



Tính chất quang - từ của vật liệu $BaTiO_3$ pha tạp Fe tại vùng biên pha cấu trúc

Nguyễn Thị Ngọc Mai^a, Nguyễn Chí Huy^a, Lại Thị Hải Hậu^a, Nguyễn Văn Đăng^{a*}

^a Trường Đại học Khoa học - Đại học Thái Nguyên

*Email: nvdkhtn@gmail.com

Thông tin bài viết

Ngày nhận bài:

06/5/2018

Ngày duyệt đăng:

12/6/2018

Từ khoá:

$Fe-BaTiO_3$, vật liệu đa pha điện từ, hấp thụ, huỳnh quang, tính chất quang-từ.

Tóm tắt

Vật liệu đa pha điện từ $BaTi_{1-x}Fe_xO_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,18$) được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Sự chuyển pha cấu trúc và tính chất quang - từ của vật liệu đã được khảo sát chi tiết. Kết quả cho thấy, khi Fe thay thế cho Ti, cấu trúc của vật liệu chuyển từ tứ giác (P4mm) sang lục giác (P63/mmc). Sự xuất hiện của các mức tạp chất Fe kết hợp với các mức tạp do sự khuyết thiếu oxy, sai hỏng mạng tạo nên sự chồng chập, mở rộng dải hấp thụ và làm dịch bờ hấp thụ về phía bước sóng dài. Chúng tôi cũng chỉ ra rằng, các ion Fe^{3+} và Fe^{4+} đã thay thế cho ion Ti^{4+} trong cấu trúc tứ giác và lục giác của vật liệu $BaTiO_3$. Chúng tôi cho rằng, tính chất sắt từ của vật liệu $BaTi_{1-x}Fe_xO_3$ có nguồn gốc từ những sai hỏng mạng và tương tác trao đổi giữa các ion Fe^{3+} và Fe^{4+} .

Mở đầu

Vật liệu đa pha điện từ (multiferroics) hiện đang dành được sự quan tâm nghiên cứu của nhiều phòng thí nghiệm trên thế giới vì hứa hẹn tiềm năng ứng dụng trong các thiết bị điện tử đa chức năng [1,2]. Vật liệu được coi là multiferroics nếu thể hiện đồng tồn tại cả tính chất sắt điện và sắt từ. Phương pháp tạo ra vật liệu multiferroics dạng đơn chất là đưa các tạp chất từ tính vào mạng tinh thể của vật liệu sắt điện [2,3,4]. $BaTiO_3$ (BTO) là một vật liệu điện môi, sắt điện và áp điện điển hình và ion Ti có thể dễ dàng được thay thế bằng các ion kim loại chuyển tiếp như Fe, Mn, Co... nên là một ứng viên tốt cho mục đích này. Gần đây, nhiều nhóm nghiên cứu đã thu được đặc tính multiferroics của vật liệu BTO pha tạp Fe ở nhiệt độ phòng [2,3,4,9]. Tuy nhiên, có rất ít báo cáo nghiên cứu đầy đủ tính chất quang-từ của vật liệu BTO pha tạp Fe khi trong mẫu đồng tồn tại cả hai pha cấu trúc tứ giác (t-BTO) và lục giác (h-BTO), đặc biệt là các đặc trưng sắt từ ở biên pha hình thái học. Ngoài ra, tính chất sắt từ ở nhiệt độ phòng của vật liệu BTO pha tạp Fe mặc dù đã được một số báo cáo đề cập đến [2,3,4,9] nhưng còn nhiều điều

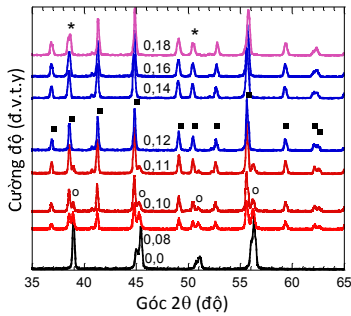
chưa thống nhất. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày một số kết quả nghiên cứu tính chất quang-từ của vật liệu $BaTiO_3$ pha tạp Fe tại vùng biên pha cấu trúc tứ giác và lục giác.

