

INVESTIGATION OF MICROWAVE ABSORPTION PROPERTIES OF BiFeO₃ - BASED COMPOSITES

Nguyen Thi Xuan¹, Le My Phuong¹, Chu Thi Anh Xuan^{2*}

¹Vietnam Maritime University, ²TNU - University of Sciences

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 23/01/2025	This paper investigates the microwave absorption properties in the frequency range from 4 - 18 GHz of Bi _{1-x} Sm _x FeO ₃ /paraffin composites (BS _x , $x = 0.05; 0.10; 0.15; \text{ and } 0.20$) according to the Sm doping concentration (x). XRD analysis showed a structural phase transition phenomenon, corresponding to the appearance of a morphological phase boundary and the formation of weak ferromagnetic properties when the Sm concentration increased ($x \geq 0.10$). The results of the microwave absorption properties of BS _x samples showed that the broadband absorption efficiency of the samples significantly improved with an increase of x . The composite sample with $x = 0.15$ gave the lowest reflection loss value and reached -37.86 dB at 15.60 GHz, corresponding to a relative absorption of up to 99.98% of the incident microwave energy. The microwave absorption bandwidth corresponding to $RL < -10$ dB reached its maximum value at 5.6 GHz for the sample with $x = 0.20$. In addition, we also observed a shift of the resonance minimum toward the low-frequency region with an increase of x . This study contributes to develop a composite with strong microwave absorption performance based on BiFeO ₃ multiferroics.
Revised: 27/02/2025	
Published: 27/02/2025	
KEYWORDS	
Microwave absorption	
Broadband absorption	
Reflection loss	
Resonance absorption	
Multiferroic	

NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT HẤP THỤ SÓNG VI BA CỦA VẬT LIỆU TỔ HỢP NỀN BiFeO₃

Nguyễn Thị Xuân¹, Lê Mỹ Phương¹, Chu Thị Anh Xuân^{2*}

¹Trường Đại học Hàng hải Việt Nam, ²Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 23/01/2025	Trong bài báo này, chúng tôi khảo sát tính chất hấp thụ sóng vi ba của vật liệu tổ hợp Bi _{1-x} Sm _x FeO ₃ /paraffin (BS _x , $x = 0,05; 0,10; 0,15; \text{ và } 0,20$) theo nồng độ pha tạp Sm (x) trong vùng tần số từ 4 - 18 GHz. Phân tích giản đồ XRD cho thấy hiện tượng chuyển pha cấu trúc, tương ứng với sự xuất hiện của vùng biên pha hình thái và sự hình thành tính chất sắt từ yếu khi nồng độ Sm tăng lên ($x \geq 0,10$). Kết quả khảo sát tính chất hấp thụ sóng vi ba của các mẫu BS _x hiệu suất hấp thụ băng tần rộng của các mẫu được cải thiện rõ rệt theo nồng độ x tăng. Mẫu tổ hợp có $x = 0,15$ cho giá trị độ tổn hao phản xạ thấp nhất và đạt -37,86 dB tại 15,60 GHz, tương ứng với độ hấp thụ năng lượng sóng vi ba tương đối đạt đến 99,98%. Độ rộng vùng hấp thụ vi ba ứng với $RL < -10$ dB đạt giá trị lớn nhất bằng 5,6 GHz cho mẫu có $x = 0,20$. Ngoài ra, quan sát trên các đường $RL(f)$ nhận thấy hiện tượng dịch chuyển đỉnh cực tiểu cộng hưởng về phía tần số thấp theo x tăng. Nghiên cứu này được thực hiện góp phần vào việc phát triển các hợp chất có hiệu năng hấp thụ sóng vi ba mạnh dựa trên vật liệu đa pha điện từ nền BiFeO ₃ .
Ngày hoàn thiện: 27/02/2025	
Ngày đăng: 27/02/2025	
TỪ KHÓA	
Hấp thụ sóng vi ba	
Hấp thụ dải rộng	
Tổn hao phản xạ	
Hấp thụ cộng hưởng	
Vật liệu đa pha điện từ	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.11947>

* Corresponding author. Email: xuancta@tnus.edu.vn

1. Giới thiệu

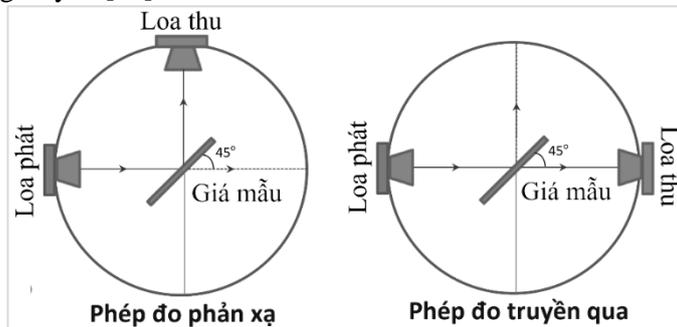
Trong những năm gần đây, cùng với sự phát triển vượt bậc của khoa học và công nghệ, kỹ thuật thông tin điện tử được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực quân sự và dân sự, mang lại sự thuận tiện lớn cho cuộc sống nhưng đồng thời cũng gây ra ô nhiễm điện từ nghiêm trọng. Vật liệu hấp thụ sóng điện từ (EM) có thể chuyển đổi năng lượng của sóng điện từ thành các dạng năng lượng khác và có tác dụng triệt tiêu bức xạ và nhiễu điện từ. Các hợp chất có khả năng hấp thụ băng thông rộng, có hiệu suất hấp thụ cao nhưng lại có trọng lượng nhẹ và dễ chế tạo luôn là mục tiêu được các nhóm nghiên cứu theo đuổi. Nhiều loại vật liệu mới như ống nano carbon, graphene và vật liệu tổ hợp đã được sử dụng phổ biến trong lĩnh vực hấp thụ sóng vi ba và cho thấy hiệu suất hấp thụ rất tốt [1], [2]. Tuy nhiên, có một số nhược điểm trong những vật liệu này như giá thành cao và quy trình chế tạo phức tạp làm hạn chế khả năng ứng dụng rộng rãi của chúng.

