

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHỆ

NGUYỄN ĐĂNG CƠ

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT CỦA
MỘT SỐ VẬT LIỆU TỔ HỢP ĐIỆN MÔI/ Fe_3O_4 CẤU TRÚC MICRO-NANO
ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG TRONG TÍCH TRỮ NĂNG LƯỢNG VÀ
HẤP THỤ SÓNG ĐIỆN TỪ

LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LIỆU VÀ LINH KIỆN NANO

Hà Nội – 2025

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHỆ

NGUYỄN ĐĂNG CƠ

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT CỦA
MỘT SỐ VẬT LIỆU TỔ HỢP ĐIỆN MÔI/ Fe_3O_4 CẤU TRÚC MICRO-NANO
ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG TRONG TÍCH TRỮ NĂNG LƯỢNG VÀ
HẤP THỤ SÓNG ĐIỆN TỪ

Chuyên ngành: Vật liệu và linh kiện nano

Mã số: 944012801QTD

LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LIỆU VÀ LINH KIỆN NANO

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

- PGS. TS. Phạm Đức Thắng
- TS. Bùi Đình Tú

Hà Nội – 2025

LỜI CẢM ƠN

Trước tiên, tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc và chân thành đến hai Thầy hướng dẫn PGS. TS. Phạm Đức Thắng và TS. Bùi Đình Tú, những người Thầy đã trực tiếp hướng dẫn khoa học, đồng hành, dìu dắt tôi từ những bước đi đầu tiên trên con đường nghiên cứu khoa học. Hai Thầy không chỉ dạy cho tôi kiến thức, kinh nghiệm mà còn là nguồn cảm hứng và động lực lớn lao, giúp tôi giữ vững niềm tin và tình yêu với con đường học thuật. Sự tận tâm hướng dẫn, hỗ trợ và tạo điều kiện của Thầy trong suốt quá trình học tập và thực hiện luận án là điều tôi luôn ghi nhớ và trân quý suốt đời.

Tôi xin trân trọng và chân thành cảm ơn TS. Trần Mậu Danh, Thầy đã dành cho tôi tình cảm đặc biệt. Thầy luôn động viên, chia sẻ và khích lệ tôi cố gắng để vượt qua những lúc khó khăn. Tình cảm của Thầy thật lớn lao và tôi sẽ mãi khắc ghi không bao giờ quên.

Tôi xin được bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc PGS. TS. Đặng Đức Dũng, Thầy đã tạo điều kiện hỗ trợ, chỉ dạy và động viên tôi rất nhiều trong quá trình học tập và nghiên cứu suốt những năm qua.

Tôi cũng xin gửi lời cảm ơn tới PGS. TS. Đỗ Thị Hương Giang, PGS.TS. Ngô Đức Quân, TS. Nguyễn Trần Hà, TS. Phạm Văn Thắng, TS. Hồ Thị Anh, TS. Lê Việt Cường, TS. Nguyễn Huy Tiệp, TS. Nguyễn Tuấn Cảnh, TS. Đồng Quốc Việt, TS. Trần Quang Đạt, TS. Nguyễn Thị Lan vì đã tận tình chỉ bảo, góp ý chuyên môn, hỗ trợ thực nghiệm cũng như lựa chọn các phương pháp phân tích hiện đại, từ đó nâng cao chất lượng nghiên cứu và hoàn thiện luận án này.

Tôi chân thành cảm ơn các Thầy, Cô và Anh Chị Em đồng nghiệp và bạn bè trong Khoa Vật lý Kỹ thuật và Công nghệ Nano, Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Công nghệ Micro–Nano, Trường Đại học Công nghệ, ĐHQGHN đã hỗ trợ, tạo điều kiện cả về chuyên môn, cơ sở vật chất và tinh thần trong thời gian tôi thực hiện luận án.

Cảm ơn Bố Mẹ và Anh Chị hai bên gia đình, những người luôn đồng hành, ủng hộ và tiếp thêm sức mạnh tinh thần cho con. Nhờ sự yêu thương, tin tưởng và sẻ chia của gia đình, con mới có thể vững bước và giữ được niềm vui, sự lạc quan trong suốt chặng đường học tập và nghiên cứu.

Và trên hết, tôi xin dành lời cảm ơn chân thành và đặc biệt nhất đến người Vợ yêu quý của tôi Nguyễn Thị Làn, Em luôn bên cạnh, âm thầm sẻ chia và là điểm tựa vững chắc nhất trong suốt hành trình đầy thử thách này. Chính sự cảm thông, động viên và tình yêu thương của Em là nguồn động lực lớn lao, giúp Anh kiên định theo đuổi ước mơ và vượt qua mọi khó khăn. Anh cảm ơn Em nhiều lắm!

Tất cả những tình cảm, sự giúp đỡ và đồng hành đều là món quà vô giá mà tôi luôn ghi nhớ. Đó không chỉ là động lực để tôi hoàn thành luận án này, mà còn là hành trang quý báu sẽ theo tôi suốt cuộc đời, trên con đường nghiên cứu, giảng dạy và trưởng thành.

Luận án được tài trợ một phần bởi Tập đoàn Vingroup - Công ty CP qua Chương trình học bổng thạc sĩ, tiến sĩ trong nước, mã số VINIF.2022.TS.016, của Quỹ Đổi mới sáng tạo Vingroup (VINIF), Viện Nghiên cứu Dữ liệu lớn, và đề tài mã số ĐTĐL.CN-26/23 của Bộ Khoa học và Công nghệ.

Trân trọng cảm ơn!

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan những kết quả nghiên cứu khoa học trong luận án là kết quả của tôi được thực hiện dưới sự hướng dẫn của PGS.TS. Phạm Đức Thắng và TS. Bùi Đình Tú. Các kết quả, số liệu được trình bày trong luận án là trung thực, các tài liệu tham khảo trong luận án đều được trích dẫn đầy đủ theo đúng quy định.

Người cam đoan

Nguyễn Đăng Cơ

MỤC LỤC

LỜI CẢM ƠN.....	I
LỜI CAM ĐOAN	III
MỤC LỤC	IV
DANH MỤC CÁC KỸ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT.....	VII
DANH MỤC CÁC BẢNG	X
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ.....	XI
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN.....	6
1.1. Vật liệu điện môi và từ	6
1.1.1. Vật liệu điện môi perovskite oxit không chì	6
1.1.2. Vật liệu từ ferit spinel Fe_3O_4	18
1.2. Cơ sở lý thuyết tích trữ năng lượng của tụ điện gốm điện môi	23
1.2.1. Tụ điện gốm điện môi.....	24
1.2.2. Đánh giá khả năng tích trữ năng lượng	25
1.3. Cơ sở lý thuyết hấp thụ sóng điện từ của vật liệu hấp thụ.....	27
1.3.1. Lý thuyết hấp thụ sóng điện từ	27
1.3.2. Cơ sở các phương pháp phân tích, xác định các tham số điện từ.....	30
1.3.3. Đánh giá khả năng hấp thụ sóng điện từ	33
1.4. Vật liệu tổ hợp điện môi/từ cấu trúc micro–nano	35
1.4.1. Vật liệu tổ hợp điện môi/từ ứng dụng trong tích trữ năng lượng	35
1.4.2. Vật liệu tổ hợp điện môi/từ ứng dụng hấp thụ sóng điện từ.....	38
1.5. Tổng kết chương 1	45

CHƯƠNG 2. CÁC PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM.....	46
2.1. Phương pháp chế tạo vật liệu cấu trúc micro–nano.....	46
2.1.1. Chế tạo vật liệu BTO bằng phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng	48
2.1.2. Chế tạo vật liệu Fe_3O_4 bằng phương pháp đồng kết tủa.....	51
2.1.3. Chế tạo vật liệu BNKT bằng phương pháp sol-gel	53
2.1.4. Chế tạo các vật liệu tổ hợp điện môi/ Fe_3O_4 cấu trúc micro–nano.....	58
2.2. Các phương pháp phân tích tính chất của vật liệu	60
2.2.1. Các phương pháp phân tích cấu trúc tinh thể	60
2.2.2. Các phương pháp phân tích cấu trúc vi mô	61
2.2.3. Phương pháp khảo sát tính chất quang.....	62
2.2.4. Phương pháp khảo sát tính chất từ	62
2.2.5. Các phương pháp khảo sát tính chất điện của tụ điện môi.....	63
2.2.6. Phương pháp khảo sát khả năng hấp thụ sóng điện từ	68
2.3. Kết luận chương 2.....	69
 Chương 3. NGHIÊN CỨU KHẢO SÁT TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU TỔ HỢP NANO $\text{BaTiO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$	 70
3.1. Cấu trúc tinh thể.....	70
3.2. Cấu trúc vi mô.....	74
3.3. Tính chất quang	79
3.4. Tính chất từ	81
3.5. Tính chất điện môi, sắt điện và tích trữ năng lượng	83
3.6. Kết luận chương 3.....	88

CHƯƠNG 4. NGHIÊN CỨU KHẢO SÁT TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU TỔ HỢP TRÊN NỀN BNKT KẾT HỢP VỚI Fe_3O_4	89
4.1. Vật liệu BNKT	89
4.1.1. Cấu trúc tinh thể	89
4.1.2. Cấu trúc vi mô	93
4.1.3. Tính chất quang	98
4.1.4. Tính chất từ	99
4.1.5. Tính chất điện môi, sắt điện và tích trữ năng lượng	101
4.2. Vật liệu tổ hợp BNKT– Fe_3O_4 chế tạo bằng kỹ thuật nghiền bi ướt	108
4.2.1. Cấu trúc tinh thể	109
4.2.2. Cấu trúc vi mô	111
4.2.3. Tính chất từ	112
4.2.4. Tính chất điện môi, sắt điện và tích trữ năng lượng	115
4.3. Vật liệu tổ hợp BNKT@ Fe_3O_4 chế tạo bằng kỹ thuật hai bước	121
4.3.1. Cấu trúc tinh thể	121
4.3.2. Cấu trúc vi mô	124
4.3.3. Tính chất quang	127
4.3.4. Tính chất từ	129
4.3.5. Khả năng hấp thụ sóng điện từ	130
4.4. Kết luận chương 4	138
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ	139
DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN	140
TÀI LIỆU THAM KHẢO	142

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

STT	Ký hiệu và chữ viết tắt	Ý nghĩa
1	A	Diện tích bản điện cực kim loại
2	C	Điện dung
3	D	Kích thước hạt trung bình
4	d	Độ dày vật liệu
5	d_{opt}	Độ dày vật liệu tối ưu
6	ε	Hằng số điện môi
7	ε_0	Hằng số điện môi của chân không
8	ε_r	Hằng số điện môi tương đối
9	$\varepsilon'_r, \varepsilon''_r$	Phần thực, phần ảo của hằng số điện môi
10	E	Điện trường ngoài
11	E_C	Điện trường kháng
12	E_g	Độ rộng năng lượng vùng cấm
13	f	Tần số
14	$f_{R_{L\text{-min}}}$	Tần số cộng hưởng hấp thụ sóng cực tiểu
15	H	Từ trường ngoài
16	H_C	Từ trường kháng (Lực kháng từ)
17	LCR	Thiết bị phân tích trở kháng
18	μ	Độ từ thẩm
19	μ_0	Độ từ thẩm của chân không
20	μ_r	Độ từ thẩm tương đối
21	μ'_r, μ''_r	Phần thực, phần ảo của độ từ thẩm
22	$M-H$	Đường cong từ hóa
23	M_s	Từ độ bão hòa

24	M_r	Từ dư
25	η	Hiệu suất tích trữ năng lượng
26	NRW	Phương pháp Nicolson–Ross–Weir
27	P	Độ phân cực
28	$P-E$	Đường cong điện trễ
29	P_r	Độ phân cực dư
30	P_s	Độ phân cực tự phát
31	P_m	Độ phân cực cực đại
32	Raman	Quang phổ Raman
33	RGO	Ô-xít graphene khử
34	R_L	Độ suy hao phản xạ
35	$R_{L_{\min}}$	Độ suy hao phản xạ cực tiểu
36	S_{11}, S_{22}	Tham số ma trận S (tín hiệu phản xạ)
37	$S_{11(\omega)}, S_{22(\omega)}$	Tín hiệu phản xạ theo tần số
38	S_{12}, S_{21}	Tham số ma trận S (tín hiệu truyền qua)
39	$S_{12(\omega)}, S_{21(\omega)}$	Tín hiệu truyền qua theo tần số
40	SWCNT	Ống nano carbon đơn thành
41	τ	Tốc độ nạp - xả của tụ điện môi
42	$\tan \delta$	Độ tổn hao điện môi
43	T_C, T_m	Nhiệt độ Curie
44	Γ	Hệ số phản xạ
45	W_{rec}	Mật độ năng lượng tích trữ
46	W_{loss}	Mật độ năng lượng mất mát
47	Z_{in}	Trở kháng sóng đầu vào
48	Z_0	Trở kháng của không khí
49	BTO	BaTiO_3
50	BNKT	$\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3$

51	<i>EBA</i>	Bảng thông hiệu dụng
52	<i>EBA</i> ₍₋₁₀₎	Bảng thông hiệu dụng với $R_L \leq -10$
53	<i>EBA</i> ₍₋₂₀₎	Bảng thông hiệu dụng với $R_L \leq -20$
54	EDX	Phổ tán xạ năng lượng tia X
55	UV-Vis	Quang phổ hấp thụ
56	UV-Vis DRS	Quang phổ phản xạ khuếch tán
57	VNA	Máy phân tích mạng vector
58	VSM	Từ kế mẫu rung
59	SEM	Hiển vi điện tử quét
60	XRD	Nhiều xạ tia X

DANH MỤC CÁC BẢNG

Tên bảng	Nội dung	Trang
Bảng 2.1	Hóa chất sử dụng để chế tạo vật liệu BTO.	49
Bảng 2.2	Hóa chất sử dụng để chế tạo vật liệu Fe_3O_4 .	52
Bảng 2.3	Hóa chất sử dụng để chế tạo vật liệu BNKT	55
Bảng 3.1	Tính chất quang và từ của mẫu BTO và $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$.	82
Bảng 3.2	Tính chất điện môi của tụ gồm BTO và tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$.	84
Bảng 3.3	Thông số sắt điện và khả năng tích trữ năng lượng của tụ gồm BTO và tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$.	87
Bảng 4.1	Kích thước hạt trung bình, tính chất quang, từ của các mẫu bột BNKT được nung tại các nhiệt độ khác nhau.	96
Bảng 4.2	Tính chất điện môi tại 100 kHz và sắt điện của các mẫu tụ gồm BNKT tại nhiệt độ phòng.	101
Bảng 4.3	Kích thước hạt và giá trị ϵ_r tại 1 kHz của mẫu tụ gồm BNKT được tổng hợp bằng các phương pháp khác nhau.	103
Bảng 4.4	Giá trị mật độ năng lượng tích trữ, tổn hao và hiệu suất tích trữ năng lượng của các mẫu tụ gồm và màng BNKT.	108
Bảng 4.5	Tính chất từ của bột BNKT, Fe_3O_4 và tổ hợp $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$.	114
Bảng 4.6	Tính chất điện môi của tụ gồm BNKT và tổ hợp $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$.	117
Bảng 4.7	Thông số sắt điện và khả năng tích trữ năng lượng của tụ gồm BNKT và tổ hợp $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$.	120
Bảng 4.8	Tính chất quang và từ của Fe_3O_4 , BNKT và tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$.	129
Bảng 4.9	Khả năng hấp thụ sóng điện từ của một số vật liệu.	137

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

Tên hình	Nội dung	Trang
Hình 1.1	Ô cơ sở lập phương của CaTiO_3 , vật liệu điển hình cấu trúc perovskite oxit ABO_3 .	7
Hình 1.2	Sự thay đổi pha cấu trúc của vật liệu perovskite oxit không chì BTO [48].	9
Hình 1.3	Ô cơ sở tứ giác của vật liệu perovskite oxit không chì BNKT [108].	10
Hình 1.4	Sự phụ thuộc nhiệt độ của hằng số điện môi của BTO [190].	11
Hình 1.5	Sự phụ thuộc nhiệt độ và tần số của ϵ_r , $\tan \delta$ của BNKT [18].	12
Hình 1.6	Ô đơn vị tinh thể BaTiO_3 với ion Ti^{4+} và O^{2-} di chuyển ra khỏi tâm [111].	13
Hình 1.7	Sự phụ thuộc nhiệt độ của đường trễ sắt điện của BNKT tại các nhiệt độ tiêu kết khác nhau [134].	14
Hình 1.8	Ảnh hưởng của quy trình chế tạo tới tính chất áp điện của BNKT [179].	15
Hình 1.9	Tính chất quang của vật liệu BNKT và BNKT– BiCoO_3 [175].	17
Hình 1.10	Ô cơ sở lập phương của Fe_3O_4 .	20
Hình 1.11	Sơ đồ minh họa cấu tạo tụ điện gốm điện môi lý tưởng [171].	24
Hình 1.12	Đường cong điện trễ ($P-E$) đặc trưng cho tụ điện gốm điện môi để xác định mật độ và hiệu suất năng lượng tích trữ.	26
Hình 1.13	Sơ đồ biểu diễn tương tác sóng điện từ với vật liệu nhất định [47].	27

Hình 1.14	Sơ đồ minh họa dòng tín hiệu các tham số tán xạ S của thiết bị hai cổng.	30
Hình 1.15	Cấu hình đo khả năng hấp thụ sóng điện từ của vật liệu bằng đường truyền đồng trục.	32
Hình 1.16	Mối quan hệ giữa suy hao phản xạ và mức hấp thụ sóng điện từ.	35
Hình 1.17	Số lượng công bố theo năm chứa từ khóa liên quan đến hấp thụ sóng điện từ trên ScienceDirect, giai đoạn 2000–2025.	39
Hình 2.1	Sơ đồ minh họa một hệ thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng [88].	49
Hình 2.2	Quy trình chế tạo BTO bằng phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng.	50
Hình 2.3	Quy trình chế tạo vật liệu Fe_3O_4 bằng phương pháp đồng kết tủa.	52
Hình 2.4	Quy trình chế tạo bột BNKT bằng phương pháp sol-gel.	56
Hình 2.5	Quy trình chế tạo bột và màng BNKT bằng phương pháp sol-gel.	57
Hình 2.6	Hệ vật liệu tổ hợp chế tạo bằng phương pháp nghiền bi ướt.	59
Hình 2.7	Quy trình chế tạo vật liệu tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ bằng phương pháp đồng kết tủa hai bước.	60
Hình 2.8	Quy trình chế tạo tụ điện gốm điện môi BNKT.	64
Hình 2.9	Sơ đồ mạch khảo sát khả năng nạp - xả của tụ điện gốm điện môi BNKT.	67
Hình 2.10	Sơ đồ minh họa thiết bị khảo sát khả năng hấp thụ sóng điện từ của vật liệu tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$.	68
Hình 3.1	Giản đồ XRD của các mẫu vật liệu Fe_3O_4 (a), BTO (c), tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$ (f) và vùng 2θ mở rộng từ	71

37–46,2° của BTO (e). Cấu trúc tinh thể 3D của mẫu Fe_3O_4 (b) và BTO (d).

Hình 3.2	Phổ Raman của các mẫu vật liệu đơn Fe_3O_4 (a), BTO (b) và tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$ (c, d).	73
Hình 3.3	Ảnh SEM của các mẫu vật liệu Fe_3O_4 (a), BTO (b, c) và mẫu tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$ (d–f). Biểu đồ phân bố kích thước hạt trung bình của các mẫu đơn pha chèn thêm ở (a, b).	75
Hình 3.4	Phổ EDX của các mẫu vật liệu Fe_3O_4 (a), BTO (b) và tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$ (c–e). Bản đồ phân bố các nguyên tố trên bề mặt của mẫu tổ hợp với $x = 0,5\%$ (f).	76
Hình 3.5	Bản đồ phân bố nguyên tố của các mẫu vật liệu Fe_3O_4 (a), BTO (b) và tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$ với $x = 0,5\%$ (c).	78
Hình 3.6	Phổ hấp thụ UV-Vis của các mẫu vật liệu Fe_3O_4 (a, b), BTO (c, d) và tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$ (e, f).	80
Hình 3.7	Đường cong từ trễ của mẫu BTO và tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$ (a, c), Fe_3O_4 (b) và giá trị M_s , M_r và H_C của các mẫu (d).	81
Hình 3.8	Sự phụ thuộc tần số, tỉ lệ thành phần Fe_3O_4 của ε_r (a, b), $\tan \delta$ (c, d) của tụ gốm BTO và tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$.	83
Hình 3.9	Đường cong điện trở của tụ gốm BTO (a), tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$ (b–d). Sự phụ thuộc tỉ lệ thành phần Fe_3O_4 của các thông số sắt điện (e) và khả năng tích trữ năng lượng của các mẫu (f).	86
Hình 4.1	Giản đồ XRD của các mẫu bột BNKT (a–c), khối (a, d) và màng (d). Cấu trúc ô cơ sở (R3c) của perovskite oxit không chì BNKT dạng 3D (e).	90

Hình 4.2	Phổ Raman của các mẫu bột BNKT được nung tại các nhiệt độ khác nhau và mẫu khối (a), các mẫu màng, khối và bột BNKT (b).	92
Hình 4.3	Ảnh SEM của các mẫu bột BNKT nung tại các nhiệt độ khác nhau.	94
Hình 4.4	Ảnh SEM của các mẫu bột BNKT với $T_{\text{cal}} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a), mẫu khối (b) và màng BNKT (c, d).	95
Hình 4.5	Phổ EDX của các mẫu bột BNKT nung tại các nhiệt độ khác nhau (a–e) và của mẫu khối BNKT (f).	97
Hình 4.6	Phổ phản xạ khuếch tán của các mẫu bột BNKT (a–e) và khối (f). Hình chèn là đồ thị Kubelka–Munk tương ứng của các mẫu.	98
Hình 4.7	Đường cong từ trễ của các mẫu bột BNKT (a–e), với giá trị M_s , M_r và H_C (f) và của gốm khối (g), màng BNKT (h).	100
Hình 4.8	Sự phụ thuộc tần số của ε_r (a), $\tan \delta$ (c) của các mẫu tụ gốm BNKT. Hình nhỏ chèn thêm là ε_r , $\tan \delta$ được đo tại 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz và 1 MHz. Sự phụ thuộc nhiệt độ của ε_r , $\tan \delta$ (b), điện áp nạp–xả của tụ điện gốm BNKT (d).	102
Hình 4.9	Đặc trưng điện áp, cường độ dòng điện và chu kỳ nạp – xả của tụ điện môi BNKT tại 1 kHz (a–c), 10 kHz (d).	105
Hình 4.10	Đường cong điện trở của các mẫu tụ gốm BNKT (a–e) và màng (f).	106
Hình 4.11	Các thông số sắt điện P_m , P_r , E_C (a) và khả năng tích trữ năng lượng của các mẫu tụ gốm BNKT (b).	107
Hình 4.12	Ảnh chụp bột BNKT (a), Fe_3O_4 (f), tổ hợp $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$ (b–e).	109
Hình 4.13	Giản đồ XRD của mẫu bột BNKT và mẫu tổ hợp $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$.	110

Hình 4.14	Ảnh SEM của bột BNKT (a), Fe_3O_4 (f) và tổ hợp $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$ (b-e). Biểu đồ chèn thêm là phân bố kích thước hạt trung bình của mẫu bột BNKT và Fe_3O_4 .	111
Hình 4.15	Đường cong từ trễ của bột BNKT (a), Fe_3O_4 (c) và tổ hợp $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$ (b) với hình nhỏ chèn thêm là vùng từ trường thấp. Giá trị M_s , M_r và H_C của tất cả các mẫu (d).	113
Hình 4.16	Ảnh chụp các viên nén từ bột BNKT và tổ hợp $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$.	115
Hình 4.17	Sự phụ thuộc tần số, tỉ lệ thành phần Fe_3O_4 của của ε_r (a, b), $\tan\delta$ (c, d) của tụ gốm BNKT và tổ hợp $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$.	116
Hình 4.18	Mô hình phân bố các hạt nano Fe_3O_4 trong nền BNKT của vật liệu tổ hợp $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$.	118
Hình 4.19	Đường cong diện trễ của tụ gốm BNKT (a), tổ hợp $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$. Sự phụ thuộc tỉ lệ thành phần Fe_3O_4 của các thông số sắt điện (f).	119
Hình 4.20	Mật độ năng lượng và hiệu suất tích trữ năng lượng theo tỉ lệ thành phần Fe_3O_4 của vật liệu tổ hợp $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$.	120
Hình 4.21	Giản đồ XRD của các mẫu Fe_3O_4 , BNKT và tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$.	122
Hình 4.22	Phổ Raman của mẫu bột Fe_3O_4 (a), BNKT (f) và tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ (b-e).	123
Hình 4.23	Ảnh SEM của các mẫu Fe_3O_4 (a), BNKT (f) và tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$.	125
Hình 4.24	Phổ EDX của các mẫu Fe_3O_4 (a), BNKT (f) và tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ (b-e). Ảnh chèn thêm là khu vực được lựa chọn ngẫu nhiên để phân tích.	126

Hình 4.25	Bản đồ phân bố nguyên tố của tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($m = 30\%$).	127
Hình 4.26	Phổ UV-Vis và biểu đồ Tauc của các mẫu Fe_3O_4 (a), BNKT (f) và tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ (b–e).	128
Hình 4.27	Đường cong M-H của các mẫu BNKT, Fe_3O_4 và tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ (a). Các giá trị M_s , M_r và H_C của tất cả các mẫu (b).	130
Hình 4.28	Sự thay đổi của biên độ và pha của S_{11} của vật liệu tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ với các độ dày khác nhau theo tần số.	131
Hình 4.29	Sự thay đổi của biên độ và pha của S_{21} của vật liệu tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ với các độ dày khác nhau theo tần số.	132
Hình 4.30	Sự thay đổi độ tổn hao phản xạ (R_L) của mẫu vật liệu tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ với độ dày khác nhau theo tần số.	133
Hình 4.31	Đồ thị 3D và biểu đồ đường đồng mức 2D của R_L đối với các mẫu vật liệu tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ theo tần số.	135
Hình 4.32	Cơ chế hấp thụ sóng điện từ của vật liệu tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$.	136

MỞ ĐẦU

Cuộc Cách mạng Công nghiệp lần thứ tư (Công nghiệp 4.0) đang diễn ra mạnh mẽ, tạo nên bước chuyển đổi sâu rộng trong sản xuất và đời sống xã hội nhờ sự hội tụ của các công nghệ nền tảng như: trí tuệ nhân tạo (AI), Internet vạn vật (IoT), mạng viễn thông thế hệ thứ sáu (6G), điện toán và dữ liệu lớn (Big Data) [15, 40]. Trong bối cảnh đó, các thiết bị điện tử thông minh, hệ thống truyền thông tốc độ cao và hạ tầng viễn thông, truyền dẫn dữ liệu ngày càng phát triển về mật độ, quy mô và mức độ tích hợp, đóng vai trò trung tâm trong việc nâng cao hiệu suất sản xuất, cải thiện chất lượng sống, đảm bảo an ninh quốc phòng và thúc đẩy phát triển bền vững. Tuy nhiên, sự phát triển vượt bậc này đồng thời đặt ra những thách thức lớn, đặc biệt là nhu cầu tích trữ và chuyển đổi năng lượng hiệu quả, cũng như bài toán kiểm soát ô nhiễm sóng điện từ ngày càng gia tăng [126, 196].

Trong những năm gần đây, tụ gốm điện môi, một linh kiện thụ động thiết yếu trong các hệ thống và thiết bị điện tử, đã thu hút sự quan tâm đáng kể từ giới khoa học trên toàn thế giới nhờ vai trò quan trọng của chúng trong nhiều lĩnh vực như công nghiệp, nông nghiệp, sản xuất điện năng, y học, giao thông vận tải, xây dựng, viễn thông, hàng không vũ trụ và quốc phòng [7, 121, 171]. Các tụ gốm điện môi cho thiết bị thể hệ mới này được kỳ vọng phải đáp ứng những yêu cầu khắt khe về mật độ năng lượng cao, tốc độ nạp–xả nhanh, hiệu suất tích trữ lớn và độ ổn định trong môi trường khắc nghiệt (dao động tần số, nhiệt độ, v.v), đặt ra yêu cầu cấp thiết phải tối ưu hóa tính chất vật liệu điện môi [7, 120, 121]. Bên cạnh đó, các yếu tố về an toàn cho người sử dụng và tính thân thiện môi trường cũng cần được xem xét kỹ lưỡng trước khi sản xuất hàng loạt hoặc đưa vào ứng dụng thực tiễn [65, 79, 202]. Hơn nữa, ô nhiễm sóng điện từ, hệ quả tất yếu của hoạt động điện tử và truyền thông, đang trở nên ngày càng nghiêm trọng. Ô nhiễm sóng điện từ không chỉ gây rối loạn hoạt động của các thiết bị dân dụng, công nghiệp và quân sự, mà còn tiềm ẩn nguy cơ ảnh hưởng xấu đến sức khỏe con người khi phơi nhiễm lâu dài trong môi trường có mật độ bức xạ cao [21, 40, 126]. Các nghiên cứu đã chỉ ra mối liên hệ giữa phơi nhiễm điện từ và những vấn

đề về thần kinh, nhận thức, sinh lý, cũng như nguy cơ mắc bệnh nghiêm trọng như ung thư [17, 45, 115]. Để bảo vệ thiết bị và đảm bảo an toàn cho con người, các hệ thống điện tử hiện đại cũng đòi hỏi vật liệu thân thiện có khả năng che chắn hoặc hấp thụ sóng điện từ hiệu quả. Trong bối cảnh đó, việc phát triển các vật liệu tiên tiến có khả năng tích trữ năng lượng hiệu suất cao, vừa hấp thụ và suy giảm sóng điện từ hiệu quả đã trở thành một hướng nghiên cứu chiến lược, mang tính cấp thiết cả về khoa học lẫn ứng dụng thực tiễn.

Nội bật trong nhóm các vật liệu gồm điện môi không chì, các hệ perovskite oxit như BaTiO_3 (BTO) [7, 32, 61, 100], $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNT) [36, 70, 153, 202], dung dịch rắn trên cơ sở BNT–BTO [53, 103, 104], và $\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BKT) [71, 197, 200] được xem là những ứng viên vật liệu đầy triển vọng cho các ứng dụng tích trữ năng lượng và hấp thụ sóng điện từ. Đặc biệt, hệ vật liệu trên cơ sở $(1-x)\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNT–xBKT) đã nhận được nhiều sự quan tâm của cộng đồng khoa học nhờ các đặc tính điện môi cao tại 1 kHz, khả năng hấp thụ sóng điện từ hiệu quả [13, 31, 85, 154, 166]. Tuy nhiên, chúng vẫn tồn tại hạn chế lớn như độ từ thẩm thấp, băng thông hấp thụ hẹp và sự thay đổi tính chất điện môi ở dải tần số cao, khiến hiệu quả tích trữ năng lượng và hấp thụ sóng điện từ còn hạn chế vẫn khó đáp ứng yêu cầu thực tế [31]. Để khắc phục, hướng tiếp cận kết hợp pha điện môi với pha từ tính, hình thành vật liệu tổ hợp điện môi/từ đang nhận được nhiều quan tâm [57, 77, 195]. Trong các vật liệu tổ hợp này, tổn hao điện môi và tổn hao từ phối hợp hiệu quả, giúp tăng cường khả năng hấp thụ sóng điện từ, mở rộng băng thông, đồng thời duy trì mật độ tích trữ năng lượng cao [57].

Trong lĩnh vực vật liệu từ, Fe_3O_4 được xem là đại diện điển hình và thu hút sự quan tâm lớn hơn so với các vật liệu oxit sắt khác hay các ferit spinel tương tự ($M\text{Fe}_2\text{O}_4$ với $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}, \text{v.v.}$), nhờ sở hữu tính chất từ đặc trưng, độ dẫn điện từ cao và khả năng tương thích sinh học [6, 152]. Đặc biệt, các đặc tính như siêu thuận từ cùng với diện tích bề mặt trên thể tích lớn đã khiến Fe_3O_4 và các tổ hợp trên cơ sở Fe_3O_4 được ứng dụng rộng rãi trong các nghiên cứu về hấp thụ sóng điện từ, đóng vai trò quan trọng trong cơ chế tổn hao từ của bức xạ điện từ trong vùng tần số

GHz [6, 142, 199]. Bên cạnh đó, Fe_3O_4 còn được xem là pha từ tính lý tưởng để kết hợp với các pha điện môi, điển hình như BTO [57, 117]. Ở cấp độ micro–nano, sự tương tác giữa các pha tạo nên phân cực liên pha mạnh mẽ, góp phần cải thiện đáng kể các tính chất điện từ tổng thể. Nhờ đó, các vật liệu tổ hợp điện môi/từ đa chức năng trên cơ sở Fe_3O_4 thể hiện triển vọng lớn trong việc tích trữ năng lượng hiệu quả và hấp thụ sóng điện từ trên dải tần rộng [57, 117]. Những đặc tính này đặc biệt phù hợp với yêu cầu ngày càng cao của các thiết bị điện tử thông minh và hệ thống truyền thông hiện đại.

Từ những phân tích trên có thể thấy, nghiên cứu phát triển vật liệu tổ hợp điện môi/từ cấu trúc micro–nano không chỉ góp phần giải quyết nhu cầu cấp thiết về tích trữ năng lượng và giảm thiểu ô nhiễm sóng điện từ, mà còn đóng vai trò quan trọng trong việc xây dựng nền tảng vật liệu cho các thiết bị điện tử tiên tiến. Trên cơ sở đó, luận án này được triển khai với tiêu đề: ***“Nghiên cứu chế tạo và khảo sát tính chất của một số vật liệu tổ hợp điện môi/ Fe_3O_4 cấu trúc micro–nano định hướng ứng dụng trong tích trữ năng lượng và hấp thụ sóng điện từ”***.

Mục tiêu nghiên cứu của luận án:

- Chế tạo được một số vật liệu tổ hợp điện môi/từ cấu trúc micro–nano với nền perovskite oxit không chứa chì, bao gồm BTO, $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2})_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNKT) và ferit spinel Fe_3O_4 , bằng các phương pháp hóa học và vật lý, có tính chất điện phù hợp.
- Thiết kế, chế tạo và thử nghiệm các cấu trúc vật liệu tổ hợp điện môi/từ cấu trúc micro–nano để đánh giá khả năng ứng dụng trong tích trữ năng lượng và hấp thụ sóng điện từ.

Nội dung và phương pháp nghiên cứu:

Nội dung luận án này được thực hiện với sự kết hợp giữa các phương pháp nghiên cứu lý thuyết và thực nghiệm, cụ thể là:

- Nghiên cứu chế tạo vật liệu: các vật liệu oxit đơn (BTO, Fe_3O_4 và BNKT) được tổng hợp bằng các phương pháp hóa học như thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng, đồng

kết tủa và sol-gel; các hệ vật liệu tổ hợp điện môi/từ cấu trúc micro–nano được chế tạo bằng pháp vật lý nghiền bi ướt (đối với hệ BTO–Fe₃O₄, BNKT–Fe₃O₄) và tổng hợp bằng phương pháp hóa học đồng kết tủa hai bước (đối với hệ BNKT@Fe₃O₄).

- Nghiên cứu khảo sát cấu trúc và tính chất cơ bản: các vật liệu chế tạo được xác định cấu trúc tinh thể và vi mô bằng nhiễu xạ tia X (XRD), phổ Raman, kính hiển vi điện tử quét (SEM) kết hợp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) và khảo sát một số tính chất đặc trưng như tính chất quang (UV–Vis), tính chất từ (VSM).

- Nghiên cứu thiết kế, chế tạo và thử nghiệm: tụ điện gốm điện môi dựa trên các hệ vật liệu tổ hợp BTO–Fe₃O₄, BNKT–Fe₃O₄, đánh giá các đặc trưng điện môi, sắt điện và khả năng tích trữ năng lượng bằng thiết bị chuyên dụng: phân tích trở kháng LCR meter và hệ Sawyer–Tower Precision LC II; mẫu vật liệu hấp thụ sóng điện từ trên cơ sở hệ vật liệu tổ hợp BNKT@Fe₃O₄, khảo sát đặc tính hấp thụ sóng điện từ bằng máy phân tích mạng vectơ (VNA, PNA-X N5242A).

Các đóng góp mới của luận án:

Luận án đã thực hiện các nghiên cứu mang tính tiên phong (trong nước) về chế tạo và thử nghiệm vật liệu tổ hợp điện môi/từ cấu trúc micro–nano trên cơ sở perovskite oxit không chì (BTO, BNKT) với ferit spinel (Fe₃O₄) bằng các phương pháp hóa-vật lý kết hợp. Các đóng góp mới của luận án có thể khái quát như sau:

Chế tạo thành công hệ vật liệu tổ hợp điện môi/từ cấu trúc micro–nano (1–x)BTO–xFe₃O₄ ($x = 0; 0,5; 1$ và 3% khối lượng) bằng phương pháp nghiền bi ướt, sử dụng nền perovskite oxit không chì BTO tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng kết hợp với Fe₃O₄ tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa. Đã thiết kế, chế tạo và thử nghiệm tụ điện gốm điện môi dựa trên hệ vật liệu này. Đặc biệt, mẫu tụ gốm (1–x)BTO–xFe₃O₄ tại $x = 0,5\%$ đạt hằng số điện môi ϵ_r ổn định khoảng 1983,17 ở dải tần số 1 kHz - 1 MHz với tổn hao điện môi $\tan \delta$ thấp khoảng 0,04 và hiệu suất tích trữ năng lượng $\eta \sim 73\%$ có khả năng ứng dụng trong tích trữ năng lượng.

Chế tạo thành công hệ vật liệu tổ hợp điện môi/từ cấu trúc micro-nano $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$ (với $y = 0; 0,5; 1; 3$ và 5% khối lượng) bằng phương pháp nghiền bị ướt, trên nền perovskite oxit không chứa chì BNKT tổng hợp bằng phương pháp sol-gel và ferit spinel Fe_3O_4 chế tạo bằng đồng kết tủa. Đã chế tạo, đóng gói và thử nghiệm tụ điện gốm điện môi trên cơ sở vật liệu tổ hợp $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$. Tụ gốm BNKT có hằng số điện môi cao $\epsilon_r \sim 2840,19$ tại 1 kHz với hiệu suất tích trữ năng lượng η đạt $\sim 77,9\%$. Đặc biệt, mẫu tụ gốm điện môi $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($y = 0,5\%$) duy trì hằng số điện môi ϵ_r ổn định khoảng 1983,17 tại 1 MHz, $\tan \delta \sim 0,04$, với η đạt $\sim 86,4\%$. Kết quả cho thấy tiềm năng ứng dụng của vật liệu này trong tích trữ năng lượng.

Lần đầu chế tạo thành công hệ vật liệu tổ hợp điện môi/từ cấu trúc micro-nano $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($m = 10; 20; 30$ và 50% khối lượng) bằng phương pháp hóa học đồng kết tủa hai bước, từ vật liệu đơn BNKT được chế tạo bằng phương pháp sol-gel sau đó phân tán vào dung dịch tiền chất chứa ion $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ trong quá trình đồng kết tủa. Đã chế tạo và thử nghiệm mẫu vật liệu hấp thụ sóng điện từ trên cơ sở vật liệu tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$. Đáng chú ý, ở mẫu vật liệu $m = 50\%$ cho thấy khả năng hấp thụ sóng điện từ hiệu quả đạt 99,95% với $R_{L_{\min}} = -33,45$ dB tại 12,24 GHz, băng thông hấp thụ rộng 4,77 GHz ($|R_L| > 20$ dB) ở độ dày khoảng 3,3 mm, thể hiện tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực hấp thụ sóng điện từ.

Kết quả luận án đóng góp vào nghiên cứu cơ bản về vật liệu tổ hợp điện môi-từ cấu trúc micro-nano và tạo nền tảng cho các thử nghiệm ứng dụng trong tích trữ năng lượng và hấp thụ sóng điện từ, có ý nghĩa khoa học và thực tiễn.

Bố cục của luận án: Gồm 5 chương như sau:

Chương 1: Tổng quan.

Chương 2: Các phương pháp thực nghiệm.

Chương 3: Nghiên cứu khảo sát tính chất của vật liệu tổ hợp $\text{BaTiO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$.

Chương 4: Nghiên cứu khảo sát tính chất của vật liệu tổ hợp BNKT kết hợp với Fe_3O_4 .

Chương 1

TỔNG QUAN

Chương 1 trình bày tổng quan về vật liệu tổ hợp điện môi/từ cấu trúc micro–nano dựa trên nền perovskite oxit không chứa chì, bao gồm BTO, BNKT và ferit spinel Fe_3O_4 . Nội dung chương tập trung vào giới thiệu khái quát về đặc điểm cấu trúc và tính chất của các vật liệu BTO, BNKT và Fe_3O_4 ; các cơ sở lý thuyết liên quan đến khả năng tích trữ năng lượng của hệ tụ gốm điện môi; những cơ chế chủ yếu trong hấp thụ sóng điện từ và phương pháp đánh giá hiệu quả hấp thụ; đặc điểm cấu trúc, một số tính chất cũng như tiềm năng ứng dụng của vật liệu tổ hợp điện môi/từ có cấu trúc micro–nano đang được quan tâm nghiên cứu.

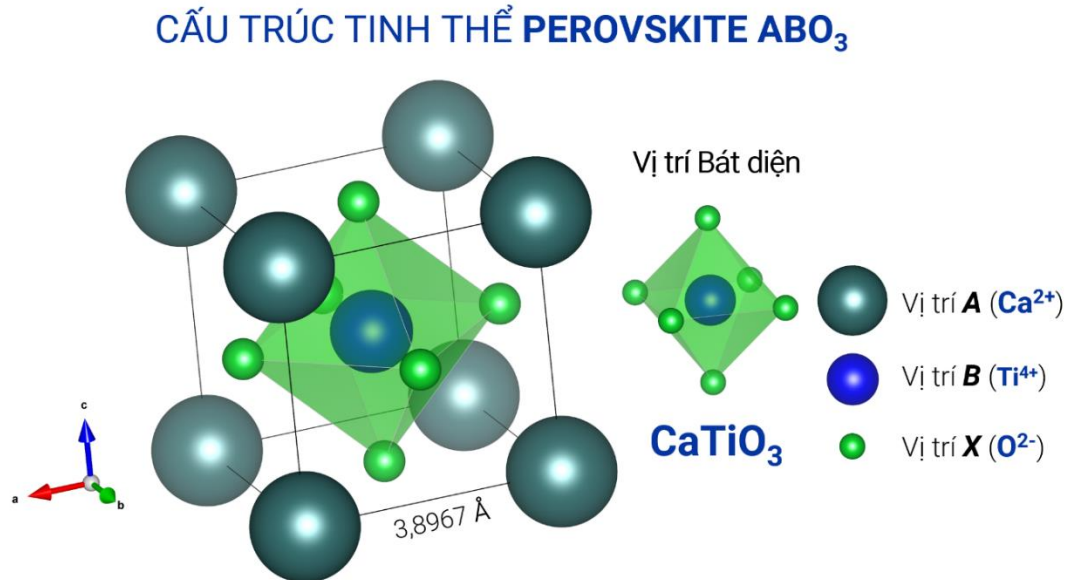
1.1. Vật liệu điện môi và từ

1.1.1. Vật liệu điện môi perovskite oxit không chì

Trong khoa học vật liệu, perovskite là một trong những họ cấu trúc tinh thể được nghiên cứu rộng rãi nhờ tính đa dạng thành phần và tiềm năng ứng dụng trong điện tử, quang và từ học [81, 111, 93, 28]. Tên gọi “perovskite” xuất phát từ khoáng chất CaTiO_3 , được nhà khoáng vật học người Nga Lev Aleksevich Von Perovski (1792–1856) phát hiện tại dãy Ural vào năm 1839, và kể từ đó trở thành nguyên mẫu cho nhóm hợp chất có công thức chung ABX_3 [111]. Về đặc trưng vật lý, các khoáng chất perovskite thường thể hiện màu sắc đa dạng (nâu, xám, đen, cam, vàng), ánh kim loại đến bán kim loại, cùng cấu trúc khối điển hình.

Đối với các hợp chất perovskite oxit, thường được mô tả với công thức ABO_3 , trong đó vị trí A thường do các cation kim loại kiềm thổ (Ba, ...), kim loại kiềm (K, Na, ...) hoặc đất hiếm (La, Pr, ...) chiếm giữ, trong khi vị trí B là các cation kim loại chuyển tiếp (Ti, Fe, ...) [81]. Trong cấu trúc perovskite oxit lý tưởng, ô mạng cơ sở có dạng lập phương thuộc nhóm không gian Pm-3m với hằng số mạng $a = b = c$ và $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [3, 111]. Các cation A hóa trị hai chiếm vị trí góc của ô mạng lập phương tại tọa độ (0, 0, 0), được bao quanh bởi 12 anion O. Cation B hóa trị bốn nằm ở tâm

ô mạng tại $(1/2, 1/2, 1/2)$ và được bao bọc trong khối bát diện O_6 , trong khi các anion O định vị tại $(1/2, 1/2, 0)$, tức ở tâm các mặt của ô mạng (Hình 1.1) [93, 111].



Hình 1.1. Ô cơ sở lập phương của $CaTiO_3$, vật liệu điển hình cấu trúc perovskite oxit ABO_3 .

Sự ổn định và biến dạng của cấu trúc perovskite phụ thuộc chủ yếu vào tỉ lệ kích thước giữa cation A và B cũng như cấu hình electron của chúng, được đặc trưng bởi hệ số dung sai Goldschmidt (t') và được định nghĩa như sau [111]:

$$t' = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1.1)$$

Trong đó: r_A, r_B và r_O lần lượt là bán kính ion của các vị trí A, B và O của cấu trúc perovskite oxit. Khi $t' < 1$, cấu trúc có xu hướng xuất hiện hiện tượng nghiêng của bát diện BO_6 , liên quan đến các chuyển pha dịch chuyển; ngược lại, khi $t' > 1$, cation B thường dịch chuyển lệch tâm do ảnh hưởng của sự chênh lệch kích thước

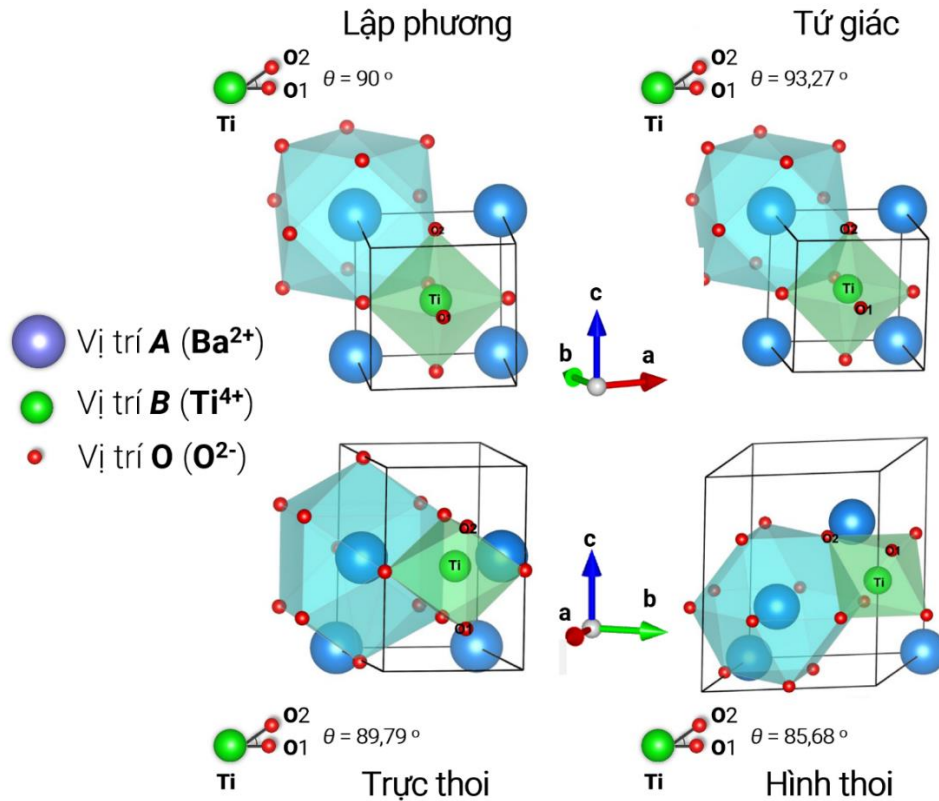
giữa cation A lớn và ion B nhỏ, dẫn đến sự nén bát diện, gắn liền với các chuyển pha trật tự–rối loạn. Thực nghiệm cho thấy một số perovskite oxit giữ được cấu trúc lập phương đơn giản ở nhiệt độ phòng, trong khi phần lớn chỉ thể hiện dạng cấu trúc này ở nhiệt độ cao hơn [111].

Trong nhiều thập kỷ qua, hệ gốm dựa trên dung dịch rắn $\text{PbTiO}_3\text{--PbZrO}_3$ (PZT) được xem là vật liệu perovskite điển hình nhờ các đặc tính điện môi và áp điện vượt trội [7, 28, 153, 181]. Tuy nhiên, hàm lượng chì cao (khoảng 60% khối lượng) trong PZT đặt ra những lo ngại nghiêm trọng về môi trường và sức khỏe con người [3, 93]. Chính vì vậy, Liên minh châu Âu cùng nhiều quốc gia đã ban hành các chính sách nhằm hạn chế việc sử dụng PZT và khuyến khích phát triển những thế hệ gốm không chứa chì [130]. Xu hướng này đã thúc đẩy nhiều công trình nghiên cứu tập trung vào các hệ vật liệu thay thế, trong đó nổi bật là vật liệu điện môi perovskite oxit không chì BTO, cùng các dung dịch rắn BNKT với cấu trúc ABO_3 điển hình [16,47,48]. Những vật liệu này không chỉ khắc phục được hạn chế về độc tính của chì mà còn thể hiện tiềm năng ứng dụng rộng rãi trong các thiết bị điện tử, cảm biến, tụ điện môi, hệ tích trữ năng lượng và hấp thụ sóng điện từ [7, 31, 37, 61, 95, 130, 157].

