vol. 11, 2021, Art. no. 2130001.
- [4] T. Ahmad, K. Jindal, M. Tomar, and P. K. Jha, "Effect of Codoping of Rare Earth Elements and Cr on Multiferroic, Optical and Photocatalytic Properties of BiFeO_3 ," *Mater. Today Commun.*, vol. 37, 2023, Art. no. 107516.
- [5] S. Rani, O. Singh, S. Kaushik, P. Sharma, A. Agarwal, and S. Sanghi, "Structural, Dielectric, and Magnetic Properties of Dy-Substituted BiFeO_3 Multiferroic Ceramics," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 34, 2023, Art. no. 258.
- [6] T. H. Le *et al.*, "Origin of Enhanced Magnetization in (La,Co) Codoped BiFeO_3 at the Morphotropic Phase Boundary," *Ceram. Int.*, vol. 45, 2019, Art. no. 18480.
- [7] Z. Liao, F. Xue, W. Sun, D. Song, Q. Zhang, J. F. Li, L. Q. Chen, and J. Zhu, "Reversible Phase Transition Induced Large Piezoelectric Response in Sm-Doped BiFeO_3 with a Composition near the Morphotropic Phase Boundary," *Phys. Rev. B*, vol. 95, 2017, Art. no. 214101.
- [8] N. T. Hien, N. D. Vinh, N. V. Dang, T. T. Trang, H. T. Van, T. T. Thao, L. T. Hue, and P. T. Tho, "Structural Transition and Magnetic Properties of Mn Doped $\text{Bi}_{0.88}\text{Sm}_{0.12}\text{FeO}_3$ Ceramics," *RSC Adv.*, vol. 10, 2020, Art. no. 11957.
- [9] C. M. Raghavan, E. S. Kim, J. W. Kim, and S. S. Kim, "Structural and Electrical Properties of $(\text{Bi}_{0.9}\text{Dy}_{0.1})(\text{Fe}_{0.975}\text{TM}_{0.025})\text{O}_{3+\delta}$ (TM= Ni^{2+} , Cr^{3+} and Ti^{4+}) Thin Films," *Ceram. Int.*, vol. 39, pp. 6057-6062, 2013.
- [10] S. S. Chowdhury, A. H. M. Kamal, R. Hossain, M. Hasan, M. F. Islam, B. Ahmmad, and M. A. Basith, "Dy Doped BiFeO_3 : A Bulk Ceramic with Improved Multiferroic Properties Compared to Nano Counterparts," *Ceram. Int.*, vol. 43, 2017, Art. no. 9191.
- [11] V. A. Khomchenko, D. V. Karpinsky, A. L. Kholkin, N. A. Sobolev, G. N. Kakazei, J. P. Araujo, I. O. Troyanchuk, B. F. O. Costa, and J. A. Paixão, "Rhombohedral-to-Orthorhombic Transition and Multiferroic Properties of Dy-Substituted BiFeO_3 ," *J. Appl. Phys.*, vol. 108, 2010, Art. no. 074109.
- [12] I. M. Reaney, I. MacLaren, L. Wang, B. Schaffer, A. Craven, K. Kalantari, I. Sterianou, S. Miao, S. Karimi, and D. C. Sinclair, "Defect Chemistry of Ti-Doped Antiferroelectric $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$," *Appl.*

- Phys. Lett.*, vol. 100, 2012, doi: 10.1063/1.4705431.
- [13] K. Kalantari, I. Sterianou, D. C. Sinclair, P. A. Bingham, J. Pokorn, and I. M. Reaney, "Structural Phase Transitions in Ti-Doped $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ Ceramics," *J. Appl. Phys.*, vol. 111, 2012, Art. no. 064107.
- [14] P. T. Phong *et al.*, "Structural Transition, Electrical and Magnetic Properties of Cr Doped $\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{FeO}_3$ Multiferroics," *J. Alloys Compd.*, vol. 813, 2020, Art. no. 152245.
- [15] S. Khasbulatov *et al.*, "Destruction Phenomena in Ferroactive Materials," *J. Adv. Dielectr.*, vol. 10, 2020, Art. no. 2050012.
- [16] P. T. Tho, N. V. Dang, N. X. Nghia, L. H. Khiem, C. T. A. Xuan, H. S. Kim, and B. W. Lee, "Investigation of Crystal Structure and Magnetic Properties in Zn Doped $\text{Bi}_{0.84}\text{La}_{0.16}\text{FeO}_3$ Ceramics at Morphotropic Phase Boundary," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 121, pp. 157-162, 2018.
- [17] S. Zhang, L. Wang, Y. Chen, D. Wang, Y. Yao, and Y. Ma, "Observation of Room Temperature Saturated Ferroelectric Polarization in Dy Substituted BiFeO_3 Ceramics," *J. Appl. Phys.*, vol. 111, 2012, Art. no. 074105.
- [18] V. A. Khomchenko and J. A. Paixao, "Structural Defects as a Factor Controlling the Magnetic Properties of Pure and Ti-Doped $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-x/2}$ Multiferroics," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 27, 2015, Art. no. 436002.
- [19] M. Yadav, A. Agarwal, S. Sanghi, R. K. Kotnala, J. Shah, T. Bhasin, M. Tuteja, and J. Singh, "Crystal Structure Refinement, Dielectric and Magnetic Properties of A-Site and B-Site Co-Substituted $\text{Bi}_{0.90}\text{Nd}_{0.10}\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.05$ & 0.07) Ceramics," *J. Alloys Compd.*, vol. 750, pp. 848-856, 2018.
- [20] H. Ke, L. Zhang, H. Zhang, F. Li, H. Luo, L. Cao, W. Wang, F. Wang, D. Jia, and Y. Zhou, "Electric/Magnetic Behaviors of Nd/Ti Co-Doped BiFeO_3 Ceramics with Morphotropic Phase Boundary," *Scr. Mater.*, vol. 164, pp. 6-11, 2019.
- [21] P. Chandra Sati, M. Arora, S. Chauhan, M. Kumar, and S. Chhoker, "Effect of Dy Substitution on Structural, Magnetic and Optical Properties of BiFeO_3 Ceramics," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 75, pp. 105-108, 2014.
- [22] P. Suresh, P. D. Babu, and S. Srinath, "Effect of Ho Substitution on Structure and Magnetic Properties of BiFeO_3 ," *J. Appl. Phys.*, vol. 115, pp. 2012-2015, 2014.
- [23] F. Mumtaz, G. H. Jaffari, and S. I. Shah, "Peculiar Magnetism in Eu Substituted BiFeO_3 and Its Correlation with Local Structure," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 30, pp. 1-28, 2018.
- [24] J. Zhao, S. Liu, W. Zhang, Z. Liu, and Z. Liu, "Structural and Magnetic Properties of Er-Doped BiFeO_3 Nanoparticles," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 15, 2013, Art. no. 1969.