Vật liệu đa pha điện từ (*multiferroic*) có các hiệu ứng chuyển pha cấu trúc và hệ số liên kết điện từ mạnh, có thể tồn tại đồng thời cả hai trạng thái sắt điện và sắt từ, đã thu hút sự chú ý rộng rãi [3], [4]. Trong đó, BiFeO₃ (*bismuth ferrite*, hay BFO) là vật liệu đa pha điện từ điển hình với tính chất đơn pha cấu trúc trực thoi (*R3c*) tại nhiệt độ phòng (T_p). BFO thể hiện hệ số liên kết điện - từ mạnh, có độ phân cực sắt điện vượt trội (~ 90 μC/cm²) với cả hai nhiệt độ chuyển pha sắt điện và sắt từ đều cao hơn nhiều so với T_p. Do đặc tính liên kết điện - từ độc đáo, BiFeO₃ không chỉ có nhiều ứng dụng trong các lĩnh vực như linh kiện điện tử, thiết bị ghi từ mà còn là vật liệu rất tiềm năng sử dụng trong các ứng dụng thuộc lĩnh vực hấp thụ sóng vi ba. Các công bố trước đó đã chỉ ra rằng sự tồn hao các thành phần năng lượng của sóng chủ yếu được điều khiển bởi các lưỡng cực điện - từ, do đó các hợp chất hấp thụ mạnh thường được ưu tiên theo hướng đồng thời gây ra tổn hao điện và tổn hao từ lớn [5]. Tuy nhiên, cấu trúc spin điều biến không gian trong trật tự phản sắt từ của BiFeO₃ với chu kỳ 62 nm đã làm giảm mômen từ toàn phần của vật liệu, do đó BFO thường thể hiện từ tính yếu ở cấp độ vĩ mô [6]. Để cải thiện hiệu quả tính chất điện - từ của BiFeO₃ và làm giảm sự xuất hiện của các pha tạp chất (như Bi₂Fe₄O₉ và Bi₂₅FeO₄₀) do sự bay hơi của nguyên tố Bi trong quá trình thiêu kết, các nhóm nghiên cứu đã tối ưu hóa quy trình chế tạo và thay thế các nguyên tố đất hiếm La³⁺ và Dy³⁺, Sm³⁺ vào vị trí của các ion Bi³⁺ ở vị trí A và các cation có hóa trị cao Ti⁴⁺ và Nb⁵⁺ được chọn để thay thế vào vị trí B của các ion Fe³⁺ [7] – [9]. Trong đó, các nghiên cứu về sự thay thế Bi bằng nguyên tố đất hiếm Sm cho thấy sự tự chuyển đổi cấu trúc từ trực thoi (*R3c*) sang trực giao (*Pnma*) [10], [11]. Cần lưu ý rằng sự hình thành trạng thái cấu trúc bền vững sẽ mở ra những khả năng mới cho các ứng dụng thực tế của vật liệu đa pha điện từ dựa trên BiFeO₃ [3], [12]. Các nghiên cứu được thực hiện theo hướng khảo sát tính chất hấp thụ sóng vi ba của vật liệu tổ hợp nền BFO là khá phong phú và thu được các kết quả đáng khích lệ như: hệ hạt nano BiFeO₃ (*d* = 3 μm) thể hiện khả năng hấp thụ trên 90% năng lượng sóng vi ba (RL < -10 dB trong dải tần từ 13,1 - 18 GHz) [13]; Bi_{0,85}Zn_{0,15}FeO₃/paraffin (*d* = 6 mm) đạt RL = -29,89 dB và EAB = 1,4 GHz [14]; BiNd_{0,10}Cr_{0,10}Fe_{1,8}O₃ có RL = -37,7 dB với *d* = 3 mm tại 10,15 GHz; Bi_{0,8}La_{0,2}Fe_{0,8}Ag_{0,2}O₃ (*d* = 1,8 mm) đạt RL = -14,03 dB tại 8,53 GHz và khả năng che chắn sóng EM của vật liệu này là dưới -20 dB và được đánh giá vượt trội trong các ứng dụng thương mại [15]. Tuy nhiên, mối quan hệ giữa cấu trúc tinh thể, vi hình thái cấu trúc, từ tính và hiệu suất hấp thụ sóng EM của BiFeO₃ pha tạp đất hiếm vẫn chưa rõ ràng. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đưa ra một quy trình tổng hợp đơn giản nhằm thu được vật liệu tổ hợp dựa trên vật liệu Bi_{1-x}Sm_xFeO₃ phân tán đều trong chất kết dính paraffin. Tính chất hấp thụ sóng vi ba đã được nghiên cứu một cách chi tiết trong dải tần số từ 4 - 18 GHz cho các mẫu hấp thụ dạng tấm phẳng có kích thước xác định và độ dày 3 mm. Các cơ chế tổn hao năng lượng sóng vi ba của các mẫu tổ hợp cũng được nghiên cứu và thảo luận.

2. Thục nghiệm

Vật liệu dạng bột Bi_{1-x}Sm_xFeO₃ (*x* = 0,05; 0,10; 0,15; và 0,20; kí hiệu là BS_x) được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn bao gồm hai giai đoạn chính là quá trình nghiền cơ và quá