Thực nghiệm

Các mẫu đa tinh thể $BaTi_{1-x}Fe_xO_3$ ($x = 0,0; 0,08 \leq x \leq 0,18$) được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Các hóa chất ban đầu là: Fe_2O_3 , $BaCO_3$, TiO_2 với độ sạch trên 99.99%. Sau khi cân theo đúng hợp thức danh định, hỗn hợp sẽ được nghiền trộn bằng cối mã nã, ép viên và nung sơ bộ ở nhiệt độ $1050^\circ C$ trong 24 giờ. Sản phẩm sau đó được nghiền trộn và ép viên lần hai, cuối cùng được ép viên và nung thiêu kết ở nhiệt độ $1300^\circ C$ trong thời gian 5 giờ. Độ sạch pha và cấu trúc tinh thể của mẫu được kiểm tra bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Phép đo phổ hấp thụ được thực hiện trên hệ đo JACO V-670. Phép đo phổ huỳnh quang được đo ở chế độ dừng trên hệ đo huỳnh quang phân giải cao của hãng HORIBA JOBIN YVON. Phép đo đường cong từ trễ được thực hiện trên hệ đo các tính chất vật lý PPMS 6000. Phép đo phổ cộng hưởng spin điện tử (ESR- Electron spin Resonance) được thực hiện trên hệ JEOL-TE300 ở tần số

kích thích 9,45 GHz (X-band). Tất cả các phép đo đều thực hiện ở nhiệt độ phòng.

Kết quả và thảo luận

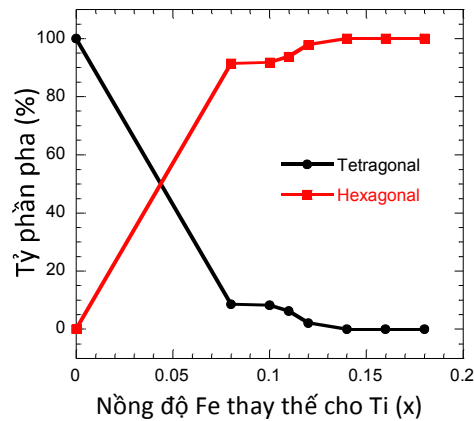


Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu BaTi_{1-x}Fe_xO₃ (0,0 ≤ x ≤ 0,18)

Hình 1 là kết quả phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu trong khoảng góc 2θ từ 35° đến 65°, với bước quét 0,02°. Kết quả cho thấy, các đỉnh phổ có cường độ mạnh và rất sắc nét chứng tỏ các mẫu hoàn toàn sạch pha, kết tinh tốt và ít sai hỏng. Khi chưa pha tạp (x = 0,0) vật liệu BaTiO₃ có cấu trúc tứ giác (t-BTO) thuộc nhóm không gian P_{4mm}. Khi thay thế Fe cho Ti cấu trúc tứ giác dần chuyển sang cấu trúc lục giác (h-BTO) có nhóm đối xứng không gian P_{63/mmc}. Khi x tăng, cường độ các vạch nhiễu xạ đặc trưng cho pha lục giác tăng dần, cường độ các vạch nhiễu xạ đặc trưng cho pha tứ giác giảm dần và biến mất khi x = 0,12. Khi nồng độ Fe tăng cao đến 18%, một số vạch nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc lục giác bắt đầu tách thành hai vạch, chứng tỏ có sự biến đổi trong cấu trúc tinh thể.

Quan sát trên giản đồ XRD cũng cho thấy khi nồng độ pha tạp có giá trị (0,08 ≤ x ≤ 0,11), các vạch nhiễu xạ đặc trưng cho pha tứ giác có cường độ nhỏ, giảm dần và biến mất khi x = 0,12, điều này gợi ý rằng đây có thể là vùng biên pha cấu trúc khi cấu trúc t-BTO chuyển hoàn toàn thành h-BTO. Với mục đích xác định rõ vùng biên pha cấu trúc này, chúng tôi đã tiến hành đánh giá định lượng tỷ phần của hai pha cấu trúc trong vật liệu theo nồng độ pha tạp x. Theo [3, 4] khi x tăng cường độ các vạch nhiễu xạ đặc trưng cho pha h-BTO tăng dần, cường độ các vạch nhiễu xạ đặc trưng cho pha t-BTO giảm dần. Bằng cách lấy giá trị diện tích vạch nhiễu xạ ứng với các mẫu đơn pha t-BTO (hoặc h-BTO) làm chuẩn sau đó so sánh giá trị diện tích vạch nhiễu xạ của mẫu cần xác định, ta sẽ tính được tỷ phần đóng góp của mỗi pha tinh thể có trong mẫu vật liệu. Khi sử dụng chương trình profile phân tích diện tích vạch nhiễu xạ trong vùng góc 2θ thay