1.1.1.1. Cấu trúc vật liệu điện môi BTO, BNKT

BTO thuộc nhóm vật liệu điện môi perovskite oxit không chì với công thức chung ABO_3 . Trong cấu trúc lập phương cơ sở, cation Ti^{4+} nằm tại tâm khối vị trí B , Ba^{2+} chiếm các đỉnh tại vị trí A , còn O^{2-} phân bố tại tâm các mặt, tạo nên bát diện TiO_6 bao quanh Ti^{4+} . Cấu trúc tinh thể của BTO biến đổi mạnh theo nhiệt độ, thể hiện các pha đặc trưng: hình thoi (rhombohedral), trực thoi (orthorhombic), tứ giác (tetragonal), lập phương (cubic) và lục giác (hexagonal) [48]. Cụ thể, ở dưới -90°C , BTO tồn tại ở pha hình thoi; khi tăng nhiệt độ, lần lượt chuyển sang trực thoi rồi tứ giác ở khoảng 5°C . Pha tứ giác ổn định ở nhiệt độ phòng, trong khi cả ba pha hình thoi, trực thoi và tứ giác đều mang tính sắt điện. Khi đạt đến nhiệt độ Curie ($\sim 120^\circ\text{C}$), BTO chuyển từ pha tứ giác sang lập phương có đối xứng cao như trong Hình 1.2 [37, 93]. Ở nhiệt độ trên 1460°C , hệ tinh thể tiếp tục biến đổi, xuất hiện pha lục giác.

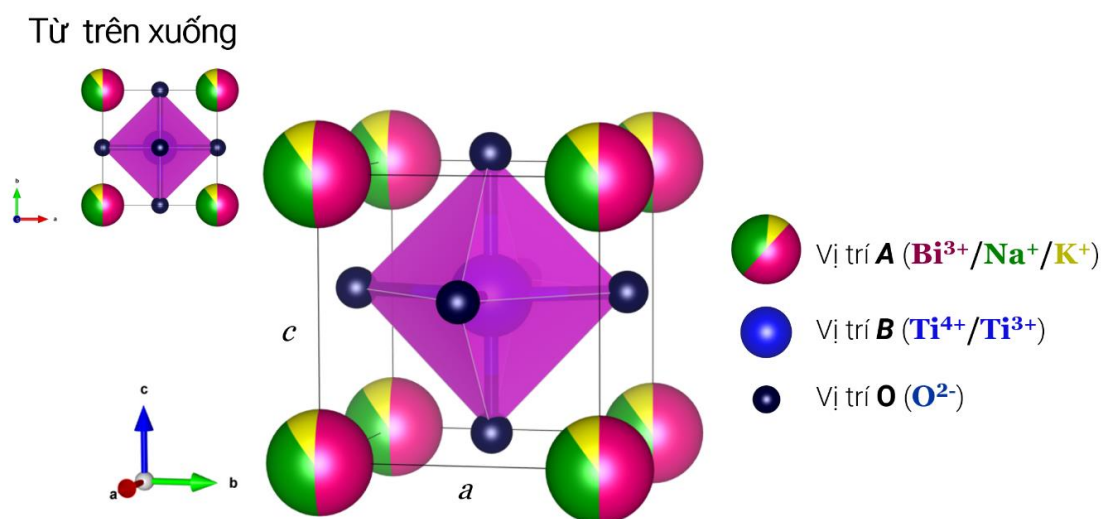
CẤU TRÚC TINH THỂ BaTiO_3



Hình 1.2. Sự thay đổi pha cấu trúc của vật liệu perovskite oxit không chì BTO [48].

Dưới góc nhìn cấu trúc, BNKT cũng thuộc họ perovskite oxit không chì ABO_3 , trong đó vị trí A được đồng chiếm bởi Bi^{3+} (0,5 mol) và hỗn hợp Na^+/K^+ (0,4/0,1 mol), còn vị trí B do Ti^{4+} đảm nhiệm và được bao quanh bởi bát diện TiO_6 . Điều này chỉ để thể hiện thành phần hóa học có trong hỗn hợp lý tưởng còn đối với vật liệu thực tế không thể hiện bất kỳ trật tự tầm xa nào [130]. Sự phối trộn ba cation ở vị trí A tạo nên độ lệch bán kính ion và độ phân tán kích thước đáng kể, làm giảm hệ số dung sai Goldschmidt và thúc đẩy nghiêng lác bát diện. Đồng thời, cặp electron đơn $6s^2$ của Bi^{3+} có hoạt tính lập thể, gây lệch tâm cục bộ và tăng cường phân cực nội tại. Hệ quả là BNKT thường biểu hiện vi cấu trúc đa pha ở nhiệt độ phòng, với đồng tồn tại của cấu trúc tứ giác và hình thoi, đôi khi kèm trung gian tứ diện, đơn tà hoặc trục thoi tùy điều kiện và phương pháp tổng hợp [19, 42, 68, 130, 140, 166]. Cấu trúc tứ giác của BNKT với nhóm không gian P4mm được mô tả như Hình 1.3 [108].

CẤU TRÚC TINH THỂ $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2})_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNKT)



Nhóm không gian: **P4mm**

$$a = 3,8807 \text{ \AA} \quad b = 3,8807 \text{ \AA} \quad c = 3,9223 \text{ \AA} \quad V = 59,0692 \text{ \AA}^3$$

$$\alpha = 90,0000^\circ \quad \beta = 90,0000^\circ \quad \gamma = 90,0000^\circ$$

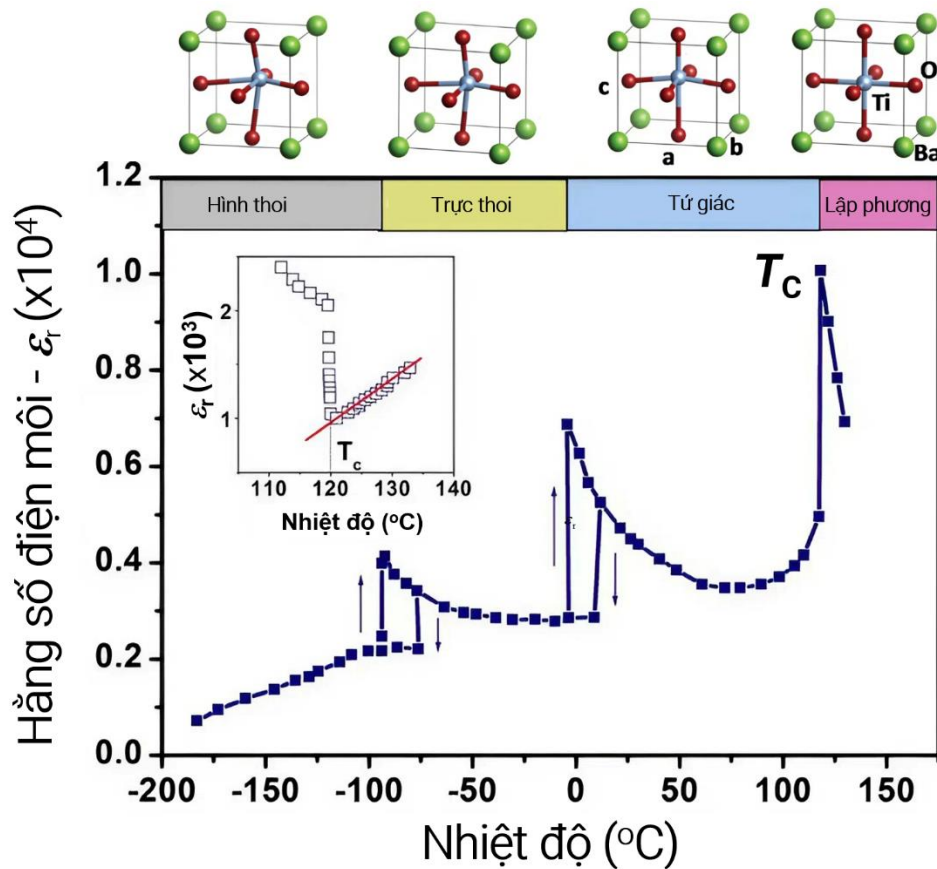
Hình 1.3. Ô cơ sở tứ giác của vật liệu perovskite oxit không chì BNKT [108].

Sự vô trật tự hóa học tại vị trí A (Na/K) cùng với lệch tâm do Bi^{3+} tạo nên miền phân cực nano (PNRs) và trường ứng suất nội, dẫn tới hành vi relaxor: đỉnh điện môi khuếch tán, phụ thuộc tần số và nhiệt độ khử phân cực rõ rệt. Dưới điện trường hoặc ứng suất cơ, vật liệu có thể xảy ra chuyển pha kích thích từ trạng thái relaxor (phân cực ngắn hạn) sang trật tự sắt điện tầm xa, kéo theo biến dạng điện lớn [173]. Ở thang vi mô, mật độ khuyết tật oxy (chịu ảnh hưởng bởi pha tạp nhận/cho) cùng kích thước hạt điều tiết động học tường miền và năng lượng domain, từ đó chi phối đáp ứng điện môi/áp điện. Chính sự tương tác giữa nghiêng lắc bát diện, lệch tâm tại vị trí A và vô trật tự hóa học là nền tảng tạo nên đặc trưng cấu trúc–tính chất của BNKT, khiến hệ này trở thành ứng viên không chỉ đầy tiềm năng cho cảm biến, bộ truyền động và phần tử tích trữ năng lượng [130].

1.1.1.2. Một số tính chất vật lý và hóa học của BTO, BNKT

Tính chất vật lý: Ở trạng thái thường bột BTO, BNKT đều có màu trắng ngà và trong suốt khi được chế tạo dưới dạng tinh thể lớn, đồng thời chúng khá ổn định ở nhiệt độ phòng. BTO có điểm nóng chảy khoảng 1625 °C và ở nhiệt độ cao hơn có thể bị phân hủy thành BaO và TiO₂. BNKT cũng thể hiện độ ổn định nhiệt tương tự, là cơ sở quan trọng để ứng dụng trong các thiết bị và linh kiện điện tử.

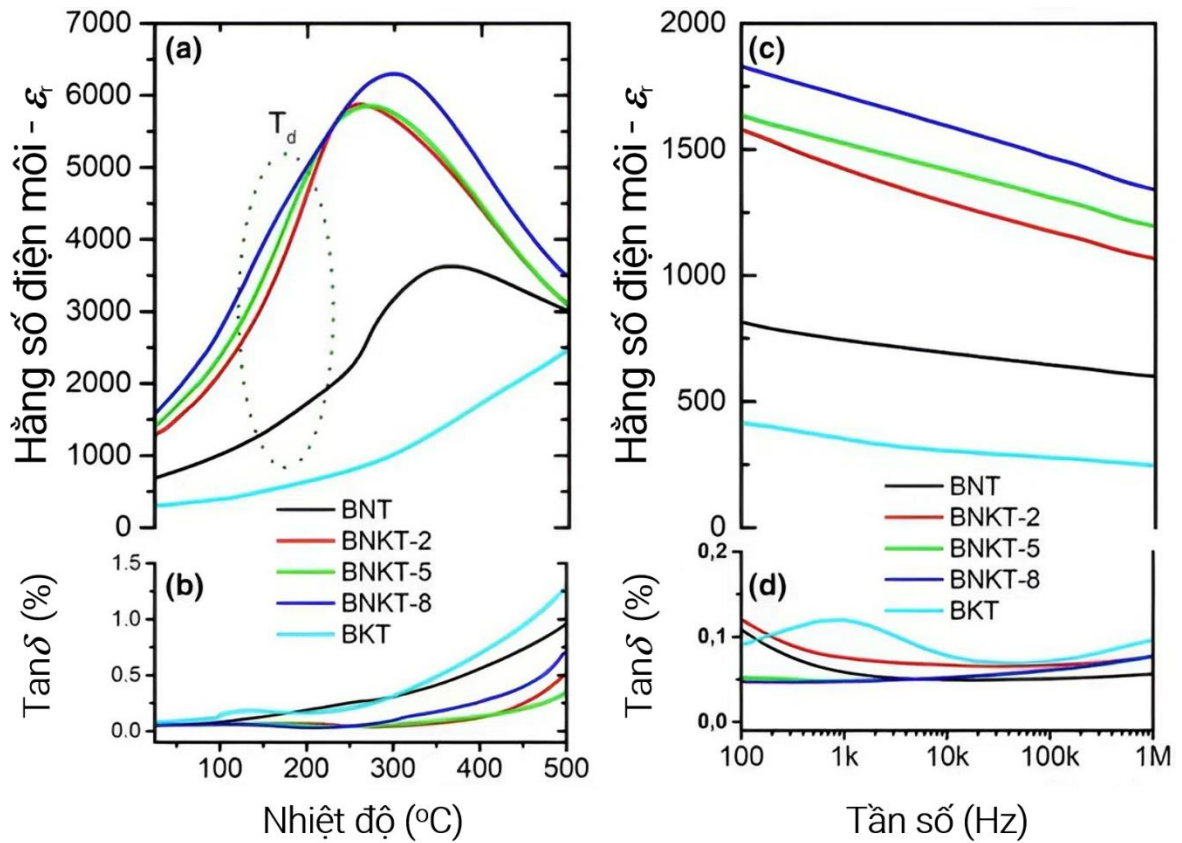
Tính chất điện môi: Đây là tính chất có vai trò quan trọng trong vật liệu perovskite oxit không chỉ như BTO và BNKT. Các thông số chính phản ánh tính chất điện môi gồm hằng số điện môi tương đối (ϵ_r), độ tổn hao điện môi ($\tan \delta$). Trong khi, ϵ_r biểu thị khả năng phân cực của vật liệu thì $\tan \delta$ phản ánh mức độ tiêu tán năng lượng dưới dạng nhiệt do sự dịch chuyển của các hạt mang điện và hiện tượng trễ điện môi ở tần số cao [111].



Hình 1.4. Sự phụ thuộc nhiệt độ của hằng số điện môi của BTO [190].

Tính chất điện môi của các vật liệu perovskite oxit không chỉ như BTO và BNKT phụ thuộc mạnh vào phương pháp chế tạo (độ tinh khiết, mật độ, kích thước hạt v.v.), tần số, nhiệt độ và thành phần pha tạp [125, 140, 190].

BTO thể hiện hằng số điện môi cao, khoảng 2000–3000 ở nhiệt độ phòng và có thể đạt tới ~10000 gần điểm Curie, kèm theo “đi thường điện môi” đặc trưng tại nhiệt độ này được thể hiện như Hình 1.4 [37, 190]. Trên nhiệt độ Curie (T_C), hằng số điện môi của BTO tuân theo định luật Curie–Weiss, mô tả mối quan hệ giữa độ điện môi và nhiệt độ, có ý nghĩa quan trọng trong nghiên cứu vật liệu điện môi [37, 190].



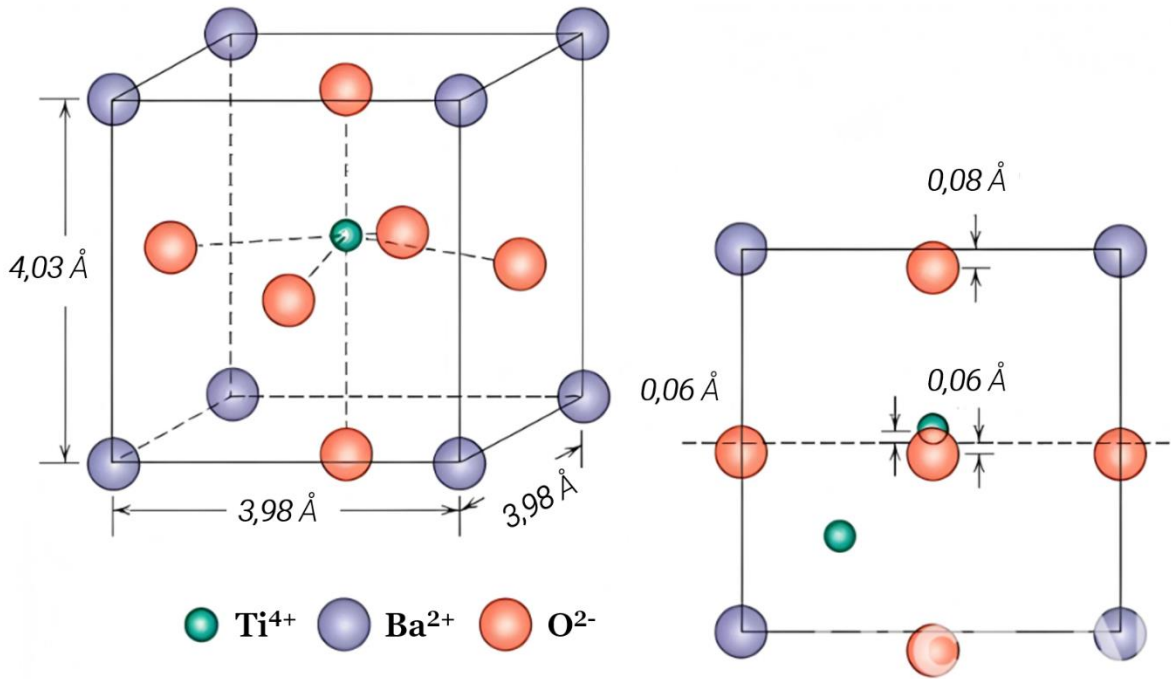
Hình 1.5. Sự phụ thuộc nhiệt độ và tần số của ϵ_r , $\tan \delta$ của BNKT [18].

Tương tự, BNKT cũng biểu hiện sự phụ thuộc mạnh vào điều kiện tổng hợp, kích thước hạt, khuyết tật và nồng độ pha tạp, dẫn đến sự biến thiên đa dạng về hằng số điện môi. Tại nhiệt độ phòng, giá trị ϵ_r ~700–1200 của BNKT có thể đạt tới ~6000 tại nhiệt độ Curie (T_m) như Hình 1.5. Hơn nữa, hằng số điện môi của BNKT và cả

BTO còn thể hiện sự phân tán rõ theo tần số, giảm mạnh trong vùng tần số thấp (dưới 1 kHz) và dần ổn định ở tần số cao [18].

Tính chất sắt điện: Sắt điện là hiện tượng trong đó một số vật liệu xuất hiện phân cực điện tự phát khi chịu tác dụng của điện trường ngoài [37, 111]. Trong nhóm vật liệu không chì, BTO và BNKT được xem là những hệ sắt điện quan trọng nhờ các đặc tính nổi bật như phân cực tự phát, hằng số điện môi cao và tính thân thiện môi trường [7, 202].

Sự phân cực tự phát của BTO bắt nguồn từ sự dịch chuyển vị trí của các ion Ba^{2+} , Ti^{4+} và O^{2-} trong ô đơn vị, như minh họa ở Hình 1.6 [111].

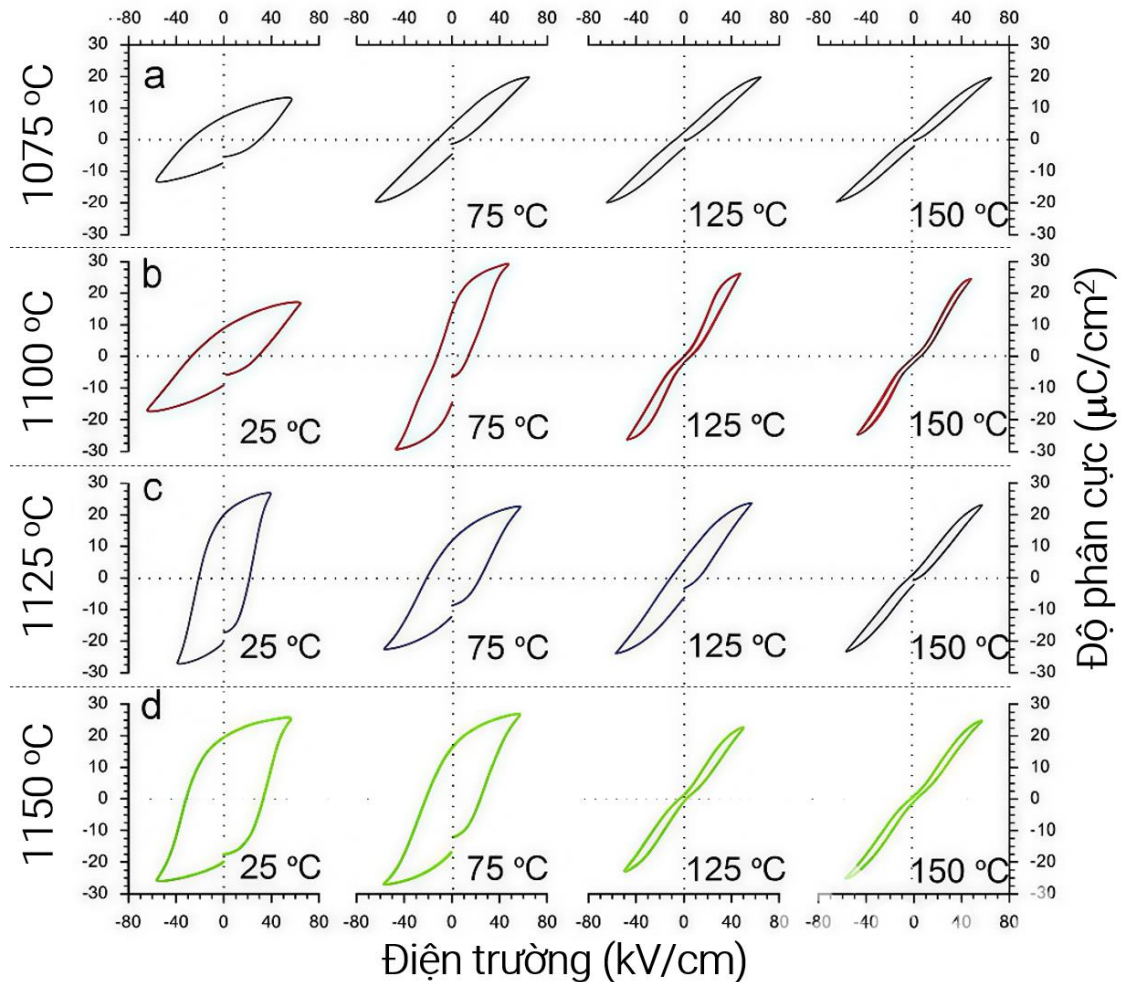


Hình 1.6. Ô đơn vị tinh thể BaTiO_3 với ion Ti^{4+} và O^{2-} di chuyển ra khỏi tâm [111].

Trên nhiệt độ Curie ($\sim 120^\circ\text{C}$), BTO có cấu trúc lập phương, khi đó các tâm điện tích dương và âm trùng nhau nên không hình thành mômen lưỡng cực. Khi làm nguội xuống dưới nhiệt độ này, cation Ti^{4+} dịch chuyển khỏi tâm khối cùng với sự lệch vị trí của các anion O^{2-} , khiến cấu trúc chuyển từ pha lập phương sang pha tứ giác với tỷ lệ $c/a \sim 1,012$ [111]. Sự dịch chuyển này tạo ra các lưỡng cực cục bộ và dẫn đến phân cực tổng thể thông qua sự sắp xếp định hướng của các ô đơn vị. Tuy

nhien, ở điều kiện thường và khi không có điện trường ngoài, các lưỡng cực có thể triệt tiêu lẫn nhau giữa các miền sắt điện, làm cho BTO không biểu hiện phân cực ròn. Dưới tác động của điện trường, các miền sắp xếp theo hướng điện trường, tạo nên hiện tượng vòng trễ sắt điện với sự quay và phát triển miền. Phân cực tự phát (P_s) được xác định bằng cách ngoại suy nhánh đường cong vòng trễ về tại giá trị điện trường bằng không [111].

Ở nhiệt độ phòng, BTO tồn tại ở pha tứ giác, trong khi BNKT đồng thời có các pha tứ giác và hình thoi, đều thể hiện phân cực tự phát có thể đảo ngược dưới tác dụng của điện trường ngoài, tạo nên các đường cong trễ đặc trưng.

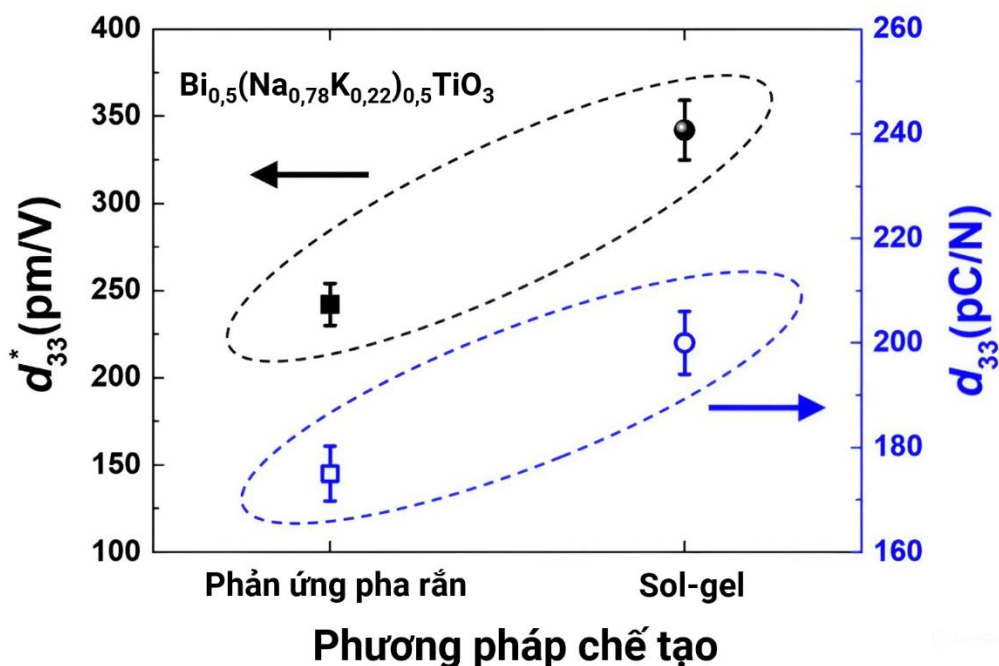


Hình 1.7. Sự phụ thuộc nhiệt độ của đường trễ sắt điện của BNKT tại các nhiệt độ thiêu kết khác nhau [134].

Một hiện tượng quan trọng khác là khử cực nhiệt: khi nhiệt độ tăng cao, độ phân cực tự phát của cả BTO và BNKT suy giảm và cuối cùng biến mất, làm mất đi tính sắt điện. Sự phụ thuộc nhiệt độ của đường cong sắt điện của BNKT ở các nhiệt độ thiêu kết khác nhau được minh họa trong Hình 1.7 [134].

Tại nhiệt độ phòng 25 °C, mẫu BNKT thiêu kết ở 1075 °C ghi nhận P_r đạt khoảng 8,0 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ với điện trường kháng (E_C) ~29,1 kV/cm và độ phân cực cực đại (P_m) đạt ~13,2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ [134].

Tính chất áp điện: Hiện tượng áp điện, được Pierre và Curie phát hiện vào những năm 1880, mô tả mối liên hệ tuyến tính giữa trường điện–cơ [37, 111]. Khi chịu ứng suất cơ học, vật liệu áp điện tạo ra điện tích bề mặt (hiệu ứng áp điện thuận), trong đó độ lớn điện tích tỉ lệ thuận với ứng suất và chiều điện cực phụ thuộc vào loại ứng suất (nén hay kéo). Ngược lại, dưới tác dụng của điện trường, vật liệu thay đổi kích thước và hình dạng (hiệu ứng áp điện nghịch). Các tính chất này bắt nguồn từ cấu trúc tinh thể bất đối xứng được thể hiện rõ ở nhiều vật liệu perovskite oxit và thường được đặc trưng bởi hệ số áp điện (d_{33}) đặc trưng.



Hình 1.8. Ảnh hưởng của quy trình chế tạo tới tính chất áp điện của BNKT [179].

PZT vẫn giữ vai trò là vật liệu có giá trị d_{33} cao ~ 556 pC/N và có thể tăng lên đến ~ 900 – 1000 pC/N khi tối ưu thành phần và vi cấu trúc [63, 122]. Hệ PNN–PZT pha tạp đã đạt $d_{33} \sim 1178$ pC/N nhờ độ phân cực dư lớn và khả năng điều chỉnh vi mô hiệu quả [122].

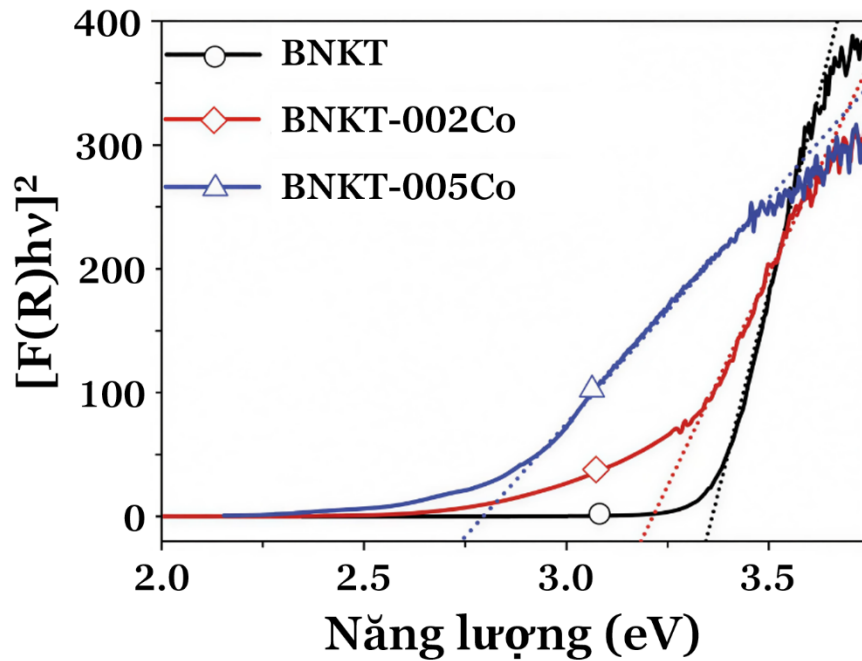
Trong khi đó, BTO cho giá trị d_{33} trung bình (khoảng 100–200 pC/N), nhưng các hệ trên nền BaTiO₃ có thể đạt cao hơn đáng kể nhờ chiến lược pha tạp và kiểm soát ứng suất khối như (Ba_{0,85}Ca_{0,15})(Zr_{0,1}Ti_{0,9})O₃ pha thêm 0,13% Sm đã ghi nhận $d_{33} = 396$ pC/N [184].

Ở nhóm vật liệu không chì BNKT điển hình với giá trị $d_{33} \sim 120$ – 200 pC/N và có thể được cải thiện nhờ pha hoặc đồng pha tạp mà vẫn duy trì tính ổn định nhiệt. Các nghiên cứu gần đây cho thấy d_{33} của BNKT có thể đạt ~ 198 – 205 pC/N, phụ thuộc thành phần, điều kiện nung và phương pháp chế tạo [9, 64, 179]. Đáng chú ý, như thể hiện ở Hình 1.8, phương pháp sol–gel cho kết quả d_{33} cao hơn so với phản ứng pha rắn [179].

Tính chất quang: Độ rộng năng lượng vùng cấm (E_g) của BTO và BNKT phụ thuộc vào cấu trúc tinh thể của từng pha, phương pháp, điều kiện chế tạo [99, 175].

Theo đó, cấu trúc tinh thể lập phương của BTO có E_g trực tiếp lý thuyết là 4,68 eV, trong khi cấu trúc trực thoi, tứ giác và hình thoi có E_g gián tiếp lần lượt tương ứng là 5,06; 4,73 và 5,06 eV [99]. Trong khi đó, BTO thương mại có cấu trúc tứ giác, vật liệu hấp thụ mạnh ở bước sóng dưới 400 nm với E_g trực tiếp khoảng 3,2 eV thể hiện đặc trưng của chất điện môi [80]. Độ rộng vùng cấm quang học của nano BTO có thể được điều chỉnh thông qua điều kiện chế tạo, phương pháp tổng hợp. Bằng phương pháp sol–gel, Sharma và cộng sự đã ghi nhận sự suy giảm E_g từ 4,21 eV xuống 3,38 eV khi tăng nhiệt độ thiêu kết từ 600 đến 1000 °C [143].

Wang và cộng sự đã báo cáo rằng BNKT có E_g trực tiếp khoảng 3,36 eV và giá trị này có thể được điều chỉnh thông qua pha tạp BiCoO₃ như được thể hiện trong Hình 1.9. Quá trình pha tạp làm gia tăng mật độ khuyết tật, từ đó tạo thêm các trạng thái bẫy điện tử kích thích [175].



Hình 1.9. Tính chất quang của vật liệu BNKT và BNKT– BiCoO₃ [175].

1.1.1.3. Một số ứng dụng của BTO, BNKT

Nhờ cấu trúc ổn định, sự đa dạng hợp chất, tính chất phong phú và nhiều tiềm năng ứng dụng, các oxit perovskite không chỉ như BTO và BNKT được xem là những vật liệu nano hấp dẫn. Hiện nay, chúng đã được khai thác trong nhiều lĩnh vực khác nhau như điện tử, quang học, y sinh, môi trường, địa vật lý, thiên văn học và hạt nhân v.v [37, 61, 65, 111, 113].

Tụ điện gốm điện môi: Đây là một trong những ứng dụng quan trọng và hiệu quả nhất của vật liệu perovskite. Mặc dù BTO không có hằng số áp điện cao, nhưng lại sở hữu hằng số điện môi tương đối lớn, khiến nó trở thành vật liệu được sử dụng phổ biến nhất trong chế tạo tụ điện gốm, với sản lượng hàng tỷ chiếc mỗi năm và chi phí rất thấp [7, 93]. Các vật liệu sắt điện không chỉ như BTO và BNKT còn thể hiện đặc tính phi tuyến, cho phép chế tạo tụ điện có thể điều chỉnh điện dung và hiệu suất tích trữ năng lượng, đồng thời duy trì kích thước nhỏ gọn hơn so với tụ điện thông thường [7, 61, 145, 146, 153, 192, 202].

Cảm biến: BTO và BNKT đang nổi lên như những vật liệu không chỉ đầy tiềm năng thay thế vật liệu truyền thống $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) trong lĩnh vực cảm biến nhờ các đặc tính đa chức năng vượt trội. Chúng cho phép ứng dụng trong nhiều loại cảm biến khác nhau, từ y sinh, cơ học đến quang học và nhiệt, qua đó mở ra triển vọng phát triển các thiết bị cảm biến tiên tiến phục vụ nhu cầu ngày càng đa dạng của đời sống hiện đại [28, 37, 153, 181].

Trong lĩnh vực môi trường: BTO và BNKT còn được xem như là những chất xúc tác quang–áp điện không chỉ đầy hứa hẹn, có khả năng phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ và khử trùng vi khuẩn trong nước thải, góp phần bảo vệ nguồn nước và hệ sinh thái thủy sinh [86, 99].

Nhìn chung, các perovskite oxit không chỉ như BTO và BNKT đã chứng minh tính linh hoạt vượt trội, được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khoa học và công nghệ. Nhờ các đặc tính sắt điện, điện môi và áp điện nổi bật, chúng trở thành những ứng cử viên tiềm năng cho nghiên cứu và phát triển vật liệu chức năng. Trong bối cảnh tri thức ngày càng mở rộng, vật liệu BTO và BNKT hứa hẹn tiếp tục mở rộng các ứng dụng đa ngành và định hướng những tiến bộ mới trong lĩnh vực vật liệu tiên tiến.

1.1.2. Vật liệu từ ferit spinel Fe_3O_4

Ferit spinel là một nhóm oxit kim loại có cấu trúc tinh thể đặc trưng dạng spinel với công thức tổng quát AB_2O_4 , trong đó các cation kim loại được phân bố tại các vị trí tứ diện (A-site) và bát diện (B-site). Sự khác biệt về loại ion, tỉ lệ cũng như sự chiếm chỗ của chúng trong mạng tinh thể ảnh hưởng mạnh mẽ đến các tính chất vật lý và hóa học của vật liệu [139, 186].

Trong vài thập kỷ gần đây, các ferit kích thước nano đã trở thành trọng tâm nghiên cứu liên ngành (vật lý, hóa học, khoa học vật liệu, y sinh, kỹ thuật, v.v.) nhờ sở hữu những tính chất vượt trội so với vật liệu khối. Khi kích thước hạt giảm xuống nanomet (≤ 100 nm), tỉ lệ bề mặt/thể tích gia tăng đáng kể, dẫn tới sự biến đổi và tăng

cường nhiều đặc trưng quan trọng như hoạt tính hóa học, tính chất cơ học, nhiệt, quang, điện và từ [44, 109, 139]. Khác với vật liệu khối vốn chủ yếu chịu chi phối bởi thành phần hóa học, ở cấp độ nano, kích thước hạt, hình thái và trạng thái bề mặt, cùng với thành phần hóa học, trở thành các tham số then chốt quyết định tính chất vật liệu [44, 109, 139].

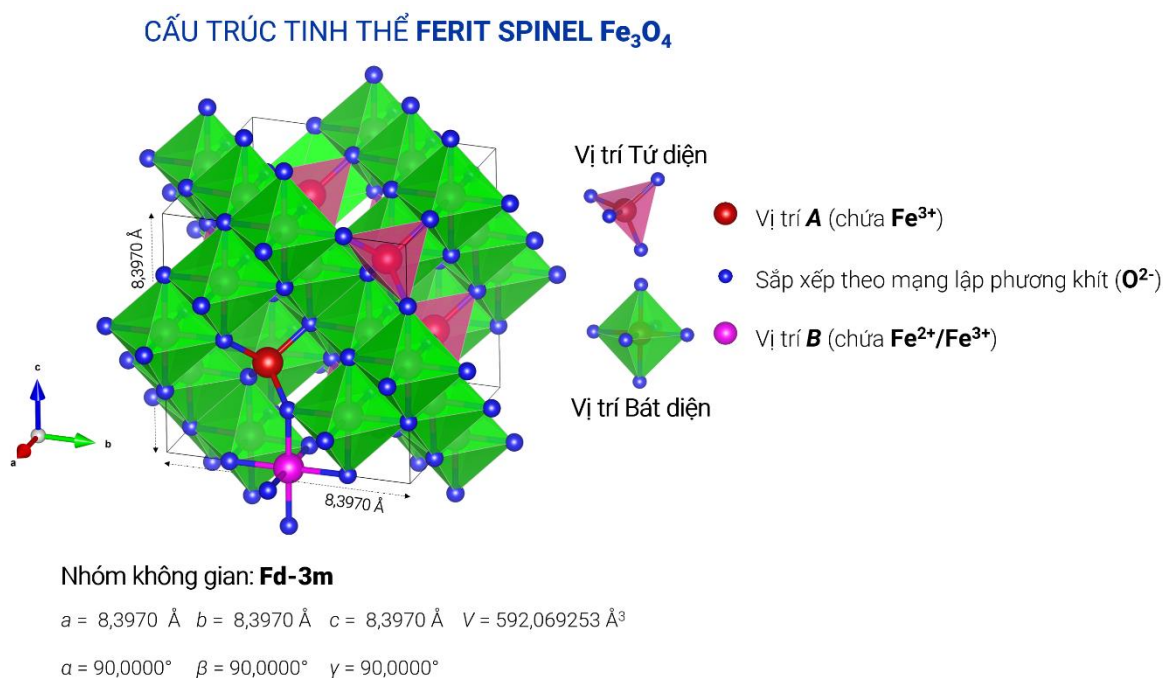
Trong số các oxit spinel từ tính, ferit có công thức $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ (M là các cation hóa trị 2 như: Fe, Co, Ni, Mn, Zn, Cu, v.v.) đã thu hút sự quan tâm đặc biệt nhờ tính ổn định từ học cao, đồng thời kết hợp hài hòa nhiều đặc tính cấu trúc, quang và điện môi có thể điều chỉnh được [109, 139, 186]. Chính sự đa dạng này đã mở rộng phạm vi ứng dụng của ferit nano trong các lĩnh vực công nghệ tiên tiến, bao gồm quang xúc tác, phát quang, cảm biến sinh học và cảm biến độ ẩm, xúc tác dị thể, làm lạnh từ tính, nam châm vĩnh cửu, hấp thụ sóng điện từ, pin điện hóa, phân phối thuốc hướng đích bằng từ trường và liệu pháp tăng thân nhiệt từ tính trong y sinh [139, 142, 186].

Đặc biệt, trong số các hệ ferit spinel, vật liệu Fe_3O_4 kích thước nano nổi bật như một ứng viên tiềm năng nhất cho ứng dụng rộng rãi, nhờ tính chất từ đặc trưng với độ từ hóa bão hòa thích hợp, nhiệt độ Curie cao, chi phí chế tạo thấp với quy trình đơn giản và khả năng tương thích sinh học tốt [6, 109, 139, 142, 149, 191].

1.1.2.1. Cấu trúc tinh thể của nano Fe_3O_4 .

Hạt oxit sắt từ Fe_3O_4 có cấu trúc tinh thể ferit lập phương thuộc loại cấu trúc spinel đảo, được sắp xếp dọc theo mặt phẳng (111), trong đó các hốc bát diện được lấp đầy bởi cả Fe^{2+} và Fe^{3+} , trong khi các hốc tứ diện chỉ do Fe^{3+} chiếm giữ, như minh họa ở Hình 1.10 [137, 142].

Cấu hình electron của Fe^{2+} là $[\text{Ar}]3d^6$, trong khi của Fe^{3+} là $[\text{Ar}]3d^5$; trong cả hai trường hợp, các electron lớp 3d giữ vai trò quyết định đến những đặc trưng cơ bản của nguyên tử Fe [44]. Trong mạng tinh thể của Fe_3O_4 , có thể được biểu diễn bằng công thức $\text{Fe}^{2+}(\text{A})\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{B})\text{O}_4$, trong đó A là vị trí tứ diện và B là vị trí bát diện [44, 142].



Hình 1.10. Ô cơ sở lập phương của Fe_3O_4 .

Theo đó, toàn bộ các ion Fe^{3+} phân vị tại vị trí tứ diện (với 8Fe^{3+} , $5 \mu\text{B}$), còn các ion Fe^{2+} cùng với phần Fe^{3+} còn lại chiếm các vị trí bát diện (bao gồm 8Fe^{3+} , $5 \mu\text{B}$ và 8Fe^{2+} , $4 \mu\text{B}$). Sự sắp xếp này quyết định đến tính chất điện và từ của vật liệu, trong đó độ dẫn điện của Fe_3O_4 bắt nguồn từ quá trình nhảy electron (electron hopping) nhanh giữa Fe^{2+} và Fe^{3+} tại các hốc bát diện [44, 142].

Ô cơ sở của Fe_3O_4 có dạng spinel lập phương tâm mặt (FCC) với nhóm không gian Fd-3m có hằng số mạng $a = b = c = 8,397 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90,000^\circ$ và bao gồm 32 ion O^{2-} được sắp xếp khít dọc theo phương (111) [44, 142].

1.1.2.2. Một số tính chất vật lý và hóa học của nano Fe_3O_4

Tính chất vật lý: Hạt nano Fe_3O_4 có màu đen, khi tiếp xúc với không khí có thể bị oxy hóa tạo ra maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) có màu nâu đặc trưng. Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) này sẽ tiếp tục chuyển hóa thành hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) có tông màu đỏ khi được ủ ở nhiệt độ khoảng 700°C [44, 142]. Điểm nóng chảy và điểm sôi của Fe_3O_4 lần lượt là 1590°C và 2623°C . Trong khí đó, nhiệt nóng chảy, nhiệt phân hủy và nhiệt hóa hơi lần lượt là $138,16 \text{ kJ/mol}$; $605,0 \text{ kJ/mol}$ và $298,0 \text{ kJ/mol}$ (ở 2623°C) [142].

Tính chất từ: Ở kích thước nano Fe_3O_4 thể hiện tính chất ferit từ đặc trưng, khác biệt so với dạng khối [44]. Hiện tượng này bắt nguồn từ sự định hướng của các mômen từ do spin của ion Fe^{2+} và Fe^{3+} . Tại các vị trí bát diện (vị trí B), mômen từ của Fe^{2+} và Fe^{3+} có xu hướng sắp xếp song song, trong khi tại các vị trí tứ diện (vị trí A), mômen từ của Fe^{3+} lại định hướng ngược chiều [142]. Sự sắp xếp phản song song này dẫn đến hiện tượng bù trừ một phần mômen từ của Fe_3O_4 . Trái lại, trong trạng thái sắt từ, các mômen từ của ion sắt định hướng đồng nhất theo cùng một chiều, tạo nên từ hóa cực đại. Do đó, độ từ hóa bão hòa của Fe_3O_4 phản ánh sự tương tác giữa mômen từ của ion Fe^{2+} và mật độ phân bố của chúng trong mạng tinh thể. Khi kích thước hạt giảm xuống nano, số spin tham gia trao đổi suy giảm, gây ra sự đảo chiều mômen từ tự phát và xuất hiện siêu thuận từ (superparamagnetism), hiện tượng càng rõ rệt khi kích thước tiếp tục giảm hoặc nhiệt độ tăng [44, 109]. Nhiệt độ Curie (T_C) của hạt nano Fe_3O_4 đạt khoảng 858 K, song có thể giảm do hiệu ứng spin bề mặt và dị hướng từ [149]. Ở nhiệt độ phòng, nano Fe_3O_4 vẫn duy trì tính ferit từ với từ độ bão hòa (M_s) cao đạt khoảng 98 emu/g, một đặc tính then chốt mở ra tiềm năng ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực [109].

Tính chất quang: Cấu trúc tinh thể của hạt nano Fe_3O_4 giữ vai trò quyết định trong việc xác lập các tính chất quang học. Fe_3O_4 có cấu trúc spinel đảo với công thức $\text{Fe}^{2+}(\text{A})\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{B})\text{O}_4$, trong đó dải năng lượng hóa trị O (2p) và dải Fe (4s) trống được tách biệt bởi khoảng năng lượng 4–6 eV [133, 142]. Trong cấu trúc này, các ion sắt chịu ảnh hưởng của hiện tượng tách mức trường tinh thể: tại các vị trí bát diện, orbital (3d) của Fe phân tách thành hai mức năng lượng t_{2g} và e_g , trong khi tại các vị trí tứ diện, orbital (3d) tách thành các mức e và t_2 . Các chuyển dời điện tử đặc trưng xảy ra dưới tác dụng của chiếu xạ ánh sáng bao gồm: electron từ O (2p) lên mức e_g tại vị trí bát diện (3,1 eV), từ t_{2g} lên e_g trong orbital bát diện (2,2 eV), từ e lên t_2 trong orbital tứ diện (0,9 eV), và từ O (2p) lên t_2 tại vị trí tứ diện (1,8 eV) [109, 133, 142]. Những chuyển dời này đóng vai trò quan trọng trong việc xác định các tính chất quang học đặc trưng của Fe_3O_4 , đồng thời tạo cơ sở khoa học cho các ứng dụng của vật liệu trong các lĩnh vực quang – điện tử và y sinh.

1.1.2.3. Một số ứng dụng của nano Fe_3O_4 .

Ứng dụng y sinh: Nhờ sự kết hợp độc đáo giữa tính chất từ tính vượt trội, giá thành rẻ, khả năng tương thích sinh học và độ an toàn cao, hạt nano Fe_3O_4 đã được nghiên cứu rộng rãi trong nhiều lĩnh vực y sinh [44, 109, 142]. Ba ứng dụng y sinh nổi bật nhất của Fe_3O_4 là: chất cản quang trong chụp cộng hưởng từ (MRI), liệu pháp nhiệt từ (magnetic hyperthermia) và hệ mang thuốc (drug delivery systems). Bằng cách chức năng hóa bề mặt hoặc phát triển cấu trúc lõi-vỏ, các hạt nano Fe_3O_4 có thể trở thành các nền tảng đa chức năng, tích hợp chẩn đoán và điều trị trong cùng một hệ thống nano [109, 142].

Cảm biến sinh học: Fe_3O_4 đã chứng minh hiệu quả trong các nền tảng cảm biến sinh học nhờ từ tính mạnh, khả năng chức năng hóa bề mặt và độ tương thích sinh học cao [44, 109, 139]. Trong các hệ thống này, hạt nano Fe_3O_4 thường được gắn kết với các phân tử sinh học (kháng thể, axit nucleic, v.v.) để phát hiện các tương tác phối tử-thụ thể hoặc các dấu ấn sinh học đặc hiệu. Các tín hiệu từ tính có thể được ghi nhận bằng nhiều kỹ thuật tiên tiến như cảm biến spintronic, cộng hưởng từ hạt nhân [109]. Kích thước và hình thái hạt nano được cho là các yếu tố quyết định hiệu suất cảm biến [44, 139]. Các nghiên cứu cho thấy nanocubes Fe_3O_4 có độ kết tinh cao thể hiện độ từ hóa bão hòa và độ nhạy cảm biến vượt trội so với các hạt hình cầu [44, 109, 139]. Điều này mở ra tiềm năng ứng dụng Fe_3O_4 trong các nền tảng cảm biến sinh học thế hệ mới, với độ nhạy và tính chọn lọc cao.

Trong lĩnh vực môi trường: Hạt nano Fe_3O_4 được sử dụng rộng rãi để loại bỏ kim loại nặng và các chất ô nhiễm hữu cơ nhờ khả năng hấp phụ mạnh và dễ thu hồi bằng từ trường [109]. Các cấu trúc lõi-vỏ hoặc vật liệu composite Fe_3O_4 với SiO_2 , TiO_2 , graphene hoặc polyme hữu cơ đã được phát triển để tăng cường hiệu quả xử lý nước thải [109, 139, 142]. Các nghiên cứu cho thấy Fe_3O_4 có khả năng loại bỏ hiệu quả nhiều loại kim loại nặng (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , As^{3+} , Cr^{3+}) cũng như thuốc nhuộm hữu cơ (methylene blue, rhodamine B, Congo red) [44, 109, 139]. Ngoài ra, Fe_3O_4 còn được sử dụng làm chất mang cho xúc tác quang, thúc đẩy phân hủy quang

hóa các chất ô nhiễm hữu cơ, mang lại giải pháp xử lý nước thải hiệu quả, giá thành thấp và thân thiện môi trường [44, 109, 139].