trình thiêu kết ở nhiệt độ cao. Các tiền chất được sử dụng là các oxit có độ sạch cao trên 99,9% (Bi_2O_3 , Sm_2O_3 và Fe_2O_3 – Sigma Aldrich) được cân đúng theo công thức hợp thức và nghiền, trộn 8h bằng cối mã não trong dung môi cồn tuyệt đối. Hỗn hợp bột rắn sau đó được nén thành viên và nung sơ bộ ở $850\text{ }^\circ\text{C}/10\text{h}$. Trong giai đoạn tiếp theo, các viên nén này được phá vỡ và tiến hành lại quy trình nghiền mịn, ép viên và thiêu kết ở $900\text{ }^\circ\text{C}/12\text{ h}$. Các quá trình xử lý nhiệt đều được thực hiện trong môi trường không khí với tốc độ gia nhiệt/hạ nhiệt là $200\text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$ sử dụng lò hộp nhiệt độ cao. Phép phân tích cấu trúc và pha tinh thể của các mẫu nghiên cứu được thực hiện bằng kỹ thuật XRD (X-ray Diffraction) sử dụng máy nhiễu xạ tia X – Bruker D2 Phaser với bức xạ Cu K α ($\lambda = 1,54\text{ \AA}$). Giản đồ XRD được ghi nhận trên dải góc nhiễu xạ 2θ từ $20^\circ - 80^\circ$ và bước quét $0,02^\circ$ với khoảng thời gian quét khoảng 25 s/bước . Hình thái và kích thước hạt của vật liệu được quan sát trên ảnh kính hiển vi điện tử quét SEM (Hitachi S-4800). Tính chất từ của các mẫu đã được nghiên cứu thông qua phép đo đường cong $M(H)$ tại nhiệt độ phòng bằng phương pháp từ kế mẫu rung với từ trường đặt lên đến 11 kOe . Để chuẩn bị mẫu cho phép đo hấp thụ sóng vi ba, hỗn hợp gồm 40% thể tích bột BS_x và 60% thể tích paraffin được cán thành tấm phẳng trên khuôn đúc bằng mica với các thông số: chiều dài \times chiều rộng \times độ dày = $100 \times 100 \times 3$ (mm). Tính chất hấp thụ sóng vi ba của các mẫu tổ hợp $\text{BS}_x/\text{paraffin}$ được khảo sát bằng phép đo phản xạ và truyền qua sóng vi ba sử dụng kỹ thuật đo trong không gian tự do trên hệ đo phân tích mạng vectơ (VNA, PNA-X N5242A, Keysight) với dải tần số đo từ 4 đến 18 GHz . Sơ đồ bố trí phép đo phản xạ và truyền qua sóng vi ba trên hệ đo VNA được mô tả trên Hình 1. Bộ số liệu bao gồm các thông số phản xạ S_{11} , S_{12} và truyền qua S_{21} và S_{22} được xử lý và phân tích sử dụng thuật toán Nicolson-Ross-Weir (NRW) [16] để thu được bộ số liệu đầu ra là các đại lượng phức của độ từ thẩm và độ điện thẩm của vật liệu. Cuối cùng, các đại lượng đặc trưng hấp thụ sóng vi ba bao gồm: độ tổn hao phản xạ, $RL(\text{dB})$, trở kháng nội, Z (Ohm), và độ hấp thụ tương đối (%) để đánh giá khả năng hấp thụ sóng điện từ của các mẫu hấp thụ tổ hợp $\text{BS}_x/\text{paraffin}$ được tính toán theo lý thuyết đường truyền [17].



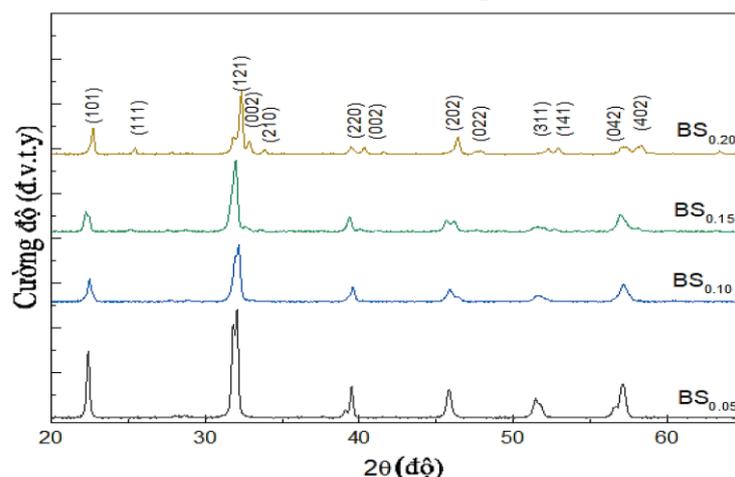
Hình 1. Sơ đồ bố trí các phép đo phản xạ và truyền qua bằng kỹ thuật không gian tự do trên hệ đo VNA

3. Kết quả và thảo luận

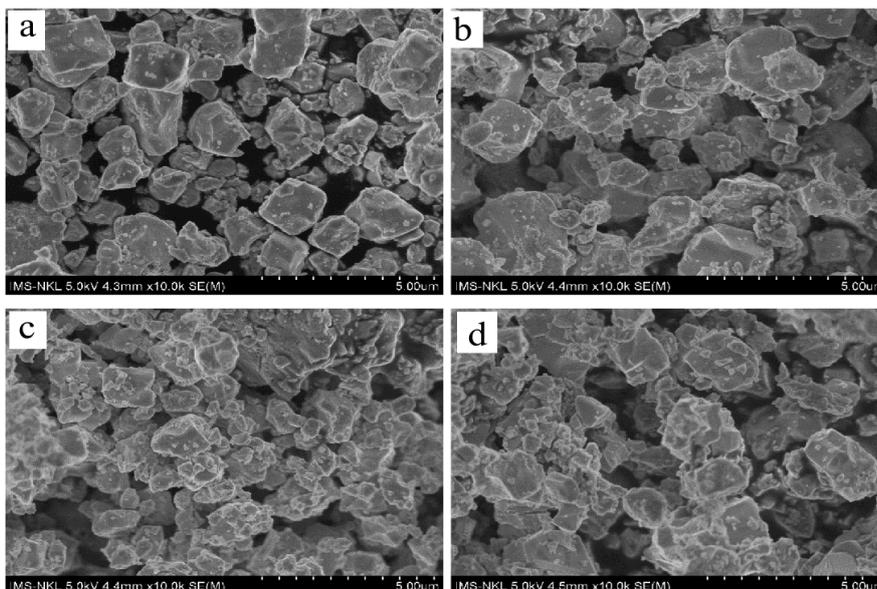
Vật liệu $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0,05; 0,10; 0,15; \text{ và } 0,20$; kí hiệu là BS_x) sau khi chế tạo thành công được kiểm tra đặc trưng cấu trúc, pha tinh thể và xác định kích thước hạt tinh thể thông qua phép đo giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của mẫu bột tại nhiệt độ phòng, trên hệ đo nhiễu xạ kế tia X (D2 Phaser-Bruker) với dải góc nhiễu xạ (2θ) từ 20° đến 65° và bước quét được lựa chọn là $0,02^\circ$. Hình 2 đưa ra giản đồ XRD tại nhiệt độ phòng của các mẫu bột BS_x ($\text{BS}_{0,05}$; $\text{BS}_{0,10}$; $\text{BS}_{0,15}$; và $\text{BS}_{0,20}$).