đổi từ 44 ÷ 46° chúng tôi đã thu được kết quả như trên hình 2 (khi tính toán số liệu, mẫu BTO được coi là chi tồn tại cấu trúc t-BTO với tỷ lệ là 100%). Từ hình 2 ta thấy, khi x = 0,08 pha h-BTO đã hoàn toàn chiếm ưu thế và chiếm trên 91%, tỷ phần pha t-BTO tồn tại trong mẫu là rất nhỏ và chỉ chiếm gần 9%. Khi nồng độ pha tạp x = 0,12 cấu trúc tứ giác đã chuyển hoàn toàn sang cấu trúc lục giác. Như vậy, có thể coi vùng pha tạp 0,08 ≤ x < 0,12 chính là vùng biên pha cấu trúc, nơi vừa có sự đồng tồn tại, cạnh tranh và chuyển hoàn toàn từ cấu trúc t-BTO sang h-BTO.

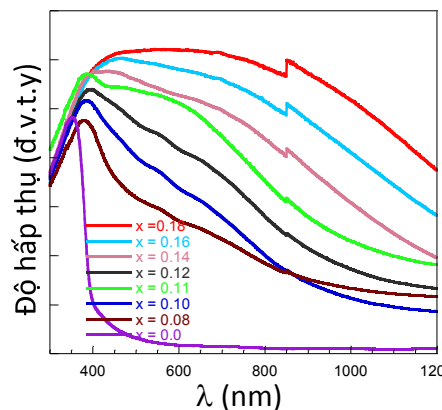


Hình 2. Tỷ lệ hai pha cấu trúc của vật liệu BaTi_{1-x}Fe_xO₃ thay đổi theo nồng độ thay thế Fe (x)

Hình 3 là kết quả đo phổ hấp thụ của các mẫu trong khoảng bước sóng từ 300 đến 1200 nm. Chúng ta dễ dàng nhận thấy, mẫu không pha tạp biểu hiện hấp thụ chuyển mức thẳng cho phép với bờ hấp thụ tại bước sóng khoảng 400 nm. Độ rộng vùng cấm của vật liệu BaTiO₃ có thể được xác định gần đúng theo công thức:

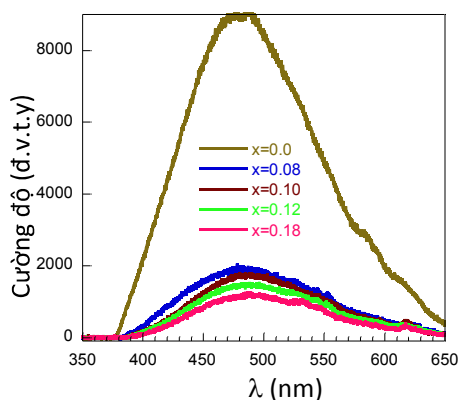
$$E_g = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,625.10^{-34}.3.10^8}{\lambda} \approx \frac{1242,19}{\lambda(nm)} \approx 3.1(eV)$$

trong đó λ là bước sóng hấp thụ. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các công bố về độ rộng vùng cấm của vật liệu BaTiO₃ [3, 5].



Hình 3. Phổ hấp thụ của vật liệu $BaTi_{1-x}Fe_xO_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,18$)