Chuyển đổi và tích trữ năng lượng: Với giá thành rẻ, độ sẵn có cao, khả năng thân thiện môi trường và hoạt tính điện hóa mạnh, Fe_3O_4 là vật liệu tiềm năng trong siêu tụ điện và pin lithium-ion [109, 137, 139]. Ở vai trò vật liệu anot, Fe_3O_4 có dung lượng lý thuyết cao ($\sim 900 \text{ mAh/g}$), vượt trội so với than chì thương mại ($\sim 372 \text{ mAh/g}$) [109, 137]. Các cấu trúc nano lai của Fe_3O_4 với graphene, ống nano carbon hoặc vật liệu gốm điện môi như BTO đã cho thấy hiệu suất điện hóa ấn tượng, cải thiện độ bền chu kỳ và mật độ năng lượng [109, 137, 139]. Nhờ vậy, Fe_3O_4 được coi là một trong những vật liệu oxit kim loại hứa hẹn nhất để phát triển thiết bị tích trữ và chuyển đổi năng lượng thế hệ mới. Đặc biệt, Fe_3O_4 và các tổ hợp trên cơ sở Fe_3O_4 được ứng dụng rộng rãi trong các nghiên cứu về hấp thụ sóng điện từ, đóng vai trò quan trọng trong cơ chế tổn hao từ của bức xạ sóng điện từ và có thể chuyển đổi năng lượng sóng điện từ thành nhiệt, cho độ rộng băng thông lớn trong vùng tần số GHz [6, 142, 199].

1.2. Cơ sở lý thuyết tích trữ năng lượng của tụ điện gốm điện môi

Trong những năm gần đây, nghiên cứu và phát triển các tụ điện gốm có đặc tính điện môi vượt trội đã nhận được sự quan tâm đáng kể, đặc biệt thông qua việc sử dụng các vật liệu gốm điện môi không chứa chì [120, 7]. Đây được xem là các ứng viên tiềm năng cho thế hệ tụ điện gốm điện môi lý tưởng tiếp theo [7, 121]. Với ưu thế tốc độ nạp - xả nhanh và tuổi thọ dài, tụ điện gốm điện môi còn cho thấy mật độ công suất vượt trội so với các thiết bị lưu trữ và chuyển đổi năng lượng hiện tại [120, 171]. Đồng thời, chúng vẫn duy trì được độ ổn định cao ngay cả trong điều kiện nhiệt độ, áp suất, điện áp cao, trong khi các tụ điện sử dụng chất điện môi nền polymer hoặc giấy lại dễ xảy ra hiện tượng đánh thủng điện môi, dẫn đến suy giảm độ tin cậy [121].

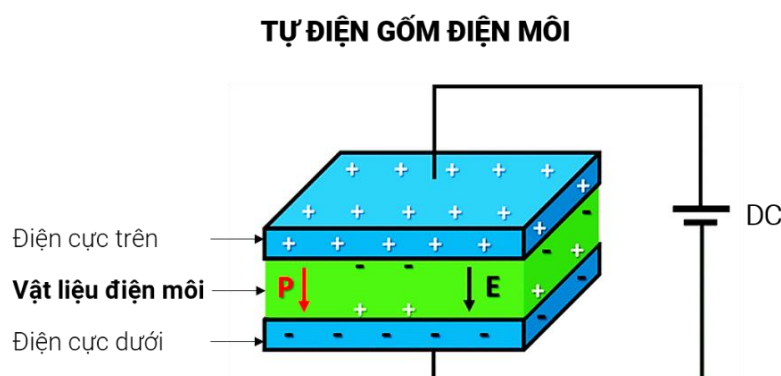
Bên cạnh đó, gốm điện môi không chỉ còn được đánh giá cao nhờ tính an toàn đối với sức khỏe con người và tính thân thiện với môi trường, do không chứa nguyên tố chì độc hại, tác nhân có thể gây ô nhiễm trong quá trình sản xuất, sử dụng và tái

ché [7]. Nhờ những ưu điểm này, tụ điện gốm điện môi không chỉ đang được ứng dụng rộng rãi trong các hệ thống năng lượng xung tiên tiến, đặc biệt trong các lĩnh vực yêu cầu hiệu suất và độ bền cao như quốc phòng, hàng không vũ trụ, công nghệ y sinh và viễn thông [65, 171].

Trong phần này, chúng tôi trình bày tổng quan ngắn gọn về tụ điện gốm điện môi, tập trung vào các đại lượng đặc trưng như mật độ và hiệu suất tích trữ năng lượng. Nội dung sẽ bao gồm nguyên lý hoạt động cơ bản của tụ điện tĩnh điện cùng các thông số chính dùng để đánh giá khả năng tích trữ năng lượng của tụ điện gốm.

1.2.1. Tụ điện gốm điện môi

Tụ điện điện môi lý tưởng là hệ cấu trúc gồm hai bản kim loại song song được ngăn cách bởi một lớp vật liệu cách điện, thường được gọi là chất điện môi. Khi đặt một điện trường ngoài lên tụ điện, lớp điện môi sẽ bị phân cực, dẫn đến sự hình thành các lưỡng cực điện bên trong vật liệu. Hiện tượng phân cực này chính là đặc trưng cơ bản của các vật liệu điện môi.



Hình 1.11. Sơ đồ minh họa cấu tạo tụ điện gốm điện môi lý tưởng [171].

Điện dung thực tế (C), biểu thị khả năng tích trữ điện tích của tụ điện, được định nghĩa là tỷ số giữa điện tích (Q) tích tụ trên mỗi bản điện cực và hiệu điện thế (V) đặt vào giữa hai bản, như được mô tả trong phương trình (1.2) [171]:

$$C = \frac{Q}{V} \text{ (C)} \quad (1.2)$$

Phương trình này phản ánh bản chất tuyến tính của tụ điện lý tưởng trong điều kiện điện trường không quá mạnh, đồng thời là cơ sở để phân tích và đánh giá các đặc tính điện của vật liệu điện môi trong các ứng dụng lưu trữ và chuyển đổi năng lượng. Tuy nhiên, xét trên phương diện thực tiễn, một biểu thức có tính ứng dụng cao hơn để xác định điện dung (C) của một thiết bị thực, như minh họa trong Hình 1.11, bao gồm một lớp vật liệu điện môi kẹp giữa hai bản kim loại song song có diện tích (A), cách nhau một khoảng (d), chịu tác dụng của điện áp (V), có thể được thiết lập thông qua định luật Gauss [120]:

$$V = \frac{Qd}{\varepsilon_0 \varepsilon_r A} \text{ (V)} \quad (1.3)$$

Với ε_0 là hằng số điện môi của chân không, ε_r là hằng số điện môi tương đối của vật liệu điện môi, phản ánh mức độ phân cực điện dưới tác dụng của điện trường. Kết hợp phương trình (1.2) và (1.3) cho ta mối quan hệ [120]:

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d} \text{ (C)} \quad (1.4)$$

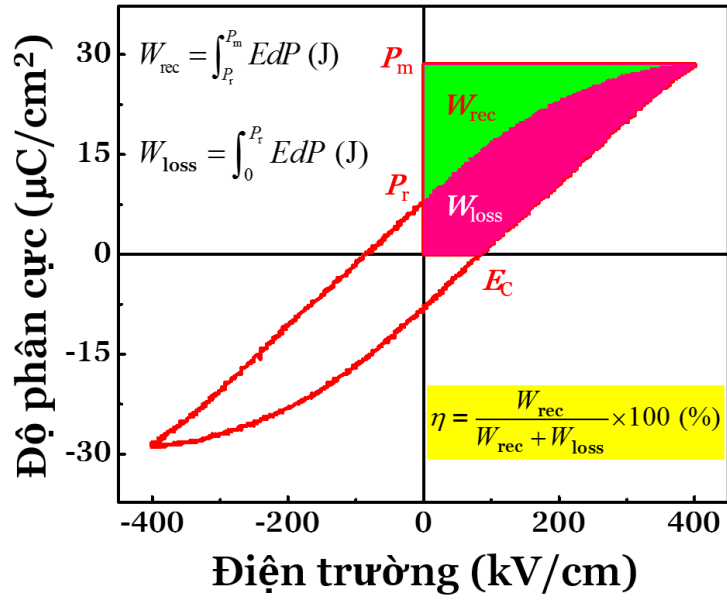
Từ phương trình (1.4), có thể nhận thấy rằng khả năng tích điện, và do đó là năng lượng lưu trữ của tụ điện điện môi, phụ thuộc trực tiếp vào ε_r của chất điện môi. Điều này cho thấy tầm quan trọng của việc lựa chọn và thiết kế vật liệu điện môi có hằng số điện môi cao trong các ứng dụng năng lượng.

1.2.2. Đánh giá khả năng tích trữ năng lượng

Mật độ năng lượng tích trữ (W) của vật liệu điện môi tuyến tính khi chịu tác dụng của điện trường ngoài (E) được xác định theo phương trình (1.5) [120]:

$$W = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r E^2 \text{ (J)} \quad (1.5)$$

Đối với các vật liệu điện môi phi tuyến tính, bao gồm các hệ: sắt điện, phản sắt điện và sắt điện giãn nở, quá trình phân cực không hoàn toàn thuận nghịch, dẫn đến hiện tượng mất mát năng lượng trong chu trình nạp – xả.



Hình 1.12. Đường cong điện trễ (P – E) đặc trưng cho tụ điện gốm điện môi để xác định mật độ và hiệu suất năng lượng tích trữ.

Vào năm 1961, Jaffe và cộng sự đã chỉ ra rằng mật độ năng lượng tích trữ (W_{rec}) tương ứng với phần diện tích phía trên đường xả trong vòng lặp P – E , được giới hạn bởi giá trị P_m và P_r [60]. Về bản chất, giá trị W_{rec} có thể được tính thông qua tích phân của vùng diện tích phía trên trục xả (vùng tô màu xanh lá cây trong Hình 1.12) [120, 171]:

$$W_{\text{rec}} = \int_{P_r}^{P_m} E dP \text{ (J)} \quad (1.6)$$

Mật độ năng lượng mất mát (W_{loss}) trong quá trình phóng điện, được biểu diễn bởi diện tích vòng lặp P – E (vùng màu hồng trong Hình 1.12), cụ thể:

$$W_{\text{loss}} = \int_0^{P_r} E dP \text{ (J)} \quad (1.7)$$

Hiệu suất tích trữ năng lượng (η) của tụ điện được định nghĩa là tỷ lệ giữa năng lượng tích trữ và tổng năng lượng tích trữ và mất mát, và được tính theo công thức (1.8) [120, 171]:

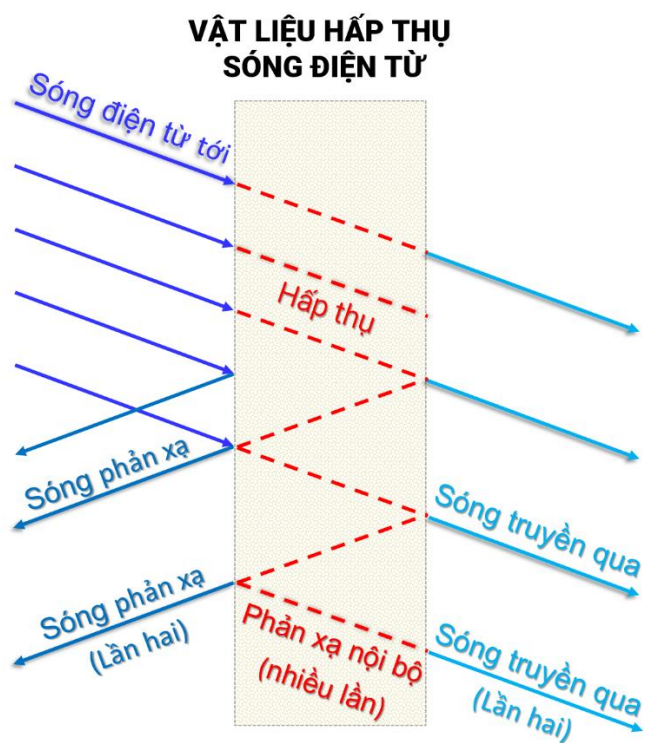
$$\eta = \frac{W_{\text{rec}}}{W_{\text{rec}} + W_{\text{loss}}} \times 100\% \quad (1.8)$$

Giá trị phân cực cảm ứng theo điện trường có thể được xác định thông qua đo đáp ứng điện tích, dòng điện và điện áp, thường được thực hiện bằng mạch Sawyer–Tower, một kỹ thuật phổ biến để ghi lại đường cong P – E trong các nghiên cứu vật liệu sắt điện [120, 171].

1.3. Cơ sở lý thuyết hấp thụ sóng điện từ của vật liệu hấp thụ

1.3.1. Lý thuyết hấp thụ sóng điện từ

Theo lý thuyết cơ bản về hấp thụ sóng điện từ, khi sóng điện từ tác động lên một vật liệu, tổng công suất của sóng tới sẽ được phân bố thành ba thành phần chính: phản xạ, hấp thụ, và truyền qua [40]. Trong đó, phản xạ chủ yếu xảy ra tại bề mặt tiếp xúc giữa môi trường (thường là không khí) và vật liệu hấp thụ, đặc biệt trong trường hợp tồn tại các lớp dẫn điện hoặc có sự thay đổi đột ngột về hằng số điện môi (ϵ) và độ từ thẩm (μ). Quá trình phản xạ có thể chia thành hai loại chính: phản xạ bề mặt và phản xạ đa lần như Hình 1.13 [47].



Hình 1.13. Sơ đồ biểu diễn tương tác sóng điện từ với vật liệu nhất định [47]

Phản xạ đa lần thường bắt nguồn từ các đặc điểm vi cấu trúc không đồng nhất của vật liệu, chẳng hạn như các lỗ rỗng, cấu trúc xốp, cấu trúc lõi-vỏ, vật liệu đa lớp hoặc hệ phân cấp. Những cấu trúc này có khả năng kéo dài quãng đường truyền của sóng điện từ bên trong vật liệu, từ đó làm tăng xác suất xảy ra tương tác giữa sóng và vật chất, thúc đẩy quá trình tiêu tán năng lượng điện từ [40]. Điều này được xem là một trong những chiến lược thiết kế quan trọng để nâng cao hiệu suất hấp thụ.

Bên cạnh đó, khi sóng điện từ tương tác với mạng tinh thể, cấu trúc phân tử hoặc các trạng thái điện tử của vật liệu, năng lượng điện từ có thể được chuyển hóa thành nhiệt thông qua các quá trình tiêu tán nội tại. Đây chính là biểu hiện điển hình của cơ chế hấp thụ sóng điện từ. Ngoài ra, khả năng hấp thụ sóng điện từ còn có thể được cải thiện đáng kể thông qua việc điều chỉnh các tham số điện từ nội tại của vật liệu nhằm đạt được sự phù hợp trở kháng, từ đó giảm thiểu phản xạ đầu vào [40].

1.3.1.1. Cơ chế tổn hao điện môi

Tổn hao điện môi là quá trình chuyển đổi năng lượng của sóng điện từ lan truyền thành nhiệt năng thông qua tương tác với vật liệu. Khi sóng điện từ truyền đi, trường điện dao động vuông góc với hướng lan truyền và tác động lên các hạt mang điện trong vật liệu, gây ra dao động điện tương ứng. Nếu quá trình này không kèm theo sự tiêu tán năng lượng, sóng điện từ sẽ truyền qua hoàn toàn mà không bị suy giảm, đặc trưng bởi phần thực của hằng số điện môi tương đối (ϵ_r'), phản ánh mức độ phân cực không tổn hao [40, 47, 82].

Khi trong vật liệu tồn tại các cơ chế tiêu tán nội bộ, ví dụ như hiệu ứng ma sát vi mô đối với sự dịch chuyển của các nguyên tử, một phần năng lượng điện trường sẽ chuyển hóa thành nhiệt, được định lượng bởi phần ảo của hằng số điện môi tương đối (ϵ_r'') [24]. Hằng số điện môi tương đối (ϵ_r) được định nghĩa là tỉ số giữa hằng số điện môi của vật liệu (ϵ) và hằng số điện môi chân không (ϵ_0). Đây là thông số mô tả khả năng tương tác của vật liệu với bức xạ sóng điện từ và thường được biểu diễn dưới dạng số phức như phương trình (1.9):

$$\varepsilon_r = \varepsilon / \varepsilon_0 = \varepsilon_r' - i\varepsilon_r'' \quad (1.9)$$

1.3.1.2. Cơ chế tổn hao từ tính

Tổn hao từ tính là một trong những cơ chế gây suy giảm năng lượng của sóng điện từ trong vật liệu hấp thụ, xuất phát từ sự tương tác giữa trường từ của sóng và các đặc tính từ của vật liệu micro–nano. Tổn hao từ tính được mô tả thông qua độ từ thẩm tương đối phức (μ_r) thể hiện như công thức (1.10):

$$\mu_r = \mu / \mu_0 = \mu_r' - i\mu_r'' \quad (1.10)$$

Trong đó, phần thực độ từ thẩm tương đối (μ_r') biểu thị khả năng phân cực từ không tổn hao, còn phần ảo độ từ thẩm tương đối (μ_r'') phản ánh mức độ tiêu tán năng lượng dưới dạng nhiệt [24]. Đây là tham số cơ bản đặc trưng cho khả năng duy trì và phản ứng từ của vật liệu micro–nano dưới tác động của trường ngoài [40, 47, 82].

Độ từ thẩm không chỉ phản ánh gradient thế mà còn thể hiện khả năng tích trữ và duy trì từ thông khi có trường từ tác động. Các cơ chế chính gây tổn hao từ tính gồm: (i) tổn thất dòng điện xoáy, khi trường từ biến thiên tạo ra dòng cảm ứng trong vật liệu; (ii) cộng hưởng từ, bao gồm cộng hưởng sắt từ, cộng hưởng miền từ tự nhiên và cộng hưởng do các trạng thái spin chưa ghép đôi [40, 49].

Khi vật liệu micro–nano chịu tác động của trường từ ngoài, các mômen từ có xu hướng định hướng theo. Nếu không tồn tại cơ chế tiêu tán, năng lượng sóng từ sẽ truyền qua mà không bị mất đi. Ngược lại, khi có tổn hao, được định lượng bằng μ_r'' năng lượng sóng từ bị hấp thụ và chuyển hóa thành nhiệt [47].

1.3.1.3. Cơ chế liên kết tổn hao điện môi và từ tính

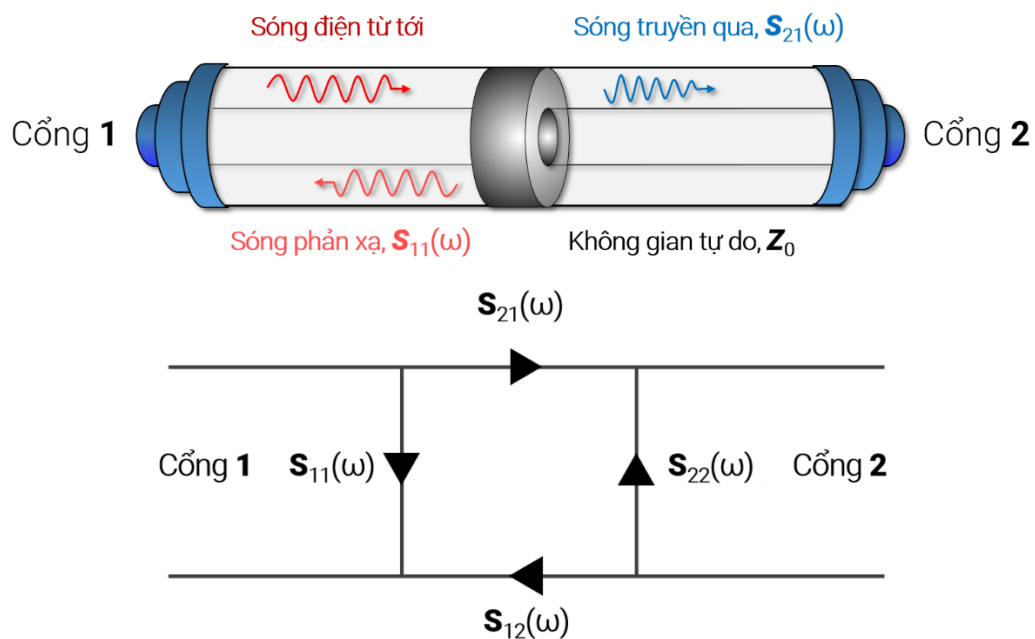
Theo các phương trình Maxwell, trường điện và trường từ không tồn tại độc lập mà luôn gắn kết chặt chẽ với nhau [24]. Lý thuyết trường chỉ ra rằng biên độ dao động của hai trường này có độ lớn tương đương dọc theo hướng lan truyền, do đó bất kỳ sự suy giảm nào của một trường đều tác động trực tiếp đến trường còn lại.

Vì cả trường điện và trường từ đều liên hệ với một thế năng tương ứng nên quá trình tiêu tán năng lượng điện từ có thể diễn ra thông qua tương tác với một trong hai trường hoặc đồng thời với cả hai. Cơ chế hấp thụ kết hợp này cho phép vật liệu khai thác đồng thời tổn hao điện môi và tổn hao từ tính, qua đó làm suy giảm mạnh năng lượng sóng điện từ tới và tạo nên hiệu ứng hấp thụ tổng thể hiệu quả [47, 49].

1.3.2. Cơ sở các phương pháp phân tích, xác định các tham số điện từ

Trong nghiên cứu vật liệu hấp thụ sóng điện từ, phương pháp phân tích phổ biến nhất là kết hợp đo phản xạ và truyền sóng, từ đó xác định các tham số đặc trưng của vật liệu. Cách tiếp cận này cho phép suy ra các đại lượng quan trọng như ϵ_r và μ_r , bao gồm cả phần thực và phần ảo [24, 47].

Phản ứng điện từ của vật liệu đối với sóng tới thường được mô tả thông qua các tham số tán xạ S (scattering parameters, S -parameters). Trong thực nghiệm, mẫu vật liệu thường được phân tán đồng đều trong một môi trường nền phi từ tính và không hấp thụ (như sáp paraffin). Nền trung tính giúp tách biệt ảnh hưởng của chất nền, từ đó phản ánh chính xác phản ứng điện từ thuần túy của vật liệu micro–nano [24, 47].



Hình 1.14. Sơ đồ minh họa dòng tín hiệu các tham số tán xạ S của thiết bị hai cổng.

Phương pháp truyền/phản xạ hai cổng: Đây là hệ thống hai cổng cho phép đo đồng thời bốn tham số tán xạ: $S_{11}(\omega)$, $S_{21}(\omega)$, $S_{12}(\omega)$ và $S_{22}(\omega)$ tạo thành một ma trận tán xạ 2×2 được minh họa như Hình 1.14.

Trong ma trận tán xạ, $S_{11}(\omega)$ biểu thị tín hiệu phản xạ tại cổng phát (cổng 1), $S_{21}(\omega)$ là tín hiệu truyền qua đến cổng thu (cổng 2), có kể đến phản xạ bên trong; trong khi $S_{12}(\omega)$ và $S_{22}(\omega)$ mô tả các quá trình truyền và phản xạ theo chiều ngược lại. Ma trận S cho thấy hành vi điện từ của vật liệu, được xác định từ các phương trình Maxwell tại ranh giới giữa vật liệu và môi trường tự do [96, 110].

Cấu hình đo thực nghiệm: Các phương pháp phổ biến để đo khả năng hấp thụ sóng điện từ của vật liệu gồm: ống dẫn sóng, không gian tự do (free-space), đường truyền đồng trục, cộng hưởng khoang và buồng không dội.

Phương pháp ống dẫn sóng và đồng trục có ưu điểm là độ chính xác cao, xác định được hằng số điện từ và hệ số phản xạ, nhưng chỉ đo được trong dải tần hẹp (2–18 GHz) và yêu cầu gia công mẫu theo kích thước chuẩn theo khuôn [47, 96, 110].

Phương pháp không gian tự do khắc phục hạn chế này khi cho phép đo trên dải tần rộng song dễ bị ảnh hưởng bởi nhiễu và khó áp dụng cho vật liệu dạng bột bởi cần lượng mẫu nhiều để tạo thành tấm lớn.

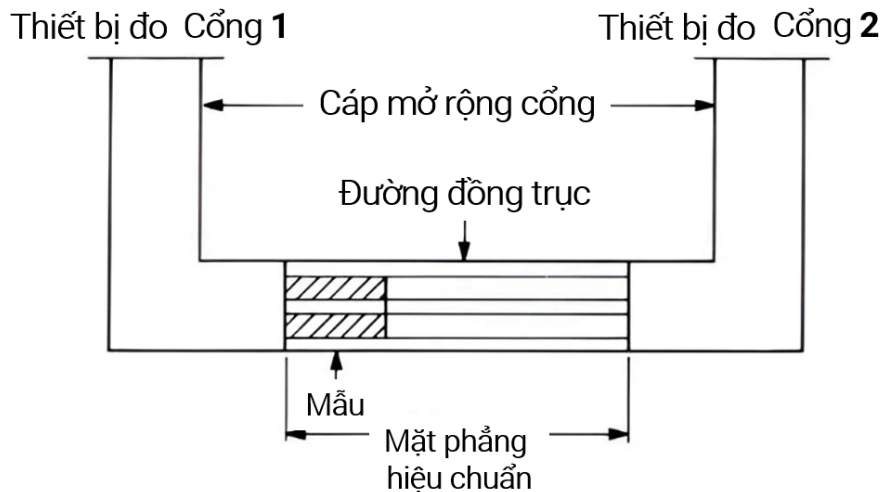
Phương pháp cộng hưởng khoang đặc biệt nhạy với sự thay đổi nhỏ của hằng số điện môi và cần ít mẫu, nhưng chỉ đo được tại tần số cộng hưởng rời rạc và không phản ánh trực tiếp hiệu suất hấp thụ trên dải tần số rộng.

Trong khi đó, buồng không dội cho phép đánh giá khả năng hấp thụ trong điều kiện gần thực tế ứng dụng radar, nhưng đòi hỏi hệ thống đo lường chuyên dụng, thường sử dụng trong các lĩnh vực đặc thù với chi phí cao.

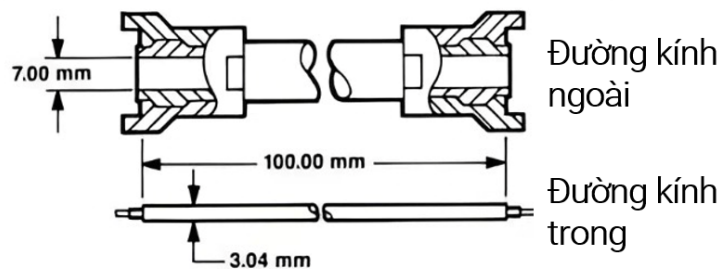
Một trong những cấu hình đo phổ biến được sử dụng nhiều nhất hiện nay tại các trung tâm nghiên cứu và phòng thí nghiệm là đường truyền đồng trục, được minh họa như Hình 1.15. Cấu trúc của đường truyền đồng trục có dạng hình trụ, trong đó dây dẫn trung tâm được bao quanh bởi lớp vỏ kim loại. Thiết kế này cho phép truyền đồng

thời cả trường điện và trường từ trong không gian giữa lõi và vỏ, đảm bảo quá trình đo đặc chính xác. So với phương pháp không gian tự do hay buồng không dội, đường truyền đồng trục có ưu thế khi sóng điện từ tới luôn vuông góc với bề mặt mẫu, giúp giảm thiểu ảnh hưởng phản xạ và tập trung phản ánh chính xác các hằng số điện từ nội tại của vật liệu. Các tham số tán xạ $S_{11}(\omega)$ và $S_{21}(\omega)$ thu được bao gồm cả biên độ và pha trong dải từ -180° đến 180° . Đặc biệt, lượng mẫu cần thiết tương đối nhỏ, nên phương pháp này rất phù hợp cho các nghiên cứu quy mô phòng thí nghiệm [47, 96, 110].

CẤU HÌNH ĐO BẰNG ĐƯỜNG TRUYỀN ĐỒNG TRỤC



GIÁ ĐỠ MẪU ĐƯỜNG TRUYỀN ĐỒNG TRỤC



Hình 1.15. Cấu hình đo khả năng hấp thụ sóng điện từ của vật liệu bằng đường truyền đồng trục.

Phân tích và tính toán tham số điện từ: Các thuật toán giải ngược, điển hình như phương pháp Nicolson–Ross–Weir (NRW), được sử dụng để chuyển đổi các tham số tán xạ S , thành các giá trị phức của ε_r và μ_r [110]. Từ đó có thể xác định thêm các đặc tính điện từ quan trọng như trở kháng đặc trưng, độ phù hợp trở kháng, tổn hao hấp thụ của vật liệu trong ứng dụng hấp thụ sóng điện từ [47, 96, 110].

1.3.3. Đánh giá khả năng hấp thụ sóng điện từ

Tham số quan trọng được các nhà khoa học vật liệu đặc biệt quan tâm trong thiết kế vật liệu hấp thụ sóng điện từ chính là suy hao phản xạ (R_L , Reflection loss) [40, 47]. Để phân tích khả năng hấp thụ sóng điện từ của các vật liệu hấp thụ dạng phẳng một lớp, mô hình lý thuyết kinh điển được phát triển bởi Naito và cộng sự đã thiết lập mối quan hệ giữa hệ số phản xạ (Γ) và các tham số điện từ (ε_r, μ_r) thông qua trở kháng đầu vào (Z_{in}), như thể hiện trong phương trình (1.11) [6, 40, 96, 105, 110].

$$\Gamma = \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \quad (1.11)$$

Trong đó, hệ số phản xạ Γ được tính từ tỉ số giữa Z_{in} và trở kháng đặc trưng của không gian tự do ($Z_0 \sim 376,73 \Omega$), như trong phương trình (1.12) [96, 110].

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r' - i\mu_r''}{\varepsilon_r' - i\varepsilon_r''}} \tanh\left(i \frac{2\pi fd}{c} \sqrt{(\varepsilon_r' - i\varepsilon_r'')(\mu_r' - i\mu_r'')}\right) \quad (1.12)$$

Theo mô hình này, R_L có thể được khảo sát như một hàm phụ thuộc vào tần số (f), độ dày lớp vật liệu (d), và các thông số điện từ, vốn dĩ cũng thay đổi theo tần số. Nhờ vào cấu trúc toán học chặt chẽ, mô hình hấp thụ sóng điện từ cung cấp một cơ sở định lượng để đánh giá khả năng hấp thụ của vật liệu, trong đó R_L được biểu diễn dưới dạng logarit của mô-đun hệ số phản xạ, như thể hiện trong phương trình (1.13) [96, 110]:

$$R_L = 20 \log(|\Gamma|) \quad (1.13)$$

Γ cũng có thể được tính toán từ $S_{11}(\omega)$, $S_{21}(\omega)$ theo công thức (1.14) [110]:

$$\Gamma = K \pm \sqrt{K^2 - 1} \quad (1.14)$$

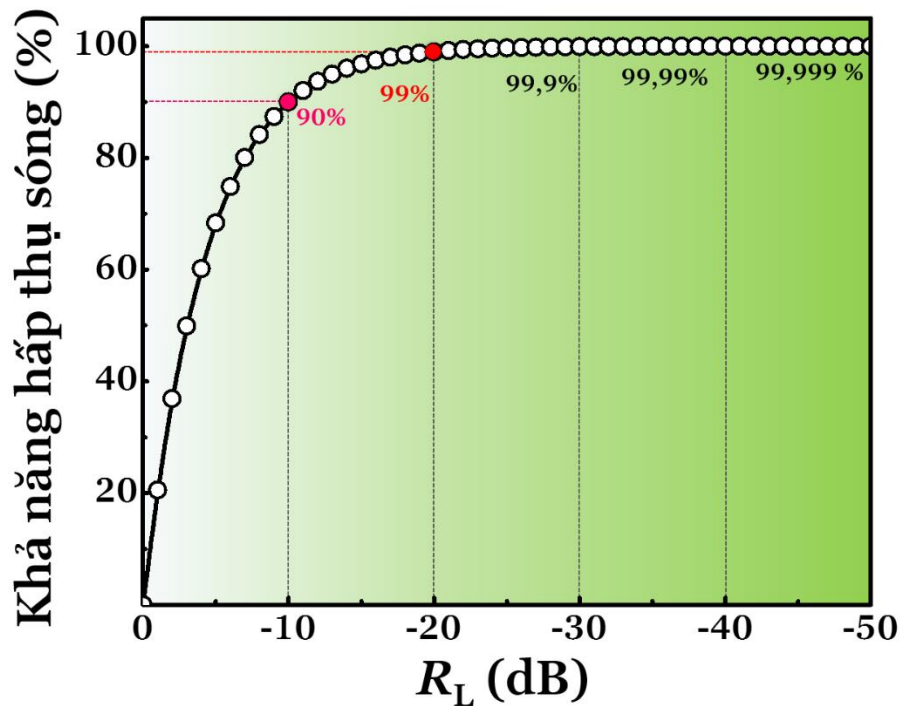
với $|\Gamma| \leq 1$, đảm bảo liên tục theo tần số và K cho bởi công thức (1.15):

$$K = \frac{[S_{11}^2(\omega) - S_{21}^2(\omega)] + 1}{2S_{11}(\omega)} \quad (1.15)$$

Giá trị $R_L \leq 0$ dB (âm), vì $0 < |\Gamma| \leq 1$. Xét về mặt vật lý, R_L âm càng sâu, thì mức độ phản xạ càng nhỏ, nghĩa là phần lớn năng lượng sóng đã được truyền qua hoặc hấp thụ, điều này rất quan trọng trong hấp thụ sóng hoặc thiết kế mạch khớp trở kháng. Khi Γ tiến dần đến 1 (tức toàn bộ năng lượng sóng bị phản xạ), R_L sẽ tiến tới 0 dB; ngược lại, khi Γ tiến dần tới 0 (tương ứng với sự triệt tiêu hoàn toàn sóng phản xạ), R_L sẽ tiến tới $-\infty$ dB, phản ánh điều kiện hấp thụ lý tưởng. Trạng thái này được gọi là phù hợp trở kháng (impedance matching), trong đó trở kháng đặc trưng của vật liệu hấp thụ Z_{in} tiệm cận Z_0 [40, 47, 105]. Để đạt được điều kiện này, sáu tham số chính ($\epsilon'_r, \epsilon''_r, \mu'_r, \mu''_r, f, d$) cần được điều chỉnh sao cho tối ưu. Những vật liệu có khả năng đạt được điều kiện này thường được gọi là vật liệu hấp thụ hoàn hảo [40, 47, 105].

Mô hình vẫn chứng tỏ độ chính xác và khả năng dự đoán cao, được xác thực qua nhiều nghiên cứu thực nghiệm và hiện là công cụ phân tích chủ đạo trong nghiên cứu vật liệu hấp thụ vi sóng điện từ [6, 47, 82, 105].

Một tham số đánh giá quan trọng khác trong nghiên cứu vật liệu hấp thụ sóng điện từ là băng thông hiệu dụng (EBA), được định nghĩa là khoảng tần số mà tại đó giá trị R_L nhỏ hơn một ngưỡng xác định (Hình 1.16), thường là -10 dB hoặc -20 dB. Các ngưỡng này tương ứng với mức hấp thụ năng lượng sóng điện từ đạt ít nhất 90% (với $R_L \leq -10$ dB) hoặc 99% (với $R_L \leq -20$ dB) [48].



Hình 1.16. Mối quan hệ giữa suy hao phản xạ và mức hấp thụ sóng điện từ.

Trong đa số nghiên cứu, ngưỡng -10 dB thường được dùng để xác định phạm vi hoạt động hiệu quả của vật liệu. Thông số *EBA* đặc biệt quan trọng trong các ứng dụng đòi hỏi khả năng hấp thụ ổn định trên băng thông rộng, điển hình như công nghệ tàng hình, cảm biến đa tần [47, 48].

1.4. Vật liệu tổ hợp điện môi/từ cấu trúc micro–nano

1.4.1. Vật liệu tổ hợp điện môi/từ ứng dụng trong tích trữ năng lượng

Gần đây, các vật liệu gốm điện môi không chỉ đã được nhiều nhà khoa học nghiên cứu và được xem là những ứng viên đầy hứa hẹn cho thế hệ tiếp theo của tụ điện gốm điện môi lý tưởng. Trong số đó, các hệ gốm trên nền BaTiO_3 (BTO) [7, 32, 61, 100] , $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNT) [70, 153, 202], BNT–BTO [53, 103, 104], $\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BKT) [71, 197, 200] đã được nghiên cứu rộng rãi. Đặc biệt, hệ gốm có công thức $(1-x)\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNT–xBKT) ngày càng thu hút nhiều sự chú ý hơn từ giới khoa học [13, 85, 154, 166].

Bên cạnh đó, nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng việc kiểm soát kích thước hạt của các bột mịn có kích cỡ dưới micromet đóng vai trò quan trọng trong việc cải thiện hằng số điện môi (ϵ_r) và mật độ lưu trữ năng lượng của tụ điện gốm, nhờ vào mật độ đóng gói cao và tỷ lệ ranh giới hạt lớn [198]. Đồng thời, kiểm soát cấu trúc miền cũng là một hướng tiềm năng nhằm tối ưu hóa hiệu suất lưu trữ năng lượng (η) trong các vật liệu điện môi [198]. Do đó, các loại bột có cấu trúc nano trên nền BNT-xBKT cũng đã được tổng hợp và nghiên cứu thông qua nhiều phương pháp khác nhau [84].

Thông thường, bột gốm BNT-xBKT được tổng hợp bằng phương pháp phản ứng pha rắn truyền thống. Tuy nhiên, phương pháp này đòi hỏi thời gian tổng hợp dài và nhiệt độ kết tinh, thiêu kết cao [16, 19, 134], dẫn đến kích thước hạt tạo thành thường lớn, ở thang micromet, và phân bố kích thước hạt không đồng đều [63, 189]. Ngược lại, các phương pháp hóa ướt đã chứng minh hiệu quả trong việc giảm nhiệt độ tổng hợp và thu nhỏ kích thước hạt về quy mô nano, điển hình như phương pháp đồng kết tủa [30], thủy nhiệt [46, 173] và sol-gel [151, 165, 179].

Đặc biệt, nhờ khả năng tạo cấu trúc đồng nhất ở cấp độ phân tử (ion hoặc nguyên tử), phương pháp sol-gel được xem là lựa chọn ưu việt để tổng hợp các bột nano siêu mịn, không lẫn tạp chất. Phương pháp này còn có ưu điểm là nhiệt độ kết tinh thấp, ít gây ô nhiễm môi trường, quy trình chế tạo đơn giản và chi phí thấp [165]. Wei Li và cộng sự đã tổng hợp bột BNKT bằng ba phương pháp: pha rắn, sol-gel và axit stearic. Trong đó, phương pháp sol-gel cho cấu trúc vi mô đồng đều với kích thước hạt trung bình khoảng 85 nm, và mẫu gốm BNKT khối đạt được tính chất điện môi vượt trội so với các phương pháp còn lại [84].

Ngoài ra, Hou và cộng sự cũng đã tổng hợp bột BNKT có kích thước hạt khoảng 20–40 nm bằng phương pháp sol-gel thủy nhiệt và sol-gel truyền thống. Các mẫu gốm BNKT khối chế tạo từ bột này thể hiện sự cải thiện đáng kể về tính chất điện môi [56]. Sriondee và cộng sự cũng đã nghiên cứu ảnh hưởng của glycine trong phản ứng cháy sol-gel đến tính chất của bột $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0,5}\text{TiO}_3$, cho thấy nhiệt độ kết tinh thấp và kích thước hạt nằm trong khoảng 60 – 90 nm [151].

Tại Việt Nam, nhóm tác giả Nguyễn Trường Thọ, Lê Đại Vương, PGS.TS. Võ Thanh Tùng, Trường Đại học Huế đã nghiên cứu chế tạo vật liệu gốm không chì $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2})_{0,5}(\text{Ti}_{0,96}\text{Sn}_{0,04})\text{O}_3$ (BNKTS) thông qua phản ứng ở trạng thái rắn. Kết quả nghiên cứu chỉ ra nhiệt độ thiêu kết tối ưu là 1100°C thể hiện các đặc tính cụ thể $\epsilon_r = 1215$, $\tan \delta = 0,05$, $W_{\text{rec}} \sim 0,33 \text{ J/cm}^3$ và η khoảng $41,7\%$ dưới $46,3 \text{ kV/cm}$ [160]. Hay hệ vật liệu gốm BNKT–BCZT có hiệu suất tích trữ cao hơn $\eta = 51\%$ với $\tan \delta = 0,045$, $W_{\text{rec}} \sim 0,43 \text{ J/cm}^3$ và dưới 50 kV/cm [169].

Nhóm tác giả Đại học Bách Khoa Hà Nội, PGS.TS. Ngô Đức Quân, GS.TS. Vũ Ngọc Hùng cũng đã có nghiên cứu về vật liệu không chì BNKT dưới dạng màng mỏng, khảo sát các tính chất sắt điện, áp điện của hệ vật liệu. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng, mặc dù với điện trường lớn 400 kV/cm , màng mỏng cho khả năng tích trữ năng lượng với $W_{\text{rec}} = 2,9 \text{ J/cm}^3$ và $\eta = 61,7\%$ [131].

Một nhóm nghiên cứu khác cũng thuộc Đại học Bách Khoa Hà Nội, PGS. TS. Đặng Đức Dũng và cộng sự đã có nhiều nghiên cứu cơ bản về vật liệu đa pha sắt điện, sắt từ BNT, BKT, BTO và các hệ vật liệu pha tạp, tập trung chủ yếu về các tính chất sắt điện, từ và quang [38, 77].

Hầu hết các nghiên cứu trong nước đều là các nghiên cứu khoa học cơ bản, các tác giả thường tập trung vào nghiên cứu một số tính chất như áp điện, sắt điện, quang, từ định hướng ứng dụng vào một số lĩnh vực cảm biến, xử lý môi trường v.v. Theo hiểu biết hiện tại của chúng tôi, vẫn chưa có nhiều nghiên cứu trung vào quy trình chế tạo tụ điện gốm điện môi BNKT tổng hợp bằng phương pháp sol–gel. Điều đáng chú ý là, mặc dù đã có nhiều nghiên cứu tập trung vào việc nâng cao mật độ lưu trữ năng lượng của các màng mỏng BNKT tinh khiết, nhưng vẫn còn rất ít công trình nghiên cứu về vật liệu gốm BNKT khối cũng được tổng hợp bằng phương pháp sol–gel [29, 65, 129, 131]. Hơn nữa, các tính chất từ và quang của vật liệu BNKT, cả ở dạng bột, gốm khối và màng cùng tổng hợp bằng kỹ thuật này vẫn chưa được nghiên cứu rõ ràng. Phần lớn các nghiên cứu hiện nay mới chỉ tập trung chế tạo BNKT bằng phương pháp phản ứng pha rắn, trong khi các nghiên cứu về vật liệu ở dạng bột vẫn còn hạn chế và cần được tiếp tục nghiên cứu thêm.

Trong nghiên luận án này, quy trình chế tạo tụ điện gốm điện môi từ vật liệu BNKT không chỉ ở cả dạng bột, gốm khối và màng tổng hợp bằng phương pháp sol-gel đã được trình bày. Không chỉ cung cấp thông tin chi tiết về các bước trong quy trình chế tạo tụ điện gốm điện môi BNKT, nghiên cứu còn tập trung phân tích và thảo luận về cấu trúc tinh thể, vi mô cũng như một số tính chất quang, từ của cả mẫu bột, gốm khối và màng BNKT. Các đặc tính điện môi, sắt điện điển hình và khả năng tích trữ năng lượng cùng với khả năng nạp-xả của tụ điện gốm điện môi BNKT, cũng sẽ được trình bày chi tiết.

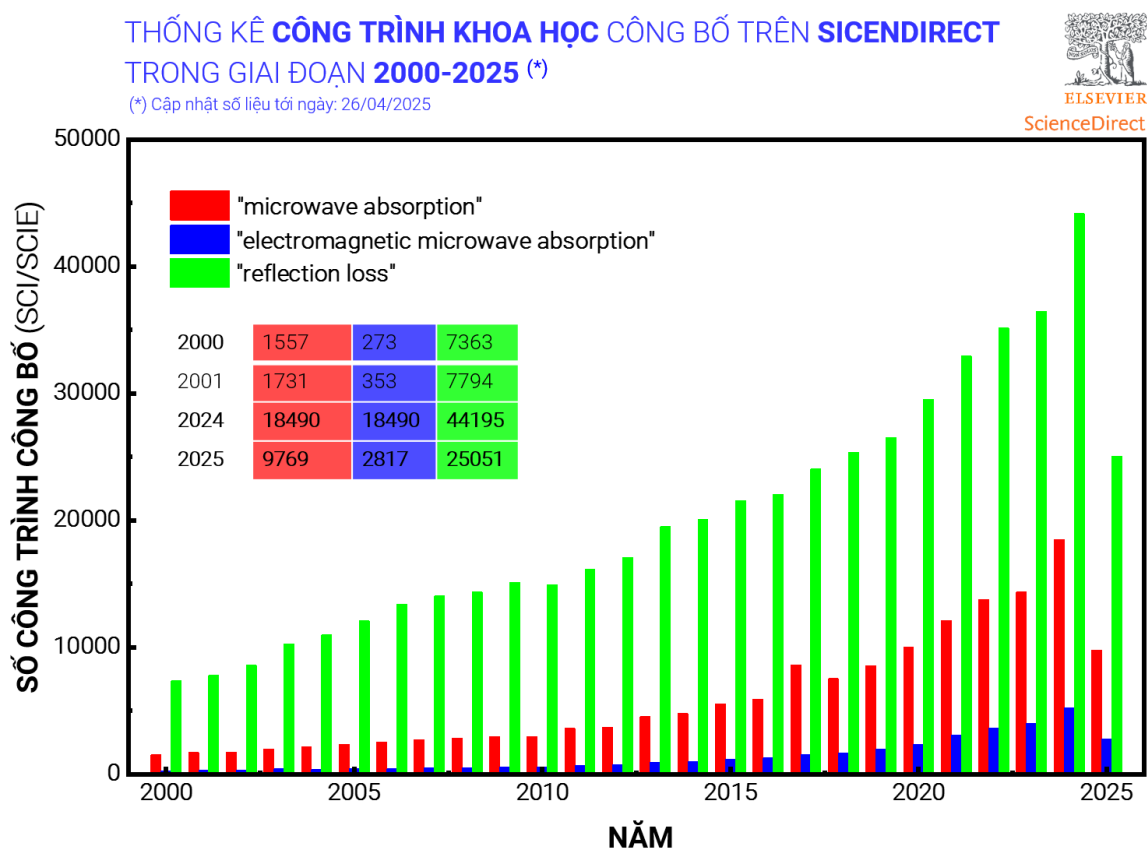
Bên cạnh các nghiên cứu chuyên sâu về vật liệu điện môi không chỉ như BTO và BNKT, nhiều công trình gần đây đã tập trung khai thác tiềm năng kết hợp các vật liệu điện môi perovskite oxit không chì này với các pha từ tính như Fe^{3+} , Fe_2O_3 , CoFe_2O_4 và NiFe_2O_4 v.v. nhằm cải thiện không chỉ tính chất từ mà còn nâng cao hiệu suất tích trữ năng lượng [14, 27, 34, 90, 114, 144]. Kết quả cho thấy, sự pha tạp thích hợp không những cải thiện độ ổn định điện môi ở dải tần số cao mà còn góp phần nâng cao mật độ năng lượng tích trữ, một trong những yếu tố then chốt cho sự phát triển của các thiết bị tích trữ năng lượng làm việc trong môi trường vi ba và cao tần. Việc điều chỉnh tỷ lệ pha từ tính trong các tổ hợp này được cho là có ảnh hưởng đáng kể đến khả năng điều chỉnh hằng số điện môi, từ đó mở ra hướng tiếp cận hiệu quả trong thiết kế vật liệu điện tử thế hệ mới.

Trong khuôn khổ nghiên cứu luận án này, các vật liệu tổ hợp điện/từ BTO– Fe_3O_4 và BNKT– Fe_3O_4 với cấu trúc micro–nano đã được nghiên cứu, chế tạo và thử nghiệm. Các đặc trưng về cấu trúc tinh thể, vi mô và một số tính chất quang, từ, điện của vật liệu tổ hợp và khả năng tích trữ năng lượng của các tụ điện gốm điện môi này cũng được khảo sát nhằm đánh giá tiềm năng ứng dụng của các tổ hợp này trong các thiết bị tích trữ cao tần.

1.4.2. Vật liệu tổ hợp điện môi/từ ứng dụng hấp thụ sóng điện từ

Trong bối cảnh ô nhiễm nhiễu điện từ ngày càng gia tăng cùng với sự phát triển mạnh mẽ của các công nghệ radar, cảm biến, và các hệ thống điện tử công suất cao,

nhu cầu nghiên cứu và phát triển các vật liệu hấp thụ sóng điện từ hiệu quả đã trở thành một hướng đi chiến lược trong cả lĩnh vực dân sự và quốc phòng. Những yêu cầu ngày càng khắt khe về khả năng hấp thụ mạnh, băng thông rộng, độ dày mỏng, trọng lượng nhẹ, khả năng điều chỉnh linh hoạt theo dải tần và hiệu quả chi phí đã thúc đẩy sự chuyển hướng từ các vật liệu đơn pha truyền thống sang các hệ vật liệu tổ hợp có cấu trúc micro–nano tiên tiến [40, 59, 82, 172].