Theo kết quả phân tích XRD, các mẫu BS_x đều sạch pha tinh thể và không xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ tương ứng của các pha tạp chất thường gặp như $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ và $\text{Bi}_{25}\text{Fe}_{40}$. Điều này có thể được giải thích là do sự pha tạp của nguyên tố đất hiếm Sm đã ngăn chặn hiệu quả sự bay hơi của nguyên tố Bi và ức chế quá trình hình thành của các pha thứ cấp đó. Với mẫu có nồng độ pha tạp Sm thấp, $x = 0,05$, giản đồ XRD của mẫu $\text{BS}_{0,05}$ thể hiện cấu trúc perovskite trực thoi thuộc nhóm không gian R_{3c} với các đỉnh nhiễu xạ được ghi nhận là phù hợp với dữ liệu thẻ PDF – ICDF: 01-086-1518. Khi tăng dần nồng độ tạp Sm ($x = 0,10$), độ phân tách của đỉnh cực đại xuất hiện ở

góc nhiễu xạ $2\theta \approx 31,91^\circ$ yếu dần, có thể do cấu trúc tinh thể của vật liệu nền BiFeO_3 bị biến dạng gây ra bởi sự thay thế ion Sm^{3+} cho ion Bi^{3+} . Mẫu $x = 0,15$, các đỉnh phân tách hợp nhất thành một đỉnh duy nhất tương ứng với mặt phẳng tinh thể (121). Điều này có thể là do sự pha tạp của ion đất hiếm đã làm biến đổi cấu trúc tinh thể từ cấu trúc hình thoi R_{3C} sang cấu trúc trực giao Pnma [7], [18]. Mặt khác, khi tăng nồng độ Sm ($x \geq 0,10$), ngoài các đỉnh cực đại nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc R_{3C} của vật liệu nền BFO, giản đồ XRD của các mẫu còn thể hiện các đỉnh đặc trưng của cấu trúc trực giao (Pnma). Với mẫu có nồng độ Sm cao ($x = 0,20$), hầu hết các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của pha R_{3C} bị suy giảm, ngoại trừ cực đại nhiễu xạ ở vị trí $2\theta = 31,91^\circ$. Do đó, chúng tôi xác nhận rằng sự pha tạp Sm đã gây ra hiện tượng chuyển pha cấu trúc và có sự đồng tồn tại của cả hai pha đối xứng R_{3C} và Pnma trong các mẫu với $x \geq 0,10$. Ngoài ra, với lượng pha tạp Sm ngày càng tăng, các đỉnh nhiễu xạ có xu hướng dịch nhẹ về vùng góc 2θ cao. Hiện tượng này có thể là do bán kính của ion Sm^{3+} ($\sim 0,0958$ nm) nhỏ hơn một chút so với bán kính của ion Bi^{3+} ($\sim 0,1030$ nm), dẫn đến thể tích ô cơ sở giảm.

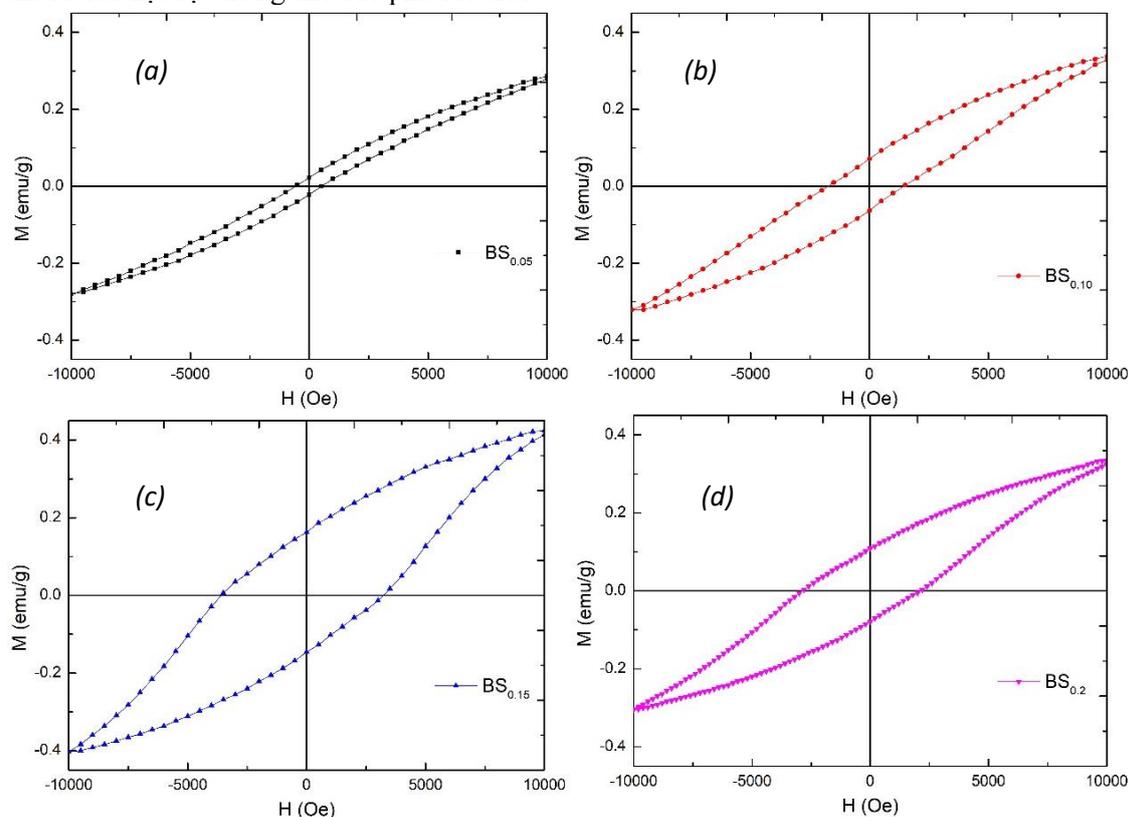


Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu BS_x ($x = 0,05; 0,10; 0,15$ và $0,20$) đo tại T_p