Từ Hình 3 ta thấy, bờ hấp thụ của các mẫu pha tạp không còn sắc nét và dịch về phía bước sóng dài, vùng hấp thụ mở rộng về phía năng lượng thấp. Với các mẫu pha tạp trên 10% vùng hấp thụ vùng hấp thụ gần như mở rộng trong toàn dải bước sóng đo. Tức là các mẫu có khả năng hấp thụ toàn bộ ánh sáng trong vùng khả kiến và một phần trong vùng ánh sáng hồng ngoại. Theo [5], sự đồng tồn tại hai loại cấu trúc tứ giác và lục giác trong vật liệu khi ($0,08 \leq x < 0,12$) có thể dẫn đến nhòe bờ hấp thụ. Sự dịch đỏ của bờ hấp thụ và sự mở rộng vùng hấp thụ của vật liệu BTO, BTO pha tạp Cr, Fe, Mn... cũng đã được các báo cáo [2,3,6] đề cập đến. Theo đó, kết quả đo phổ hấp thụ rất phụ thuộc vào loại ion thay thế, nồng độ thay thế, điều kiện chế tạo mẫu... Bên cạnh đó, sự thay đổi trạng thái hóa trị của các ion tạp chất, sự khuyết thiếu ôxy do sự có mặt của các ion tạp chất đóng vai trò quan trọng vào sự dịch đỏ của bờ hấp thụ và sự mở rộng vùng hấp thụ của vật liệu. Như vậy, các đặc điểm trên phổ hấp thụ của các mẫu đơn pha lục giác ($0,12 \leq x \leq 0,18$) cũng có thể được giải thích như sau: phổ hấp thụ thu được là sự trùng chập của các chuyển mức vùng - vùng, vùng - tạp, tạp - tạp và tạp - vùng. Khi nồng độ Fe thay thế cho Ti tăng cao, các mức tạp chất xuất hiện trong vùng cấm tăng nên mức độ trùng chập của các chuyển mức vùng - tạp và tạp - tạp tăng, dẫn đến sự mở rộng dải hấp thụ như quan sát thấy trên Hình 3. Chính sự trùng chập và mở rộng vùng hấp thụ khi có mặt của các mức tạp nên rất khó để xác định chính xác bờ hấp thụ cũng như độ rộng vùng cấm của các mẫu.



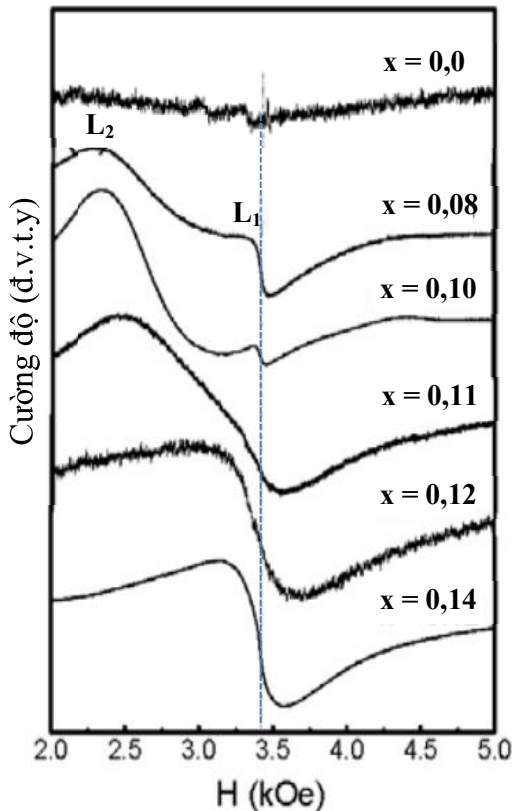
Hình 4. Phổ huỳnh quang của một số mẫu đại diện cho hệ $BaTi_{1-x}Fe_xO_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,18$)

Để có thêm thông tin giúp trả lời câu hỏi rằng khe năng lượng (độ rộng vùng cấm) của vật liệu BTO có

bị thay đổi (giảm) khi có mặt của tạp chất hay không, các phép đo phổ huỳnh quang của một số mẫu đại diện cho hệ mẫu đã được thực hiện. Kết quả đo phổ huỳnh quang (PL) ở nhiệt độ phòng, với nguồn kích thích laser bước sóng 266 nm, của một số mẫu đại diện được trình bày trên Hình 4. Kết quả cho thấy, phổ PL của mẫu BTO chỉ bao gồm một dải phát xạ rất rộng có cường độ lớn, đỉnh trung tâm đạt cực đại tại gần 466 nm (2.66 eV) và có độ bán rộng khoảng 120 nm. Các mẫu có sự thay thế của Fe cho Ti đều có cường độ huỳnh quang giảm mạnh và thu hẹp độ bán rộng của đỉnh phát xạ trung tâm rất rõ. Kết quả này cũng tương đồng với các công bố của nhóm [7,8]. Khi nồng độ pha tạp tăng cao, cường độ PL nhỏ chứng tỏ khả năng phát huỳnh quang của các mẫu giảm, vị trí đỉnh cũng gần như không thay đổi khi x tăng. Chứng tỏ sự có mặt của tạp Fe đã gây ra hiệu ứng dập tắt huỳnh quang trong vật liệu BTO. Có thể khi Fe thay thế cho Ti trong mạng BTO đã làm cho cấu trúc tinh thể của BTO kém hoàn hảo (sai hỏng mạng, nút khuyết ôxy và các mức tạp chất...) làm xuất hiện thêm các kênh tái hợp không bức xạ làm giảm cường độ huỳnh quang. Ngoài ra, trong phép đo phổ PL, năng lượng photon của nguồn kích thích là khoảng 4.6 eV, đủ lớn để xảy ra những chuyển dời trực tiếp vùng-vùng. Phổ PL của các mẫu pha tạp rất giống phổ PL của BTO, chỉ bao gồm một dải phát xạ rất rộng nên dải phát xạ này phải ứng với những chuyển dời trực tiếp vùng-vùng. Vị trí đỉnh của dải phát xạ này cũng gần như không thay đổi khi x tăng, chứng tỏ khi Fe thay thế cho Ti trong mạng BTO chỉ làm xuất hiện các sai hỏng mạng, nút khuyết ôxy và các mức tạp chất... đóng vai trò như các kênh tái hợp không bức xạ làm giảm cường độ huỳnh quang. Tức là, sự có mặt của tạp chất Fe không làm giảm khe năng lượng của vật liệu BTO như đã quan sát thấy trên phổ hấp thụ.