Hình 1.17. Số lượng công bố theo năm chứa từ khóa liên quan đến hấp thụ sóng điện từ trên ScienceDirect, giai đoạn 2000–2025.

Thống kê khoa học được trình bày trong Hình 1.17, dựa trên truy vấn cơ sở dữ liệu ScienceDirect (cập nhật đến ngày 26/04/2025), cho thấy xu hướng gia tăng liên tục về số lượng công bố liên quan đến lĩnh vực vật liệu hấp thụ sóng điện từ kể từ năm 2000 đến nay. Điều này phản ánh rõ sự quan tâm sâu sắc và ngày càng mở rộng

của cộng đồng khoa học toàn cầu, đồng thời khẳng định tầm quan trọng chiến lược của lĩnh vực này trong bối cảnh phát triển công nghệ cao.

Tại Việt Nam, nghiên cứu vật liệu hấp thụ sóng điện từ cũng đạt được nhiều kết quả đáng khích lệ [30, 31, 33, 77, 155, 167]. Mặc dù đạt được những thành tựu nhất định, các nghiên cứu trong nước vẫn chủ yếu tập trung vào vật liệu đơn lẻ hoặc vật liệu tổ hợp đơn giản, ít khai thác hướng tích hợp đồng thời cả hấp thụ điện môi và từ tính trong cùng một hệ tổ hợp micro–nano tiên tiến.

Một trong những định hướng nổi bật gần đây là thiết kế và chế tạo các vật liệu tổ hợp điện/từ với cấu trúc micro–nano được kiểm soát chặt chẽ trong các ứng dụng hấp thụ sóng điện từ [6, 31, 40, 95, 117]. Các hệ vật liệu này tận dụng sự phối hợp giữa các pha có tính chất điện môi cao (chẳng hạn như các oxit perovskite nhóm ABO_3 điển hình như: $BaTiO_3$, $Bi_{0,5}(Na_{0,8}K_{0,2})_{0,5}TiO_3$) và các pha từ tính mạnh (như ferit, spinel điển hình là Fe_3O_4) nhằm tạo ra sự cộng hưởng giữa các cơ chế hấp thụ điện và từ, từ đó tăng cường đáng kể khả năng suy hao năng lượng sóng điện từ trong vùng tần số vi ba (GHz) [6, 31, 95, 112, 117, 186]. Cấu trúc micro–nano không chỉ giúp gia tăng diện tích bề mặt tương tác sóng–vật chất, mà còn tạo điều kiện thuận lợi để điều chỉnh trở kháng hiệu quả và mở rộng vùng hấp thụ thông qua các hiệu ứng như cộng hưởng plasmon bề mặt, đa tán xạ, và tương tác liên pha.

Sự hiệu quả của các vật liệu hấp thụ vi sóng tổ hợp phụ thuộc vào ba yếu tố cốt lõi: (i) đặc tính điện môi phức và độ dẫn điện, (ii) đặc tính từ tính phức và cơ chế tổn hao từ, và (iii) mức độ phối hợp trở kháng giữa vật liệu và môi trường truyền sóng (thường là không khí). Một sự phối hợp trở kháng tối ưu sẽ giảm thiểu phản xạ tại bề mặt giao diện và đảm bảo sóng điện từ có thể xâm nhập sâu vào vật liệu để bị suy hao hiệu quả. Tuy nhiên, việc gia tăng đặc tính hấp thụ nội tại không đồng nghĩa với hiệu suất hấp thụ cao, nếu trở kháng không được điều chỉnh phù hợp, đây chính là bài toán đánh đổi quan trọng cần được cân nhắc trong thiết kế vật liệu che chắn và hấp thụ sóng điện từ [40, 47].

Mặc dù đã có nhiều vật liệu hấp thụ sóng điện từ được nghiên cứu, phần lớn vẫn chưa đáp ứng được đồng thời các yêu cầu khắt khe về hiệu suất, băng thông, khả năng tổng hợp quy mô lớn và chi phí hợp lý [40, 178]. Việc phát triển các vật liệu tổ hợp đa pha với cấu trúc micro–nano định hướng vì thế đã mở ra một hướng đi mới đầy triển vọng, cho phép kiểm soát linh hoạt các tham số cấu trúc, thành phần và năng lượng tương tác sóng-vật chất ở cấp độ nano. Các phương pháp tổng hợp tiên tiến như sol-gel, thủy nhiệt, đông kết tủa, v.v đang được ứng dụng rộng rãi nhằm tạo ra các cấu trúc micro–nano với mật độ khuyết tật cao, phân bố kích thước hạt hẹp, diện tích bề mặt lớn và hiệu ứng biên mạnh, tất cả đều góp phần tăng cường hấp thụ và suy hao điện từ [82, 172, 178].

Tuy nhiên, các cơ chế hấp thụ sóng điện từ trong các hệ vật liệu micro–nano vẫn còn nhiều khía cạnh chưa được hiểu tường minh, đặc biệt là sự ảnh hưởng phức tạp của các yếu tố như thay đổi pha tinh thể, hiệu ứng ranh giới hạt, phân bố năng lượng bề mặt và tương tác liên pha. Những khoảng trống khoa học này đã, đang và sẽ tiếp tục là động lực thúc đẩy các nỗ lực nghiên cứu chuyên sâu nhằm tìm kiếm các hệ vật liệu mới với hiệu suất cao hơn, khả năng điều chỉnh linh hoạt hơn và khả năng tích hợp thực tế tốt hơn trong các ứng dụng như radar hấp thụ, che chắn điện từ, cảm biến thông minh và thiết bị vi điện tử thế hệ mới [40, 47].

Tóm lại, nghiên cứu và phát triển vật liệu tổ hợp điện/từ cấu trúc micro–nano không chỉ đáp ứng các yêu cầu thực tiễn trong việc hấp thụ sóng điện từ mà còn mở ra một hướng đi chiến lược và đột phá trong thiết kế vật liệu chức năng tiên tiến, góp phần thúc đẩy tiến bộ công nghệ trong thời đại điện tử và viễn thông hiện đại.

Trong những năm gần đây, các vật liệu điện môi không chứa chì, đặc biệt là gốm BaTiO_3 (BTO), đã thu hút sự quan tâm đáng kể trong nghiên cứu và phát triển vật liệu hấp thụ sóng điện từ nhờ sở hữu các đặc tính nổi bật như hằng số điện môi cao, cấu trúc perovskite ổn định và khả năng tinh chỉnh vi cấu trúc [94, 203, 183, 188]. Với tính phân cực mạnh mẽ và độ điện thẩm lớn, BTO tạo điều kiện thuận lợi cho sự gia tăng tổn hao điện môi thông qua các cơ chế như phân cực vùng biên hạt,

phân cực ion và tổn hao dẫn điện [183, 188, 203]. Tuy nhiên, nhược điểm cố hữu của BTO thuần túy là độ dẫn điện thấp và khả năng tương tác yếu với trường từ, khiến hiệu suất hấp thụ sóng còn hạn chế nếu không được biến tính hoặc kết hợp với pha từ [4, 57, 95, 123].

Fe_3O_4 sở hữu cấu trúc spinel đảo với sự phân bố ion $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ở cả vị trí tứ diện và bát diện, từ đó tạo nên các đặc tính bán dẫn và từ mềm. Nhờ đó, vật liệu này có thể chuyển đổi năng lượng sóng điện từ thành nhiệt thông qua các quá trình như: cộng hưởng từ, phân cực giao diện và mất mát do dòng điện xoáy [6, 40, 170]. Tuy nhiên, hiệu suất hấp thụ của Fe_3O_4 nguyên chất bị giới hạn bởi một số yếu tố như hiệu ứng giới hạn Snoek, mật độ cao, khả năng oxy hóa dễ dàng, và sự chênh lệch lớn giữa hằng số điện môi và độ từ thẩm [6, 40, 177, 187].

Trong những năm gần đây, các chiến lược thiết kế vật liệu hấp thụ dựa trên Fe_3O_4 đã tập trung vào việc cải thiện cấu trúc micro–nano và kết hợp với các pha chức năng khác để nâng cao hiệu suất hấp thụ. Các cấu trúc phân cấp, tổ hợp nano đa pha, hoặc vật liệu tổ hợp điện/từ trên nền carbon (graphene, ống nano carbon, cầu carbon); polymer dẫn điện (PANI, PPy) và ôxít (ZnO, TiO_2 , v.v) đã được nghiên cứu rộng rãi nhằm khai thác đồng thời nhiều cơ chế tổn hao: từ cộng hưởng điện môi-từ, hiệu ứng hàm lượng tử, plasmon bề mặt cục bộ, đến tán xạ đa cấp trong cấu trúc rỗng và nhiều lớp [6, 21, 40, 41, 67, 112, 174, 176, 186, 191]. Những cấu trúc này không chỉ tăng khả năng phù hợp trở kháng mà còn mở rộng đáng kể dải hấp thụ hiệu dụng (EBA).

Đáng chú ý, vật liệu tổ hợp Fe_3O_4 –carbon (C) hay ống nano carbon đơn thành (SWCNT) đang nổi lên như một hướng đi đầy hứa hẹn nhờ khối lượng riêng thấp, tính ổn định hóa học cao, khả năng chịu nhiệt tốt và khả năng phân hủy sinh học [73, 194]. Việc tận dụng nguồn carbon tái tạo như cellulose, sinh khối hoặc phụ phẩm nông nghiệp không những góp phần vào phát triển vật liệu xanh mà còn thúc đẩy tiềm năng thương mại hóa trong các thiết bị hấp thụ sóng điện từ mỏng, nhẹ và hiệu quả [91, 107, 147, 152, 182].

Mặc dù có nhiều cải tiến, một số thách thức vẫn tồn tại. Cụ thể, khó khăn trong việc kiểm soát sự phân tán đồng đều của Fe_3O_4 trong nền vật liệu nền hoặc tương tác không tương thích tại các giao diện dị thể có thể làm suy giảm khả năng hấp thụ. Các cấu trúc đa lớp, mặc dù tiềm năng trong hấp thụ dải rộng, nhưng lại đối mặt với nguy cơ nứt gãy do ứng suất cơ học và thiếu linh hoạt trong ứng dụng thực tế [6, 199].

Song song đó, các nghiên cứu gần đây cũng chỉ ra rằng hiệu suất hấp thụ của vật liệu còn phụ thuộc vào nhiều yếu tố vi mô phức tạp, như sự phân bố điện tích trong mạng tinh thể, vai trò của mômen quán tính phân tử, ảnh hưởng của mức năng lượng lượng tử nội tại hoặc sự tương tác giữa các vùng từ hóa cục bộ [6, 21, 40, 67, 112, 186]. Những khoảng trống nghiên cứu nền tảng như yếu tố chi phối EBA tối ưu, sự phụ thuộc vào độ dày, hay nguyên nhân vật liệu hấp thụ kém trong một số dải tần nhất định vẫn chưa được lý giải đầy đủ [6, 40, 191, 199].

Trước bối cảnh yêu cầu ngày càng cao của các ứng dụng quân sự và dân dụng hiện đại, không chỉ trong vùng tần số vi ba mà còn mở rộng đến vùng tần số khác nên việc phát triển các hệ vật liệu hấp thụ sóng điện từ đa chức năng, tích hợp đặc tính từ, điện, quang, nhiệt là một xu hướng tất yếu. Theo đó, sự kết hợp giữa các chiến lược thiết kế vật liệu tổ hợp điện/từ cấu trúc micro–nano tiên tiến, mô phỏng điện từ đa quy mô và các kỹ thuật phân tích vật liệu hiện đại sẽ đóng vai trò then chốt trong việc tối ưu hóa và nâng cao hiệu suất hấp thụ sóng của vật liệu nền Fe_3O_4 trong tương lai.

Để khắc phục những hạn chế trên, hướng tiếp cận hiện đại tập trung vào việc thiết kế các vật liệu tổ hợp điện–từ bằng cách kết hợp BTO với các oxit từ tính như Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 hoặc ferit mềm, nhằm kích hoạt cộng hưởng điện–từ đồng thời và cải thiện trở kháng phù hợp, yếu tố then chốt quyết định hiệu suất hấp thụ sóng [4, 57, 77, 95, 123, 195]. Ngoài ra, các cấu trúc vật liệu tổ hợp tiên tiến như lõi–vỏ, dị thể nano hoặc hệ vật liệu tổ hợp đa cấp đang được khai thác để tận dụng hiệu ứng phân tán nano, tăng cường tán xạ vi sóng và cải thiện tương tác giữa sóng điện từ và vật liệu hấp thụ [4, 57, 77, 95, 123, 195].

Tương tự như BTO, $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2})_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNKT) là một vật liệu điện môi không chỉ thuộc họ perovskite, sở hữu hằng số điện môi cao và khả năng điều chỉnh cấu trúc tinh thể linh hoạt nhờ sự thay thế đồng thời các ion tại vị trí A (Bi^{3+} , Na^+ , K^+) [130]. Nhóm nghiên cứu của chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu BNKT bằng phương pháp sol-gel, đạt giá trị tổn hao phản xạ $R_L = -21,72$ dB (tương ứng 99.9%) tại tần số 13,66 GHz với độ dày mẫu 3,2 mm. Kết quả cho thấy BNKT có tiềm năng ứng dụng làm vật liệu chắn hoặc hấp thụ sóng điện từ [31].

Tuy nhiên, phần lớn các nghiên cứu hiện tại về BNKT vẫn tập trung chủ yếu vào cải thiện tính chất điện thông qua doping đơn hoặc đồng doping tại các vị trí A hoặc B trong mạng perovskite, hoặc pha trộn BNKT với các hợp chất dạng $A'B'O_3$ khác [130]. Dù hướng biến tính này giúp nâng cao tổn hao điện môi và cải thiện khả năng hấp thụ vi sóng, nhưng hiệu suất thực tế vẫn chưa đạt yêu cầu ứng dụng. Đặc biệt, trong vùng tần số cao, độ từ thẩm của BNKT tương đối thấp, là yếu tố giới hạn đáng kể đối với hiệu quả hấp thụ sóng [31].

Do đó, để tối ưu hóa hiệu suất hấp thụ vi sóng và mở rộng băng thông hoạt động, việc tích hợp BNKT với các pha từ tính, điển hình là oxit spinel Fe_3O_4 , là hướng tiếp cận mới và khả thi có thể so sánh với hệ tổ hợp BTO với Fe_3O_4 đã được nghiên cứu trước đó [2, 55, 87, 117]. Sự kết hợp này không chỉ góp phần tăng tổn hao vi mô thông qua dẫn điện không đồng nhất, mà còn có thể tạo nên hiệu ứng phân cực giao diện và phù hợp trở kháng, những cơ chế hấp thụ chủ đạo trong vùng GHz. Bên cạnh đó, việc khai thác các đặc tính phi tuyến và hiệu ứng trễ điện môi của BNKT có thể mở ra triển vọng phát triển vật liệu hấp thụ sóng thông minh, có khả năng điều biến thích ứng theo môi trường điện từ. Tổng thể, các vật liệu trên nền BaTiO_3 và BNKT được đánh giá là những ứng viên đầy tiềm năng cho thế hệ vật liệu hấp thụ sóng điện từ mới, đặc biệt trong bối cảnh yêu cầu về tính thân thiện môi trường, không chứa chì, cấu trúc linh hoạt và hiệu suất hấp thụ cao ngày càng được đề cao trong các ứng dụng quân sự và dân dụng hiện đại.

Trong khuôn khổ nghiên cứu luận án này, vật liệu tổ hợp điện môi/từ trên cơ sở BNKT@Fe₃O₄ có cấu trúc micro–nano lần đầu tiên được nghiên cứu chế tạo và khảo sát các đặc trưng cấu trúc, vi mô mà một số tính chất quang, từ và đặc biệt là khả năng hấp thụ sóng điện từ trong dải tần số từ 2 đến 18 GHz.

1.5. Tổng kết chương 1

Chương 1 đã trình bày tổng quan về đặc điểm cấu trúc và tính chất của các vật liệu BTO, BNKT và Fe₃O₄; các cơ sở lý thuyết liên quan đến khả năng tích trữ năng lượng của hệ tụ gồm điện môi, khả năng hấp thụ sóng điện từ, cũng như các phương pháp đánh giá hiệu quả hấp thụ. Đồng thời, vai trò của các vật liệu tổ hợp điện môi/từ có cấu trúc micro–nano trong việc nâng cao hiệu suất lưu trữ năng lượng và khả năng hấp thụ sóng điện từ cũng được phân tích. Trên cơ sở đó, luận án tập trung nghiên cứu chế tạo và khảo sát cấu trúc tinh thể, vi cấu trúc, cùng một số tính chất đặc trưng (quang, điện và từ) của các vật liệu tổ hợp điện môi/từ cấu trúc micro–nano trên nền BTO, BNKT kết hợp với Fe₃O₄. Ngoài ra, khả năng lưu trữ năng lượng và hấp thụ sóng điện từ của các hệ vật liệu này cũng sẽ được phân tích và đánh giá.

Chương 2

CÁC PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

Quá trình nghiên cứu chế tạo và khảo sát tính chất của một số vật liệu cấu trúc micro–nano trong luận án này có thể được mô tả thông qua bốn bước cơ bản, cụ thể như sau: (i) chế tạo và xử lý mẫu; (ii) phân tích cấu trúc, vi mô và thành phần; (iii) khảo sát một số tính chất đặc trưng của vật liệu; (iv) thử nghiệm trong một số ứng dụng thực tế tích trữ năng lượng và hấp thụ sóng điện từ và (v) xây dựng chương trình mô phỏng tính toán độ dày tối ưu. Các phương pháp thực nghiệm được thực hiện trên nhiều thiết bị chế tạo và phân tích khác nhau, ở các phòng thí nghiệm khác nhau.

Trong chương 2 này, luận án tập trung trình bày một số phương pháp thực nghiệm chủ yếu như: các phương pháp chế tạo vật liệu cấu trúc micro–nano bằng phương pháp hóa (thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng, đồng kết tủa, sol-gel và đồng kết tủa hai bước) hay phương pháp vật lý (nghiên bi ướt); quy trình chế tạo tụ điện môi; đo đặc tính nạp xả tụ sử dụng mạch nạp xả RC và nghiên cứu tính chất hấp thụ sóng điện từ bằng hệ phân tích trở kháng với kỹ thuật đường truyền đồng trục. Bên cạnh đó, các phương pháp thực nghiệm khác (phổ biến hơn) cũng được giới thiệu ngắn gọn.

2.1. Phương pháp chế tạo vật liệu cấu trúc micro–nano

Các vật liệu cấu trúc micro–nano dưới dạng bột có thể được chế tạo bằng nhiều kỹ thuật hay phương pháp khác nhau nhưng có thể chia thành hai phương pháp chính là phương pháp vật lý và phương pháp hóa học.

Phương pháp vật lý thường sử dụng các kỹ thuật như nghiền cơ học, phun, nổ hoặc phun xạ vật liệu để chế tạo bột có cấu trúc micro–nano. Các vật liệu được tạo ra thông qua các quá trình tác động cơ học hoặc nhiệt có kích thước, cấu trúc đồng đều. Tuy nhiên, phương pháp này đòi hỏi thiết bị phức tạp và tiêu tốn năng lượng cao hay có thể gây ra ô nhiễm tiếng ồn.

Phương pháp hóa học như thủy phân nhiệt, đồng kết tủa, hoặc sol-gel giúp tạo ra bột nano thông qua các phản ứng hóa học ở nhiệt độ và áp suất thường thấp hơn

phương pháp vật lý. Phương pháp này có ưu điểm vượt trội về khả năng điều chỉnh kích thước và tính chất của vật liệu, chi phí thấp và dễ dàng kiểm soát quy trình sản xuất. Chính vì tính linh hoạt, có thể sản xuất số lượng lớn và hiệu quả kinh tế mà phương pháp hóa học thường được ưu tiên sử dụng.

Trong luận án này, các vật liệu cấu trúc micro–nano đơn pha và tổ hợp đã được chế tạo bằng các phương pháp khác nhau nhưng hầu hết đều là phương pháp hóa học. Các phương pháp cụ thể được sử dụng để chế tạo vật liệu đơn pha BTO, Fe_3O_4 và BNKT lần lượt tương ứng là thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng, đồng kết tủa và sol-gel. Thêm vào đó, hệ vật liệu tổ hợp $\text{BNKT}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ cũng được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa hai bước. Ngoài ra, hai hệ vật liệu tổ hợp $\text{BTO}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ và $\text{BNKT}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ đã được chế tạo khi sử dụng thêm phương pháp vật lý (nghiền bi ướt) để trộn đều hai thành phần đơn pha đã chế tạo được.

Việc lựa chọn các phương pháp tổng hợp khác nhau cho từng loại vật liệu đơn pha và vật liệu tổ hợp trong khuôn khổ luận án là kết quả của một quá trình đánh giá dựa trên sự tương quan giữa bản chất hóa học, cấu trúc tinh thể đặc trưng của từng vật liệu và yêu cầu định hướng tính chất chức năng phù hợp với mục tiêu ứng dụng.

Mỗi loại vật liệu đơn pha sở hữu những đặc trưng riêng biệt về cấu trúc, thành phần và điều kiện công nghệ chế tạo. Do đó, không thể áp dụng một phương pháp tổng hợp duy nhất để đồng thời tối ưu hóa vi cấu trúc và các tính chất chức năng cho tất cả các hệ vật liệu. Việc lựa chọn các phương pháp tổng hợp riêng biệt cho từng vật liệu được thực hiện trên cơ sở lý thuyết và thực tiễn nghiên cứu trong lĩnh vực khoa học vật liệu hiện đại trên với sự tham khảo từ các công trình đã công bố. Điều này đảm bảo hiệu quả tổng hợp cao, phù hợp với điều kiện công nghệ chế tạo cũng như đạt được các tính chất vật lý mong muốn, đáp ứng đầy đủ mục tiêu nghiên cứu của luận án.

2.1.1. Chế tạo vật liệu BTO bằng phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng

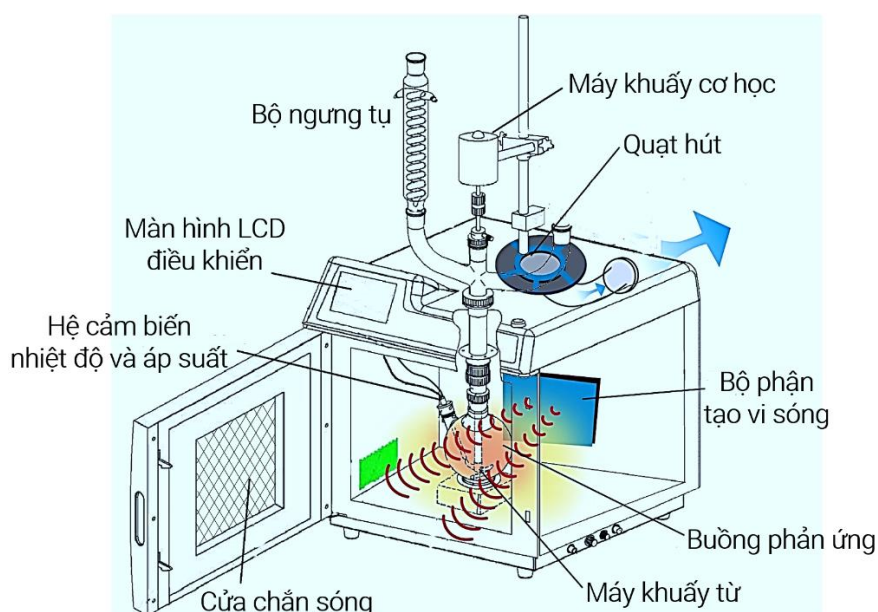
Ngày nay, phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng (microwave assisted hydrothermal method) là kỹ thuật đã được sử dụng rộng rãi để chế tạo vật liệu bột nano trong các phòng thí nghiệm. Phương pháp này có thể áp dụng cho nhiều loại vật liệu khác nhau, bao gồm oxit, sulfide, nitride và các hợp chất vô cơ khác, giúp tạo ra các bột nano với tính chất và cấu trúc khác nhau tùy thuộc vào ứng dụng [51, 106].

Nguyên tắc và các đặc trưng: Phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng kết hợp giữa quá trình thủy nhiệt (sử dụng nhiệt độ cao trong môi trường dung môi nước) và vi sóng (sử dụng năng lượng vi sóng để gia nhiệt). Quá trình này diễn ra trong điều kiện nhiệt độ và áp suất cao, thường trong một nồi áp suất hoặc bình phản ứng. Năng lượng vi sóng được sử dụng để làm nóng dung dịch tiền chất nhanh chóng và đồng đều, giúp tạo ra các phản ứng hóa học cần thiết để tổng hợp vật liệu. Các đặc trưng của phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng trong chế tạo vật liệu đó là tăng tốc độ phản ứng, tạo ra vật liệu với kích thước đồng đều, tiết kiệm năng lượng và thân thiện với môi trường so với phương pháp truyền thống [106, 138].

Các yếu tố ảnh hưởng: Một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình chế tạo vật liệu bột cấu trúc micro–nano bằng phương pháp này như: (i) công suất và tần số vi sóng, (ii) nhiệt độ và áp suất, (iii) thời gian thủy nhiệt, (iv) nồng độ tiền chất và dung môi và (v) chất xúc tác và pH. Các yếu tố này có thể tác động lẫn nhau và ảnh hưởng trực tiếp tới quá trình hình thành vật liệu cũng như tốc độ và hiệu suất của phản ứng. Việc điều chỉnh một cách hợp lý các yếu tố trên là rất quan trọng để có thể chế tạo thành công vật liệu bột nano với kích thước, hình dạng mong muốn và tính chất tối ưu cho ứng dụng cụ thể.

Cấu hình thiết bị thủy nhiệt vi sóng: Cấu hình khác nhau chủ yếu giữa các thiết bị này là do khác nhau về hệ bình phản ứng (bình thủy tinh, bình đơn hoặc hệ đa bình teflon) và các môđun hỗ trợ (rung siêu âm, UV, hệ khuấy và ngưng tụ). Sơ đồ minh họa một hệ thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng đơn giản được trình bày như Hình 2.1.

Trong luận án này, hệ thống lò phản ứng vi sóng (trạm phản ứng hóa học vi sóng đa chức năng) UWave-2000, của hãng SINEO, Trung Quốc được lắp đặt tại Viện Nano Đại học Phenikaa (PHENA) đã được sử dụng để chế tạo vật liệu BTO. Với bình phản ứng áp suất cao teflon đơn, dạng hình trụ dung tích 500 ml bên ngoài có lớp bảo vệ chống cháy nổ và khung gia cường. Nguồn vi sóng có tần số 2450 MHz, công suất trong khoảng 0 -1000 W, nhiệt độ hoạt động trong khoảng 0 - 900 °C sai số ± 1 °C, áp suất trong khoảng 0 - 5MPa với độ chính xác 0,01 MPa.

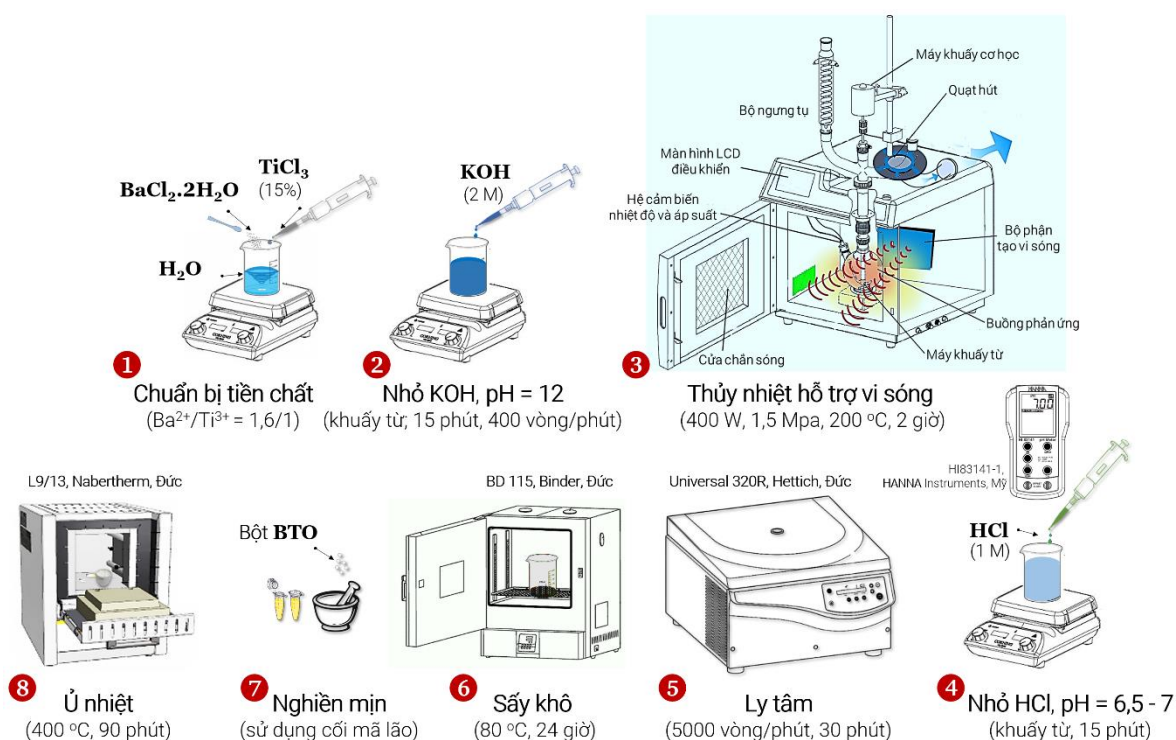


Hình 2.1. Sơ đồ minh họa một hệ thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng [88].

Các hóa chất sử dụng được thể hiện như trong Bảng 2.1. Nước cất hai lần được dùng trong hầu hết các thí nghiệm của luận án này.

Bảng 2. 1. Hóa chất sử dụng để chế tạo vật liệu BTO.

STT	Tên hóa chất	Ký hiệu	Độ tinh khiết	Hãng sản xuất
1	Barium chloride dihydrate	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\geq 99\%$	Xilong Scientific, Trung Quốc
2	Titanium (III) chloride	TiCl_3	$\geq 96\%$	Aladdin Scientific, Trung Quốc
3	Potassium hydroxide	KOH	$\geq 99\%$	Xilong Scientific, Trung Quốc
4	Acid hydrochloric	HCl	$\geq 95\%$	Xilong Scientific, Trung Quốc



Hình 2.2. Quy trình chế tạo BTO bằng phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng.

Quy trình chế tạo: Quy trình tổng hợp vật liệu bột BaTiO_3 bằng phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng được thực hiện lần lượt theo tám bước như Hình 2.2 [1, 51].

Bước 1: Cân một lượng $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cho vào cốc rồi thêm một lượng nước cất vừa đủ và khuấy ở tốc độ 400 vòng/phút trong thời gian 15 phút. Thêm từ từ TiCl_3 vào dung dịch $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ đã hòa tan sao cho đúng tỉ lệ mol $\text{Ba}^{2+}/\text{Ti}^{3+} = 1,6/1$.

Bước 2: Nhỏ từ từ dung dịch KOH (2M) vào hỗn hợp dung dịch trên, tiếp tục khuấy từ trong 15 phút với tốc độ 400 vòng/phút và điều chỉnh sao cho hỗn hợp mới có pH = 12 bằng cách sử dụng máy đo pH (HI83141-1, Hanna Instruments, Hoa Kỳ).

Bước 3: Cho hỗn hợp dung dịch vào bình áp suất cao và thiết lập các thông số thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng tại nhiệt độ 200 °C trong 2 giờ với áp suất là 1,5 MPa và công suất vào khoảng 400 W.

Bước 4: Thêm từ từ dung dịch HCl (1 M) vào hỗn hợp dung dịch thủy phân đã nguội để điều chỉnh pH trong khoảng 6,5–7.

Bước 5: Lọc/rửa nhiều lần sản phẩm bột thu được bằng nước cất 2 lần và đem đi ly tâm sử dụng máy ly tâm lạnh đa năng (Universal 320R, Hettich, Đức) với tốc độ 5000 vòng/phút trong 30 phút.

Bước 6: Sấy khô bột trắng đã thu được tại nhiệt độ 80 °C trong thời gian 24 giờ.

Bước 7: Nghiền sơ bộ bột trắng bằng cối mã lã.

Bước 8: Ủ nhiệt sơ bộ mẫu bột ở 400 °C trong 90 phút, sử dụng lò nung (L9/13, Nabertherm, Đức).

Mẫu bột trắng thu được là vật liệu BTO cần chế tạo, được đem đi khảo sát một số tính chất, sẵn sàng thực hiện các bước chế tạo vật liệu tổ hợp tiếp theo.

2.1.2. Chế tạo vật liệu Fe_3O_4 bằng phương pháp đồng kết tủa

Phương pháp đồng kết tủa (co-precipitation) là một phương pháp hóa học được sử dụng phổ biến trong các ngành công nghiệp như xử lý nước, môi trường, dược phẩm và sản xuất vật liệu. Phương pháp này dựa trên nguyên tắc là khi các ion trong dung dịch phản ứng với nhau, chúng tạo thành các hợp chất không tan (kết tủa) mà có thể tách ra khỏi dung dịch [10, 142].

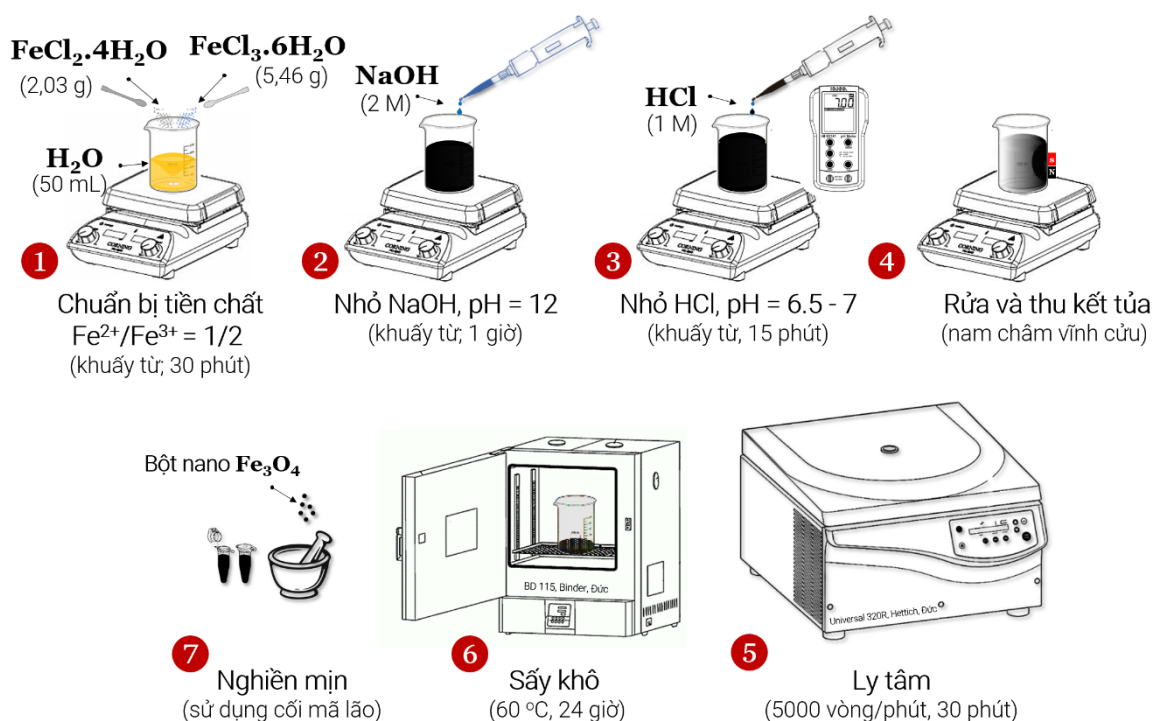
Các đặc trưng chính của phương pháp đồng kết tủa: Các chất được lựa chọn để tham gia phản ứng tạo kết tủa phải có khả năng tạo thành hợp chất kết tủa dưới điều kiện của phương pháp. Cụ thể, thông qua việc điều chỉnh, thay đổi nhiệt độ, pH hay nồng độ các chất hòa tan tham gia phản ứng có thể kiểm soát được quá trình tạo ra các ion hoặc hợp chất kết tủa. Hơn nữa, các chất hòa tan khác nhau (ví dụ, ion kim loại hoặc hợp chất hữu cơ) có thể kết tủa cùng nhau trong một dung dịch, tạo thành một hỗn hợp kết tủa đồng nhất. Đây được xem là phương pháp rất hữu ích trong quá trình chế tạo các vật liệu nano hay các vật liệu tổ hợp cấu trúc micro–nano, khi các thành phần cần được kết hợp chặt chẽ và đồng nhất. Ngoài ra, phương pháp này cũng dễ thực hiện, có thể áp dụng trong các quy mô khác nhau, từ phòng thí nghiệm đến quy mô công nghiệp không chỉ bởi vì chi phí thấp mà các dung dịch có nồng độ thấp

cũng có thể thực hiện được. Tuy nhiên, cần phải kiểm soát kỹ lưỡng về các yếu tố như pH, nhiệt độ để tránh kết tủa không mong muốn [10].

Bảng 2. 2. Hóa chất sử dụng để chế tạo vật liệu Fe_3O_4 .

STT	Tên hóa chất	Ký hiệu	Độ tinh khiết	Hãng sản xuất
1	Iron(II) chloride tetrahydrate	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	$\geq 99\%$	Sigma-Aldrich, Đức
2	Iron(III) chloride hexahydrate	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	$\geq 99\%$	Sigma-Aldrich, Đức
3	Sodium hydroxide	NaOH	$\geq 98\%$	Xilong Scientific, Trung Quốc
4	Acid hydrochloric	HCl	$\geq 95\%$	Xilong Scientific, Trung Quốc

Trong luận án này, vật liệu bột Fe_3O_4 cũng được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa đơn giản và được thực hiện tại Khoa Vật lý kỹ thuật và Công nghệ Nano, trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội. Các hóa chất cần chuẩn bị được thể hiện như Bảng 2.2.



Hình 2.3. Quy trình chế tạo vật liệu Fe_3O_4 bằng phương pháp đồng kết tủa.

Quy trình chế tạo: Vật liệu bột nano Fe_3O_4 được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa gồm bảy bước chính được trình bày cụ thể như Hình 2.3 [74].

Bước 1: Cân 5,46 g muối $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và 2,03 g muối $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ cho vào 50 mL nước cất hai lần. Khuấy từ khoảng 30 phút để hoàn tan hoàn toàn hai muối thu được hỗn hợp dung dịch muối có màu vàng nhạt với tỉ lệ mol $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 1/2$.

Bước 2: Nhỏ từ từ dung dịch NaOH (2 M) vào hỗn hợp dung dịch trên để điều chỉnh pH = 12 bằng. Khuấy từ có hỗ trợ gia nhiệt ở 70 °C trong 1 giờ để phản ứng xảy ra hoàn toàn.

Bước 3: Nhỏ dung dịch HCl (1 M) vào hỗn hợp dung dịch trên để điều chỉnh pH của dung dịch trong khoảng 6,5–7.

Bước 4: Thu lại kết tủa màu đen bằng phương pháp tách từ tính (sử dụng nam châm vĩnh cửu), rửa nhiều lần bằng nước cất hai lần.

Bước 5: Ly tâm mẫu với tốc độ 5000 vòng/phút trong 30 phút.

Bước 6: Sấy mẫu ở nhiệt độ 60 °C trong 24 giờ trong tủ sấy chân không.

Bước 7: Nghiền sơ bộ mẫu bằng cối mã lã thu được vật liệu bột Fe_3O_4 .

Mẫu bột được đem đi phân tích, khảo sát một số tính chất đặc trưng và chuẩn bị cho các bước chế tạo tổ hợp tiếp theo.

2.1.3. Chế tạo vật liệu BNKT bằng phương pháp sol-gel

Cho đến nay, phương pháp sol-gel (sol-gel method) đã trở thành một trong những phương pháp hóa học phổ biến và quan trọng nhất để chế tạo vật liệu, đặc biệt là các vật liệu bột nano và màng [20, 25, 108, 132]. Kỹ thuật này được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như: khoa học vật liệu, năng lượng, công nghệ điện tử, công nghệ quang tử, bán dẫn, công nghệ sinh học và y học.

Nguyên tắc: Phương pháp sol-gel là một kỹ thuật tổng hợp vật liệu ở trạng thái lỏng, trong đó các tiền chất (precursors) được hòa tan trong dung môi và trải qua các

phản ứng hóa học (thủy phân và ngưng tụ) để tạo ra gel rồi chuyển thành vật liệu rắn. Cụ thể, quy trình này bao gồm ba giai đoạn chính [3]:

(i) Giai đoạn hình thành sol: Hầu hết nguyên liệu thường dùng là các tiền chất kim loại (muối và alkoxide của các kim loại). Các alkoxide kim loại được biết đến là hợp chất có công thức hoá học dạng $M(OR)_n$ được thủy phân trong dung môi thích hợp để tạo ra các hạt nano lơ lửng trong dung dịch.

(ii) Giai đoạn gel hóa: Các hạt trong sol liên kết với nhau thông qua phản ứng ngưng tụ, có thể được thúc đẩy bằng tác nhân nhiệt độ, tạo thành mạng lưới không gian ba chiều, chuyển từ trạng thái lỏng sang trạng thái gel.

(iii) Giai đoạn xử lý nhiệt và kết tinh: Công đoạn này cần làm khô, bay hơi hết dung môi cũng như đốt cháy các hợp chất hữu cơ còn sót lại bằng cách sấy nhiệt. Vật liệu lúc này còn ở dạng vô định hình, để có vật liệu kết tinh cần phải trải qua bước nung, ủ nhiệt thích hợp giúp hoàn thiện cấu trúc của vật liệu.

Các đặc trưng của phương pháp: Phương pháp sol-gel cho phép kiểm soát kích thước hạt đến cấp độ nanomet, giúp cải thiện tính chất cơ, điện, quang học của vật liệu. Hơn nữa, nhiệt độ phản ứng không quá cao như phương pháp gốm truyền thống, tổng hợp vật liệu bằng cách thức này giúp tiết kiệm năng lượng, giảm sự bay hơi của các thành phần dễ bay hơi cũng như giảm chi phí sản xuất. Ngoài ra, phương pháp này còn kiểm soát, điều chỉnh tỉ lệ các nguyên tố trong vật liệu bằng cách thay đổi thành phần tiền chất hoặc dung môi, cho độ tinh khiết cao. Không chỉ phù hợp cho việc tổng hợp vật liệu nano, phương pháp sol-gel còn có khả năng chế tạo màng hay lớp phủ. Bằng cách nhúng (dip-coating) hoặc quay phủ (spin-coating) các lớp màng mỏng có độ đồng đều cao được chế tạo, ứng dụng trong điện tử và quang học. Mặt khác, quá trình gel hóa còn tạo ra vật liệu có độ rỗng xốp cao, phù hợp cho ứng dụng trong chất xúc tác, cảm biến và lưu trữ năng lượng. Đặc biệt, phương pháp này cũng dễ dàng tích hợp với nhiều công nghệ khác như in 3D, phủ nano và tổng hợp vật liệu lai, composite để tạo ra các hệ vật liệu tiên tiến. Với những ưu điểm vượt trội, phương

pháp sol-gel cũng đã được lựa chọn để chế tạo vật liệu BNKT dưới dạng bột và màng [25].

Các quy trình chế tạo vật liệu bột BNKT trong luận án đã được thực hiện tại Khoa Vật lý kỹ thuật và Công nghệ Nano, trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội. Theo đó, một số tiền chất và dung môi được chuẩn bị như Bảng 2.3.

Bảng 2. 3. Hóa chất sử dụng để chế tạo vật liệu BNKT.

STT	Tên hóa chất	Ký hiệu	Độ tinh khiết	Hãng sản xuất
1	Bismuth(III) nitrate pentahydrate	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\geq 98\%$	Sigma-Aldrich, Đức
2	Axit acetic	CH_3COOH	$\geq 99\%$	Xilong Scientific, Trung Quốc
3	Acetylacetone	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	$\geq 96\%$	Xilong Scientific, Trung Quốc
4	Titanium(IV) isopropoxide	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	$\geq 97\%$	Sigma-Aldrich, Đức
5	Potassium nitrate	KNO_3	$\geq 99\%$	Sigma-Aldrich, Đức
6	Sodium nitrate	NaNO_3	$\geq 99\%$	Sigma-Aldrich, Đức

2.1.3.1. Quy trình chế tạo bột BNKT

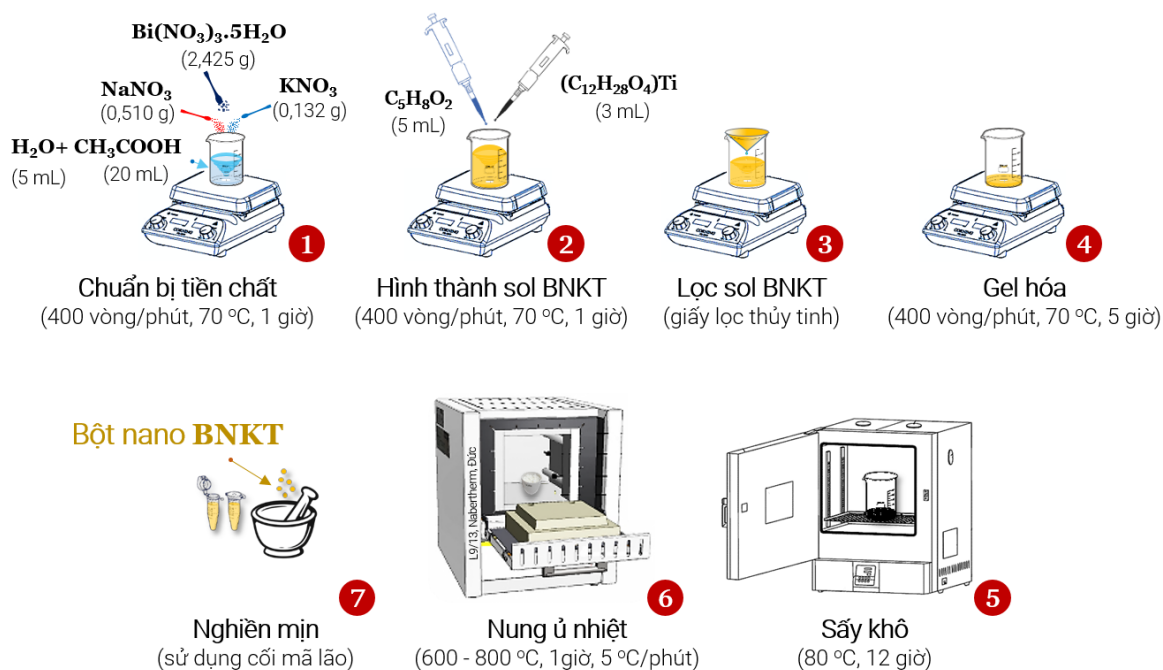
Vật liệu bột BNKT đã được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel với quy trình bao gồm bảy bước khác nhau và được thể hiện tuần tự như trong Hình 2.4 [108].

Bước 1: Cân chính xác các tiền chất hóa học ban đầu bao gồm các muối nitrat: KNO_3 , NaNO_3 và $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ theo tỷ lệ và hòa tan hoàn toàn lần lượt các muối trong hỗn hợp dung môi gồm 5 mL nước cất hai lần và 20 mL CH_3COOH .

Bước 2: Thêm 5 mL $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ vào hỗn hợp dung dịch trên trước khi tiếp tục nhỏ từ từ 3 mL $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$. Hỗn hợp sol BNKT có màu vàng nhạt, được khuấy liên tục trong 1 giờ bằng máy khuấy từ và gia nhiệt ở 70 °C.

Bước 3: Lọc sol BNKT bằng giấy lọc sợi thủy tinh.

Bước 4: Khuấy từ và gia nhiệt sol BNKT ở 70 °C trong 5 giờ để bay bớt dung môi hình thành gel BNKT.



Hình 2.4. Quy trình chế tạo bột BNKT bằng phương pháp sol-gel.

Bước 5: Sấy mẫu trong tủ sấy ở 80 °C trong 12 giờ.