Hình 3. Ảnh chụp bề mặt (SEM) của các mẫu $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ với
(a) $x = 0,05$; (b) $x = 0,10$; (c) $x = 0,15$; và (d) $x = 0,20$ tại T_p

Hình 3 trình bày ảnh hiển vi điện tử quét SEM của các mẫu BS_x . Các hình ảnh vi mô này chứng minh rõ ràng bản chất đa tinh thể của mẫu gồm với kích thước và hình dạng hạt không đồng nhất. Sự giảm kích thước hạt trung bình được quan sát thấy rõ ràng khi x tăng lên. Nói chung, vật liệu nền BFO kết tinh theo cấu trúc trực thoi thường có kích thước hạt tương ứng lớn hơn so với cấu trúc trực giao. Vì vậy, sự giảm kích thước hạt thường được quan sát cùng với hiện tượng chuyển pha cấu trúc trong vật liệu. Trong các hệ vật liệu có hiện tượng chuyển pha cấu trúc, sự cùng tồn tại của các pha tinh thể đôi khi được thể hiện bằng việc quan sát thấy các vùng kích thước hạt khác nhau trong ảnh hiển vi điện tử quét SEM. Ảnh SEM của các mẫu có nồng độ pha tạp Sm cao ($x \geq 0,10$), như quan sát trên Hình 3(c-d), cho thấy số lượng các hạt có kích thước nhỏ của pha Pnma tăng lên rất đáng kể và chiếm ưu thế hơn hẳn so với các hạt lớn của pha R_{3C} . Tuy nhiên, các mẫu BS_x không cho thấy sự phân biệt kích thước hạt một cách rõ ràng để hình thành các vùng kích thước hạt nhỏ và lớn như đã quan sát trong nghiên cứu trước đây [19], [20]. Nguồn gốc chính xác của sự phân biệt và không phân biệt giữa các vùng kích thước hạt khác nhau trong các vật liệu gốm đa tinh thể này vẫn chưa được nhận định một cách rõ ràng và cần được nghiên cứu thêm dựa trên mối tương quan giữa sự tự chuyển pha cấu trúc và mật độ kích thước các hạt đặc trưng cho các pha cấu trúc.



Hình 4. Đường cong $M(H)$ của các mẫu BSm_x ($x = 0,05; 0,10; 0,15$ và $0,20$) với bước đo 500 Oe tại T_p

Bảng 1. Các đại lượng đặc trưng tính chất từ và khả năng hấp thụ sóng vi ba của tất cả các mẫu tổ hợp $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ ($x = 0,05; 0,10; 0,15$ và $0,20$)

Mẫu (x)	M_S (emu/g)	M_R (emu/g)	H_C (kOe)	RL (dB)	f_R (GHz)	EAB (GHz) (RL < -10 dB)	Độ hấp thụ (%)
0,05	0,285	0,024	0,662	-29,33	17,18	3,51	99,84
0,1	0,334	0,070	1,446	-33,94	16,32	4,76	99,93
0,15	0,424	0,160	3,242	-37,86	15,60	4,05	99,98
0,2	0,335	0,112	2,896	-36,01	14,42	5,6	99,97

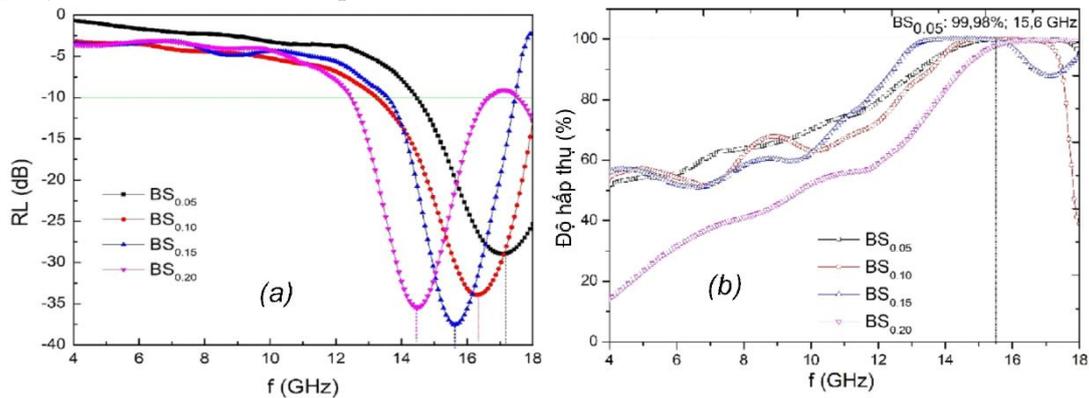
Tính chất từ của vật liệu BS_x được khảo sát qua phép đo các đường cong từ trễ $M(H)$ và được trình bày trong Hình 4. Các mẫu đều thể hiện một vòng trễ rõ ràng với các giá trị M_r và H_C nhỏ, có nghĩa là tính sắt từ yếu xuất hiện trên nền tính chất phản sắt từ nội tại của hợp chất BFO. Tuy nhiên, đường cong $M(H)$ không bão hòa trong điều kiện đo với từ trường tác dụng lên đến 10 kOe, điều này thể hiện tính phản sắt từ (AFM) của mạng nền BFO [19], [20]. Các thông số đặc trưng của hệ vật liệu $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3$ được đưa ra trong Bảng 1. Nói chung, tính chất sắt từ yếu của các mẫu BS_x có xu hướng tăng khi nồng độ Sm (x) tăng đến $x = 0,15$ và giảm khi x tiếp tục tăng đến $x = 0,20$. Mặt khác, các thông số từ tính M_S , M_r và H_C ghi nhận trên đường cong $M(H)$ của các mẫu BS_x (Hình 4) được tăng cường đáng kể khi tăng dần hàm lượng Sm. Điều này chứng tỏ có sự chuyển pha từ từ phản sắt từ (AFM) sang sắt từ (FM). Sự chuyển đổi từ tính có thể liên quan đến sự dao động hóa trị ion và sự thay đổi cấu trúc tinh thể do pha tạp Sm gây ra. Có một mối quan hệ nhất định giữa hàm lượng tương đối của ion Fe^{3+} và độ từ hóa. Việc tăng hàm lượng ion Fe^{3+} ở trạng thái spin cao trong BFO có lợi cho việc tăng cường từ hóa trong các mẫu pha tạp do hiện tượng triệt tiêu dần của trật tự spin xoắn khi góc nghiêng và độ lệch so với giá trị 180° của góc liên kết $Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}$ tăng liên tục trong những mẫu này. Ngoài ra, sự tương tác giữa các ion Sm^{3+} có hoạt tính từ và quỹ đạo 3d của ion Fe^{3+} cũng có thể góp phần làm cải thiện từ tính của hợp chất BS_x [21]. Hiện nay, tính chất từ của các hợp chất $BiFeO_3$ pha tạp các nguyên tố đất hiếm được nhiều nhóm nghiên cứu giải thích có nguồn gốc từ (i) sự phá hủy trật tự AFM loại G của BFO; và (ii) sự xuất hiện của các vùng trật tự FM tại biên pha hình thái. Hơn nữa, trong các mẫu BS_x tỉ lệ pha R_{3C} suy giảm và pha Pnma tăng dần theo nồng độ Sm (x) tăng, chúng tôi tin tưởng rằng sự chuyển pha cấu trúc có thể làm hình thành các vùng trật tự sắt từ tại ranh giới giữa các pha và do đó gây ra sự biến đổi tính sắt từ yếu của các mẫu.