Để có những thông tin chi tiết về tính chất từ của vật liệu tại vùng biên pha cấu trúc, chúng tôi đã thực hiện phép đo phổ cộng hưởng spin điện tử (Electronic spin resonance - ESR) với tần số kích thích $\nu = 9,45$ GHz. Trong phép đo này, một lượng mẫu bột có khối lượng 20 mg được nạp vào một ống thạch anh và đặt trong khoang cộng hưởng, nơi từ trường có thể thay đổi từ 0 đến 21 kOe. Phổ ESR của một số mẫu đại diện cho hệ mẫu trong vùng từ trường từ 2,0 đến 5,0 kOe được biểu diễn trên Hình 5. Ta thấy, tất cả các mẫu pha tạp đều tồn tại một đỉnh cộng hưởng (ký hiệu L_1), cường độ của đỉnh này tăng và đạt giá trị ổn định

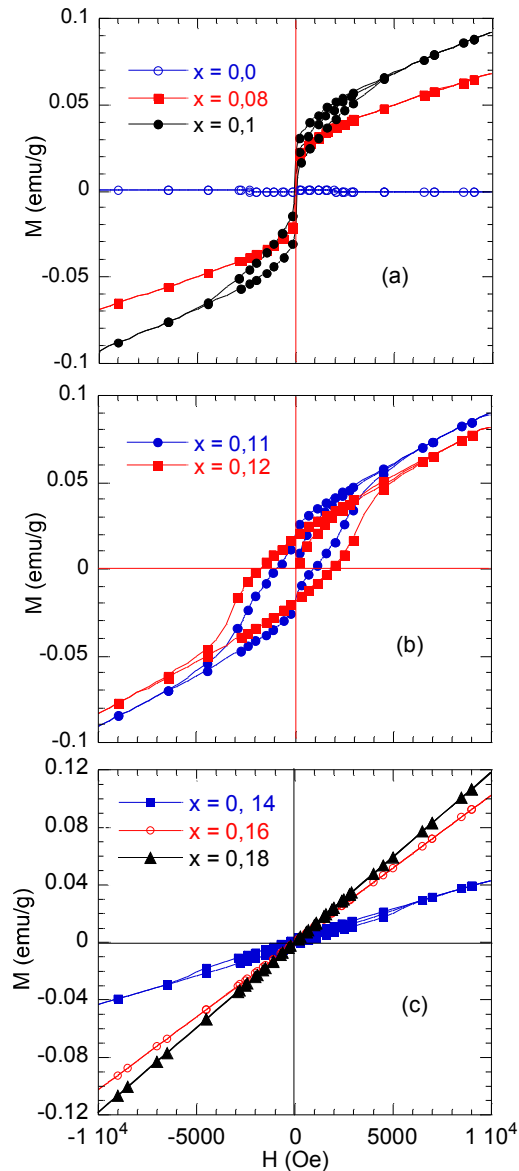
khi $x = 0,12$. Với các mẫu có $0,08 \leq x \leq 0,11$, ngoài L_1 còn có một đỉnh cộng hưởng khác có cường độ mạnh ở vùng từ trường thấp (ký hiệu L_2). Đánh chú ý là cường độ của L_2 gần như biến mất khi $x \geq 0,12$. Ta thấy, giá trị từ trường cộng hưởng (H_r) của hai đỉnh L_1 và L_2 có giá trị khoảng 3395 Oe và 2100 Oe. Sử dụng công thức $g = h\nu/\mu_B H_r$, (trong đó g là thừa số Landé, h , ν và μ_B là hằng số Plank, tần số và magneton Bohr tương ứng), ta lần lượt thu được các giá trị của g là $\sim 1,98$ và $\sim 3,21$ tương ứng với hai đỉnh L_1 và L_2 . Như vậy, đối với đỉnh cộng hưởng L_1 giá trị của thừa số Landé tương đương với giá trị của các electron tự do ($g = 2.023$) sẽ tương ứng với các tương tác spin-spin và đặc trưng cho tính chất thuận từ (PM) [9,10]. Nhận định này thể hiện rất rõ trên phổ ESR của các mẫu có $x > 0,12$. Có thể tương tác lưỡng cực - lưỡng cực (như $Fe^{3+} - Fe^{4+}$) đóng góp chính vào cộng hưởng L_2 và có liên quan đến các tương tác sắt từ (FM). Ta thấy L_2 có cường độ mạnh và phổ ESR có sự bất đối xứng khi $x = 0,11$. Có thể sự đồng tồn tại của các tương tác FM và PM trong mẫu đã tạo ra sự thay đổi trong vùng H_r của L_1 .