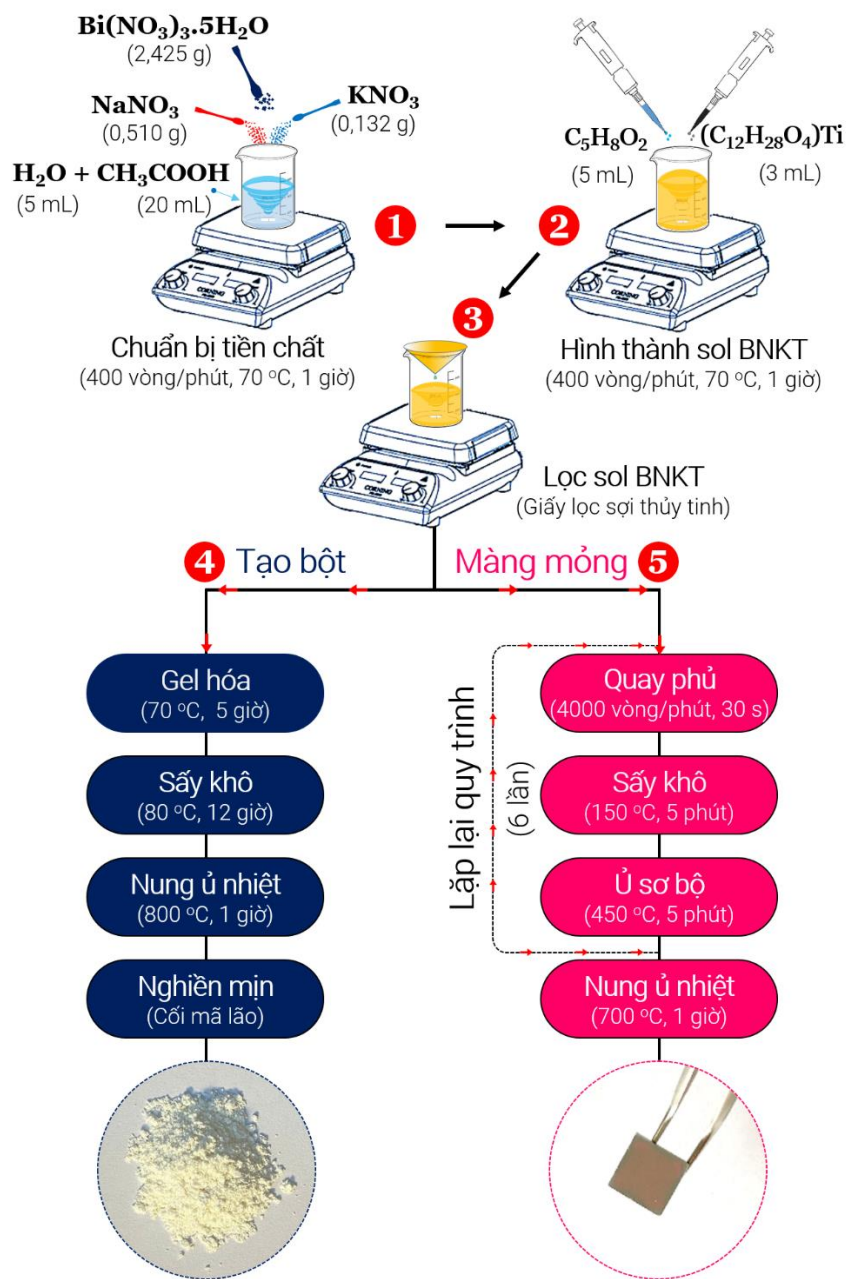
Bước 6: Nung xerogel thu được ở các nhiệt độ khác nhau từ 600–800 °C trong 1 giờ với tốc độ gia nhiệt là 5 °C/phút trong điều kiện không khí.

Bước 7: Nghiền sơ bộ bột BNKT thu được và đem phân tích cấu trúc tinh thể, vi mô và một số tính chất trước khi tiến hành các bước tiếp theo.

2.1.3.2. Quy trình chế tạo màng BNKT

Không chỉ chế tạo được bột, phương pháp sol-gel còn có thể chế tạo màng. Trong luận án này, màng BNKT cũng được chế tạo và trình bày như Hình 2.5 [25, 29, 131].

Theo đó, các bước tạo sol BNKT trong quá trình chế tạo màng tương tự như trong quá trình chế tạo bột BNKT. Tuy nhiên, sau khi lọc bằng giấy lọc, sol BNKT được khuấy từ, gia nhiệt để bay bớt dung môi và tiến hành tạo màng bằng phương pháp quay phủ (spin coating).



Hình 2.5. Quy trình chế tạo bột và màng BNKT bằng phương pháp sol-gel.

Nhỏ sol BNKT trên đế Pt(111)/Ti/SiO₂/Si đã chuẩn bị sẵn và tiến hành quay phủ với tốc độ quay 4000 vòng/phút trong 30 giây sử dụng thiết bị quay phủ (Delta 6RC, Suss MicroTec, Đức). Sau đó gia nhiệt 150 °C trong vòng 5 phút ở điều kiện môi trường không khí rồi tiếp tục được đem màng đi ủ sơ bộ ở 450 °C trong vòng 10 phút. Lặp lại quy trình quay phủ chế tạo từng lớp màng như vậy khoảng 6 lần trước khi đem mẫu màng đi nung kết tinh ở 700 °C khoảng 1 giờ sử dụng lò nung

(GSL1600X, MTI, Hoa Kỳ). Tốc độ gia nhiệt của lò nung là 5 °C/phút trong điều kiện không khí. Màng BNKT thu được cũng được đem đi phân tích về cấu trúc tinh thể, vi mô và một số tính chất đặc trưng.

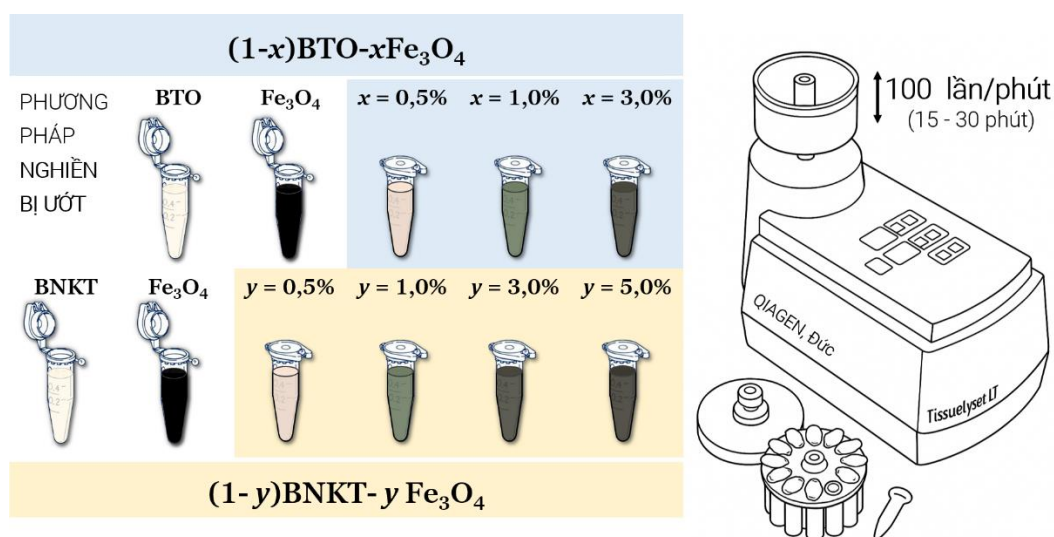
2.1.4. Chế tạo các vật liệu tổ hợp điện môi/ Fe_3O_4 cấu trúc micro–nano

Từ các vật liệu bột nano đơn đã được chế tạo trước đó, bao gồm BTO, Fe_3O_4 và BNKT, các hệ vật liệu tổ hợp mới BTO– Fe_3O_4 và BNKT– Fe_3O_4 đã được tổng hợp thông qua phương pháp nghiền bi ướt, trong đó các thành phần đơn được phối trộn trực tiếp với nhau. Bên cạnh đó, từ vật liệu đơn BNKT đã chế tạo, việc phân tán vào dung dịch tiền chất chứa ion $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ trong quá trình đồng kết tủa cũng cho phép hình thành một hệ vật liệu tổ hợp mới, ký hiệu BNKT@ Fe_3O_4 . Trong phạm vi luận án này đã áp dụng đồng thời cả hai phương pháp trên để tổng hợp và nghiên cứu nhiều hệ vật liệu tổ hợp khác nhau.

2.1.4.1. Chế tạo vật liệu tổ hợp bằng phương pháp nghiền bi ướt

Phương pháp nghiền bi ướt: Đây là một kỹ thuật phổ biến trong chế tạo bột gốm điện môi, vật liệu từ, xúc tác, hợp kim đặc biệt là vật liệu tổ hợp composite để đảm bảo sự phân tán tốt của các thành phần. Phương pháp này khá đơn giản với cơ chế là sử dụng bi nghiền (thường bằng zirconia hoặc thép không gỉ) để tác động cơ học lên hỗn hợp bột, giúp phá vỡ, giảm kích thước hạt hay phân tán đồng đều các thành phần. Môi trường phân tán thường là dung dịch còn đóng vai trò quan trọng giúp giảm sự co cụm, vón cục và cải thiện sự đồng nhất của hỗn hợp. Khi thiết bị nghiền quay hoặc rung lắc giúp bi nghiền va đập và mài mòn nguyên liệu, làm tăng hiệu suất trộn đều.

Đặc trưng nhất của phương pháp: Đó là khả năng phân bố đồng đều các thành phần, giảm hiện tượng kết tụ hạt. Dung dịch còn bay hơi nhanh nên bột sau nghiền bi ướt có thể thu hồi một cách dễ dàng mà không để lại tạp chất. Ngoài ra, nghiền bi ướt còn kiểm soát tốt các thành phần nghiền trộn, hạn chế hiện tượng mất mát hoặc bay hơi vì nhiệt.



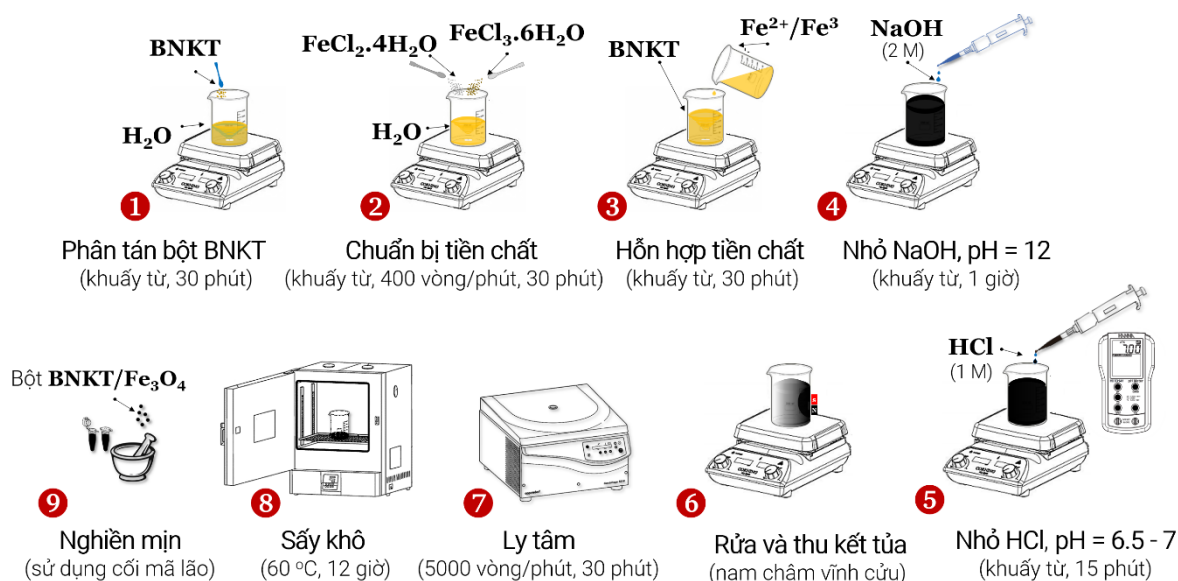
Hình 2.6. Hệ vật liệu tổ hợp chế tạo bằng phương pháp nghiền bi ướt.

Trong luận án này, hai hệ vật liệu tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$ và $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$ đã được chế tạo từ các tiền chất đơn pha lần lượt tương ứng là BTO và Fe_3O_4 ; BNKT và Fe_3O_4 . Trong đó, $x = 0; 0,5; 1; 3\%$ và $y = 0; 0,5; 1; 3; 5\%$ tương ứng lần lượt là tỷ lệ thành phần phần trăm khối lượng của Fe_3O_4 trong hai mẫu tổ hợp trên.

Sau khi cân chính xác tỉ phần khối lượng của các thành phần đơn, hỗn hợp bột được cho vào ống đựng mẫu, phân tán trong dung dịch cồn và sử dụng bi zirconia có đường kính khác nhau từ 1–3 mm (tỉ lệ bi 10/1). Để có thể trộn đều các thành phần mà không phá hủy hay giảm kích thước mẫu, thiết bị trộn (TissueLyser LT, QIAGEN, Đức) đã được sử dụng với tốc độ lắc trộn mẫu chỉ khoảng 100–150 lần/phút trong thời gian 15–30 phút như Hình 2.6. Các mẫu sau đó được loại bỏ bi bằng ray lưới thép và đem đi sấy khô trong tủ sấy ở 60°C trong vòng 12 giờ. Sản phẩm mẫu tổ hợp dạng bột được tiến hành đem đi phân tích, khảo sát một số tính chất và thực hiện các bước chế tạo tụ điện gồm điện môi.

2.1.4.2. Chế tạo vật liệu tổ hợp bằng phương pháp đồng kết tủa hai bước

Quy trình chế tạo vật liệu tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$, với m là phần trăm khối lượng của BNKT ($m = 10; 20; 30$ và 50%), bằng phương pháp đồng kết tủa hai bước trong luận án được trình bày cụ thể như Hình 2.7.



Hình 2.7. Quy trình chế tạo vật liệu tổ hợp $m\text{BNKT}@(1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ bằng phương pháp đồng kết tủa hai bước.

Quy trình chế tạo vật liệu tổ hợp $m\text{BNKT}@(1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ thì tương tự như phương pháp đồng kết tủa Fe_3O_4 đã được trình bày trước đó. Tuy nhiên, ở phương pháp này còn có thêm bước phân tán bột BNKT đã được chế tạo trong nước bằng cách sử dụng bể rửa siêu âm (S100H, Elma, Đức) trong những công đoạn đầu tiên. Hỗn hợp dung dịch tiền chất muối Fe^{2+} , Fe^{3+} được thêm vào cốc chứa bột BNKT đã phân tán trước khi thực hiện phản ứng đồng kết tủa bằng cách nhỏ từ từ dung dịch NaOH (2 M). Các mẫu sau khi chế tạo được đem đi phân tích một số tính chất đặc trưng và chuẩn bị cho bước chế tạo mẫu hấp thụ sóng điện từ tiếp theo.

2.2. Các phương pháp phân tích tính chất của vật liệu

2.2.1. Các phương pháp phân tích cấu trúc tinh thể

Cấu trúc tinh thể của các vật liệu đơn pha và tổ hợp có thể được nghiên cứu bằng nhiều các kỹ thuật khác nhau.

Giản đồ nhiễu xạ tia X: Cấu trúc tinh thể của các mẫu vật liệu trong luận án này được đo trên các thiết bị nhiễu xạ tia X tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn Lâm

Khoa học Công nghệ Việt Nam với thiết bị XRD, D5005 Diffractometer, Bruker và tại Khoa Vật lý kỹ thuật Đại học Bách Khoa Hà Nội trên thiết bị X'Pert PRO, PANalytical, Anh với bức xạ $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$; 40 kV; 40 mA). Ngoài ra, phần mềm VESTA cũng được sử dụng cùng trong quá trình phân tích để mô phỏng cấu trúc không gian 3D của vật liệu với các tham số hằng số mạng được tính toán từ dữ liệu thực nghiệm XRD [102].

Quang phổ Raman: Đây là một phương pháp hữu hiệu trong nghiên cứu khoa học vật liệu, đặc biệt là có khả năng cung cấp thông tin chi tiết về cấu trúc và tính chất của vật liệu mà không phá hủy, cho kết quả nhanh chóng. Quang phổ Raman dựa trên hiệu ứng tán xạ Raman, trong đó ánh sáng laser tương tác với vật liệu và bị tán xạ. Sự dịch chuyển năng lượng đã cung cấp thông tin về các dao động mạng tinh thể hoặc dao động phân tử của vật liệu, giúp xác định chính xác các đặc trưng cấu trúc và tính chất vật lý của mẫu như: pha, khuyết tật, ứng suất, hiệu ứng thay đổi kích thước, tương tác hóa học và thành phần. Các kết quả được trình bày trong luận án được đo đạc trên thiết bị quang phổ Raman (XploRa PLUS, Horiba, Nhật bản) đặt tại Khoa Vật lý kỹ thuật Đại học Bách Khoa Hà Nội.

2.2.2. Các phương pháp phân tích cấu trúc vi mô

Kính hiển vi điện tử quét (SEM) hoạt động dựa trên nguyên lý tương tác giữa chùm điện tử với mẫu vật để tạo ra hình ảnh có độ phân giải cao, độ sâu trường ảnh lớn và có thể quan sát hình thái bề mặt và vi cấu trúc của vật liệu ở cấp độ nano.

Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) là kỹ thuật phân tích thành phần nguyên tố dựa trên nguyên lý tán xạ tia X đặc trưng của nguyên tử khi bị kích thích bởi chùm điện tử. EDX không chỉ giúp định tính nguyên tố, xác định các nguyên tố có mặt trong mẫu mà còn có thể định lượng nguyên tố, xác định tỉ lệ phần trăm giữa các nguyên tố đó. Ngoài ra, một bản đồ phân bố nguyên tố (elemental mapping) cũng được thiết lập và hiển thị. Các thiết bị phân tích cấu trúc vi mô của vật liệu trong luận án có độ chính xác cao như thiết bị SEM (S-4800, Hitachi, Nhật Bản) có tích hợp cả

EDX tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn Lâm Khoa học Công nghệ Việt Nam và thiết bị kính hiển vi điện tử để bàn (TM4000Plus, Hitachi, Nhật bản) tại Khoa Vật lý kỹ thuật, Đại học Bách Khoa Hà Nội. Ngoài ra, các phần mềm phân tích hình ảnh như ImageJ và Fiji cũng được sử dụng để xây dựng bản đồ phân bố kích thước hạt [30, 108].

2.2.3. Phương pháp khảo sát tính chất quang

Quang phổ hấp thụ và phản xạ khuếch tán UV–Vis (UV–Vis DRS): Đây là một phương pháp phân tích quang phổ sử dụng ánh sáng tử ngoại (UV) và khả kiến (Vis) để nghiên cứu tính chất quang học của vật liệu rắn, đặc biệt là các vật liệu dạng bột, màng và vật liệu bán dẫn. Nhờ ưu điểm không phá hủy mẫu, cho kết quả đáng tin cậy, quang phổ UV–Vis DRS là công cụ quan trọng trong phân tích E_g , xác định trạng thái oxy hóa và cấu trúc điện tử của các vật liệu xúc tác và quang điện. Trong luận án này, tính chất quang của các mẫu vật liệu được đo đạc trên thiết bị (V–750, Jasco, Hoa Kỳ) ở tốc độ quét 400 nm/phút đặt tại Khoa Vật lý kỹ thuật Đại học Bách Khoa Hà Nội.

2.2.4. Phương pháp khảo sát tính chất từ

Từ kế mẫu rung (VSM) là một phương pháp đo tính chất từ đặc trưng của vật liệu bằng cách xác định mô-men từ khi mẫu dao động trong từ trường ngoài. Nguyên tắc của phép đo dựa trên sự biến đổi thông lượng, tỉ lệ với từ độ tổng M , được gây ra bởi sự dịch chuyển của mẫu.

Trong luận án này, các phép đo từ ở nhiệt độ phòng với từ trường cực đại 5 kOe được thực hiện trên hệ VSM (7404, Lakeshore, Hoa Kỳ), đặt tại Khoa Vật lý Kỹ thuật và Công nghệ Nano, Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội. Thiết bị này cho phép ghi nhận sự biến thiên từ thông với độ chính xác của từ độ đạt đến 10^{-5} emu, do đó có thể sử dụng để khảo sát từ độ của các mẫu dạng màng và bột trong khoảng 10^{-3} – 10^2 emu. Đối với mẫu bột và khối, khối lượng được cân chính xác trước

khi đo, trong khi mẫu màng được xác định kích thước hình học và tiến hành đo với từ trường ngoài đặt vuông góc mặt phẳng màng.

2.2.5. Các phương pháp khảo sát tính chất điện của tụ điện môi

Các mẫu vật liệu đơn pha và tổ hợp sau khi chế tạo được phân tích cấu trúc tinh thể, vi mô, tính chất quang, từ và tiếp tục tiến hành quá trình xử lý mẫu tạo thành tụ điện gồm điện môi và khảo sát một số tính chất điện đặc trưng như: điện môi, sắt điện, tích trữ năng lượng và khả năng nạp – xả của tụ điện môi.

2.2.1.1. Quy trình chế tạo tụ điện gốm

Đối với các mẫu bột đã tổng hợp, bao gồm các vật liệu BTO, BNKT và các hệ tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$, $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$, sau khi khảo sát các tính chất đặc trưng, các hệ mẫu này được sử dụng để chế tạo tụ điện gốm điện môi. Mặc dù thành phần vật liệu có sự khác biệt, nhưng quy trình chế tạo tụ điện gốm điện môi đều tuân theo các bước nhất định. Vì vậy, trong phần này, luận án tập trung trình bày chi tiết quy trình chế tạo trên đối với mẫu bột BNKT điển hình.

Quy trình chế tạo tụ điện gốm điện môi BNKT này gồm các bước chính như Hình 2.8, cụ thể như sau:

Bước 1 – Chuẩn bị bột: Sấy khô bột BNKT đã chế tạo và cân theo đúng tỉ lệ khối lượng yêu cầu, sau đó nghiền trộn đều với khoảng 5% khối lượng polyvinyl alcohol (PVA). PVA đóng vai trò là chất phụ gia quan trọng, giúp các hạt bột liên kết với nhau thành hỗn hợp có độ kết dính cao, phân tán đồng đều, cải thiện khả năng tạo hình và giảm ma sát giữa bột với khuôn. Đồng thời, PVA dễ dàng bị loại bỏ trong quá trình gia nhiệt và đặc biệt góp phần nâng cao độ bền cơ học của viên ép.

Bước 2 – Ép viên: Ép định hình hỗn hợp bột trên bằng khuôn thép thành các viên dạng đĩa dẹt có đường kính 12 mm và độ dày khoảng 1,3–1,5 mm. Quá trình ép được thực hiện trên máy ép thủy lực (ZX0901E, Zhongxing, Trung Quốc) dưới áp suất khoảng 265 MPa.



Hình 2.8. Quy trình chế tạo tụ điện gốm điện môi BNKT.

Bước 3 – Nung thiêu kết: Sấy khô các viên ép sau khi tạo hình trong 24 giờ ở 70 °C rồi nung sơ bộ ở 550 °C trong 2 giờ nhằm loại bỏ hoàn toàn chất phụ gia PVA. Nung thiêu kết các viên ở 1100 °C trong 2 giờ với tốc độ gia nhiệt 5 °C/phút trong môi trường không khí, tạo thành gốm khối có cấu trúc bền vững.

Bước 4 – Phủ điện cực: Mài nhẵn và đánh bóng cẩn thận các viên gốm khối, sau khi thiêu kết và được làm nguội tự nhiên trong lò, bằng giấy nhám với độ mịn tăng dần từ P500 đến P2000 sử dụng máy mài và đánh bóng (EQ–Unipol – 802, MTI, Trung Quốc) cho đến khi đạt độ dày khoảng 1 mm. Các viên gốm khối được kiểm tra một số đặc tính đặc trưng và so sánh với mẫu bột ban đầu; những mẫu gốm BNKT có chất lượng tốt sẽ được chọn cho các bước tiếp theo. Các đặc tính của cả mẫu bột và mẫu gốm khối BNKT sẽ được trình bày chi tiết trong phần kết quả của nghiên cứu.

Phủ điện cực bạc trên cả hai bề mặt của các viên gốm khối BNKT bằng keo bạc rồi ủ ở 700 °C trong 0,5 giờ nhằm đảm bảo độ bám dính chắc chắn của lớp điện cực bạc (Ag) vào bề mặt mẫu. Các tính chất điện môi và sắt điện của gốm khối có thể được tiến hành khảo sát ngay sau bước này.

Bước 5, 6 – Lựa chọn và hàn chân kết nối: Để thuận tiện cho việc tích hợp với các mạch điện tử, hai dây dẫn kim loại có đường kính 0,65 mm được lựa chọn và hàn cố định vào cả hai bề mặt điện cực bạc của gốm khối BNKT, từ đó tạo thành một tụ điện gốm điện môi BNKT hoàn chỉnh.

Bước 7 – Đóng gói epoxy: Để bảo vệ các mối hàn cũng như ngăn ngừa ảnh hưởng của môi trường đến tụ điện gốm, mẫu tụ điện môi BNKT được đóng gói bằng phương pháp nhúng (dip-coating) trong hỗn hợp epoxy theo tỷ lệ 3A:1B, sau đó lưu hóa trong 24 giờ nhằm hình thành lớp phủ bảo vệ chắc chắn và bền vững.

Bước 8 – Kiểm tra và thử nghiệm: Sau khi hoàn tất quá trình chế tạo, tụ điện môi BNKT được kết nối với mạch điện tử RC để tiến hành kiểm tra các đặc tính nạp – xả, nhằm đánh giá khả năng hoạt động trước khi đưa vào ứng dụng thực tiễn.

2.2.1.2. Phương pháp khảo sát tính chất điện môi

Đo trở kháng điện môi là phương pháp phổ biến để khảo sát tính chất điện môi của vật liệu, sử dụng LCR meter trên cấu hình tụ điện phẳng. LCR Meter là thiết bị chuyên dụng dùng để xác định các thông số điện của vật liệu, bao gồm điện dung (C), điện trở (R), độ tự cảm (L) và đặc biệt là ε_r . Thông qua phép đo, có thể đánh giá khả năng phân cực của vật liệu dưới tác động của điện trường xoay chiều, từ đó xác định các thông số quan trọng như hằng số điện môi và $\tan \delta$ trong dải tần số xác định.

Trong nghiên cứu này, các phép đo được thực hiện bằng thiết bị LCR Meter (3550, TEGAM, Hoa Kỳ) đặt tại Khoa Vật lý Kỹ thuật và Công nghệ Nano. ε_r được tính toán từ mối quan hệ giữa điện dung với kích thước của mẫu: diện tích điện cực (A) và độ dày tụ điện phẳng (d), theo công thức (2.1) [120]:

$$\varepsilon_r = \frac{Cd}{\varepsilon_0 A} \quad (2.1)$$

trong đó, ε_0 là hằng số điện môi chân không ($8,854 \times 10^{-12}$ F/m).

2.2.1.3. Phương pháp khảo sát tính chất sắt điện và tích trữ năng lượng

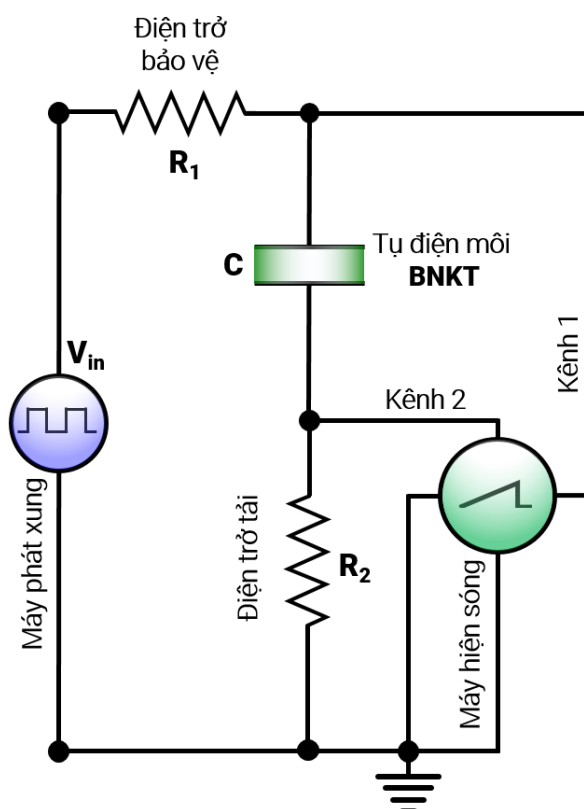
Đo đường cong P - E là một kỹ thuật quan trọng nhằm khảo sát tính chất sắt điện của vật liệu. Phương pháp này cho phép nghiên cứu mối quan hệ giữa độ phân cực điện (P) và điện trường ngoài (E), từ đó xác định các tham số đặc trưng như P_m , P_r và E_c . Đây là những thông số chính để đánh giá và phát triển vật liệu sắt điện trong các ứng dụng lưu trữ năng lượng và thiết bị điện tử tiên tiến. Nguyên lý của phép đo dựa trên khả năng định hướng và đảo ngược của các mô-men lưỡng cực điện trong vật liệu sắt điện dưới tác động của điện trường ngoài. Khi điện trường được quét theo cả chiều dương và âm, quá trình đảo ngược miền phân cực xảy ra, tạo nên đường cong điện trễ đặc trưng.

Từ đường cong $P-E$, có thể xác định được W_{rec} và η theo các công thức (1.6) và (1.8). Đây là những thông số quan trọng phản ánh tiềm năng ứng dụng của vật liệu trong các thiết bị lưu trữ năng lượng hiệu suất cao.

Trong nghiên cứu này, các đặc tính sắt điện của mẫu được đo ở nhiệt độ phòng bằng hệ đo đặc tính sắt điện (Sawyer–Tower Precision LC II, Radiant Technologies, Inc., Đức) đặt tại Khoa Vật lý Kỹ thuật, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội.

2.2.1.4. Phương pháp khảo sát đặc tính nạp - xả của tụ điện môi

Trong quá trình khảo sát đặc tính nạp – xả, tụ điện gốm điện môi BNKT được đo bằng hệ thống nạp – xả xung. Cụ thể, tụ điện được nạp bằng tín hiệu sóng vuông từ máy phát xung EZ (FG–7002C, LG, Hàn Quốc) với tần số 1 kHz và 10 kHz, sau đó xả qua điện trở tải (R_2).

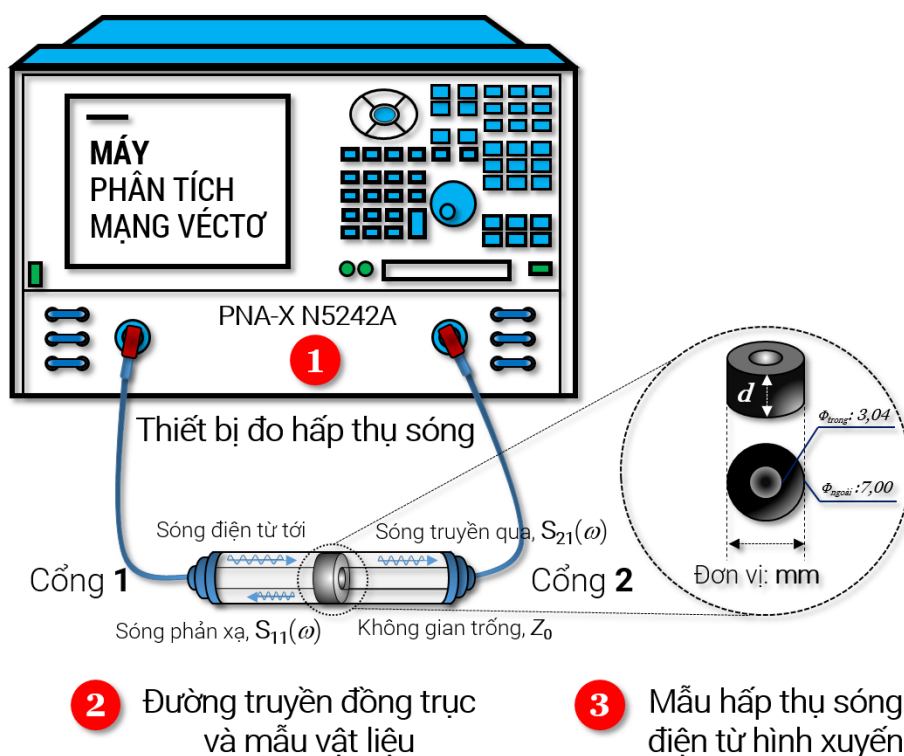


Hình 2.9. Sơ đồ mạch khảo sát khả năng nạp - xả của tụ điện gốm điện môi BNKT.

Các tín hiệu điện áp và dòng điện được ghi nhận bằng máy hiện sóng (DSO5102P, Hantek, Trung Quốc). Sơ đồ mạch điện tử tương đương, cùng với cách thức kết nối đến hai kênh đo của máy hiện sóng, được trình bày trong Hình 2.9. Trong quá trình nạp – xả của mạch RC , hằng số thời gian $\tau = RC$, cũng như tốc độ nạp và xả của tụ điện, được xác định [136].

2.2.6. Phương pháp khảo sát khả năng hấp thụ sóng điện từ

Đối với hệ vật liệu tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$, sau khi khảo sát cấu trúc tinh thể, vi mô và một số tính chất đặc trưng, các mẫu này được chế tạo thành vòng đồng trục để khảo sát khả năng hấp thụ sóng điện từ. Cụ thể, tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ được trộn với sáp parafin theo tỷ lệ 50% khối lượng, sau đó ép nhiệt để tạo thành các vòng đồng trục có đường kính ngoài $\Phi_{\text{ngoài}} = 7,0 \text{ mm}$ và đường kính trong $\Phi_{\text{trong}} = 3,04 \text{ mm}$, như thể hiện ở Hình 2.10.



Hình 2.10. Sơ đồ minh họa thiết bị khảo sát khả năng hấp thụ sóng điện từ của vật liệu tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Trong nghiên cứu này, đặc tính hấp thụ sóng điện từ của vật liệu được xác định bằng hệ thống đo theo phương pháp đường truyền, sử dụng máy phân tích mạng vector (VNA, PNA-X N5242A, Keysight) kết nối với ống dẫn sóng đồng trục, trong đó mẫu được đặt bên trong. Thí nghiệm được thực hiện tại Trường Đại học Lê Quý Đôn với sự hỗ trợ của Tiến sĩ Trần Quang Đạt và Tiến sĩ Nguyễn Trần Hà. Các tham số thu thập bao gồm ma trận tán xạ S : $S_{11}(\omega)$, $S_{21}(\omega)$, $S_{12}(\omega)$ và $S_{22}(\omega)$ trong dải tần số từ 2 đến 18 GHz. Dựa trên dữ liệu này, phương pháp NRW đã được áp dụng để tính toán Γ , R_L và khả năng hấp thụ sóng điện từ của vật liệu theo các công thức đã trình bày trước đó [12, 110].

2.3. Kết luận chương 2

Chương này đã trình bày các phương pháp thực nghiệm được sử dụng trong luận án. Trước hết là nguyên lý và quy trình tổng hợp bột nano (BTO, Fe_3O_4 , BNKT) bằng các phương pháp hóa học như thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng, đồng kết tủa, sol-gel. Tiếp đó các vật liệu tổ hợp điện/từ cấu trúc micro–nano được chế tạo bằng phương pháp nghiền bi ướt (BTO– Fe_3O_4 , BNKT– Fe_3O_4) và đồng kết tủa hai bước (BNKT@ Fe_3O_4). Chế tạo tụ điện gồm điện môi và mẫu vật liệu hấp thụ sóng điện từ. Bên cạnh đó, một số phương pháp phân tích cấu trúc tinh thể, cấu trúc vi mô và các kỹ thuật khảo sát tính chất quang, từ, điện môi, sắt điện, tích trữ năng lượng và hấp thụ sóng điện từ sử dụng các thiết bị XRD, phổ Raman, SEM, EDX, UV–Vis, VSM, LCR, Sawyer Tower Precision LC II và VNA cũng được mô tả.

Chương 3

NGHIÊN CỨU KHẢO SÁT TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU TỔ HỢP NANO $\text{BaTiO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$

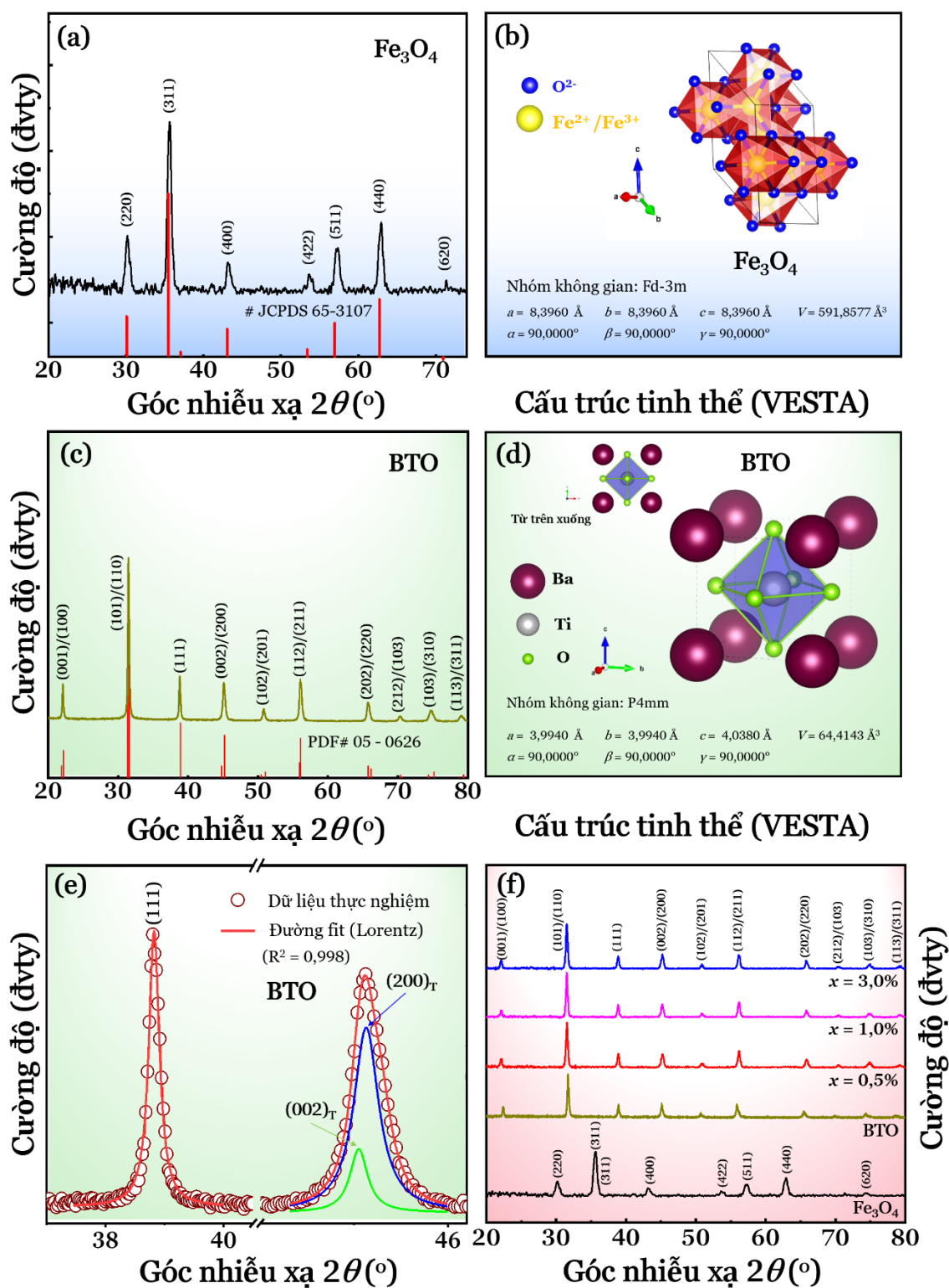
Trong chương này vật liệu gồm nano BaTiO_3 (BTO) được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng, trong khi vật liệu từ tính nano Fe_3O_4 được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa. Sử dụng các vật liệu này, tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$ với các tỉ lệ khối lượng $x = 0; 0,5; 1$ và 3% được chế tạo bằng kỹ thuật nghiền bi ướt, để tăng cường sự phân tán các hạt nano từ tính vào nền gốm. Các vật liệu sẽ được khảo sát về cấu trúc tinh thể sử dụng các kỹ thuật nhiễu xạ tia X (XRD) và phổ Raman; vi cấu trúc bề mặt bằng hiển vi điện tử quét (SEM) và thành phần nguyên tố bằng phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX). Ngoài ra, các tính chất quang học (UV–Vis), từ tính (VSM), điện môi, sắt điện và khả năng tích trữ năng lượng cũng được lần lượt nghiên cứu với các thiết bị đo chuyên dụng như UV–Vis, VSM, LCR, Sawyer Tower Precision LC II.

3.1. Cấu trúc tinh thể

Cấu trúc tinh thể của các mẫu Fe_3O_4 , BTO và tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$ sau khi chế tạo đã được khảo sát thông qua giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD), như minh họa trong Hình 3.1.

Giản đồ XRD của mẫu Fe_3O_4 , được thể hiện trong Hình 3.1(a), cho thấy sáu đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại các vị trí góc 2θ lần lượt vào khoảng $\sim 30,21^\circ$; $35,68^\circ$; $43,23^\circ$; $53,76^\circ$; $57,35^\circ$ và $63,01^\circ$. Các đỉnh này tương ứng với các mặt phẳng tinh thể (220), (311), (400), (422), (511) và (440), đặc trưng cho cấu trúc spinel điển hình của sắt từ Fe_3O_4 phù hợp với dữ liệu trong thẻ chuẩn JCPDS số 65-3107 [54, 83].

Hình 3.1(b) thể hiện cấu trúc tinh thể 3D của vật liệu Fe_3O_4 được mô phỏng bằng phần mềm VESTA với nhóm không gian $\text{Fd-}3\text{m}$.



Hình 3.1. Giản đồ XRD của các mẫu vật liệu Fe_3O_4 (a), BTO (c), tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$ (f) và vùng 2θ mở rộng từ $37-46,2^{\circ}$ của BTO (e). Cấu trúc tinh thể 3D của mẫu Fe_3O_4 (b) và BTO (d).

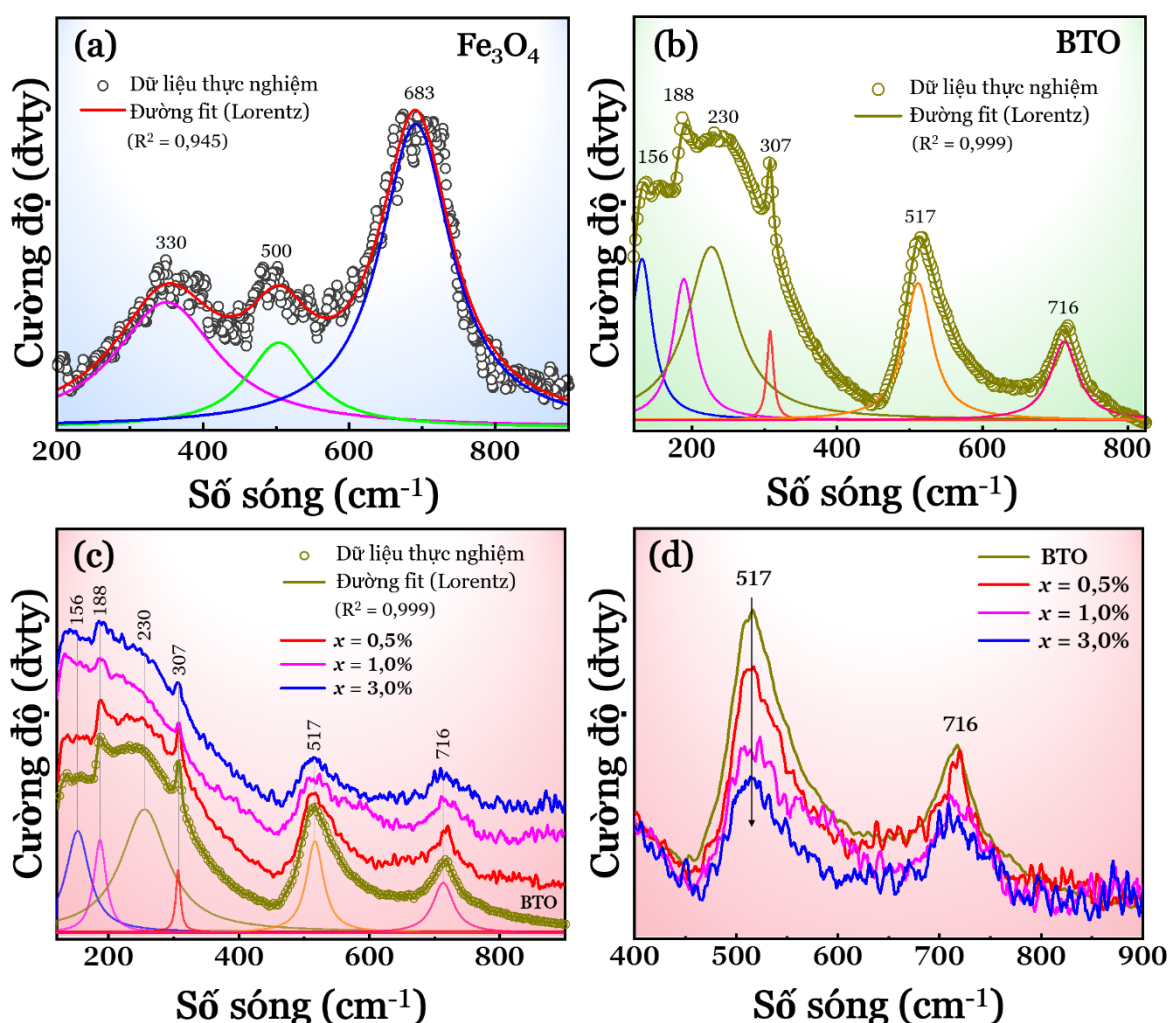
Đối với mẫu BTO, giản đồ XRD trong Hình 3.1(c) thể hiện các đỉnh nhiễu xạ rõ nét tại các góc $2\theta \sim 22,16^\circ$; $31,37^\circ$; $38,90^\circ$; $45,20^\circ$; $50,60^\circ$; $56,10^\circ$; $65,76^\circ$; $70,38^\circ$; $74,24^\circ$ và $79,21^\circ$, lần lượt tương ứng với các mặt phẳng (100), (110), (111), (002), (200), (201), (211), (220), (103), (310) và (311) của cấu trúc perovskite, phù hợp với cơ sở dữ liệu JCPDS số 05-0626 [50, 55]. Hiện tượng tách đỉnh giữa (002)_T và (200)_T tại $2\theta \sim 45,20^\circ$ như được chỉ ra trong Hình 3.1(e) cho thấy sự tồn tại của cấu trúc tứ giác, đặc trưng của pha sắt điện trong BTO [116]. Cấu trúc này cũng được thể hiện bằng mô phỏng như Hình 3.1 (d).

Trong khi đó, giản đồ XRD của các mẫu tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$, với các tỉ lệ khối lượng $x = 0$; 0,5; 1 và 3%, chủ yếu thể hiện các đỉnh đặc trưng của pha nền BTO như Hình 3.1(f). Việc chưa quan sát thấy hoặc nếu có nhưng cường độ rất nhỏ của các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho Fe_3O_4 là do lượng Fe_3O_4 trong các mẫu tổ hợp nằm dưới ngưỡng phát hiện ($\sim 5\%$ khối lượng) theo thông số giới hạn của thiết bị đo XRD.

Ngoài ra, phổ Raman ở nhiệt độ phòng của các mẫu Fe_3O_4 , BTO và tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$ cũng đã được khảo sát trong vùng số sóng từ 120 đến 900 cm^{-1} nhằm phân tích đặc trưng dao động mạng liên quan đến phân tử, nhóm nguyên tử có trong cấu trúc tinh thể của vật liệu tổ hợp. Cụ thể, Hình 3.2(a) thể hiện phổ Raman của mẫu Fe_3O_4 trong khoảng số sóng từ 200 đến 900 cm^{-1} . Ba đỉnh được quan sát tại khoảng 330 cm^{-1} , 500 cm^{-1} và 683 cm^{-1} , lần lượt tương ứng với các mode dao động đặc trưng T_{2g} , T_{2g} và A_{1g} của liên kết Fe–O ở vị trí bát diện, của ion kim loại ở vị trí bát diện/tứ diện và ở các phối trí của ion O^{2-} xung quanh ion kim loại trong cấu trúc mạng spinel điển hình. Những phổ đặc trưng này phù hợp với các dữ liệu Raman được công bố trước đó, xác nhận cấu trúc spinel của pha Fe_3O_4 [35, 62, 150].

Hình 3.2(b) trình bày phổ Raman của mẫu BTO trong dải số sóng từ 120 đến 825 cm^{-1} . Kết quả cho thấy sự hiện diện rõ của ba dải dao động rộng tại khoảng $\sim 230\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với mode dao động ngang đối xứng A1 là $\text{A}_1(\text{TO})_2$ của ion Ba^{2+} và O^{2-} , $\sim 517\text{ cm}^{-1}$ tương ứng mode dao động $\text{A}_1(\text{TO})_3$ của ion Ti^{4+} và O^{2-} , và ~ 716

cm^{-1} tương ứng mode dao động dọc đối xứng A_1 /dao động dọc đối xứng E là $A_1(\text{LO}_3)/E(\text{LO})$ của vị trí octahedral TiO_6 . Ngoài ra có vùng suy giảm cường độ tại dưới 200 cm^{-1} tương ứng với mode dao động $A_1(\text{TO})_1$ của ion Ba^{2+} và một đỉnh nhọn đặc trưng tại $\sim 307 \text{ cm}^{-1}$, tương ứng với mode dao động ngang và dọc đối xứng E là $E(\text{TO}_2 + \text{LO}_2)$ của ion Ti^{4+} . Những dao động này là đặc trưng cho cấu trúc tứ giác của BTO. Kết quả này phù hợp tốt với kết quả XRD và các nghiên cứu trước đó của Panomsuwan, Lawar và các cộng sự [78, 116].



Hình 3.2. Phổ Raman của các mẫu vật liệu đơn Fe_3O_4 (a), BTO (b) và tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$ (c, d).

Hình 3.2(c, d) thể hiện phổ Raman của các vật liệu tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$ trong cùng dải số sóng từ 120 đến 900 cm^{-1} và vùng mở rộng từ 400 đến 900 cm^{-1} .