Hai đại lượng quan trọng sử dụng để đánh giá hiệu suất hấp thụ sóng vi ba của vật liệu, Z_{in} và RL , có thể được tính toán từ bộ tham số điện từ đặc trưng bằng các phương trình sau [16], [17]:

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left(j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right) \quad (1)$$

$$RL = -20 \lg \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \quad (2)$$

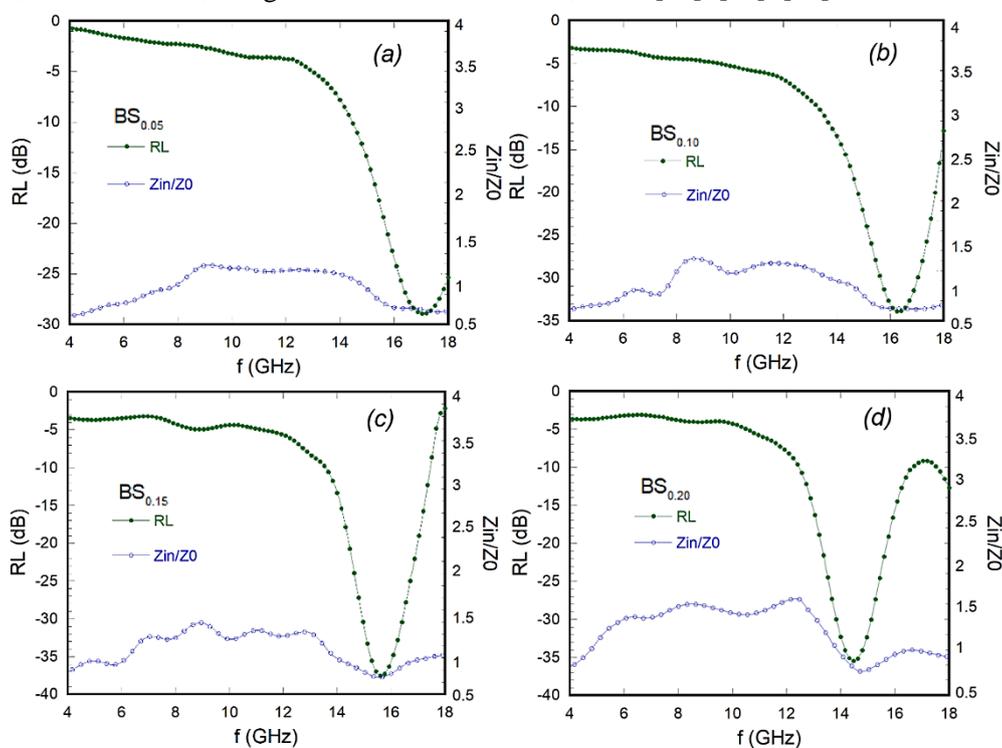
Trong đó, các đại lượng Z_0 , Z_{in} , f , c , and d lần lượt là trở kháng của không gian tự do, trở kháng nội tại bề mặt mẫu hấp thụ, tần số, vận tốc ánh sáng trong chân không và độ dày các lớp hấp thụ. Theo các biểu thức (1) và (2), các đại lượng RL , Z_{in} và biểu diễn tương quan giữa tỉ số $|Z_{in}/Z_0|$ và RL theo tần số được phân tích và biểu diễn trên Hình 5 và Hình 6.



Hình 5. (a) Các đường cong $RL(f)$ và (b) độ hấp thụ tương đối trong dải tần số từ 4 - 18 GHz của tất cả các mẫu tổ hợp $Bi_{1-x}Sm_xFeO_3/paraffin$ có $d = 3,0$ mm

Tính chất hấp thụ sóng vi ba của vật liệu tổ hợp $BS_x/paraffin$ được đánh giá thông qua độ tổn hao phản xạ, RL (dB). Hình 5a thể hiện kết quả tính toán giá trị $RL(f)$ trong toàn bộ dải tần số đo từ 4 -18 GHz của hệ mẫu $BS_x/paraffin$ ($x = 0,05; 0,10; 0,15; \text{ và } 0,20$) với $d = 3,0$ mm. Độ hấp thụ tương đối của các mẫu được tính toán và thể hiện trên Hình 5b. Các giá trị của RL được ghi nhận trên đường cong $RL(f)$ trong vùng lân cận các đỉnh cực tiểu cộng hưởng (f_R) lần lượt là -29,33 dB