Hình 5. Phổ ESR của một số mẫu đại diện cho hệ $BaTi_{1-x}Fe_xO_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,18$)

Rất phù hợp với dữ liệu ESR, kết quả đo đường cong từ trễ (hình 6) cũng cho thấy chỉ tồn tại tính chất sắt từ ở nhiệt độ phòng trong các mẫu pha tạp $0,08 < x$

$\leq 0,14$). Dựa vào hình dạng của đường cong $M(H)$, từ tính của vật liệu $BaTi_{1-x}Fe_xO_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,18$) có thể phân thành ba miền đặc trưng là: (i) $x = 0,0 \div 0,08$; (ii) $x = 0,11 \div 0,12$ và (iii) $x = 0,14 \div 0,18$.



Hình 6. Đường cong từ trễ của vật liệu $BaTi_{1-x}Fe_xO_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,18$)

Đối với vùng sắt từ thứ nhất, từ độ của các mẫu có giá trị tăng dần khi nồng độ Fe thay thế cho Ti tăng. Theo chúng tôi, tính chất sắt từ của mẫu có thể liên quan đến sự cạnh tranh trong tương tác từ giữa các ion Fe trong cấu trúc tứ giác và lục giác khi. Cụ thể là, đối với pha tứ giác, các ion Fe^{3+} và Fe^{4+} sẽ thay thế một phần ion Ti^{4+} trong mạng tinh thể của octahedra TiO_6 và tương tác giữa các cặp ion $Fe^{3+}-Fe^{4+}$ là tương tác sắt từ (FM), tương tác giữa các cặp ion $Fe^{3+}-Fe^{3+}$ và $Fe^{4+}-Fe^{4+}$ [3]. Ngoài sự biến đổi của tỷ lệ ion Fe^{3+} và Fe^{4+} trong mẫu theo nồng độ thay thế x , vị trí của các