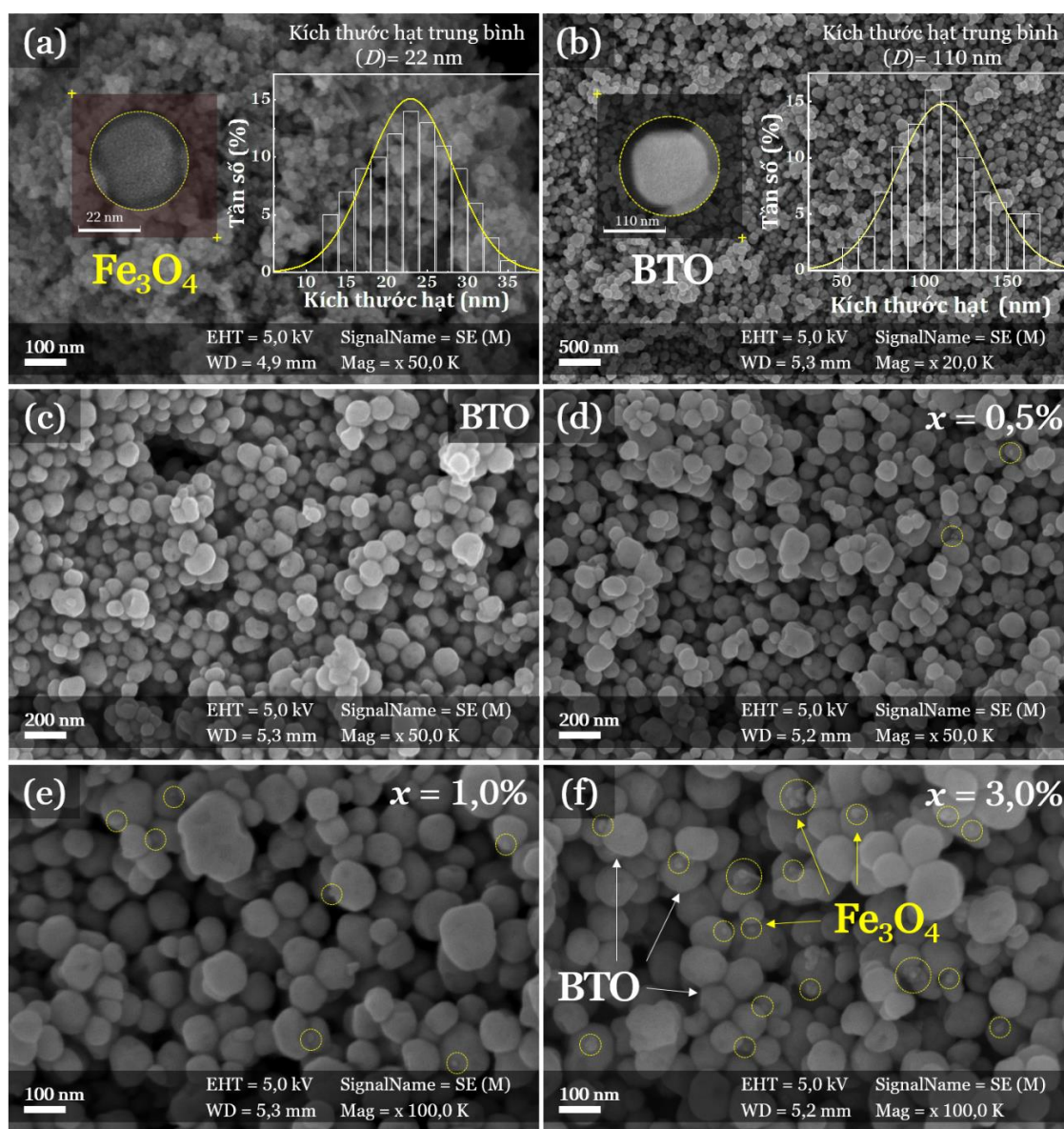
Các đặc trưng dao động của pha BTO được quan sát rõ trong các mẫu tổ hợp, đặc biệt trong mẫu có hàm lượng Fe_3O_4 thấp ($x = 0,5\%$). Khi tăng tỷ lệ Fe_3O_4 , phổ Raman xuất hiện các vùng giao thoa dẫn đến các đỉnh phổ của BTO bị giảm cường độ, bớt sắc nét. Sự thay đổi này cho thấy hiện tượng chồng chập dao động giữa hai pha vật liệu trong đó có sự gia tăng theo tỷ lệ Fe_3O_4 . Qua đây có thể thấy trong vật liệu tổ hợp có chứa pha Fe_3O_4 và lượng pha này tăng lên theo giá trị x . Đồng thời, có thể có sự tương tác vi mô giữa hai pha vật liệu làm ảnh hưởng đến tính chất dao động mạng tinh thể của hệ vật liệu tổ hợp.

3.2. Cấu trúc vi mô

Sau khi phân tích cấu trúc tinh thể, các mẫu đơn Fe_3O_4 , BTO và tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$ tiếp tục được khảo sát cấu trúc vi mô sử dụng kính hiển vi điện tử quét (SEM), như trình bày trong Hình 3.3. Hình 3.3(a) cho thấy các hạt của mẫu Fe_3O_4 có kích thước tương đối đồng đều và có xu hướng kết đám thành từng cụm. Để có thể xác định kích thước hạt, các ảnh SEM đã được xử lý bằng phần mềm ImageJ (phiên bản 1.54k, phát triển bởi Wayne Rasband, NIH, Bethesda, MD, Hoa Kỳ) [141]. Từ biểu đồ phân bố kích thước hạt của mẫu Fe_3O_4 cho thấy dải kích thước khá hẹp, dao động từ 12 đến 35 nm, với kích thước trung bình khoảng 22 nm.

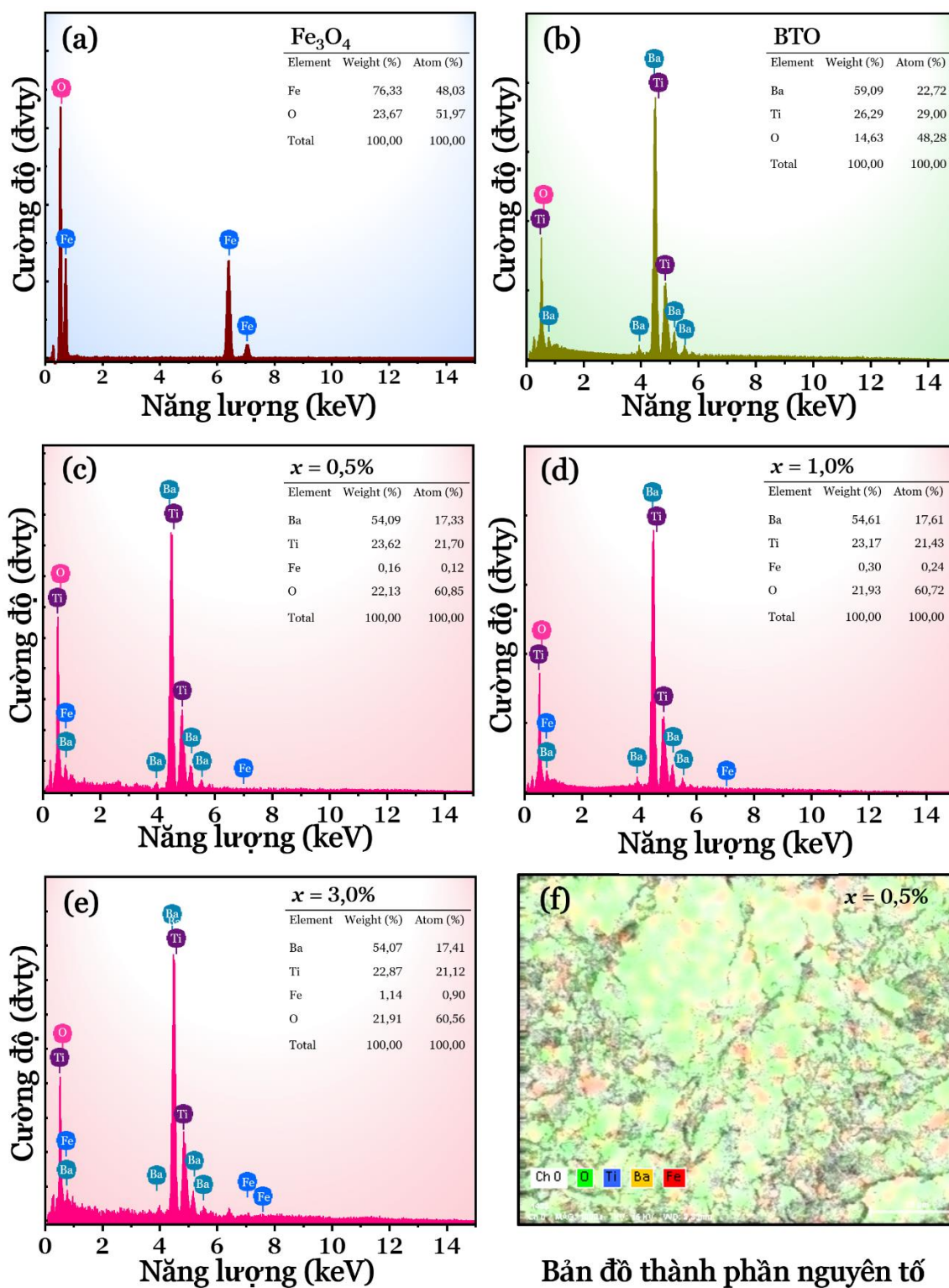
Hình 3.3(b, c) trình bày hình ảnh SEM của mẫu BTO, thể hiện rõ ràng các hạt có biên sắc nét, kích thước phân bố rộng từ khoảng 55 đến 160 nm. Phân tích hình thái học cho thấy kích thước hạt trung bình đạt khoảng 110 nm. Giá trị này lớn hơn hẳn mẫu Fe_3O_4 và cũng khá tương đồng với kết quả gần đây được báo cáo bởi Touach và cộng sự [158].

Đối với các mẫu tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$, ảnh SEM trong Hình 3.3(d–f) cho thấy sự tồn tại của hai quần thể hạt có kích thước khác biệt. Các hạt có kích thước lớn hơn (khoảng 60–160 nm) được xác định thuộc pha nền BTO, trong khi các hạt nhỏ hơn đáng kể (khoảng 20–35 nm) có thể quy cho pha Fe_3O_4 và phân bố ngày càng dày đặc khi hàm lượng Fe_3O_4 tăng.



Hình 3.3. Ảnh SEM của các mẫu vật liệu Fe_3O_4 (a), BTO (b, c) và mẫu tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$ (d-f). Biểu đồ phân bố kích thước hạt trung bình của các mẫu đơn pha chèn thêm ở (a, b).

Kết quả quan sát từ ảnh SEM Hình 3.3(c, d) cho thấy kích thước hạt giữa mẫu đơn BTO và mẫu tổ hợp với $x = 0,5\%$ hầu như không có sự khác biệt đáng kể dưới cùng điều kiện phóng đại. Điều này được giải thích là do điều kiện chế tạo mẫu ban đầu với tốc độ chậm và thời gian ngắn, thiết bị lắc trộn chỉ cung cấp năng lượng cơ học phù hợp với mục đích chính là trộn đồng đều hai thành phần thay vì phá vỡ hay làm giảm đáng kể kích thước hạt.



Hình 3.4. Phổ EDX của các mẫu vật liệu Fe_3O_4 (a), BTO (b) và tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$ (c-e). Bản đồ phân bố các nguyên tố trên bề mặt của mẫu tổ hợp với $x = 0,5\%$ (f).

Thành phần nguyên tố hóa học và sự phân bố của chúng trong các mẫu đơn Fe_3O_4 , BTO và tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$ (với $x = 0,5; 1$ và 3% khối lượng) đã được khảo sát thông qua kỹ thuật EDX, như minh họa trong Hình 3.4.

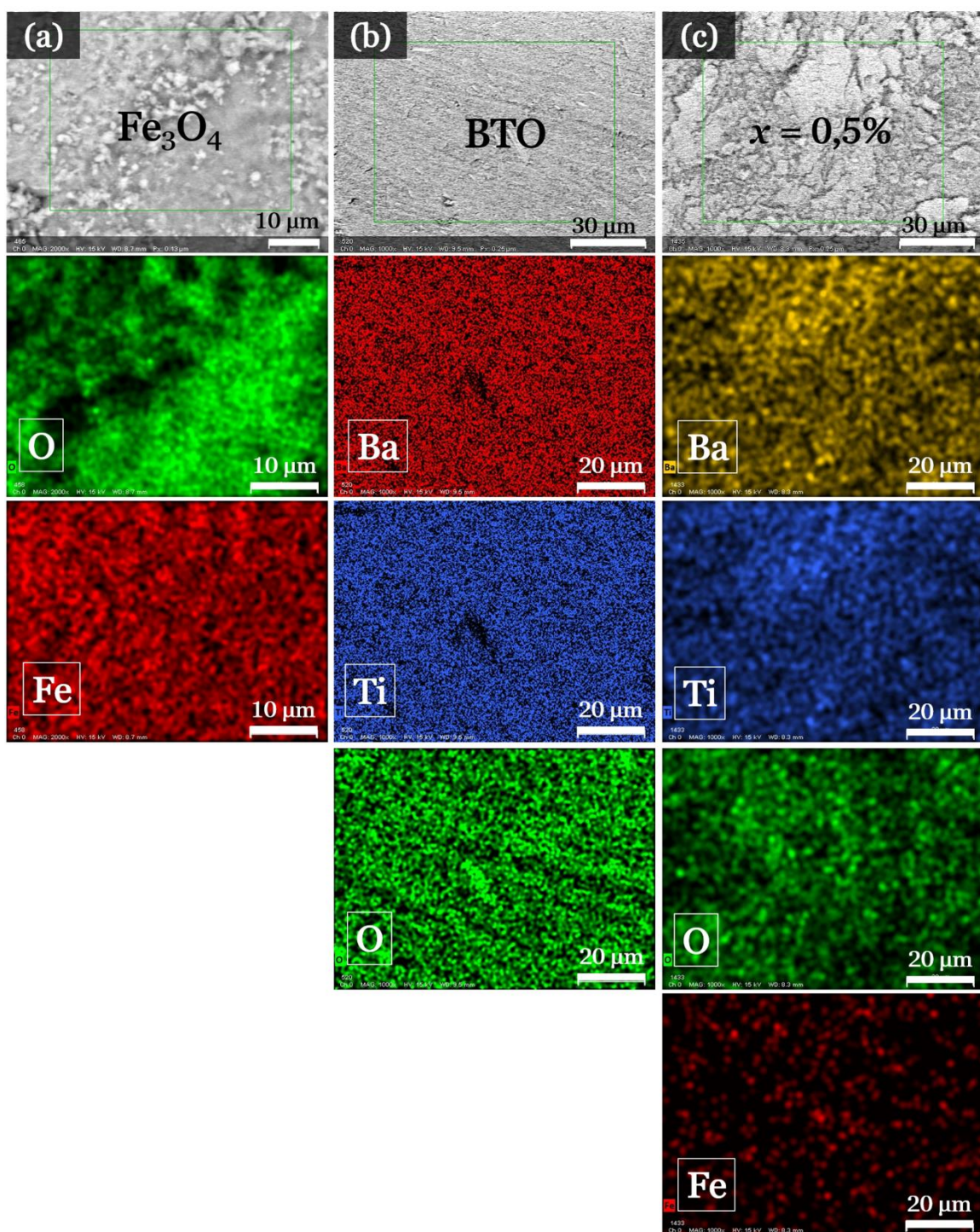
Đối với mẫu Fe_3O_4 (Hình 3.4(a)), phổ EDX cho thấy sự xuất hiện của các nguyên tố Fe và O, là hai nguyên tố tạo thành mạng tinh thể spinel, mà không ghi nhận thêm nguyên tố nào khác. Cường độ và vị trí đỉnh phổ của Fe và O phù hợp với nghiên cứu trước đó [148].

Tương tự, phổ EDX của mẫu BTO (Hình 3.4(b)) cũng cho thấy sự hiện diện đồng thời của các nguyên tố Ba, Ti và O với cường độ và vị trí đỉnh phổ đặc trưng [158]. Các bảng dữ liệu kèm theo trong mỗi hình cho thấy thành phần nguyên tố tại các vùng khảo sát có tính đại diện cho toàn bộ mẫu với sự thiếu một phần của oxy.

Đối với các mẫu tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$ (Hình 3.4(c–e)), phổ EDX cho thấy sự đồng hiện diện của các nguyên tố đặc trưng từ cả hai pha: Fe, O (từ Fe_3O_4) và Ba, Ti, O (từ BTO). Đáng chú ý, khi tăng hàm lượng x của pha Fe_3O_4 trong mẫu tổ hợp, cường độ và tỷ lệ nguyên tố Fe ghi nhận được từ kết quả EDX cũng tăng theo. Mối tương quan giữa hàm lượng x và tỷ phần nguyên tử Fe thu được trong các mẫu tổ hợp là gần như tuyến tính.

Bên cạnh phổ EDX, bản đồ phân bố nguyên tố cũng được thực hiện nhằm khảo sát trực quan sự phân bố về không gian của các nguyên tố có trong mẫu được thể hiện như Hình 3.4(f) và Hình 3.5.

Kết quả khảo sát đối với các mẫu Fe_3O_4 , BTO và mẫu tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$ đại diện với $x = 0,5\%$ cho thấy sự phân bố không gian đồng đều trên bề mặt mẫu của các nguyên tố trong vùng khảo sát. Mỗi nguyên tố Fe, O, Ba và Ti đều được xác định rõ ràng cho thấy hiệu quả của quá trình pha trộn bằng nghiền bi ướt trong việc chế tạo vật liệu tổ hợp cấu trúc micro–nano.



Hình 3.5. Bản đồ phân bố nguyên tố của các mẫu vật liệu Fe_3O_4 (a), BTO (b) và tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$ với $x = 0,5\%$ (c).

3.3. Tính chất quang

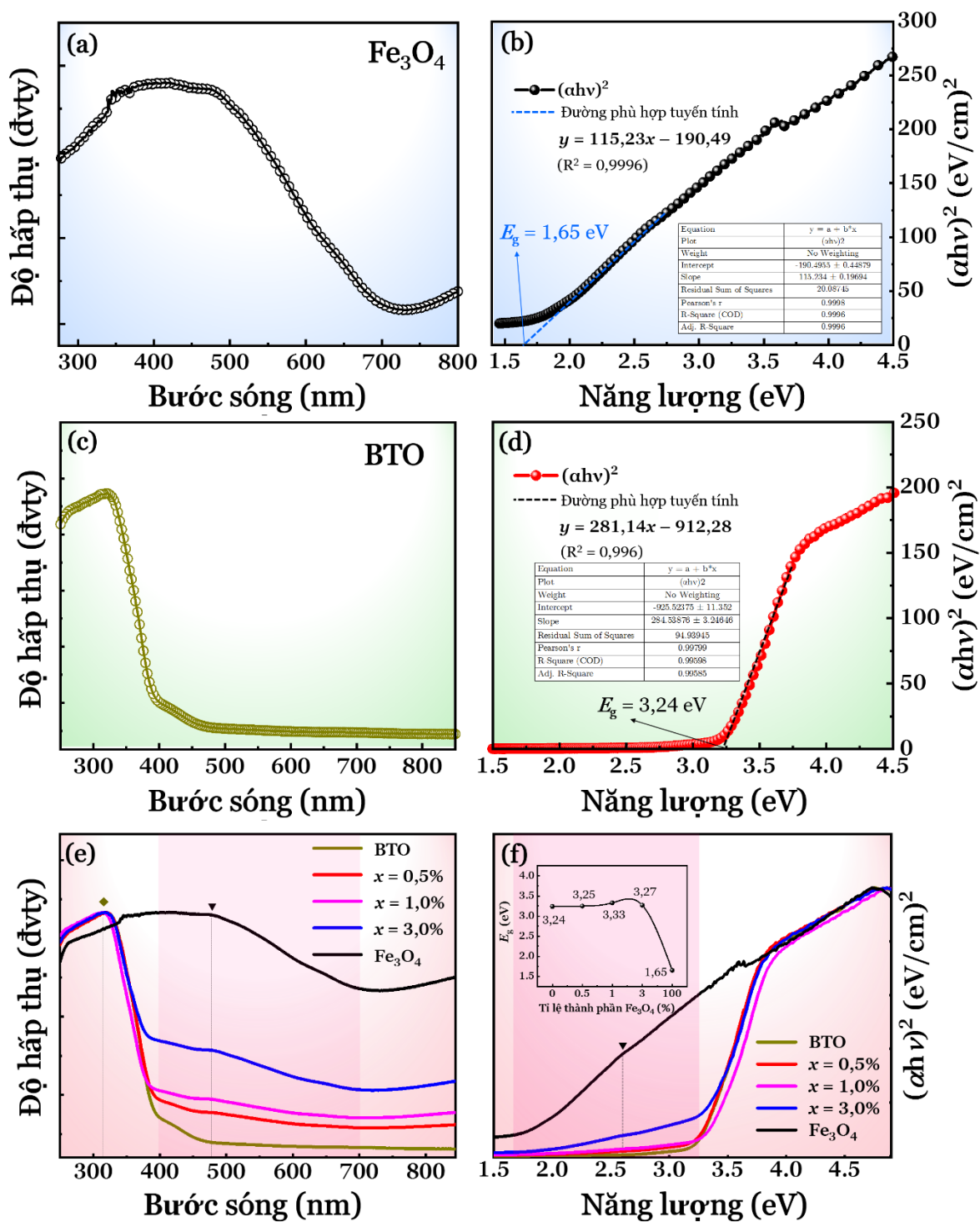
Tính chất quang học của các mẫu vật liệu đơn pha Fe_3O_4 , BTO và tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$ (với $x = 0,5; 1$ và 3% khối lượng) đã được khảo sát thông qua phổ hấp thụ UV-Vis trong dải bước sóng từ $250-800$ nm, như thể hiện trong Hình 3.6.

Hình 3.6(a) thể hiện phổ hấp thụ UV-Vis của mẫu Fe_3O_4 với đỉnh dải hấp thụ rộng trải dài từ ~ 350 đến 500 nm, bao phủ cả vùng tử ngoại (UV) lẫn vùng ánh sáng khả kiến [148].

Mặt khác, Hình 3.6(c) trình bày phổ hấp thụ của mẫu BTO đơn pha, thể hiện một đỉnh hấp thụ mạnh tại khoảng 325 nm, đặc trưng cho vùng UV và liên quan đến chuyển tiếp điện tử trong cấu trúc perovskite có E_g rộng [127]. Sự hấp thụ mạnh trong vùng UV nhưng yếu trong vùng khả kiến là đặc trưng điển hình của BTO [127].

Hình 3.6(e) thể hiện phổ hấp thụ của các mẫu tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$. Một lần nữa, có thể quan sát thấy sự tổ hợp hấp thụ từ hai pha thành phần với các đỉnh đặc trưng của BTO ($\blacklozenge$) và Fe_3O_4 ($\blacktriangledown$) cùng hiện diện trong phổ. Do tỷ phần Fe_3O_4 ($x = 0,5-3\%$) nhỏ, đỉnh hấp thụ của BTO vẫn chiếm ưu thế, nhưng khi bước sóng tăng lên, cường độ hấp thụ của vật liệu tổ hợp ở vùng bước sóng dài có sự tăng cường trở lại. Điều này cho thấy khả năng điều chỉnh phổ hấp thụ của vật liệu tổ hợp trong dải bước sóng trong vùng khả kiến thông qua việc thay đổi tỷ phần pha Fe_3O_4 .

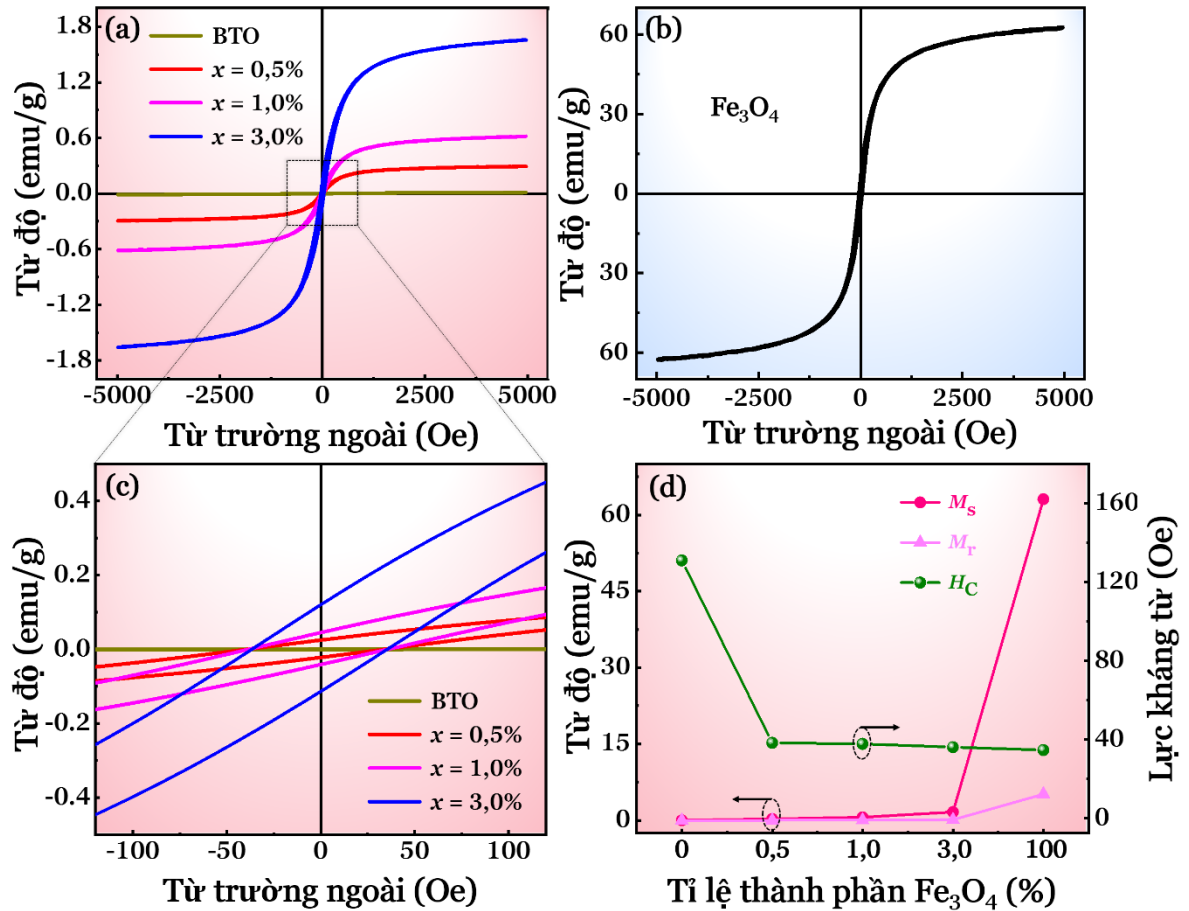
Ngoài ra, để xác định E_g , các đồ thị Tauc được xây dựng dựa trên dữ liệu hấp thụ UV-Vis, như thể hiện trong Hình 3.6(b, d và f). Kết quả cho thấy E_g của Fe_3O_4 là $1,65$ eV, đặc trưng cho chất có E_g hẹp, trong khi E_g của BTO là $3,24$ eV, đặc trưng cho chất điện môi có E_g rộng [128, 148, 158]. Đối với các mẫu tổ hợp, giá trị E_g dao động nhẹ, lần lượt là $3,25$ eV ($x = 0,5\%$); $3,33$ eV ($x = 1\%$) và $3,27$ eV ($x = 3\%$).



Hình 3.6. Phổ hấp thụ UV-Vis của các mẫu vật liệu Fe_3O_4 (a,b), BTO (c,d) và tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$ (e, f).

3.4. Tính chất từ

Bên cạnh đặc tính quang học, tính chất từ của các mẫu vật liệu đơn Fe_3O_4 , BTO và tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$ cũng đã được khảo sát ở nhiệt độ phòng sử dụng VSM dưới tác dụng của từ trường cực đại lên đến 5000 Oe.



Hình 3.7. Đường cong từ trễ của mẫu BTO và tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$ (a, c), Fe_3O_4 (b) và giá trị M_s , M_r và H_c của các mẫu (d).

BTO là một vật liệu điện môi điển hình và có tính chất từ yếu như được thể hiện trên đường cong $M-H$ trên Hình 3.7(a, c). Nguồn gốc tính chất từ của bột BTO được cho là do các khuyết tật oxy trong mạng tinh thể dẫn đến quá trình thay đổi hóa trị Ti^{4+} thành Ti^{3+} , tạo ra các moment từ địa phương [97, 143]. Trong các nghiên cứu trước đây cũng ghi nhận hiện tượng sắt từ yếu ở mẫu bột nano BTO. Đáng lưu ý, mẫu nano BTO kích thước 40 nm cho $M_s \sim 2,5 \cdot 10^{-3}$ emu/g và đặc tính này thường bị suy

giảm hoặc biến mất sau khi xử lý nhiệt, khiến vật liệu chuyển về trạng thái nghịch từ hoặc thuận từ yếu [97, 143].

Hình 3.7(b) là đường cong $M-H$ của mẫu Fe_3O_4 , với hình dạng đối xứng và đường cong “S” đặc trưng. M_s đạt giá trị ấn tượng $\sim 63,1$ emu/g, trong khi M_r và H_C lần lượt là 5,15 emu/g và 34,7 Oe. Giá trị M_r thấp cùng với H_C khá nhỏ đặc trưng cho các hạt nano từ tính có kích thước gần với kích thước đơn đô-men [83]. Ngoài ra, mặc dù được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa đơn giản, mẫu Fe_3O_4 trong nghiên cứu này vẫn đạt được giá trị M_s cao hơn so với các báo cáo trước đó sử dụng các kỹ thuật khác nhau [43, 193].

Hình 3.7(a, c) cũng trình bày đường cong $M-H$ của các mẫu tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$. Dễ dàng nhận thấy rằng hình dạng cong từ vẫn giữ đặc trưng “S” điển hình của vật liệu siêu thuận từ, xác nhận vai trò của pha có từ tính mạnh là Fe_3O_4 . Tuy nhiên, M_s của các mẫu tổ hợp thì thấp hơn so với mẫu Fe_3O_4 do sự pha loãng của pha từ và tăng dần giá trị theo hàm lượng Fe_3O_4 .

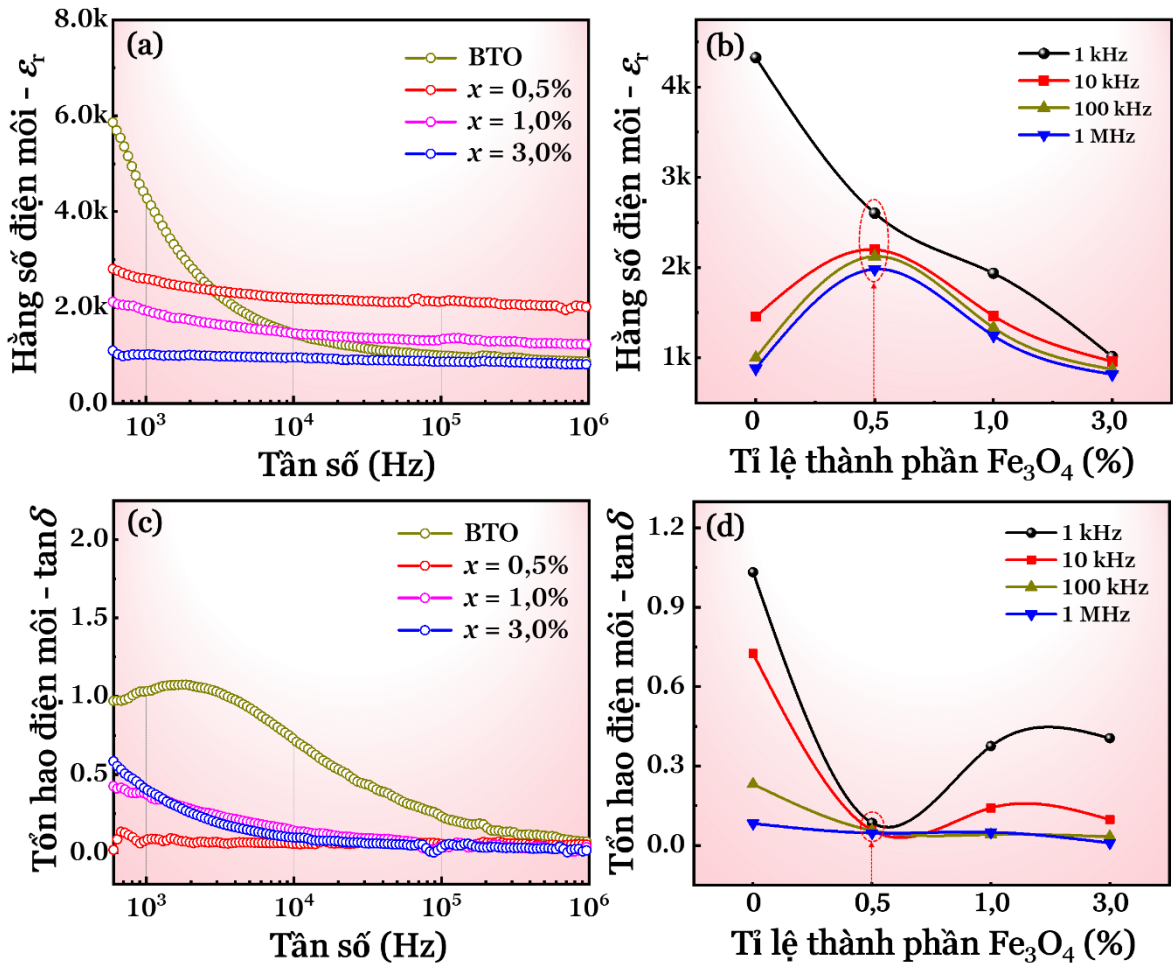
Các giá trị M_s , M_r và H_C của các mẫu vật liệu được tổng hợp trong Hình 3.7(d) và trên Bảng 3.1. Giá trị M_s của vật liệu tổ hợp tăng khá tuyến tính theo tỷ phần x của Fe_3O_4 như đã nêu trong khi H_C của các mẫu tổ hợp gần như ít thay đổi giá trị.

Bảng 3. 1. Tính chất quang và từ của các mẫu BTO và $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Tên mẫu	E_g (eV)	M_s (emu/g)	H_C (Oe)	M_r (emu/g)
Fe_3O_4	1,65	63,10	34,70	5,1500
BTO	3,24	0,01	131,01	0,0006
$x = 0,5\%$	3,25	0,29	38,38	0,0250
$x = 1,0\%$	3,33	0,62	37,80	0,0450
$x = 3,0\%$	3,27	1,65	36,17	0,1250

3.5. Tính chất điện môi, sắt điện và tích trữ năng lượng

Hình 3.8 trình bày sự phụ thuộc tần số (f) và tỉ lệ thành phần (x) của ε_r và $\tan \delta$ của các mẫu tụ gốm BTO và tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$, khảo sát ở nhiệt độ phòng trong dải tần từ 600 Hz đến 1 MHz.



Hình 3.8. Sự phụ thuộc tần số, tỉ lệ thành phần Fe_3O_4 của ε_r (a, b), $\tan \delta$ (c, d) của tụ gốm BTO và tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Đối với mẫu tụ gốm BTO, khi tần số tăng, ε_r giảm dần, trong khi $\tan \delta$ tăng và bắt đầu suy giảm nhanh sau 2 kHz. Sự biến đổi này được lý giải bởi việc ở tần số cao, các lưỡng cực điện không còn đủ thời gian để tái định hướng theo sự biến thiên của điện trường xoay chiều, dẫn đến giảm độ phân cực và làm suy giảm ε_r .

Mẫu BTO, ϵ_r đạt giá trị cực đại ~5865,4 tại tần số 600 Hz, sau đó giảm còn ~4325,2 tại 1 kHz, rồi suy giảm nhanh chóng xuống còn ~1457,1 tại 10 kHz; ~1001,6 tại 100 kHz và ổn định ở mức ~880,9 tại 1 MHz (Hình 3.8(a, b)). Sau $f = 2$ kHz $\tan \delta$ cũng giảm dần theo tần số, đạt giá trị ổn định tại vùng cao tần (Hình 3.8(c, d)).

So sánh với một số nghiên cứu trước đây vật liệu BTO tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng trong nghiên cứu có tính chất điện môi tốt hơn. Cụ thể, vật liệu BTO tổng hợp bằng phương pháp sol-gel bởi Battisha có các giá trị $\epsilon_r \sim 1282$ và $\tan \delta \sim 5,70$ [14]; của Sheoran có các giá trị $\epsilon_r \sim 1433$; $\tan \delta \sim 2,97$ [144]; trong khi BTO điều chế bằng phản ứng pha rắn bởi Mewada chỉ đạt các giá trị $\epsilon_r \sim 792$; $\tan \delta \sim 0,007$ [101].

Bảng 3.2. Tính chất điện môi của các mẫu tụ gốm BTO và tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Tên mẫu	Hằng số điện môi ϵ_r				Tổn hao điện môi $\tan \delta$			
	1 kHz	10 kHz	100 kHz	1 MHz	1 kHz	10 kHz	100 kHz	1 MHz
BTO	4325,23	1457,09	1001,66	880,96	1,03	0,72	0,23	0,08
$x = 0,5\%$	2603,18	2199,84	2124,51	1983,17	0,08	0,05	0,05	0,04
$x = 1,0\%$	1937,31	1465,30	1334,44	1245,73	0,37	0,14	0,04	0,05
$x = 3,0\%$	1013,71	960,96	872,93	817,02	0,40	0,09	0,03	0,01

Với tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$ sự thay đổi của tính chất điện môi ổn định hơn so với mẫu BTO. Như biểu diễn trong Hình 3.8 (a, c) và trên Bảng 3.2, giá trị ϵ_r và $\tan \delta$ của các mẫu tổ hợp đều giảm nhưng chậm hơn trong toàn bộ dải tần khảo sát, cho thấy khả năng duy trì độ phân cực điện cũng như tổn hao thấp trong điều kiện dao

động điện trường cao tần. Đặc biệt, mẫu tổ hợp có thành phần $x = 0,5\%$ có các giá trị $\varepsilon_r \sim 2603,18$ và $\tan \delta \sim 0,08$ tại 1 kHz, trong khi tại 1 MHz, ε_r vẫn duy trì ở mức cao 1983,17 và $\tan \delta$ vẫn khoảng 0,04, thể hiện sự ổn định cao về tính chất điện môi. Bên cạnh đó, theo Hình 3.8 (b, d) có thể thấy tại vùng tần số 1 - 10 kHz, giá trị hằng số điện môi của mẫu tổ hợp này thấp hơn không nhiều so với BTO nhưng vẫn duy trì độ tổn hao nhỏ.

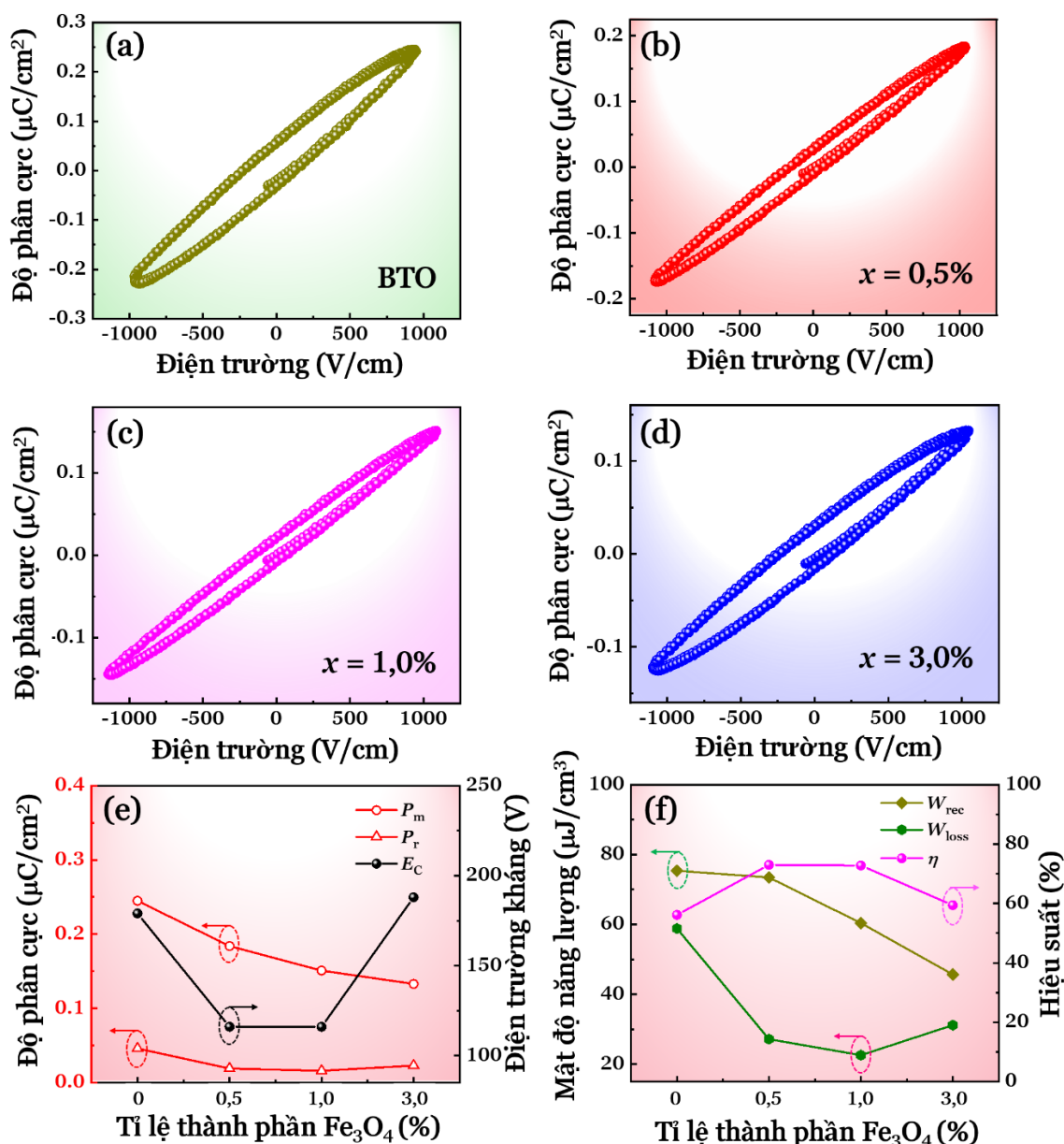
Tính chất điện môi này của tổ hợp BTO-Fe₃O₄ có thể được giải thích nhờ sự đóng góp của pha Fe₃O₄. Vật liệu có tính dẫn điện cao hơn này khi được tổ hợp với BTO và phân bố đều trong nền điện môi sẽ đóng vai trò như các vùng dẫn địa phương kích thước nano, làm hạn chế sự tích tụ đều điện tích tại các biên hạt BTO, như Wagner và Koop đã đề cập và giúp định hướng các dipole điện và độ phân cực điện [101]. Nhờ đó vật liệu tổ hợp sẽ có ε_r ổn định hơn theo tần số đo. Nếu lượng pha Fe₃O₄ còn ít thì hiện tượng trên chỉ xảy ra cục bộ, còn nếu lượng pha Fe₃O₄ cao thì có thể tạo thành các kênh dẫn lớn và làm suy giảm tính chất điện môi.

Như vậy việc tổ hợp vật liệu từ Fe₃O₄ với nền điện môi BTO có thể giúp ổn định hằng số điện môi ở tần số cao và giảm tổn hao năng lượng. Đây là các yếu tố cần thiết để thử nghiệm vật liệu trong các ứng dụng như tụ gốm tần số cao trong các linh kiện điện tử, cảm biến tần số cao.

Bên cạnh tính chất điện môi, tính sắt điện của BTO và tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$ cũng đã được khảo sát thông qua đo đường cong trễ phân cực-điện trường ($P-E$) tại nhiệt độ phòng trong điện trường tác dụng đến 1000 V/cm, như minh họa trong Hình 3.9(a-d).

Nhìn chung, tất cả các mẫu tụ gốm khảo sát đều biểu hiện các đường cong $P-E$ có dạng trễ đặc trưng, đặc điểm nhận diện điển hình của vật liệu sắt điện. Tuy nhiên do hạn chế về điện trường cực đại của thiết bị đo nên các đường $P-E$ là đường trễ nhỏ (minor loop) với dạng hình lá, phù hợp với các nghiên cứu trước đây [34, 77]. Do đó các giá trị P_m , P_r và E_C của các vật liệu còn thấp.

Trong số các mẫu tổ hợp, mẫu có tỉ lệ thành phần khối lượng Fe_3O_4 với $x = 0,5\%$ thể hiện đường cong $P-E$ mạnh và đối xứng nhất, đi kèm với P_m cao nhất trong số các tổ hợp, đạt giá trị $\sim 0,184 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, cùng với điện trường kháng $E_C = 116 \text{ V}/\text{cm}$. Khi hàm lượng Fe_3O_4 tăng lên tới $x = 3\%$, giá trị P_m suy giảm kèm theo sự biến dạng của đường cong $P-E$ theo hướng mở rộng E_C .



Hình 3.9. Đường cong điện trễ của tụ gốm BTO (a), tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$ (b-d).

Sự phụ thuộc tỉ lệ thành phần Fe_3O_4 của các thông số sắt điện (e) và khả năng tích trữ năng lượng của các mẫu (f).

Sự thay đổi của các thông số sắt điện theo tỉ lệ thành phần pha Fe_3O_4 được minh họa rõ trong Hình 3.9(e) và được tổng hợp chi tiết trong Bảng 3.3. Một số nghiên cứu vật liệu tổ hợp khác $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{--BaTiO}_3$, Fe--BTO hay $\text{BaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ cũng quan sát thấy xu hướng tương tự như vậy [34, 72, 77].

Bảng 3.3. Thông số sắt điện và khả năng tích trữ năng lượng của tụ gốm BTO và tổ hợp $(1-x)\text{BTO--}x\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Tên mẫu	P_m ($\mu\text{C}/\text{cm}^3$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^3$)	E_C (V/cm)	W_{rec} (J/cm^3)	W_{loss} (J/cm^3)	η (%)
BTO	0,245	0,045	179	$75,36 \times 10^{-6}$	$58,84 \times 10^{-6}$	56,16
$x = 0,5\%$	0,184	0,019	116	$73,44 \times 10^{-6}$	$27,17 \times 10^{-6}$	72,99
$x = 1,0\%$	0,151	0,016	116	$60,39 \times 10^{-6}$	$22,58 \times 10^{-6}$	72,28
$x = 3,0\%$	0,133	0,023	188	$45,66 \times 10^{-6}$	$31,17 \times 10^{-6}$	59,43

Bên cạnh đó, từ các đường cong $P\text{--}E$ đo được, mật độ năng lượng tích trữ (W_{rec}), tổn hao tích trữ (W_{loss}) và hiệu suất tích trữ năng lượng (η) của các mẫu gốm BTO và tổ hợp $(1-x)\text{BTO--}x\text{Fe}_3\text{O}_4$ cũng đã được tính toán, như trình bày trong Hình 3.9(f) và tổng hợp tại Bảng 3.3. Các thông số này cho thấy khả năng tích trữ và giải phóng năng lượng điện trong chu trình phân cực–khử phân cực, để có thể thử nghiệm ứng dụng của vật liệu trong các thiết bị tụ điện hiệu suất cao.

Cụ thể, mẫu tụ gốm BTO thể hiện mật độ năng lượng tích trữ $W_{\text{rec}} \sim 75,36 \times 10^{-6} \text{ J}/\text{cm}^3$ với hiệu suất tích trữ $\eta \sim 56,16\%$. Đây là mức hiệu suất tương đối tốt so với nhiều vật liệu điện môi truyền thống và cho thấy khả năng tích trữ năng lượng ổn định trong điều kiện điện trường trung bình. Tuy nhiên, khi pha trộn thêm Fe_3O_4 với tỉ lệ khối lượng $x = 0,5\%$, mặc dù W_{rec} giảm nhẹ xuống còn $73,44 \times 10^{-6} \text{ J}/\text{cm}^3$, hiệu suất tích trữ η lại tăng lên đáng kể $\sim 73\%$. Sự cải thiện này chủ yếu bắt nguồn từ việc

giảm đáng kể tổn hao năng lượng W_{loss} ($\sim 27,17 \times 10^{-6} \text{ J/cm}^3$), phản ánh hiệu ứng triệt tiêu năng lượng dư thừa nhờ cấu trúc tổ hợp được tối ưu hóa. Tuy nhiên, khi tiếp tục gia tăng hàm lượng Fe_3O_4 ($x \geq 1\%$), cả W_{rec} và η đều giảm. Sự suy giảm này được cho là do sự hình thành nhiều biên pha và vùng chuyển tiếp làm gia tăng tổn hao nội bộ, từ đó hạn chế quá trình giải phóng năng lượng hiệu quả trong chu trình điện trường. So sánh với các nghiên cứu trước đó, kết quả hiệu suất tích trữ $\eta \sim 73\%$ đạt được ở mẫu tổ hợp $x = 0,5\%$ trong nghiên cứu này cho thấy sự cải thiện đáng kể. Cụ thể, trong nghiên cứu của Sheoran trên hệ $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{--BaTiO}_3$, hiệu suất cao nhất chỉ đạt khoảng 64,06% [144]. Điều này khẳng định rằng việc điều chỉnh thành phần tổ hợp BTO– Fe_3O_4 ở mức tối ưu không chỉ duy trì khả năng tích trữ năng lượng đáng kể mà còn góp phần giảm thiểu tổn hao, mở ra triển vọng ứng dụng thực tế cho các thiết bị tích trữ năng lượng thông minh, đặc biệt trong các tụ điện phân cực nhanh hoặc hệ thống điện tử hiệu suất cao yêu cầu chu trình nạp – xả ổn định.

3.6. Kết luận chương 3

Chương 3 đã trình bày các kết quả nghiên cứu về cấu trúc tinh thể, vi mô và các tính chất quang, từ, điện của các vật liệu Fe_3O_4 , BaTiO_3 và tổ hợp $(1-x)\text{BaTiO}_3\text{--}x\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($x = 0,5; 1$ và 3%). Bên cạnh các kết quả đặc trưng từ vật liệu đơn, các mẫu tổ hợp BTO– Fe_3O_4 cũng đã được chế tạo và cho thấy những tính chất cải thiện. Đặc biệt, vật liệu tổ hợp với tỉ lệ thành phần khối lượng $x = 0,5\%$ Fe_3O_4 cho thấy sự ổn định về hằng số điện môi $\epsilon_r \sim 1983,17$ và tổn hao thấp $\tan \delta \sim 0,04$ trong dải tần số cao với hiệu suất tích trữ năng lượng tốt $\eta \sim 73\%$. Các kết quả này đã được giải thích trên cơ sở mối liên hệ với vi cấu trúc và một số hiện tượng vật lý, làm cơ sở để tiếp tục nghiên cứu và thử nghiệm vật liệu tổ hợp trong các linh kiện điện tử tần số cao và hệ thống tích trữ năng lượng.