(99,84%) tại 17,18 GHz; -33,94 dB (99,93%) tại 16,32 GHz; -37,86 dB (99,98%) tại 15,60 GHz; và -36,01 dB (99,97%) tại 14,42 GHz tương ứng với các mẫu $BS_{0,05}$, $BS_{0,10}$, $BS_{0,15}$; và $BS_{0,20}$. Rõ ràng, các giá trị $RL(f_R)$ tại vùng tần số cộng hưởng giảm dần theo nồng độ Sm tăng đến $x = 0,15$. Mặt khác, quan sát trên các đường $RL(f)$ ta thấy rằng các đỉnh cực tiểu cộng hưởng dần dịch chuyển về phía tần số thấp hơn, từ $f_R = 17,18$ GHz cho mẫu $x = 0,05$ đến $f_R = 14,42$ GHz cho mẫu $x = 0,20$. Ngoài ra, sự hấp thụ băng tần rộng xảy ra trong tất cả các mẫu BS_x /paraffin với sự ghi nhận giá trị $RL \leq -10$ dB đạt được trong một vùng tần số khá rộng lên đến 4,78 GHz (mẫu $x = 0,05$) và tiếp tục được gia tăng trong các mẫu với nồng độ Sm cao. Một số công bố trước đây về tính chất hấp thụ sóng vi ba của các hợp chất nền $BiFeO_3$ đã xác nhận hiệu suất hấp thụ kém trong vùng tần số 2 - 18 GHz và RL chỉ đạt thấp nhất đến -18 dB [22]. Để cải thiện hiệu quả hiệu suất hấp thụ sóng vi ba, một số nhóm nghiên cứu đã tiến hành các nghiên cứu theo hướng giảm kích thước hạt của vật liệu hoặc pha tạp thêm các nguyên tố đất hiếm. Trong số đó, hiệu suất hấp thụ trong các vật liệu $Bi_{1-x}RE_xFeO_3$ ($RE = Nd, Sm, Pr$) được cải thiện rất rõ rệt (> 99%) với dải tần số hấp thụ hiệu năng đạt khoảng gần 3 GHz và sự cải thiện hiệu suất hấp thụ này có thể do sự xuất hiện của cả hai hiệu ứng tổn hao từ và tổn hao điện môi [15], [23], [24].



Hình 6. Sự phụ thuộc tần số của độ tổn hao phản xạ RL (dB) và tỉ số trở kháng Z_{in}/Z_0 của mẫu tổ hợp BS_x /paraffin theo mô hình phối hợp trở kháng

Trong các nghiên cứu về tính chất hấp thụ sóng vi ba của các vật liệu, việc sử dụng các mô hình lý thuyết nhằm xác định cơ chế và bản chất của các hiệu ứng cộng hưởng xảy ra sẽ giúp tìm kiếm các phương pháp hữu hiệu để cải thiện khả năng hấp thụ. Sự phù hợp trở kháng và phù hợp pha thường được quan sát và xem xét trong các vật liệu hấp thụ tổ hợp [25], [26]. Trong nghiên cứu này, hiệu năng hấp thụ sóng vi ba được khảo sát theo nồng độ x của nguyên tố pha tạp Sm đối với các mẫu BS_x có độ dày xác định. Chính vì vậy, cơ chế hấp thụ cộng hưởng theo sự phù hợp trở kháng được xem xét trong lân cận vùng tần số cộng hưởng cho các mẫu này. Trong điều kiện phù hợp trở kháng lý tưởng, tại bề mặt đầu vào của các lớp hấp thụ sẽ không có thành phần phản xạ và sự tiêu hao năng lượng sóng vi ba truyền đến xảy ra hoàn toàn bên trong mẫu. Khi giá trị của $|Z_{in}/Z_0|$ bằng hoặc gần bằng 1, điều kiện phù hợp trở kháng được thỏa mãn, nghĩa là vật

liệu có trở kháng gần như phù hợp hoàn toàn với trở kháng Z_0 của môi trường truyền sóng tới. Như được hiển thị trong Hình 6, thông số tổn hao RL của các mẫu BS_x đều đạt giá trị cực tiểu trong vùng lân cận tần số cộng hưởng mà tại đó sự phù hợp trở kháng là tốt nhất ($Z_{in}/Z_0 \approx 1$). Độ lệch tương đối của tỉ số Z_{in}/Z_0 khỏi giá trị 1 càng lớn, sự phù hợp trở kháng càng khó thỏa mãn, dẫn đến hiệu suất hấp thụ yếu sóng vi ba của vật liệu.