ion Fe thay thế vào vị trí của Ti cũng đóng vai trò quan trọng vào từ tính của vật liệu [2]. Khi pha lục giác chiếm ưu thế thì trong vật liệu $BaTi_{1-x}Fe_xO_3$ tồn tại các mạng octahedral Ti_2O_9 và có hai vị trí của Ti là Ti1 và Ti2 mà ion Fe có thể thay thế [2,3]. Khi đó tương tác giữa các ion Fe tại các vị trí Ti1 với nhau và các ion Fe tại vị trí Ti1 với các ion Fe tại vị trí Ti2 với nhau là yếu và chỉ đóng góp vào tính chất thuận từ. Các tương tác giữa các ion Fe tại vị trí Ti2 với nhau ($Fe(2) - Fe(2)$) có thể là sắt từ hoặc phản sắt từ. Theo [3], tương tác giữa các ion $Fe^{3+}(2) - Fe^{4+}(2)$ là sắt từ, tương tác giữa các cặp ion $Fe^{3+}(2) - Fe^{3+}(2)$ và $Fe^{4+}(2) - Fe^{4+}(2)$ là phản sắt từ. Với dữ liệu thu được trên hình 6a, chúng tôi cho rằng từ độ của các mẫu khi $x = 0,08 \div 0,10$ chủ yếu là do tương tác sắt từ của cặp ion $Fe^{3+} - Fe^{4+}$ trong pha tứ giác vì khi đó tỷ phần pha tứ giác chiếm ưu thế và lớn hơn 90% (Hình 2). Theo [4] số oxy hóa của Fe đạt giá trị lớn nhất tại $x \sim 0,11 \div 0,12$ nên với tỷ lệ pha tạp này nồng độ ion Fe^{4+} trong mẫu là cực đại. Sau đó nếu tiếp tục tăng nồng độ Fe thay thế cho Ti, số oxy hóa của Fe và nồng độ ion Fe^{4+} trong mẫu giảm. Chúng tôi cho rằng, các đặc trưng sắt từ của mẫu khi $0,11 \leq x \leq 0,12$ (miền thứ hai) vẫn là đóng góp của pha h-BTO vì cấu trúc h-BTO là cấu trúc có lợi cho tính chất từ của vật liệu $BaTi_{1-x}Fe_xO$ [2,3]. Ngoài ra, sự phụ thuộc của lực kháng từ H_C vào x trong khoảng $0,11 \leq x \leq 0,12$ cũng rất đáng chú ý. Có thể thấy rằng, H_C đạt giá trị cực đại khi $x = 0,12$ và giảm mạnh khi x tăng, đồng thời từ độ của mẫu cũng có xu hướng giảm. Tính sắt từ của hệ mẫu tốt nhất khi $0,11 \leq x \leq 0,12$ với từ độ bão hòa lớn và lực kháng từ lớn nhất tại $x = 0,12$ ($H_C \sim 3,0$ kOe) (xem Hình 5.b). Có lẽ khi $0,11 \leq x \leq 0,12$ đã tạo ra một tỷ lệ tuyệt vời giữa hai pha cấu trúc cũng như nồng độ các nút khuyết oxy trong mẫu mà sự đồng tồn tại, cạnh tranh và lai hóa giữa chúng đã dẫn đến giá trị tối ưu của H_C và làm cho tương tác sắt từ giữa các ion Fe^{4+} tại các vị trí Ti(2) chiếm ưu thế. Tuy nhiên, nếu nồng độ x tiếp tục tăng cao $0,14 \leq x \leq 0,18$ sẽ dẫn đến hiện tượng suy giảm mạnh tính chất sắt từ và vật liệu thể hiện như một vật liệu thuận từ. Có thể có hai nguyên nhân dẫn đến sự giảm của tính sắt từ đó là: nồng độ ion Fe^{4+} trong mẫu giảm, nồng độ ion Fe^{3+} trong mẫu tăng, làm cho tương tác sắt từ giữa các ion $Fe^{4+} - Fe^{4+}$ giảm. Ngoài ra, khi vật liệu đơn pha h-BTO (là một pha kém bền) nên sự loại bỏ một hoặc thậm chí hai ion O(1) từ các lớp $Ba(1)O(1)_3$ là cần thiết để ổn định pha h-BTO ở nhiệt độ phòng [2]. Sự gia tăng mạnh của các nút

khuyết oxy sẽ làm cho các ion Fe^{4+} bị cô lập, các tương tác trao đổi thông qua oxy bị xóa sổ và làm cho tính chất sắt từ giảm mạnh. Sự giảm mạnh của trật tự sắt từ của vật liệu đa tinh thể $BaTi_{0,3}Fe_{0,7}O_3$, đơn cấu trúc h-BTO khi nồng độ Fe thay thế cho Ti rất cao ($x = 0,7$) cũng được quan sát thấy trong một công bố gần đây của Lin và các cộng sự [2].