Chương 4

NGHIÊN CỨU KHẢO SÁT TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU TỔ HỢP TRÊN NỀN BNKT KẾT HỢP VỚI Fe_3O_4

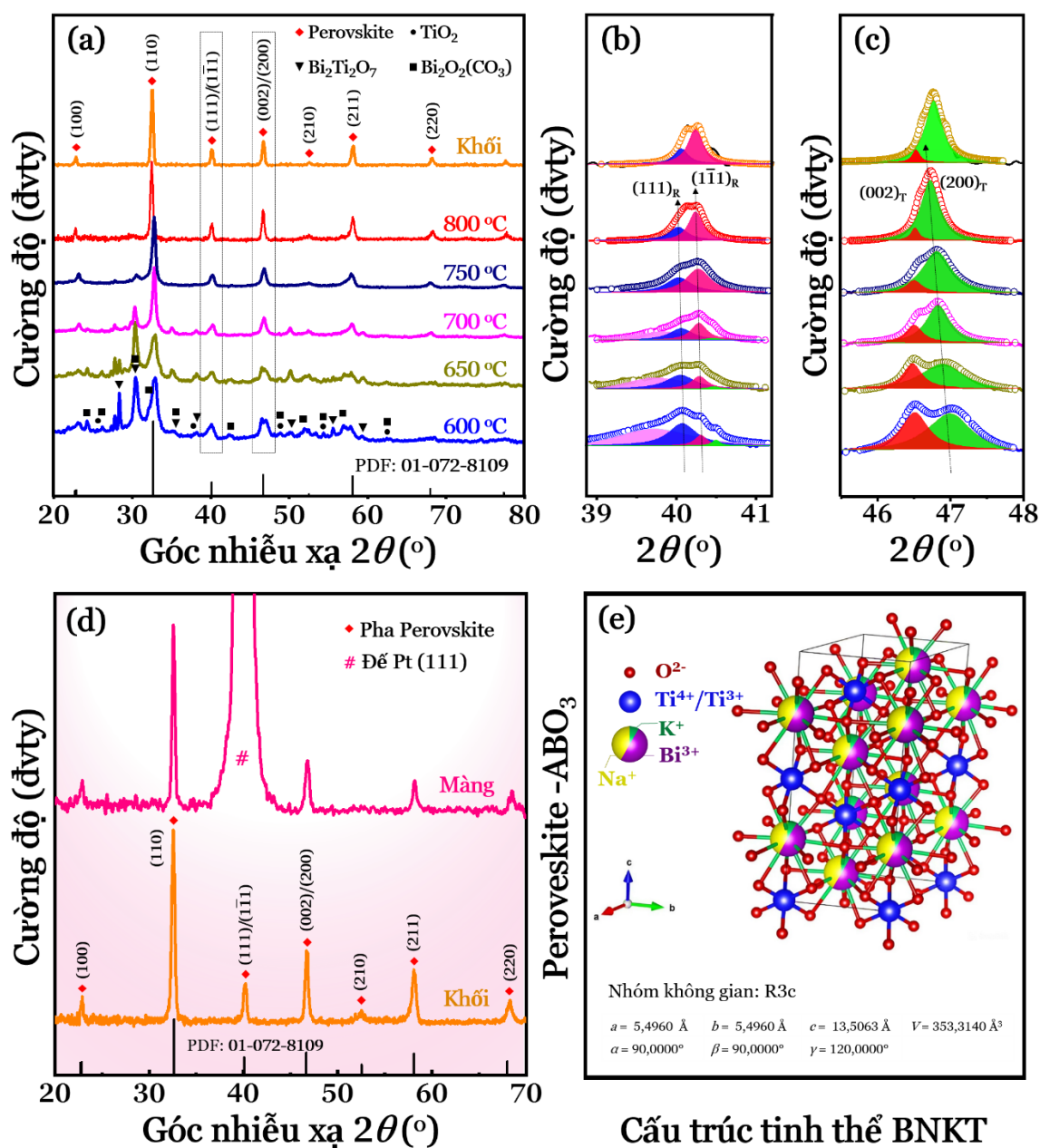
Vật liệu BNKT dạng hạt, khối và màng đã được nghiên cứu chế tạo bằng phương pháp sol-gel và vật liệu tổ hợp trên nền BNKT kết hợp với hạt nano Fe_3O_4 đã được tổng hợp bằng phương pháp nghiền bi ướt và phương pháp đồng kết tủa hai bước như đã trình bày chi tiết trong Chương 2. Chương 4 của luận án trình bày các kết quả nghiên cứu khảo sát một số tính chất của vật liệu micro–nano BNKT dạng bột, khối và màng; vật liệu tổ hợp micro–nano BNKT– Fe_3O_4 và BNKT@ Fe_3O_4 . Các vật liệu sẽ được khảo sát về cấu trúc tinh thể sử dụng các kỹ thuật XRD và phổ Raman; vi cấu trúc bề mặt bằng ảnh SEM và thành phần nguyên tố bằng phổ EDX. Ngoài ra, các tính chất quang, từ, điện và khả năng tích trữ năng lượng, hấp thụ sóng điện từ cũng được lần lượt nghiên cứu, thử nghiệm với các thiết bị đo chuyên dụng như UV–Vis, VSM, LCR, Sawyer Tower Precision LC II và VNA.

4.1. Vật liệu BNKT

4.1.1. Cấu trúc tinh thể

Trong quá trình chế tạo, mẫu BNKT có dạng bột đã được nung tại các nhiệt độ khác nhau từ 600–800 °C (T_{cal}) trong 1 giờ. Giảm đồ XRD của các mẫu này được trình bày trong Hình 4.1(a).

Với mẫu nung ở $T_{\text{cal}} = 600^\circ\text{C}$, bên cạnh pha perovskite (thể chuẩn số JCPDS 01–072–8109) với các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng được ký hiệu (♦) còn xuất hiện một số pha trung gian như anatase– TiO_2 (pha tứ giác, JCPDS 21–1272, ký hiệu •), $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (pha lập phương, JCPDS 32–0118, ký hiệu ▼) và $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ (pha tứ giác, JCPDS 41–1488, ký hiệu ■) [22, 201]. Điều này có thể được giải thích là ở 600°C, pha tinh thể perovskite của BNKT đang trong quá trình hình thành, như được quan sát trong các nghiên cứu trước đây [25, 165].



Hình 4.1. Giảm đồ XRD của các mẫu bột BNKT (a-c), khối (a, d) và màng (d).

Cấu trúc ô cơ sở ($R3c$) của perovskite oxit không chì BNKT dạng 3D (e).

Khi nhiệt độ nung tăng trong khoảng 650 đến 750 °C, các đỉnh nhiễu xạ của pha perovskite có cường độ tăng lên và sắc nét hơn, cho thấy pha perovskite dần chiếm ưu thế. Các đỉnh nhiễu xạ của các pha trung gian, ví dụ pha pyrochlore $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, giảm dần và không còn quan sát thấy ở $T_{\text{cal}} = 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ do đã có sự chuyển hóa thành pha perovskite [5, 20].

Tại $T_{\text{cal}} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, các đỉnh nhiễu xạ thu được ở các góc $2\theta \sim 22,94^{\circ}; 32,62^{\circ}; 40,22^{\circ}; 46,76^{\circ}; 52,58^{\circ}; 58,11^{\circ}$ và $68,17^{\circ}$ tương ứng với các mặt tinh thể (100), (110), (111), (200), (210), (211) và (220) của cấu trúc perovskite hình thoi với nhóm không gian $R3c$ (thông số mạng tinh thể $a = b = 5,4960\text{ \AA}$, $c = 13,5063\text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^{\circ}$, $\gamma = 120^{\circ}$) (JCPDS 01–072–8109) và cấu trúc perovskite tứ giác với nhóm không gian $P4mm$ (thông số mạng $a = b = 3,8807\text{ \AA}$, $c = 3,9223\text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$).

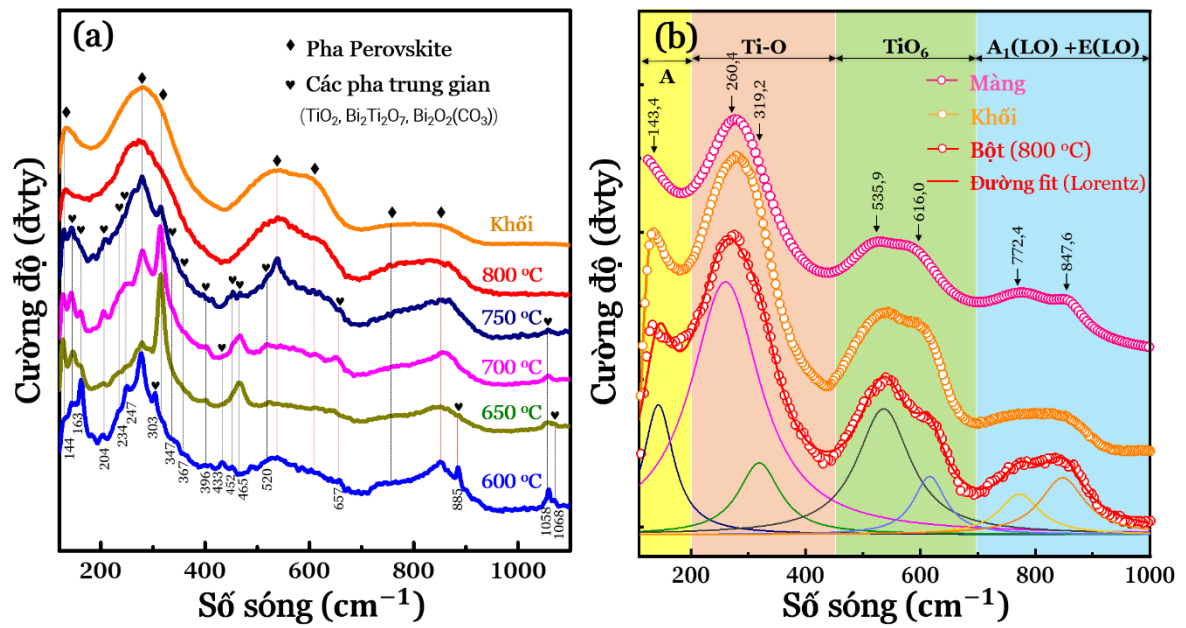
Nếu xem xét giản đồ XRD trong các khoảng hẹp hơn $2\theta \sim 39\text{--}41,2^{\circ}$ và $2\theta \sim 45,5\text{--}48^{\circ}$, như trong Hình 4.1(b, c), có thể thấy sự tách đỉnh của mặt phẳng $(111)_R/(1\bar{1}1)_R$ đặc trưng cho pha hình thoi tại $2\theta \sim 40,1^{\circ}$ và của mặt phẳng $(002)_T/(200)_T$ đặc trưng cho pha tứ giác tại $2\theta \sim 4,6^{\circ}$. Các kết quả này được phân tích sử dụng phương pháp hiệu chỉnh Lorentz và phù hợp với các công bố trước đó [63, 64]. Hiện tượng này liên quan đến sự tồn tại biên pha hình thái học (MPB) giữa hai pha hình thoi và tứ giác trong khoảng $x = 0,16\text{--}0,20$ đối với $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNKT) [140, 165]. Khi nhiệt độ T_{cal} tăng, vị trí của các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc perovskite như $(1\bar{1}1)_R$, $(111)_R$ và $(200)_T$ của bột BNKT dịch chuyển về phía góc 2θ nhỏ hơn, đồng thời độ rộng bán đỉnh (FWHM) cũng giảm dần như Hình 4.1(c). Hiện tượng này là do độ kết tinh và kích thước tinh thể perovskite tăng lên.

Như vậy mẫu bột được nung tại $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong 1 giờ có pha tinh thể perovskite tốt nhất và không có pha lạ. Bột sau xử lý nhiệt này được sử dụng để chế tạo mẫu gốm khối. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu khối trong Hình 4.1(a), cũng cho thấy cấu trúc tinh thể perovskite với các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng như mẫu bột.

Với mẫu màng BNKT chế tạo trên đế Pt, giản đồ XRD cho thấy không có pha lạ và có thể quan sát được các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của cấu trúc tinh thể perovskite như trong Hình 4.1(d). Đỉnh (111), đặc trưng cho đế Pt, được quan sát thấy với cường độ cao hơn đáng kể so với tất cả các đỉnh còn lại. Các kết quả này được cho là phù hợp với các nghiên cứu của Chen, Quân đã được công bố trước đó [25, 129].

Ngoài ra, cấu trúc ô cơ sở hình thoi với nhóm không gian R3c của perovskite oxit không chì BNKT dạng 3D cũng đã được mô phỏng trực quan bằng phần mềm Vesta như trong Hình 4.1(e).

Để phân tích thêm về ảnh hưởng của quá trình ủ nhiệt đến sự thay đổi cấu trúc tinh thể, phổ Raman của các mẫu bột BNKT, đã được khảo sát trong vùng số sóng từ trong khoảng 120–1100 cm^{-1} được trình bày trong Hình 4.2(a, b).



Hình 4.2. Phổ Raman của các mẫu bột BNKT được nung tại các nhiệt độ khác nhau và mẫu khối (a), các mẫu màng, khối và bột BNKT (b).

Về tổng thể, phổ Raman trên Hình 4.2(a, b) có thể chia thành 4 dải dao động chính. Đầu tiên là dải có số sóng nhỏ dưới 200 cm^{-1} , xuất hiện ở phần lớn các mẫu bột (trừ $T_{\text{cal}} = 600^\circ\text{C}$) cũng như đều quan sát thấy ở mẫu khối và màng. Dải này có đặc trưng ở khoảng 140 cm^{-1} là mode dao động của cation ở vị trí A trong cấu trúc perovskite (được ký hiệu $\blacklozenge$), như Bi, Na, K tương ứng với liên kết Bi–O, Na–O và K–O. Dải dao động tiếp theo ở khoảng 200–450 cm^{-1} liên quan đến mode kéo giãn (stretching vibration) của liên kết Ti–O trong cấu trúc perovskite. Với mẫu bột có T_{cal} từ 750 $^\circ\text{C}$ trở lên (Hình 4.2(a)) cũng như các mẫu khối và màng (Hình 4.2(b)), sự tồn tại của biên pha hình thái học (MPB) giữa hai pha tứ diện và hình thoi có thể quan

sát thấy lần lượt qua hai đỉnh dao động tại khoảng 260 cm^{-1} và 320 cm^{-1} , như có đề cập trong các nghiên cứu trước đây [76]. Trong dải $450\text{--}700\text{ cm}^{-1}$, các dao động ở khoảng 535 cm^{-1} và 615 cm^{-1} thể hiện các mode kéo giãn và biến dạng (bending vibration), ở đó có sự thay đổi về khoảng cách và góc tương ứng trong cấu trúc octahedra TiO_6 . Với số sóng cao hơn, ở khoảng 770 cm^{-1} và 850 cm^{-1} là tương ứng với mode dao động quang dọc đối xứng A_1 hoặc E là $A_1(\text{LO})$ hoặc $E(\text{LO})$ [63, 76, 119].

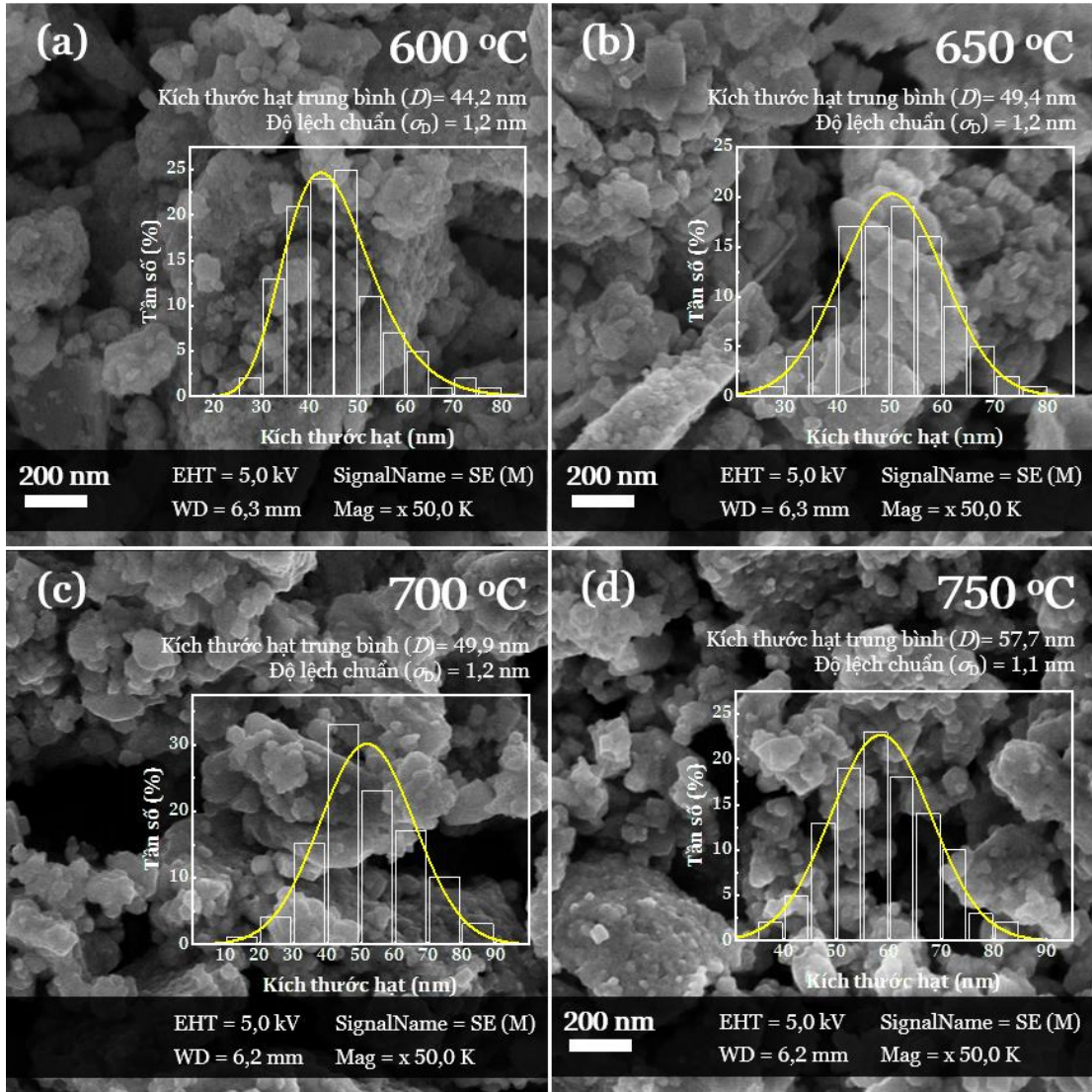
Với mẫu bột nung ở $T_{\text{cal}} = 600\text{ }^\circ\text{C}$, phổ Raman có nhiều đỉnh dao động, ký hiệu ($\heartsuit$), liên quan đến các cấu trúc trung gian, như anatase- TiO_2 , $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, và $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ [39, 92, 164]. Khi tăng T_{cal} đến 750°C , các dao động này giảm dần trong khi các dải đặc trưng ($\blacklozenge$) của cấu trúc perovsskite xuất hiện và tăng cường. So với kết quả XRD, có thể thấy phổ Raman nhạy hơn trong quan sát các đối xứng và các liên kết nguyên tử trong ô mạng tinh thể [132].

Sự chồng chập giữa các mode dao động trong Raman được xem là những nguyên nhân chính dẫn đến sự mở rộng và bất đối xứng của các đỉnh phổ Raman [119]. Trên cơ sở hiệu chỉnh Lorentz, 7 đỉnh dao động nằm tại các vị trí ~ 143 , ~ 260 , ~ 319 , ~ 536 , ~ 616 , ~ 772 , và $\sim 848\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với các đường fit liền nét đã được xác định trong bốn vùng dao động chính nêu trên của mẫu bột với $T_{\text{cal}} = 800\text{ }^\circ\text{C}$ và các mẫu khối và màng (Hình 4.2(b)). Kết quả này phù hợp tốt với các nghiên cứu trước đây về cấu trúc tinh thể và pha của gốm BNKT [185].

Các kết quả khảo sát về cấu trúc tinh thể bằng XRD và phổ Raman cho thấy vật liệu BNKT đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp sol-gel với quá trình xử lý nhiệt nung gel ở $800\text{ }^\circ\text{C}$ trong thời gian 1 giờ.

4.1.2. Cấu trúc vi mô

Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của các mẫu bột, khối và màng BNKT được trình bày trong Hình 4.3 và Hình 4.4.

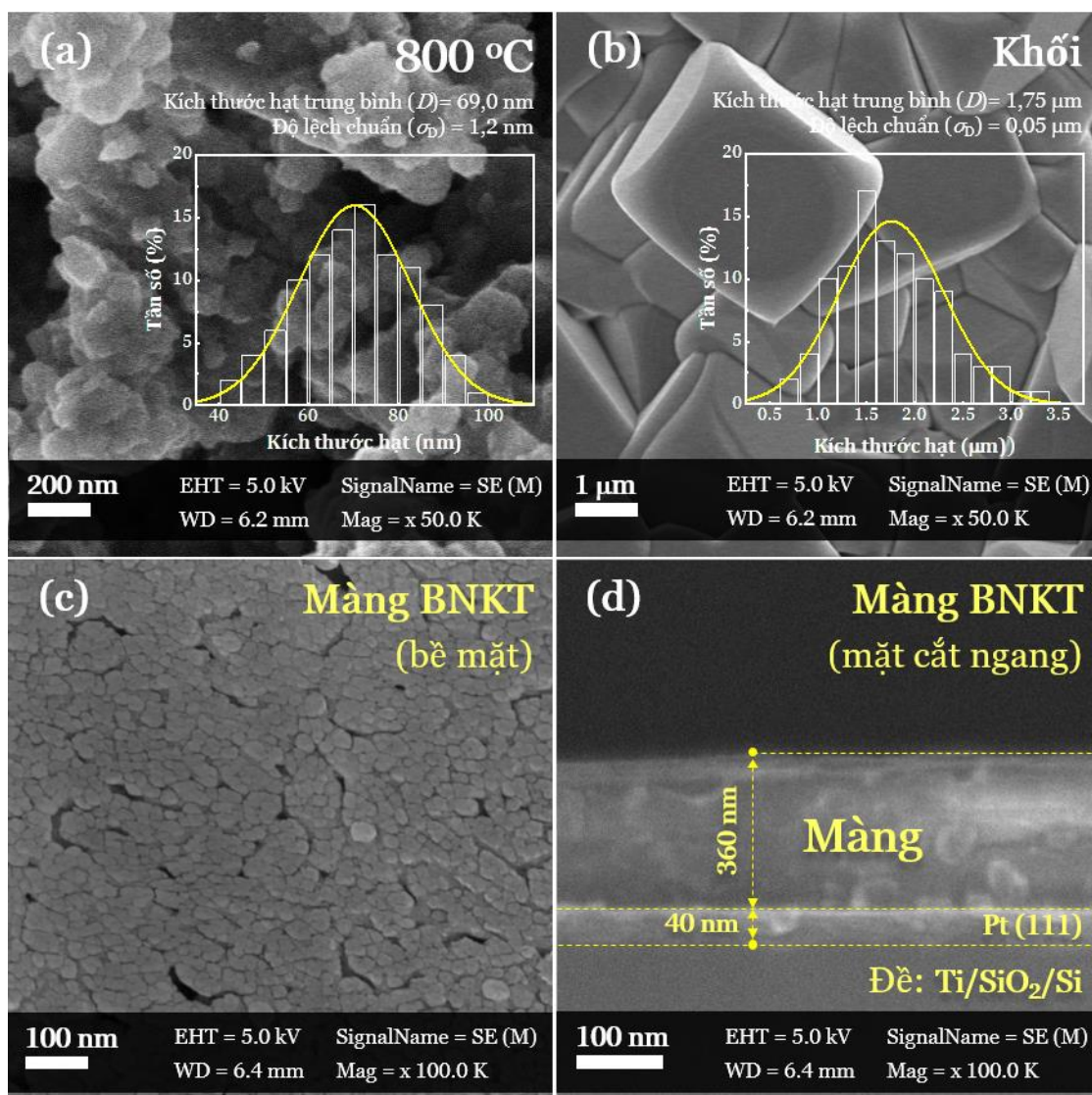


Hình 4.3. Ảnh SEM của các mẫu bột BNKT nung tại các nhiệt độ khác nhau.

Kết quả với các mẫu bột BNKT như trên Hình 4.3(a–d) và Hình 4.4(a) cho thấy các hạt chủ yếu có hình dạng khối, với kích thước trung bình vào khoảng vài chục nanomet. Phần mềm ImageJ đã được sử dụng để ước lượng về kích thước hạt của các mẫu bột trên cơ sở dữ liệu ảnh SEM. Kích thước hạt trung bình của từng mẫu bột BNKT và mẫu khối cũng được xác định bằng cách hiệu chỉnh biểu đồ phân bố kích thước hạt theo hàm phân bố log-normal, được biểu diễn bằng phương trình sau [118]:

$$f(D) = (1/\sqrt{2\pi}\sigma_D) \exp[-\ln^2(D/D_0)/2\sigma^2] \quad (4.1)$$

Trong đó, D là kích thước hạt trung bình và σ_D là độ lệch chuẩn.



Hình 4.4. Ảnh SEM của các mẫu bột BNKT với $T_{cal} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a), mẫu khối (b) và màng BNKT (c, d).

Các đồ thị phân bố kích thước hạt được trình bày trong các ảnh SEM tương ứng cho thấy theo chiều tăng của của nhiệt độ ủ từ 600°C đến 800°C, hàm phân bố dịch về phía bên phải. Kích thước trung bình của hạt tăng từ $44,2 \pm 1,2$ nm đến $69,0 \pm 1,2$ nm, như trình bày trên Bảng 4.1. Hiện tượng này có thể được giải thích bởi quá trình kết tinh của pha perovskite và sự phát triển của hạt khi nhiệt độ nung T_{cal} tăng.

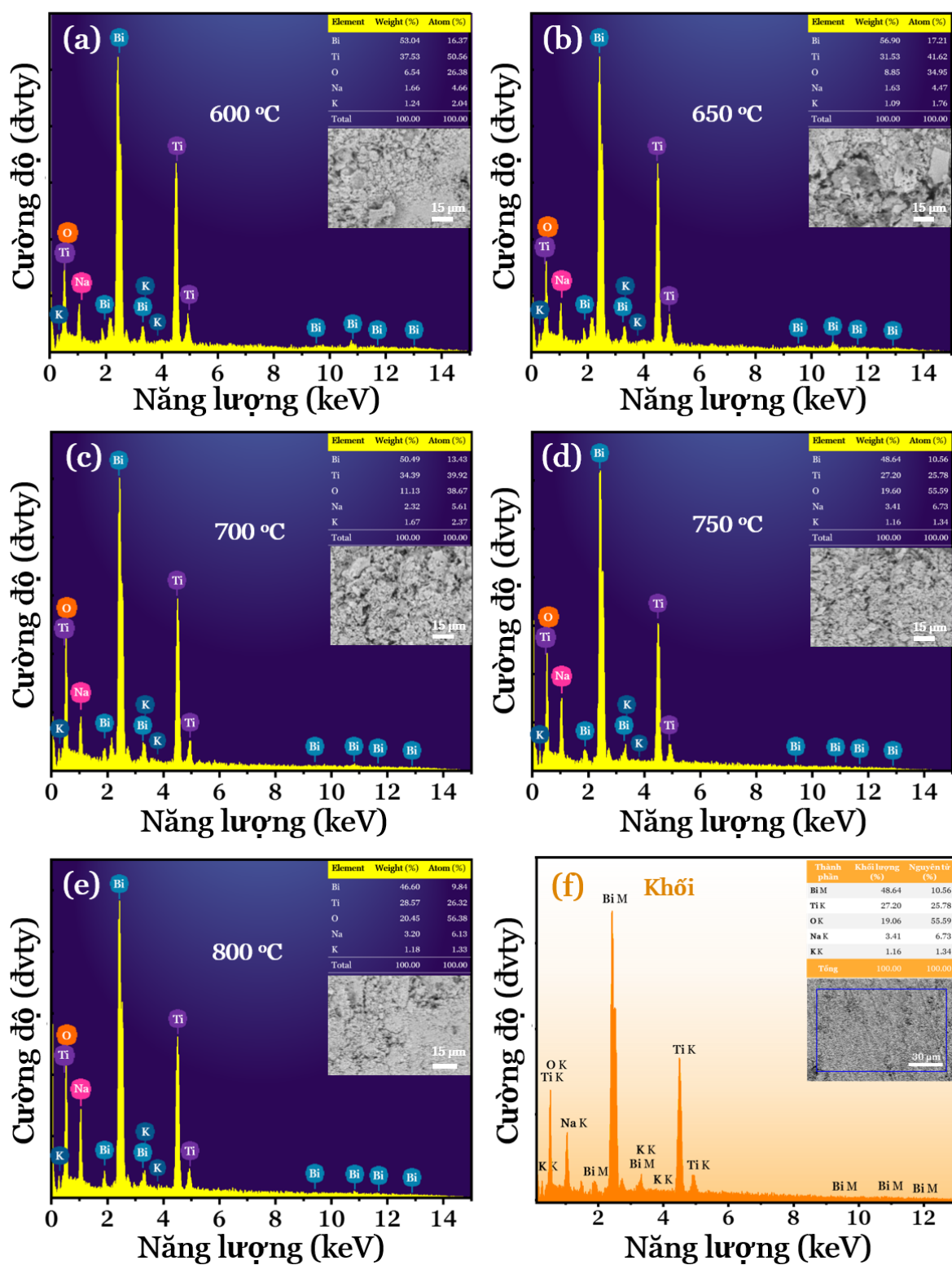
Trong khi đó, mẫu khối chứa các hạt có kích thước trung bình khoảng 1,75 μm với độ xếp chặt cao lên tới 98,5% như Hình 4.4(b). Sự tăng mạnh của kích thước hạt là do ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết cao ở 1100 $^{\circ}\text{C}$ trong 2 giờ. Một số nghiên cứu trước đây tổng hợp $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$, $\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ hoặc BNKT khối bằng phương pháp sol–gel cũng cho các kết quả kích thước hạt tương tự.

Với màng BNKT, Hình 4.4(c) cho thấy trên bề mặt màng có nhiều hạt tinh thể phân bố đồng đều. Ảnh chụp bề mặt cắt ngang của màng cho thấy lớp màng BNKT có độ dày vào khoảng 360 nm như Hình 4.4(d).

Bảng 4.1. Kích thước hạt trung bình, tính chất quang, từ của các mẫu bột BNKT được nung tại các nhiệt độ khác nhau.

T_{cal} ($^{\circ}\text{C}$)	$D \pm \sigma_D$ (nm)	E_g (eV)	M_s (memu/g)	H_C (Oe)	M_r (memu/g)
600	$44,2 \pm 1,2$	3,41	10,5	95,1	0,7
650	$49,4 \pm 1,2$	3,40	11,0	104,2	0,8
700	$49,9 \pm 1,2$	3,39	8,4	149,1	0,8
750	$57,7 \pm 1,1$	3,30	9,1	69,1	1,2
800	$69,0 \pm 1,2$	3,34	8,1	90,4	1,2

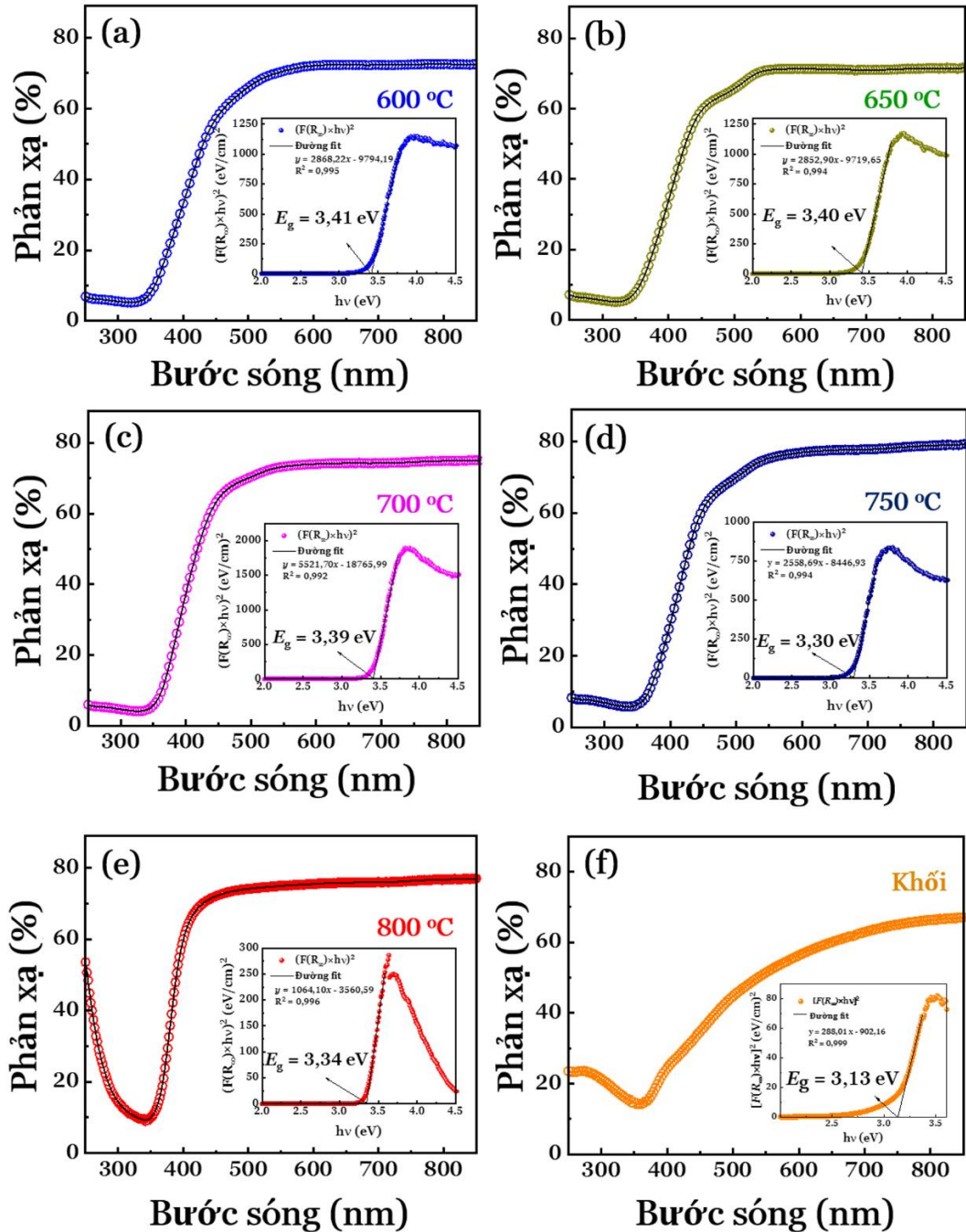
Thành phần nguyên tố hóa học trong các mẫu bột được khảo sát bằng EDX, như thể hiện trong Hình 4.5 (a–e). Kết quả phân tích định tính cho thấy sự hiện diện của các đỉnh phổ đặc trưng của các nguyên tố tiền chất ban đầu là: Bi, Na, K, Na, Ti và O trong các mẫu đã chế tạo. Bên cạnh đó, kết quả phân tích định lượng cũng được trình bày trong các bảng đặt trong mỗi hình tương ứng cho thấy phù hợp với thành phần danh định, có sự thiếu hụt một phần của oxy. Tương tự với mẫu khối BNKT, kết quả phổ EDX không ghi nhận sự xuất hiện của nguyên tố nào khác ngoài 6 nguyên tố trên.



Hình 4.5. Phổ EDX của các mẫu bột BNKT nung tại các nhiệt độ khác nhau (a–e) và của mẫu khối BNKT (f).

4.1.3. Tính chất quang

Phổ phản xạ khuếch tán (DRS) trong khoảng bước sóng từ 250–850 nm của tất cả các mẫu bột BNKT và mẫu khối được trình bày trong Hình 4.6.



Hình 4.6. Phổ phản xạ khuếch tán của các mẫu bột BNKT (a–e) và khối (f).

Hình chèn là đồ thị Kubelka–Munk tương ứng của các mẫu.

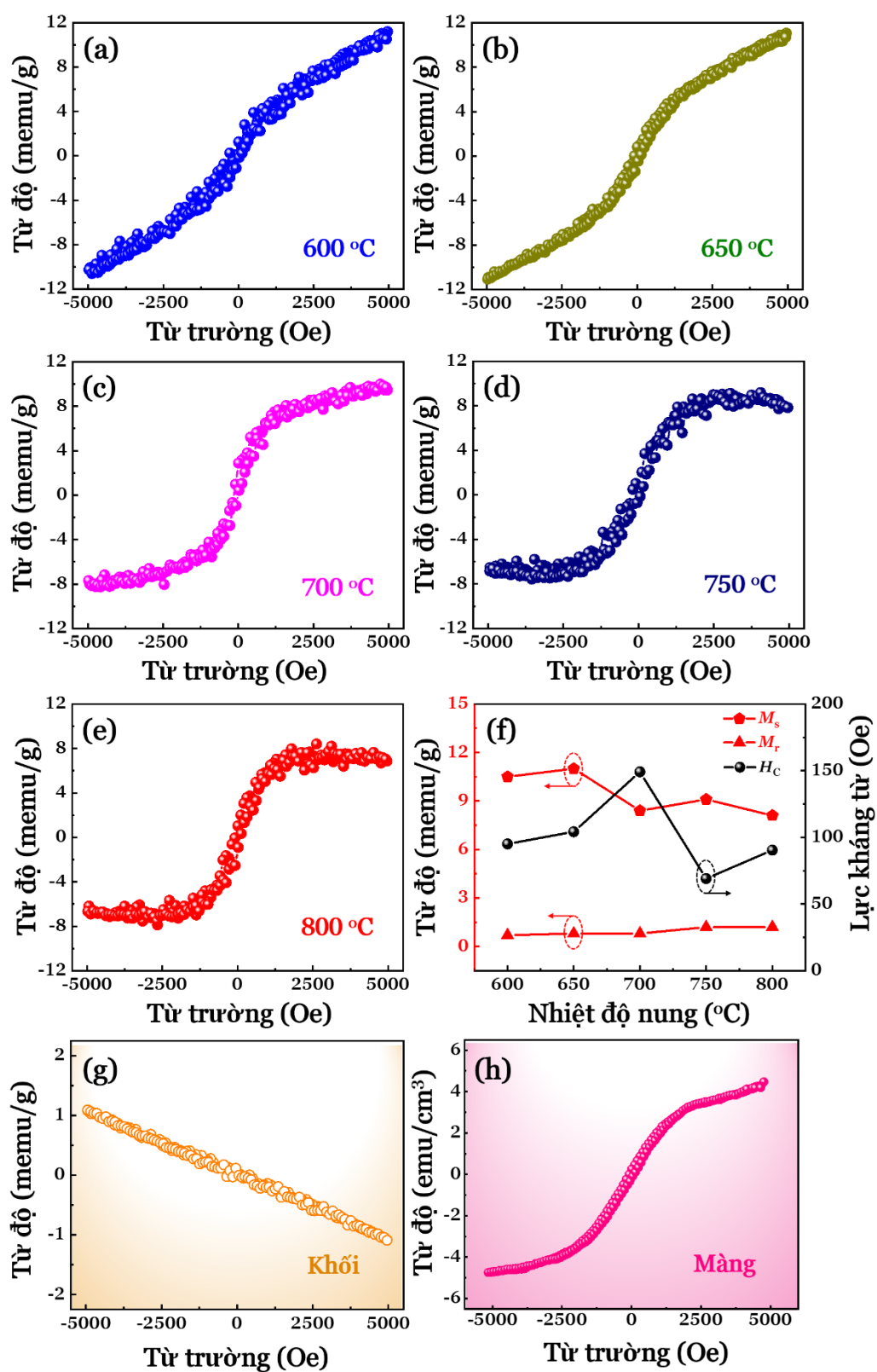
Phổ hấp thụ của các mẫu hoàn toàn có thể được suy ra từ các phổ DRS ban đầu thông qua hàm Kubelka–Munk (KM) với biểu thức $F(R_\infty)$ [180]. Biểu đồ KM của từng mẫu được thể hiện trong các hình chèn vào tương ứng trong mỗi Hình 4.6(a-e). Bằng cách ngoại suy phân tuyến tính của đường cong $[F(R)h\nu]^2$ về trục $h\nu$, E_g tương ứng với các mẫu BNKT có thể được xác định.

Đối với các mẫu bột, giá trị E_g dao động trong khoảng từ 3,41 đến 3,30 eV theo xu hướng giảm dần khi nhiệt độ T_{cal} tăng lên như Bảng 4.1, có thể do quá trình hình thành và tăng cường của pha perovskite. Tại nhiệt độ $T_{\text{cal}} = 800^\circ\text{C}$, mẫu bột BNKT có $E_g = 3,34$ eV, gần với các giá trị của BNKT (3,36 eV); $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ (~3,30 eV) và $\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ (~3,31 eV) [175, 52, 11]. Trong khi đó, giá trị E_g của mẫu khối thấp hơn mẫu bột, được tính toán vào khoảng 3,13 eV như Hình 4.6(f). Giá trị E_g lớn hơn của mẫu bột với nhiệt độ T_{cal} thấp có thể do hiệu ứng bề mặt của các hạt nano có kích thước nhỏ hơn và sự tồn tại của một số khuyết tật trong tinh thể, làm thay đổi tính chất quang của vật liệu. Theo chiều tăng của T_{cal} cũng như khi thiêu kết mẫu khối ở nhiệt độ cao hơn, các ảnh hưởng này sẽ suy giảm dẫn đến sự tăng của E_g .

4.1.4. Tính chất từ

Đường cong $M-H$ của các mẫu bột BNKT, mẫu khối và màng đo tại nhiệt độ phòng trong từ trường ngoài cực đại 5 kOe được trình bày trong Hình 4.7.

Hình 4.7(a-b) cho thấy các đường $M-H$ của các mẫu được nung ở 600–650 °C thể hiện tính chất gần với thuận từ như một vật liệu điện môi. Khi tăng nhiệt độ nung T_{cal} từ 700°C lên 800°C, đường $M-H$ chuyển sang dạng chữ “S” của sắt từ, như thể hiện trong Hình 4.6(c-e). Tính sắt từ yếu này có thể do các khuyết tật tinh thể trong cấu trúc perovskite, như khuyết O^{2-} hoặc Ti^{4+} với các orbital 3d trống và/hoặc hiệu ứng bề mặt. Các nghiên cứu trước đây trên các hạt vật liệu nano cấu trúc $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNT) và $\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BKT) cũng ghi nhận hiện tượng tương tự [69, 163]. Các giá trị M_s , M_r và H_C của các mẫu bột được xác định từ các đường cong $M-H$ như thể hiện trong Hình 4.7(f) và tóm tắt trong Bảng 4.1.



Hình 4.7. Đường cong từ trễ của các mẫu bột BNKT (a–e), với giá trị M_s , M_r và H_c (f) và của gốm khối (g), màng BNKT (h).

Với mẫu bột BNKT nung ở nhiệt độ $T_{\text{cal}} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, các giá trị H_C và M_r lần lượt là 90,4 Oe và $1,2 \times 10^{-3}$ emu/g, tương đương với các giá trị 100 Oe và $0,8 \times 10^{-3}$ emu/g đối với vật liệu $\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3\text{--BiFeO}_3$ hoặc 90 Oe và $0,3 \times 10^{-3}$ emu/g đối với vật liệu $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ pha tạp Ni [38, 162].

Với mẫu khô BNKT được thiêu kết ở $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong 2 giờ, tính sắt từ yếu chuyển thành nghịch từ, như thể hiện trong Hình 4.7(g). Sự suy giảm từ tính sau khi xử lý nhiệt do giảm mật độ khuyết tật và bản chất không từ tính của cấu trúc điện tử d^0 sau thiêu kết, như với trong $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ [69].

Ngoài ra, đường cong $M\text{--}H$ của màng BNKT cũng cho thấy vật liệu có từ tính yếu với các giá trị M_s , M_r và H_C lần lượt khoảng $4,6\text{ emu/cm}^3$, $\sim 0,215\text{ emu/cm}^3$ và 89,5 Oe, như Hình 4.7(h).

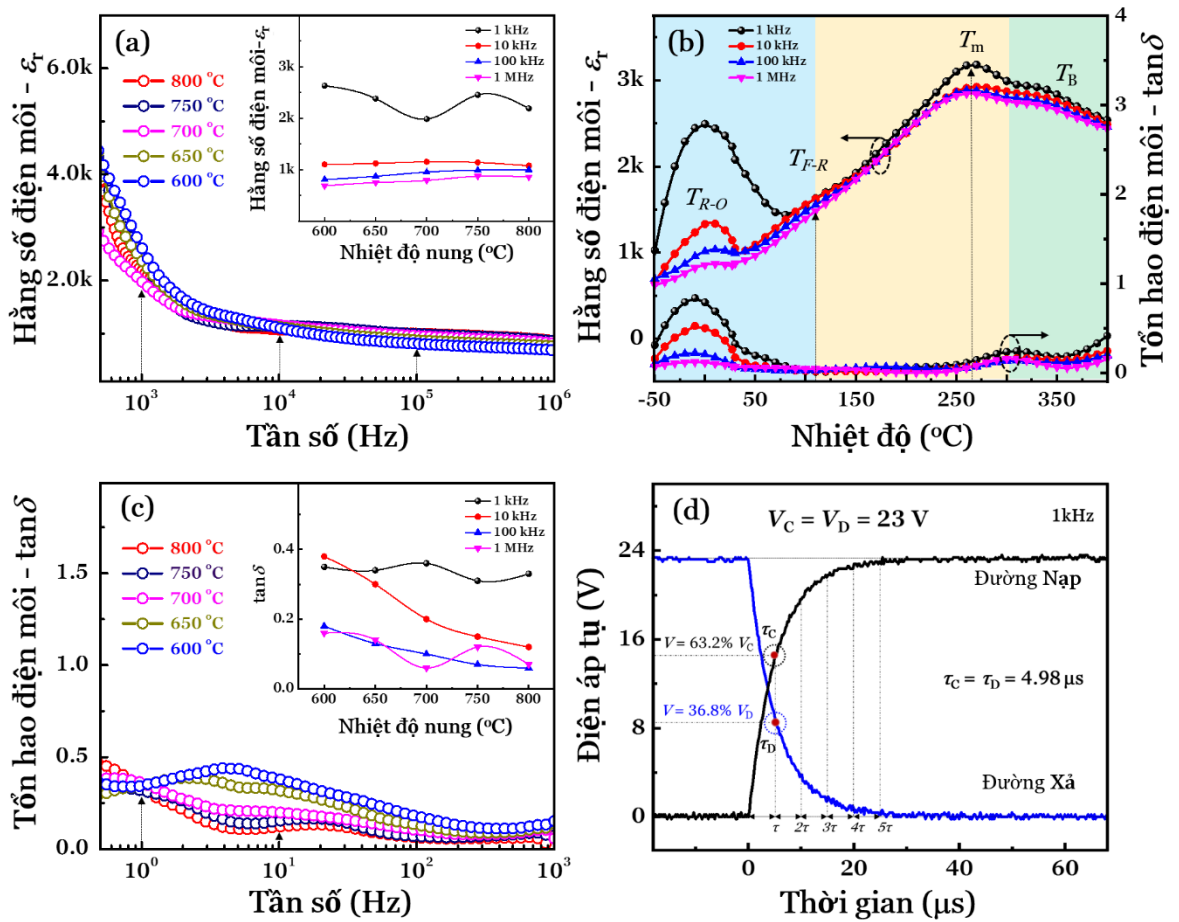
4.1.5. Tính chất điện môi, sắt điện và tích trữ năng lượng

Hình 4.8(a, c) biểu diễn sự phụ thuộc tần số của ε_r và $\tan \delta$ của các mẫu tụ gốm BNKT được chế tạo từ bột BNKT nung ở các nhiệt độ T_{cal} khác nhau, trong khoảng tần số từ 500 Hz đến 1 MHz tại nhiệt độ phòng. Nhìn chung, ε_r và $\tan \delta$ đều có xu hướng giảm khi tần số tăng. Sự thay đổi của ε_r trong vật liệu gốm BNKT là do ảnh hưởng của tần số đến sự định hướng của các dipole điện bên trong vật liệu [19].

Bảng 4.2. Tính chất điện môi tại 100 kHz và sắt điện của các mẫu tụ gốm BNKT tại nhiệt độ phòng.

$T_{\text{cal}}\text{ (}^{\circ}\text{C)}$	ε_r	$\tan \delta$	$P_m\text{ (}\mu\text{C/cm}^2\text{)}$	$E_C\text{ (kV/cm)}$	$P_r\text{ (}\mu\text{C/cm}^2\text{)}$
600	809,5	0,18	4,51	7,73	4,20
650	873,6	0,13	1,50	5,67	1,06
700	955,2	0,10	0,76	5,66	0,44
750	991,1	0,07	1,25	1,88	0,24
800	997,2	0,06	1,40	1,81	0,23

Ở tần số 1 kHz, mẫu tụ gốm BNKT chế tạo từ bột BNKT với $T_{\text{cal}} = 800^\circ\text{C}$ có ε_r cao $\sim 2193,4$ tại nhiệt độ phòng. Từ tần số 100 kHz, các giá trị ε_r và $\tan \delta$ của tất cả các mẫu gần như không thay đổi khi tần số tiếp tục tăng lên đến 1 MHz. Các kết quả này được thể hiện trong các hình nhỏ chèn tương ứng ở Hình 4.8(a, c) và được tóm tắt trong Bảng 4.2. Có thể nhận thấy rằng, khi nhiệt độ nung T_{cal} tăng, ε_r có xu hướng tăng và đạt giá trị cực đại là 997,2 tại $T_{\text{cal}} = 800^\circ\text{C}$, trong khi giá trị $\tan \delta$ lại giảm ở vùng tần số cao.