4. Kết luận

Hệ mẫu tổ hợp $BiSm_xFeO_3$ /paraffin (với $x = 0,05; 0,10; 0,15; \text{ và } 0,20$) được thiết kế thành công và nghiên cứu khả năng hấp thụ sóng vi ba trong dải tần số từ 4 - 18 GHz bằng kỹ thuật đo trong không gian tự do trên hệ VNA. Theo sự tăng dần của nồng độ pha tạp nguyên tố Sm, hiệu năng hấp thụ băng tần rộng của các mẫu BS_x được tăng cường rất rõ rệt. Các mẫu đều thể hiện một khả năng hấp thụ mạnh sóng vi ba trong vùng tần số từ 12 - 18 GHz với hiệu suất hấp thụ năng lượng sóng vi ba đều đạt trên 99% cho các mẫu có $d = 3$ mm. Các giá trị của RL (dB) thu được đều thỏa mãn gần đúng điều kiện phù hợp trở kháng ($Z_{in} = Z_0$) và đạt cực tiểu $\sim -37,86$ dB ở tần số $f_R = 15,60$ GHz, tương ứng với độ hấp thụ tương đối là 99,98% năng lượng sóng vi ba truyền đến. Hiệu suất hấp thụ mạnh sóng vi ba của các hợp chất BS_x được chúng tôi đánh giá có thể là do sự kết hợp của các hiệu ứng tổn hao điện, từ và sự phù hợp trở kháng của môi trường vật liệu và không gian truyền sóng. Những phát hiện này cho thấy các mẫu tổ hợp nền vật liệu đa pha điện từ $BiFeO_3$, kết hợp với các tính chất điện, từ thú vị của chúng hứa hẹn là vật liệu hấp thụ tiềm năng cho các ứng dụng che chắn và chống nhiễu điện từ trong vùng tần số sóng vi ba.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Hàng hải Việt Nam trong đề tài mã số: DT24-25.135.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] C. Wang, X. Wang, *et al.*, "The Electromagnetic Property of Chemically Reduced Graphene Oxide and Its Application as Microwave Absorbing Material," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, 2011, Art. no. 072906.
- [2] H. J. Yang, M. S. Cao, *et al.*, "NiO Hierarchical Nanorings on SiC: Enhancing Relaxation to Tune Microwave Absorption at Elevated Temperature," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, pp. 7073-7077, 2015.
- [3] G. Catalan and J. F. Scott, "Physics and Applications of Bismuth Ferrite," *Adv. Mater.*, vol. 21, pp. 2463-2485, 2009.
- [4] A. Kumar and D. Varshney, "Crystal Structure Refinement of Bi 1-XNd XFeO₃ Multiferroic by the Rietveld Method," *Ceram. Int.*, vol. 38, pp. 3935-3942, 2012.
- [5] R. Che, and X. Liang, *et al.*, "Microwave Absorption Enhancement and Complex Permittivity and Permeability of Fe Encapsulated within Carbon Nanotubes," *Adv. Mater.*, vol. 16, pp. 401-405, 2004.
- [6] Z. X. Cheng, and T. R. Shrout, *et al.*, "Structure, Ferroelectric Properties, and Magnetic Properties of the La-Doped Bismuth Ferrite," *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 7, 2008, Art. no. 07E507.
- [7] V. A. Khomchenko, and J. A. Paixão, *et al.*, "Rhombohedral-to-Orthorhombic Transition and Multiferroic Properties of Dy-Substituted BiFeO₃," *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 7, 2010, Art. no. 074109.
- [8] A. Khesro, I. M. Reaney, *et al.*, "Phase Transitions, Domain Structure, and Pseudosymmetry in La- and Ti-Doped BiFeO₃," *J. Appl. Phys.*, vol. 119, 2016, Art. no. 054101.
- [9] S. Zhang, L. Wang, Y. Chen, D. Wang, Y. Yao, and Y. Ma, "Observation of Room Temperature Saturated Ferroelectric Polarization in Dy Substituted BiFeO₃ Ceramics," *J. Appl. Phys.*, vol. 111, 2012, Art. no. 074105.
- [10] I. O. Troyanchuk, V. N. Shut, *et al.*, "Phase Transitions, Magnetic and Piezoelectric Properties of Rare-Earth-Substituted BiFeO₃ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, pp. 4502-4506, 2011.
- [11] C. S. Chen, C. W. Yu, *et al.*, "Micro-to-Nano Domain Structure and Orbital Hybridization in Rare-Earth-Doped BiFeO₃ across Morphotropic Phase Boundary," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 101, pp. 883-896, 2018.

- [12] N. A. Spaldin and R. Ramesh, "Advances in Magnetolectric Multiferroics," *Nat. Mater.*, vol. 18, pp. 203-212, 2019.
- [13] Y. Q. Kang, M. S. Cao, J. Yuan, and X. L. Shi, "Microwave Absorption Properties of Multiferroic BiFeO₃ Nanoparticles," *Mater. Lett.*, vol. 63, pp. 1344-1346, 2009.
- [14] S. Bi, J. Li, B. Mei, X. J. Su, C. Z. Ying, and P. H. Li, "Effect of Zn Doping on the Microwave Absorption of BFO Multiferroic Materials," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 292, 2018, Art. no. 012105.
- [15] P. Harshapriya, P. Kaur, and D. Basandrai, "Influence of La-Ag Substitution on Structural, Magnetic, Optical, and Microwave Absorption Properties of BiFeO₃ Multiferroics," *Chinese J. Phys.*, vol. 84, pp. 119-131, 2023.
- [16] A. N. Vicente, G. M. I. Dip, and C. Junqueira, "The Step by Step Development of NRW Method," *SBMO/IEEE MTT-S Int. Microw. Optoelectron. Conf. Proc.*, vol. 738, pp. 22-24, 2011.
- [17] P. Wilson, *Grounding and Wiring, 1-47*, The Circuit Designer's Companion (Fourth Edition), 2017.
- [18] D. K. Pradhan, R. S. Katiyar, *et al.*, "Phase Transition and Enhanced Magneto-Dielectric Response in BiFeO₃-DyMnO₃ Multiferroics," *J. Appl. Phys.*, vol. 117, 2015, Art. no. 144103.
- [19] T. P. Pham *et al.*, "Structural Transition, Electrical and Magnetic Properties of Cr Doped Bi_{0.9}Sm_{0.1}FeO₃ Multiferroics," *J. Alloys Compd.*, vol. 813, 2020, Art. no. 152245.
- [20] T. T. Pham, B. W. Lee, *et al.*, "Intrinsic Exchange Bias and Vertical Hysteresis Shift in Bi_{0.84}La_{0.16}Fe_{0.96}Ti_{0.04}O₃," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 462, pp. 172-177, 2018.
- [21] D. P. Dutta and A. K. Tyagi, "Effect of Sm³⁺ and Zr⁴⁺ Codoping on the Magnetic, Ferroelectric and Magnetodielectric Properties of Sonochemically Synthesized BiFeO₃ Nanorods," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 450, pp. 429-440, 2018.
- [22] Y. Hong, J. Li, H. Bai, Z. Song, G. Li, M. Wang, and Z. Zhou, "Role of Finite-Size Effect in BiFeO₃ Nanoparticles to Enhance Ferromagnetism and Microwave Absorption," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 116, 2020, Art. no. 013103.
- [23] C. Tian, J. Zhao, *et al.*, "The Influence of Nd Substitution on Microstructural, Magnetic, and Microwave Absorption Properties of BiFeO₃ Nanopowders," *J. Alloys Compd.*, vol. 859, 2021, Art. no. 157757.
- [24] C. Tian, J. Wang, *et al.*, "Effects of Sm-doping on microstructure, magnetic and microwave absorption properties of BiFeO₃," *J. Rare Earths*, vol. 39, no. 7, pp. 835-843, 2021.
- [25] T. T. Pham *et al.*, "Microwave absorption performance of La_{1.5}Sr_{0.5}NiO₄/SrFe₁₂O₁₉ composites with thin matching thickness," *Ceramics International*, vol. 50, pp. 46683-46694, 2024.
- [26] T. N. Bach *et al.*, "Microwave absorption properties of (100-x)La_{1.5}Sr_{0.5}NiO₄/xNiFe₂O₄ nanocomposites," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 695, pp. 1658-1662, 2017.