Kết luận

Bằng phương pháp phản ứng pha rắn, chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu đa pha điện từ $BaTi_{1-x}Fe_xO_3$ (với $0,0 \leq x \leq 0,18$) hoàn toàn sạch pha và đúng hợp thức danh định. Các phép đo XRD, phổ hấp thụ UV-Vis, phổ huỳnh quang, phổ cộng hưởng spin điện tử và từ độ cho thấy các ion Fe đã thay thế cho Ti trong cấu trúc của vật liệu $BaTiO_3$ và gây ra sự biến đổi cấu trúc từ tứ giác sang lục giác. Tại vùng biên pha cấu trúc sự xuất hiện của tạp Fe kết hợp với sự khuyết thiếu oxy, sai hỏng mạng... đã ảnh hưởng mạnh lên tính chất quang và từ của vật liệu $BaTiO_3$.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi đề tài cấp Quốc gia thuộc Chương trình phát triển Vật lý đến năm 2020, mã số ĐTĐLCN.35/18.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. G Manfred Fiebig, Thomas Lottermoser, Dennis Meier and Morgan Trassin (2016), *The evolution of multiferroics*, *Nature Reviews* 1, 1-14;
2. F. Lin, D. Jiang, X. Ma and W. Shi (2008), "Influence of doping concentration on room-temperature ferromagnetism for Fe-doped $BaTiO_3$ ceramics", *J. Magn. Magn. Mater.* 320, pp. 691-694;
3. N. V. Dang, T. D. Thanh, L. V. Hong, V. D. Lam, and The-Long Phan (2011), *Structural, optical and magnetic properties of polycrystalline $BaTi_{1-x}Fe_xO_3$ ceramics*, *Journal of Applied Physics* 110, 043914-7;
4. Ha M. Nguyen, N. V. Dang, Pei-Yu Chuang, T. D. Thanh, Chih-Wei Hu, Tsan-Yao Chen, V. D. Lam, Chih-Hao Lee and L. V. Hong (2011), *Tetragonal and hexagonal polymorphs of $BaTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ multiferroics using x-ray and Raman analyses*, *Applied Physics Letters* 99, 202501-3;
5. Yukikuni Akishige, Youichi Yamazaki and Nobuo Môri (2004), "Pressure Induced Insulator-

Metal Transition in Hexagonal BaTiO_{3-δ}", *Journal of the Physical Society of Japan* 73 (5), pp. 1267-1272;

6. Shubin Qin, Duo Liu, Zhiyuan Zuo, Yuanhua Sang, Xiaolin Zhang, Feifei Zheng, Hong Liu, and Xian-Gang Xu (2010), *UV-Irradiation-Enhanced Ferromagnetism in BaTiO₃*, *J. Phys. Chem. Lett* 1, 238;

7. M. F. C. Gurgel, J. W. M. Espinosa, A. B. Campos, I. L. V. Rosa, M. R. Joya, A. G. Souza, M. A. Zaghete, P. S. Pizani, E. R. Leite, J. A. Varela, E. Longo (2007), *Photoluminescence of crystalline and disordered BTO:Mn powder: Experimental and theoretical modeling*", *Journal of Luminescence* 126, pp. 771-778;

8. Ming-Sheng Zhang, Jian Yu, Wan-chun Chen and Zhen Yin (2000), *Optical and structural properties of pure and Ce-doped nanocrystals of barium titanate*", *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, pp. 33-42;

9. Soumya Rajan, P.M. Mohammed Gazzali, G. Chandrasekaran (2017), *Impact of Fe on structural modification and room temperature magnetic ordering in BaTiO₃*, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 171, 80-89;

10. M. Ikeya, *New Applications of Electron Spin Resonance* (World Scientific, 1993).

Magnetic and optical properties of Fe - doped BaTiO₃ materials at the structural phase boundary

Nguyen Thi Ngoc Mai, Nguyen Chi Huy, Lai Thi Hai Hau, Nguyen Van Dang

Article info

Received:
06/5/2018
Accepted:
12/6/2018

Keywords:

Fe-BaTiO₃, Multiferroics,
Absorption,
Photoluminescence,
Opto-magnetic properties.

Abstract

Multiferroic BaTi_{1-x}Fe_xO₃ (0,0 ≤ x ≤ 0,18) materials were synthesized by the solid-state reaction method. The influence of Fe substitution for Ti on the crystalline structure and opto-magnetic property of BaTi_{1-x}Fe_xO₃ samples was investigated. The results revealed that, the structure of the material sensitively depended on Fe dopant content, x, and transformed gradually from the tetragonal (P4mm) phase to the hexagonal (P63/mmc). The presence of Fe impurity levels combined with the complex levels due to lack of oxygen defects and lattice defects created overlapping lattice, expanded the absorption band and provided the absorption edge toward longer wavelength. We also point out that Fe³⁺ and Fe⁴⁺ ions substitute for Ti⁴⁺ and prefer locating in the tetragonal and hexagonal BaTiO₃ structures, respectively. It seems that, ferromagnetism in BaTi_{1-x}Fe_xO₃ is related to lattice defects and/or exchange interactions between Fe³⁺ and Fe⁴⁺ ions.