Hình 4.8. Sự phụ thuộc tần số của ε_r (a), $\tan \delta$ (c) của các mẫu tụ gốm BNKT.

Hình nhỏ chèn thêm là ε_r , $\tan \delta$ được đo tại 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz và 1 MHz.

Sự phụ thuộc nhiệt độ của ε_r , $\tan \delta$ (b), điện áp nạp-xả của tụ điện gốm BNKT (d).

Tụ gốm BNKT được tổng hợp bằng phương pháp sol–gel trong nghiên cứu này có ε_r ở tần số 1 kHz cao hơn so với các giá trị đã được công bố trước đây như trong Bảng 4.3. Trong đó, các mẫu gốm khối được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn chỉ đạt giá trị $\varepsilon_r \sim 1899$ với $\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{0,82}\text{K}_{0,18})_{1/2}\text{TiO}_3$ [124], ~ 1052 cho $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,25}\text{K}_{0,25}\text{TiO}_3$ [23], và 974 cho vật liệu $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,825}\text{K}_{0,175})_{0,5}\text{TiO}_3$ [26]. Tương tự, phương pháp thủy nhiệt cho giá trị ε_r khoảng ~ 1020 đối với $(0,8\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - 0,2\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3)$ [173], trong khi phương pháp sol-gel khác đạt được $\varepsilon_r \sim 1018$ cho $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,78}\text{K}_{0,22})_{0,5}\text{TiO}_3$ [179]. Theo đó, sự tăng cường tính chất điện môi ở các vật liệu gốm oxide phức thường do sự xuất hiện của pha sắt điện dạng relaxor đi kèm với sự biến đổi cấu trúc tinh thể [23, 26, 124, 173, 179]. Bên cạnh đó có thể do sự đóng góp từ các hạt perovskite với kích thước lớn hơn và có độ xếp chặt cao hơn [165].

Bảng 4.3. Kích thước hạt và giá trị ε_r tại 1 kHz của mẫu tụ gốm BNKT được tổng hợp bằng các phương pháp khác nhau.

Gốm khối	Phương pháp	Điều kiện nung và thiêu kết		Kích thước hạt	ε_r	Tài liệu
$\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{0,82}\text{K}_{0,18})_{1/2}\text{TiO}_3$	Phản ứng pha rắn	850 °C, 2 h	1175 °C, 2 h	1,1 μm	1899	[124]
$\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,25}\text{K}_{0,25}\text{TiO}_3$	Phản ứng pha rắn	600-1050 °C, 2 h	1080 °C, 2 h	–	~ 1052	[23]
$\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,825}\text{K}_{0,175})_{0,5}\text{TiO}_3$	Phản ứng pha rắn	850–900 °C, 2 h	1150–1200 °C, 2 h	–	974	[26]
$\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2})_{0,5}\text{TiO}_3$	Phản ứng pha rắn	850 °C, 2 h	1100 °C, 3 h	1,26 μm	1013	[57]
$\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2})_{0,5}\text{Ti}_{0,96}\text{Sn}_{0,04}\text{O}_3$	Phản ứng pha rắn	850 °C, 2 h	1100 °C, 2 h	1,04 μm	1235	[59]
$\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2})_{0,5}\text{TiO}_3$	Thủy phân nhiệt	*	1100–1250 °C, 2 h	–	~ 1020	[173]
$\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,78}\text{K}_{0,22})_{0,5}\text{TiO}_3$	Sol-gel	800 °C, 2 h	1100 °C, 2 h	0,8-7 μm	~ 1018	[179]
$\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2})_{0,5}\text{TiO}_3$	Sol-gel	800 °C, 1 h	1100 °C, 2 h	1,75 μm	2193,4	Luận án

* Điều kiện thủy phân nhiệt: 200 °C, 60 h.

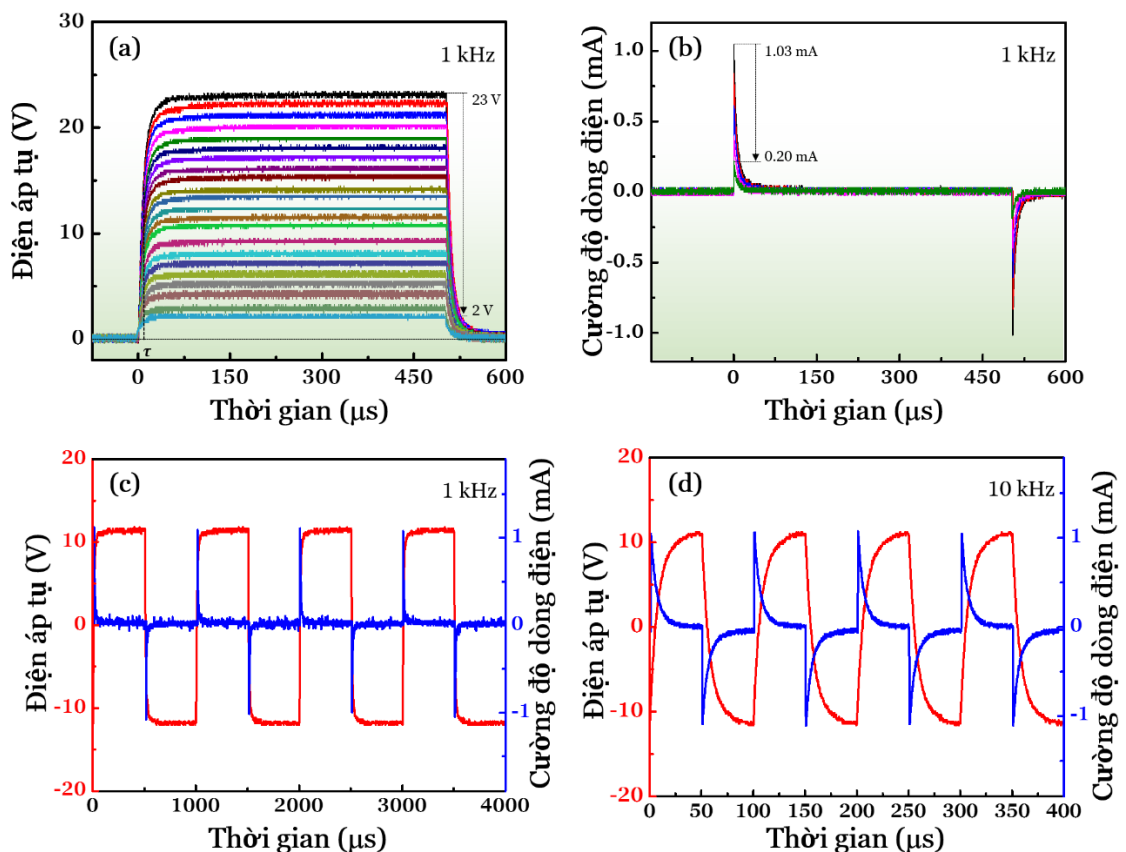
Hình 4.8(b) thể hiện sự phụ thuộc nhiệt độ của ε_r và $\tan \delta$ trong khoảng từ -50 °C đến 400 °C của mẫu tụ gốm BNKT được tổng hợp bằng phương pháp sol–gel ($T_{\text{cal}} = 800$ °C), thiêu kết ở 1100 °C trong 2 giờ và được đo trong dải tần số từ 1 kHz đến 1 MHz. Tính sắt điện kiểu relaxor hoặc đặc trưng chuyển pha của BNKT được thể

hiện qua sự xuất hiện của các bất thường điện môi với biên độ rộng trong một khoảng nhiệt độ lớn [75, 159, 161]. Đỉnh điện môi đầu tiên xuất hiện xung quanh $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ được quy cho quá trình chuyển pha cấu trúc từ pha hình thoi sang pha trực thoi, tương ứng với nhiệt độ chuyển pha T_{R-O} [161]. Đỉnh điện môi thứ hai, được quan sát tại khoảng $T_{F-R} \sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, tương ứng với quá trình chuyển pha từ trạng thái sắt điện sang trạng thái relaxor ergodic [159, 160]. Bất thường điện môi thứ ba, được quan sát tại nhiệt độ cao hơn (nhiệt độ Curie, $T_m \sim 269\text{ }^{\circ}\text{C}$), có liên quan đến quá trình chuyển pha từ cấu trúc tứ giác sang cấu trúc lập phương (trạng thái paraelectric) [159, 161]. Tại nhiệt độ này, hằng số điện môi cực đại đạt giá trị $\epsilon_r \sim 3818,78$ và $\tan \delta \sim 0,136$ tại 1 kHz , và $\epsilon_r \sim 2885,06$ với $\tan \delta \sim 0,07$ tại 100 kHz . Các kết quả này phù hợp tốt với các nghiên cứu trước đây của Thongtha trên vật liệu gồm không chỉ $0,8\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3-0,2\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3$, cũng như của Tho và cộng sự trên các hệ gồm $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2})_{0,5}\text{TiO}_3$ pha tạp SnO_2 hoặc $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2})_{0,5}(\text{Ti}_{0,98}\text{Sn}_{0,02})\text{O}_3$ [156, 159, 160]. Trong khi đó, tại nhiệt độ thấp $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, các giá trị tương ứng là $\epsilon_r \sim 1025,28$ và $\tan \delta \sim 0,308$ tại 1 kHz , và $\epsilon_r \sim 696,49$ với $\tan \delta \sim 0,08$ tại 100 kHz . Các kết quả này cho thấy rằng, tại tần số 100 kHz , vật liệu gồm BNKT thể hiện tổn hao điện môi với độ ổn định nhiệt tốt trong một dải nhiệt độ rộng, cho thấy tiềm năng ứng dụng trong các linh kiện tích trữ năng lượng như các tụ điện hiệu suất cao.

Hình 4.8(d) minh họa quá trình nạp – xả điện của tụ điện môi không chì BNKT được tổng hợp bằng phương pháp sol–gel ($T_{\text{cal}} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$), thiêu kết ở $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong 2 giờ. Thí nghiệm được đo tại nhiệt độ phòng bằng hệ thống xung nạp – xả điện (dạng sóng vuông) hoạt động ở tần số 1 kHz , kết hợp với mạch RC đã được phát triển trước đó [108]. Điện áp cực đại khi nạp (V_C) và xả (V_D) của tụ điện vào khoảng 23 V . Hằng số thời gian (τ) được xác định là thời gian cần thiết để điện áp đạt khoảng $63,2\% V_C$ trong quá trình nạp hoặc $36,8\% V_D$ trong quá trình xả. Hằng số thời gian τ được xác định vào khoảng $4,98\text{ }\mu\text{s}$ cho thấy tốc độ nạp – xả nhanh, phù hợp với đặc tính công suất của các tụ điện gốm điện môi [108, 135].

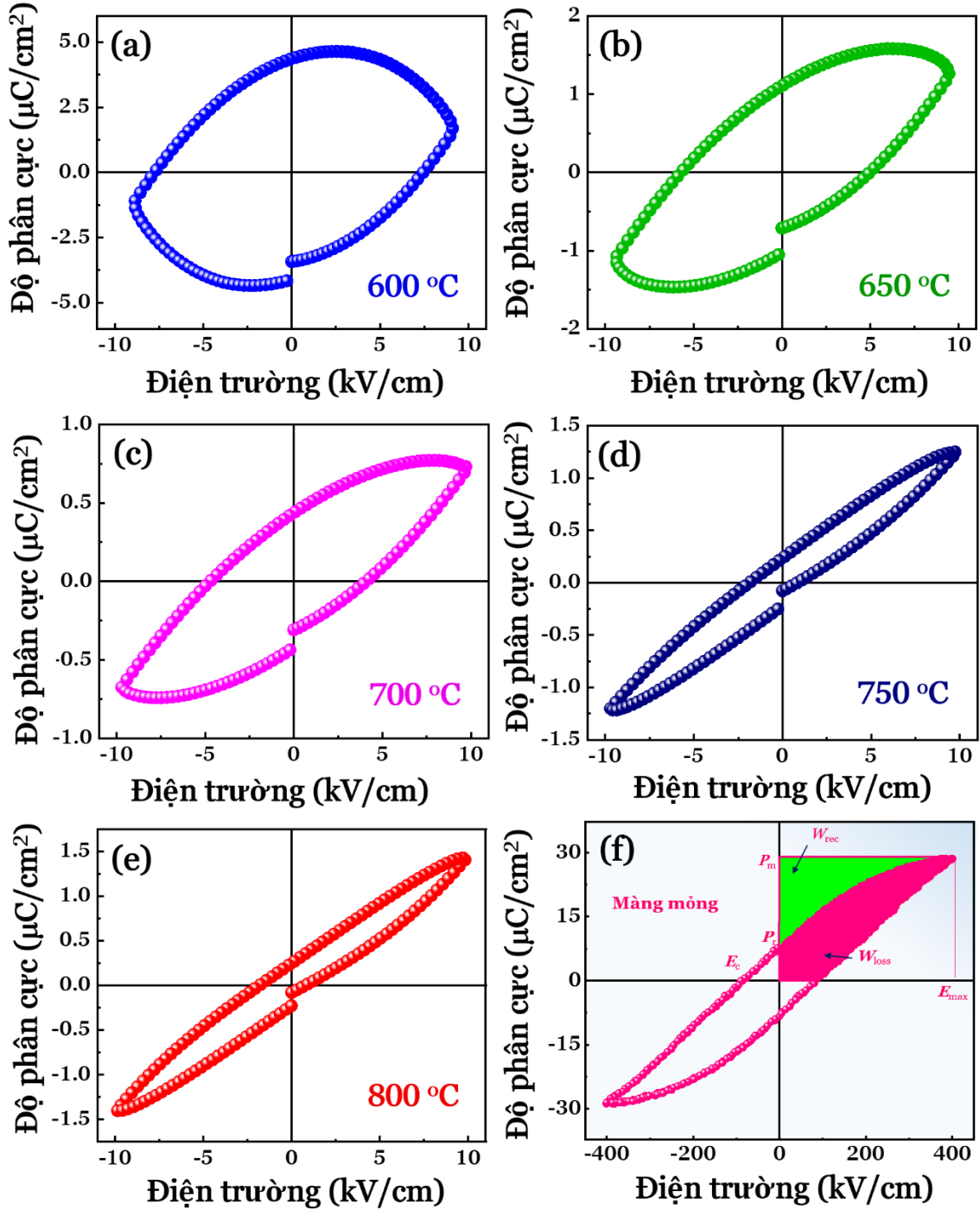
Hình 4.9(a) thể hiện sự phụ thuộc của điện áp nạp và xả theo thời gian của tụ điện môi BNKT. Mặc dù giá trị điện áp cực đại của tụ thay đổi từ 2–23V do điều chỉnh điện áp nguồn, hằng số thời gian của tụ điện gốm điện môi BNKT vẫn không thay đổi. Kết quả này cho thấy hằng số thời gian không phụ thuộc vào nguồn cung cấp điện áp, phù hợp với lý thuyết mạch nạp–xả RC. Tương tự, sự phụ thuộc của dòng điện nạp–xả của tụ điện gốm điện môi BNKT vào thời gian cũng được khảo sát như Hình 4.9(b) với sự thay đổi cường độ dòng điện trong khoảng từ 1,03–0,20 mA.

Ngoài ra, khi tần số của máy phát được thay đổi từ 1 đến 10 kHz, có thể quan sát thấy sự thay đổi rõ rệt trong hình dạng các chu trình nạp – xả của điện áp và dòng điện trong tụ điện gốm điện môi BNKT, như thể hiện ở Hình 4.9(c, d). Sự thay đổi tần số này đồng nghĩa với việc thời gian của chu trình nạp – xả nhanh hơn gấp 10 lần và cũng cho thấy độ ổn định của chu kỳ nạp – xả của tụ điện môi tại mỗi tần số.



Hình 4.9. Đặc trưng điện áp, cường độ dòng điện và chu kỳ nạp – xả của tụ điện môi BNKT tại 1 kHz (a–c), 10 kHz (d).

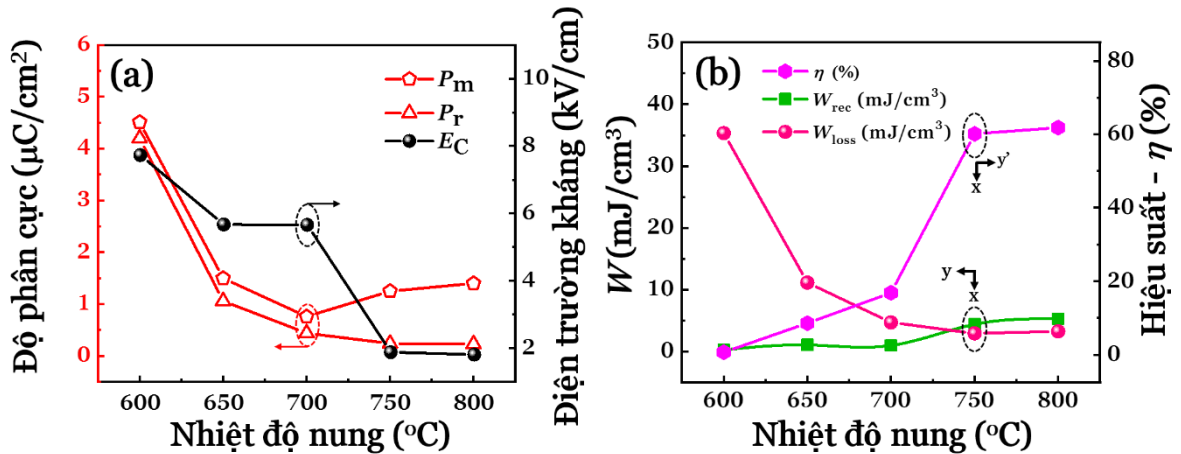
Đường cong P – E của các mẫu tụ gốm BNKT chế tạo từ bột BNKT được nung ở các nhiệt độ nung T_{cal} khác nhau được khảo sát tại nhiệt độ phòng trong điện trường 10 kV/cm và của mẫu màng tại nhiệt độ phòng trong điện trường cực đại lên tới 400 kV/cm được trình bày trong Hình 4.10.



Hình 4.10. Đường cong điện trễ của các mẫu tụ gốm BNKT (a–e) và màng (f).

Kết quả cho thấy các đường cong $P-E$ của các mẫu tụ gốm BNKT có xu hướng thu hẹp lại khi nhiệt độ T_{cal} tăng. Ở $T_{cal} < 750$ °C, đường cong $P-E$ có dạng hình elip như Hình 4.10(a–c). Khi T_{cal} tăng đến 800 °C, đường trễ có dạng nhỏ, mảnh đặc trưng cho vật liệu sắt điện kiểu relaxor với giá trị E_C và P_r nhỏ, như thể hiện trong Hình 4.10(e). Xu hướng này cũng được báo cáo trong một số nghiên cứu trước đây về hệ vật liệu BNKT tổng hợp bằng nhiều phương pháp khác nhau: $Bi_{0,5}(Na_{0,8}K_{0,2})_{0,5}TiO_3$ [108], $Bi_{0,5}(Na_{0,84}K_{0,16})_{0,5}TiO_3/0,01ZnO$ [63], $K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$, $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ và cả $Na_{0,25}K_{0,25}Bi_{0,5}TiO_3$ [13].

Đường cong điện trễ $P-E$ của màng BNKT gần đạt trạng thái bão hòa ở điện trường 400 kV/cm như Hình 4.10(f). Các giá trị P_m , P_r và E_C cũng tăng lên đáng kể so với mẫu khối, tương ứng lần lượt là 28,59 $\mu C/cm^2$; 7,89 $\mu C/cm^2$ và 86,97 kV/cm.



Hình 4.11. Các thông số sắt điện P_m , P_r , E_C (a) và khả năng tích trữ năng lượng của các mẫu tụ gốm BNKT (b).

Sự suy giảm các giá trị E_C và P_r theo nhiệt độ nung của các mẫu tụ gốm BNKT cũng được biểu diễn lại trong Hình 4.11(a) và tóm tắt trong Bảng 4.2.

Từ đường cong $P-E$, W_{rec} , W_{loss} và η có thể được xác định và thể hiện như Hình 4.11(b), để đánh giá khả năng tích trữ năng lượng của tụ điện gốm điện môi BNKT.

Với các mẫu tụ gốm BNKT, tuy mật độ lưu trữ năng lượng còn thấp do giới hạn của điện trường ngoài nhưng có hiệu suất cao, đạt 61,5% với mẫu có $T_{cal} = 800$ °C, như trong Bảng 4.4.

Bảng 4.4. Giá trị mật độ năng lượng tích trữ, tổn hao và hiệu suất tích trữ năng lượng của các mẫu tụ gốm và màng BNKT.

Mẫu chế tạo	W_{rec} (J/cm ³)	W_{loss} (J/cm ³)	η (%)
600 °C	$0,24 \times 10^{-3}$	$35,33 \times 10^{-3}$	0,67
650 °C	$1,04 \times 10^{-3}$	$11,13 \times 10^{-3}$	8,55
700 °C	$0,95 \times 10^{-3}$	$4,68 \times 10^{-3}$	16,8
750 °C	$4,38 \times 10^{-3}$	$2,90 \times 10^{-3}$	60,1
800 °C	$5,2 \times 10^{-3}$	$3,25 \times 10^{-3}$	61,5
Màng	2,86	3,94	42,0

Trong khi đó màng BNKT có giá trị W_{rec} cao, đạt 2,86 J/cm³. Thông số W_{rec} và η của BNKT khối và màng có thể so sánh với các vật liệu cùng loại khác về khả năng tích trữ năng lượng [8, 29, 98, 168].

4.2. Vật liệu tổ hợp BNKT–Fe₃O₄ chế tạo bằng kỹ thuật nghiền bi ướt

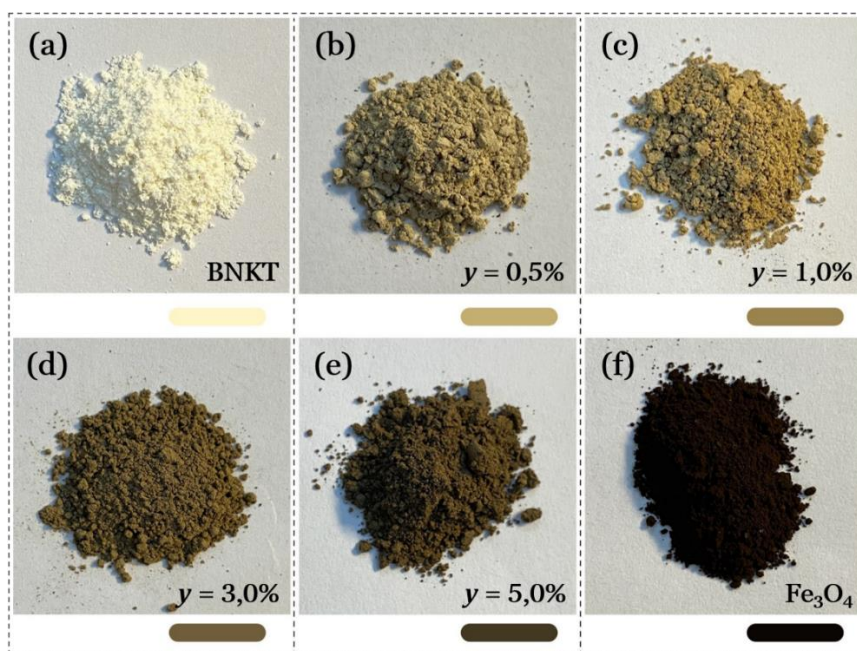
Tiếp nối hướng nghiên cứu vật liệu tổ hợp đa chức năng có sự kết hợp giữa pha điện môi và pha từ, hệ vật liệu tổ hợp BNKT–Fe₃O₄ đã được chế tạo bằng kỹ thuật nghiền bi ướt. Theo đó, mẫu bột BNKT được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel, sau đó xử lý nhiệt ở 800 °C trong 3 giờ nhằm hoàn thiện sự hình thành cấu trúc perovskite, nâng cao mức độ kết tinh, kiểm soát tốt hơn kích thước hạt và tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình thiêu kết ở các bước chế tạo tiếp theo. Bột BNKT sau khi xử lý nhiệt được phối trộn với bột Fe₃O₄ đã được tổng hợp trước đó bằng phương pháp đồng kết tủa, để thu được hệ vật liệu tổ hợp (1–y)BNKT–yFe₃O₄ với các tỉ lệ khối lượng khác nhau ($y = 0; 0,5; 1; 3$ và 5%). Quá trình phối trộn hai pha được tiến hành bằng kỹ thuật nghiền bi ướt với năng lượng cơ học và thời gian phù hợp, nhằm đảm bảo sự phân tán đồng đều của các hạt Fe₃O₄ trong nền BNKT.

Trong phần này, các nghiên cứu sẽ tập trung khảo sát và phân tích các đặc trưng tính chất và khả năng tích trữ năng lượng của vật liệu tổ hợp BNKT–Fe₃O₄.

4.2.1. Cấu trúc tinh thể

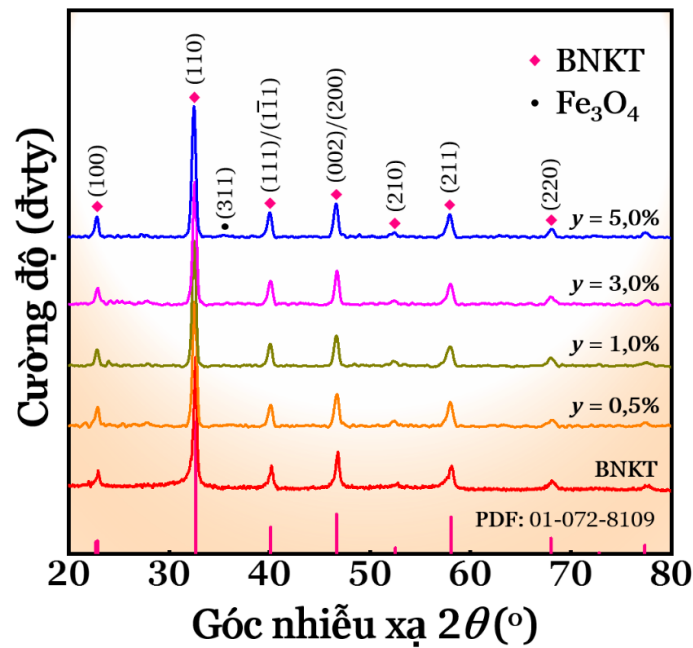
Hình 4.12 trình bày ảnh kỹ thuật số của các mẫu bột BNKT, Fe₃O₄ và tổ hợp BNKT–Fe₃O₄ đã chế tạo trước khi tiến hành phân tích cấu trúc tinh thể.

Bột BNKT sau xử lý nhiệt có màu trắng ngà đặc trưng của vật liệu sắt điện, trong khi bột Fe₃O₄ thể hiện màu đen đặc trưng của các vật liệu từ tính giàu ion sắt. Khi hàm lượng Fe₃O₄ trong tổ hợp tăng dần, màu sắc của mẫu chuyển từ trắng ngà sang nâu đen, phản ánh sự hiện diện và phân tán của pha từ trong nền sắt điện. Đây cũng là dấu hiệu trực quan ban đầu cho thấy sự kết hợp vật lý giữa hai pha vật liệu.



Hình 4.12. Ảnh chụp bột BNKT (a), Fe₃O₄ (f), tổ hợp $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$ (b-e).

Cấu trúc tinh thể của mẫu bột BNKT và các mẫu tổ hợp $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$ được khảo sát chi tiết thông qua giản đồ XRD trong dải góc 2θ từ 20° đến 80° , như trình bày trong Hình 4.13.



Hình 4.13. Giản đồ XRD của mẫu bột BNKT và mẫu tổ hợp $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$.

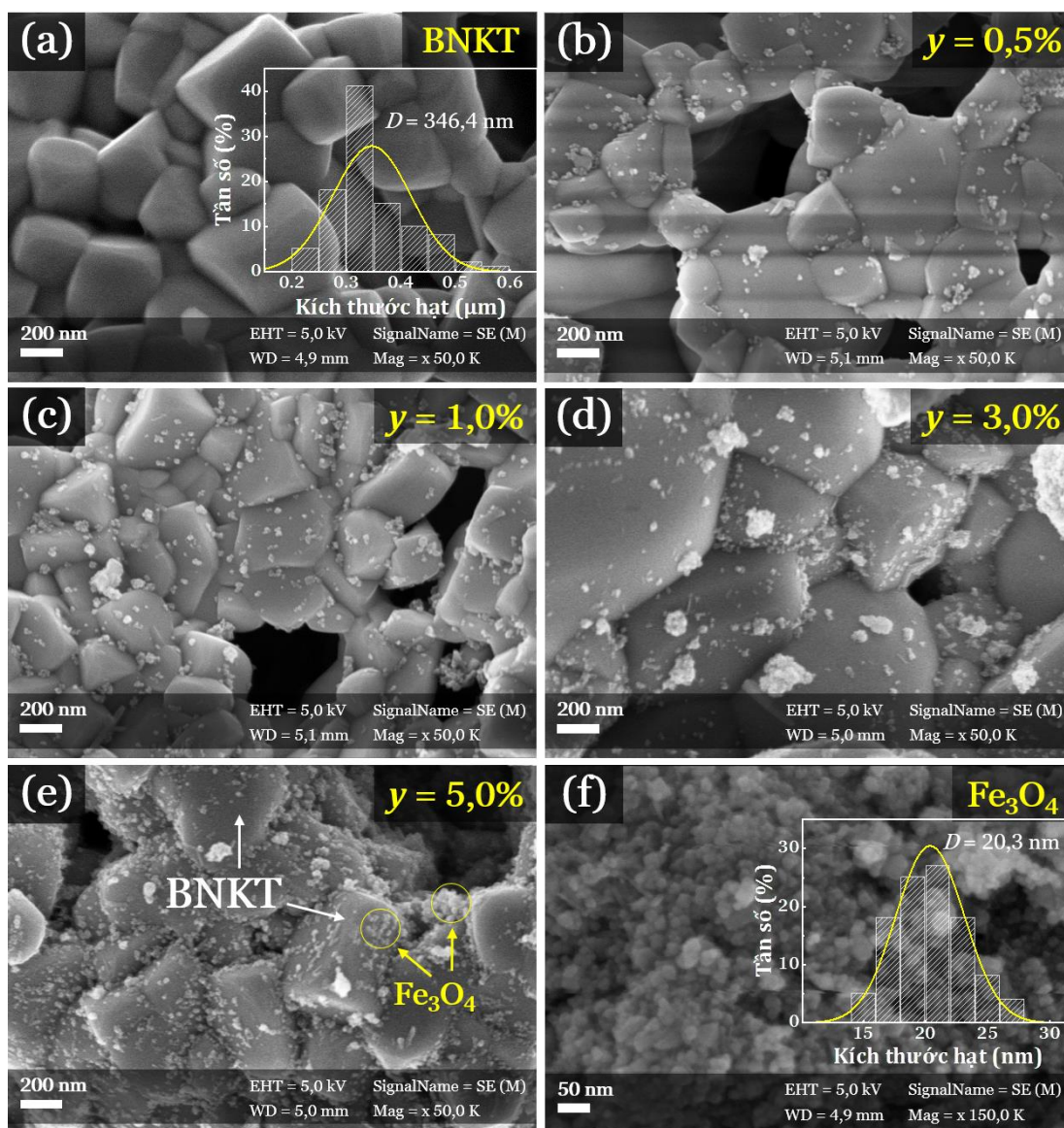
Đối với mẫu bột BNKT được xử lý nhiệt tại 800 °C trong 3 giờ, kết quả XRD cho thấy sự xuất hiện rõ nét của các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại các vị trí góc 2θ ~22,94°; 32,62°; 40,22°; 46,76°; 52,58°; 58,11° và 68,17° lần lượt tương ứng với các mặt phẳng tinh thể (100), (110), (111), (200), (210), (211) và (220) của cấu trúc perovskite điển hình. Không quan sát thấy bất kỳ đỉnh nhiễu xạ nào khác, phù hợp tốt với dữ liệu chuẩn từ cơ sở dữ liệu PDF số 01-072-8109 và kết quả đã công bố của các báo cáo trước đây về vật liệu BNKT ở cả dạng bột và gốm khối [63, 64].

Đối với các mẫu tổ hợp $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$ với $y = 0,5; 1; 3$ và 5% khối lượng, giản đồ XRD vẫn chủ yếu thể hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của pha nền BNKT, chứng tỏ cấu trúc perovskite của BNKT được duy trì ổn định trong quá trình kết hợp. Các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của Fe_3O_4 gần như không xuất hiện, ngoại trừ cường độ đỉnh rất yếu quan sát được ở mẫu có $y = 5\%$. Hiện tượng này tương tự như đã ghi nhận ở hệ tổ hợp BTO- Fe_3O_4 , có thể giải thích bởi hàm lượng Fe_3O_4 thấp và mức độ phân tán cao, khiến tín hiệu của pha từ này khó vượt ngưỡng phát hiện của thiết bị XRD. Như vậy, kết quả XRD cho thấy các hạt Fe_3O_4 có thể đã được phân

tán đồng đều trong nền BNKT mà không gây ảnh hưởng đáng kể đến cấu trúc perovskite ban đầu, phản ánh sự tương thích tốt giữa hai pha trong vật liệu tổ hợp.

4.2.2. Cấu trúc vi mô

Sau khi khảo sát cấu trúc tinh thể, các mẫu bột BNKT, Fe_3O_4 và tổ hợp $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$ tiếp tục được khảo sát cấu trúc vi mô trên bề mặt sử dụng kính hiển vi điện tử quét, như được trình bày trong Hình 4.14.



Hình 4.14. Ảnh SEM của bột BNKT (a), Fe_3O_4 (f) và tổ hợp $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$ (b–e). Biểu đồ chèn thêm là phân bố kích thước hạt trung bình của bột BNKT và Fe_3O_4 .

Hình 4.14(a) là ảnh SEM của mẫu bột BNKT được xử lý nhiệt tại 800 °C trong 3 giờ, trong đó có thể quan sát rõ các hạt hình khối với ranh giới sắc nét. Kích thước hạt phân bố rộng trong khoảng từ 0,2–0,6 μm , với kích thước hạt trung bình vào khoảng 0,35 μm . So với mẫu bột BNKT được nung ở 800 °C trong 1 giờ như đã được báo cáo trước đó, kích thước hạt trong mẫu hiện tại đã tăng đáng kể, phản ánh vai trò của thời gian nung ủ kéo dài (3 giờ) trong việc thúc đẩy quá trình phát triển hạt.

Trong khi đó, Hình 4.14(f) thể hiện ảnh SEM của bột Fe_3O_4 đã được chuẩn bị, lấy ngẫu nhiên để chế tạo tổ hợp BNKT– Fe_3O_4 . Kết quả cho thấy các hạt có xu hướng kết tụ nhẹ thành từng cụm nhỏ. Kích thước hạt trung bình của mẫu bột Fe_3O_4 này ước tính khoảng 20 nm là gần với các kết quả đã trình bày trong Chương 3, xác nhận lại đặc điểm hạt và xu hướng của vật liệu pha từ tính.

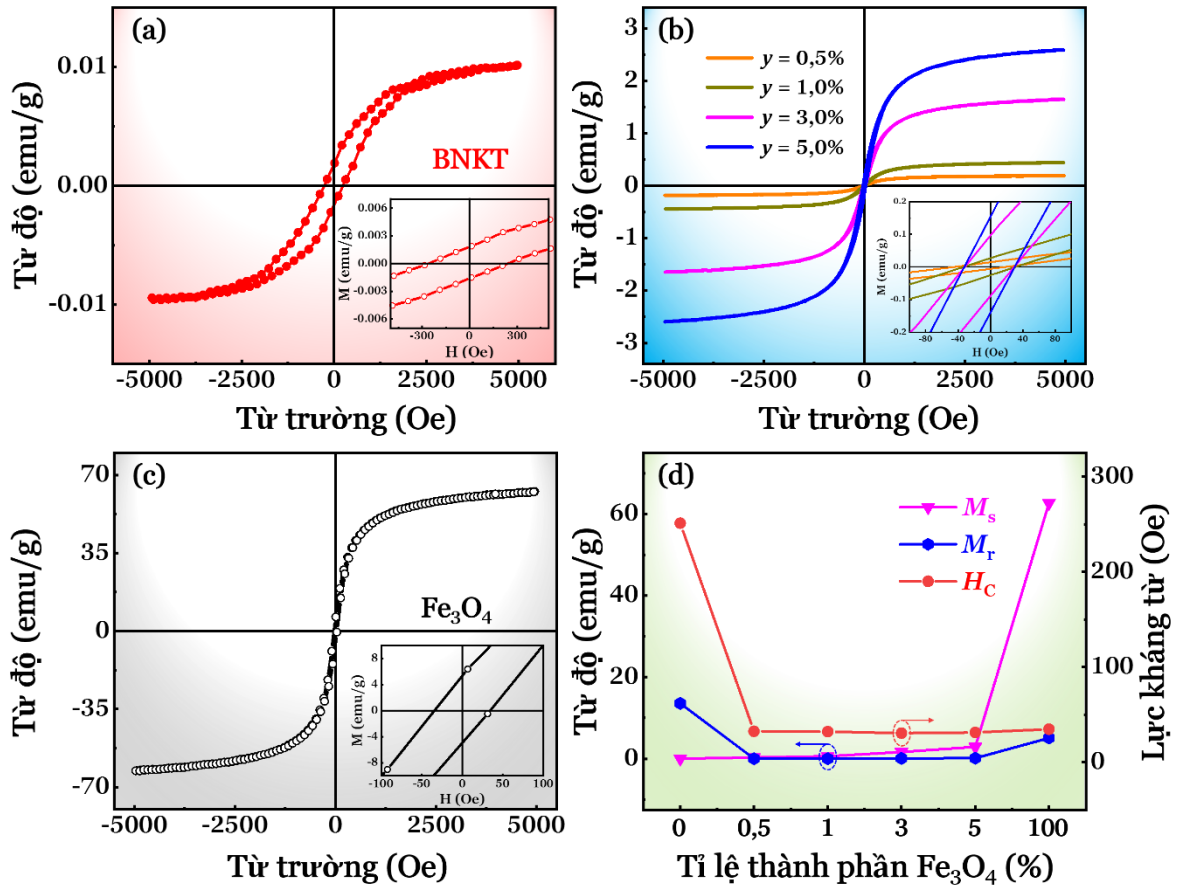
Đối với các mẫu tổ hợp $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$, ảnh SEM trong Hình 4.14(b–e) cho thấy sự đồng tồn tại của hai quần thể hạt có kích thước khác biệt rõ rệt. Các hạt có kích thước lớn hơn được xác định thuộc về pha nền BNKT, trong khi các hạt có kích thước nhỏ hơn nhiều, thường phân bố trong các khe hốc hoặc bám trên bề mặt hạt lớn (BNKT), được quy cho pha Fe_3O_4 . Mật độ hạt nhỏ (Fe_3O_4) quan sát được tăng dần theo hàm lượng khối lượng của pha từ, thể hiện rõ nhất ở mẫu có $y = 5\%$. Đáng chú ý, trong khi các hạt nano Fe_3O_4 ở mẫu ban đầu có xu hướng kết tụ (Hình 4.14(f)), thì ở các mẫu tổ hợp chúng lại được phân tán đồng đều trên bề mặt BNKT. Điều này cho thấy kỹ thuật nghiền bi ướt bằng thiết bị trộn TissueLyser LT (QIAGEN, Đức) đã phát huy hiệu quả trong việc phân tán hạt từ.

4.2.3. Tính chất từ

Hình 4.15 trình bày tính chất từ của bột BNKT, Fe_3O_4 và các mẫu tổ hợp $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$, được khảo sát chi tiết thông qua đường cong từ hóa tại nhiệt độ phòng bằng phép đo VSM dưới tác dụng của từ trường ngoài cực đại 5 kOe.

Hình 4.15(a) thể hiện đường cong $M-H$ của bột BNKT sau xử lý nhiệt. Kết quả chỉ ra rằng mẫu vật liệu thể hiện tính chất sắt từ yếu với M_s và M_r lần lượt đạt

$\sim 0,01$ emu/g và $\sim 1,7 \times 10^{-3}$ emu/g, cùng với H_C khoảng $\sim 251,1$ Oe. Sự xuất hiện của tín hiệu sắt từ yếu trong hệ vật liệu này có thể bắt nguồn từ các khuyết tật oxy trong mạng tinh thể dẫn đến quá trình thay đổi hóa trị Ti^{4+} thành Ti^{3+} , tạo ra các moment từ địa phương cũng như hiệu ứng bề mặt, vốn đặc biệt đáng kể ở vật liệu kích thước micro–nano [58]. Hiện tượng tương tự cũng đã được ghi nhận trong các nghiên cứu thực nghiệm và mô phỏng trên các vật liệu có nền tảng cấu trúc tương đương như $Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$ (BNT) và $Bi_{0,5}K_{0,5}TiO_3$ (BKT) [69, 163]. Giá trị M_s và M_r của mẫu BNKT nung ở $800^\circ C$ trong 3 giờ sai khác không đáng kể so với của mẫu BNKT nung trong 1 giờ, nhưng giá trị H_C thì có sự thay đổi khi tăng hơn hai lần được cho là do ảnh hưởng của sự gia tăng kích thước hạt [58].



Hình 4.15. Đường cong từ trễ của bột BNKT (a), Fe_3O_4 (c) và tổ hợp $(1-y)BNKT-yFe_3O_4$ (b) với hình nhỏ chèn thêm là vùng từ trường thấp.

Giá trị M_s , M_r và H_C của tất cả các mẫu (d).

Đối với mẫu bột Fe_3O_4 , Hình 4.15(c) cho thấy đường cong $M-H$ mang đặc trưng điển hình của vật liệu siêu thuận từ với hình dạng đối xứng và đường cong “S” đặc trưng, $M_s \sim 62,68$ emu/g, $M_r \sim 5,15$ emu/g và $H_C \sim 34,56$ Oe. Kết quả này không chỉ phù hợp với các giá trị đặc trưng của vật liệu Fe_3O_4 được báo cáo trong tài liệu, mà còn thể hiện sự ổn định pha và cho thấy mẫu không bị oxy hóa hoặc suy giảm M_s nhiều trong quá trình đo đạc và bảo quản [83]. Tính nhất quán giữa kết quả hiện tại và dữ liệu từ hệ BTO- Fe_3O_4 trước đó phản ánh quy trình tổng hợp và bảo quản mẫu đã được kiểm soát tốt, đảm bảo độ tin cậy và tái lập của các kết quả nghiên cứu [31].

Hình 4.15(b) trình bày các đường cong $M-H$ của các mẫu tổ hợp $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$ với các hàm lượng pha từ tăng dần. Tất cả các mẫu đều thể hiện đường cong “S” đặc trưng của vật liệu siêu thuận từ, xác nhận vai trò của pha có từ tính mạnh là Fe_3O_4 . Giá trị M_s có xu hướng tăng tuyến tính theo hàm lượng Fe_3O_4 , cho thấy tính chất từ tính có thể được điều chỉnh một cách hiệu quả và có kiểm soát thông qua thay đổi tỷ lệ pha từ trong nền sắt điện BNKT. Tuy nhiên, giá trị M_s của các mẫu tổ hợp vẫn thấp hơn đáng kể so với mẫu Fe_3O_4 bị ban đầu. Điều này được cho là do hiện tượng pha trộn thành phần từ tính với tỉ lệ khối lượng thấp trong nền sắt từ yếu BNKT.

Các giá trị M_s , M_r và H_C của tất cả các mẫu đơn và tổ hợp được trình bày như Hình 4.15(d) và tóm tắt trong Bảng 4.5.

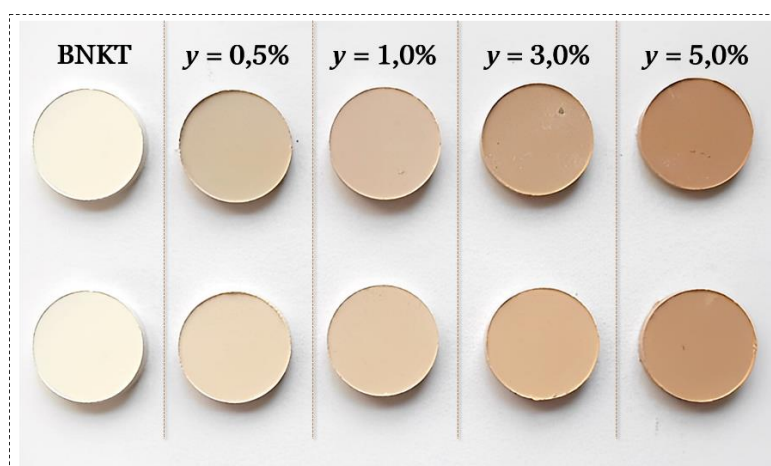
Bảng 4.5. Tính chất từ của các bột BNKT, Fe_3O_4 và tổ hợp $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Tên mẫu	M_s (emu/g)	H_C (Oe)	M_r (emu/g)
Fe_3O_4	62,68	34,56	5,1490
BNKT	0,01	251,1	0,0017
$y = 0,5\%$	0,31	32,39	0,0105
$y = 1,0\%$	0,62	32,03	0,0260
$y = 3,0\%$	1,65	30,45	0,0920
$y = 5,0\%$	2,91	31,18	0,145

4.2.4. Tính chất điện môi, sắt điện và tích trữ năng lượng

Sau khi khảo sát cấu trúc tinh thể, vi mô và tính chất từ, các mẫu BNKT và tổ hợp $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$ tiếp tục được nghiên cứu về tính chất điện môi, sắt điện và khả năng tích trữ năng lượng. Để thực hiện các phép đo này, bột được ép tạo hình thành viên nén, sau đó thiêu kết ở nhiệt độ cao và phủ điện cực để chế tạo thành mẫu tụ gốm điện môi.

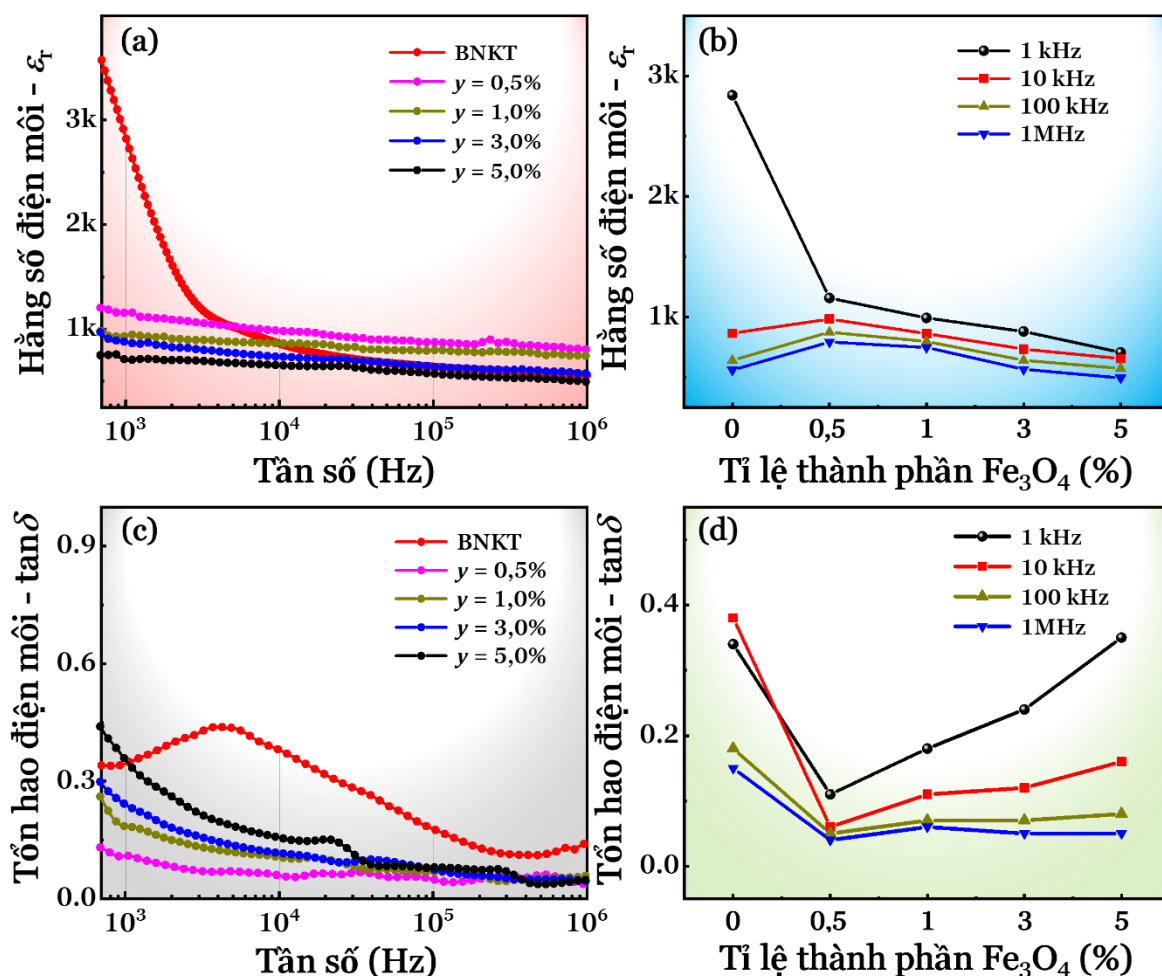
Hình 4.16 là ảnh chụp các viên nén sau khi ép tạo hình, chuẩn bị cho quá trình thiêu kết nhằm chế tạo gốm khối. Có thể quan sát rõ sự thay đổi màu sắc giữa các viên nén, phản ánh sự khác biệt về hàm lượng pha từ Fe_3O_4 trong từng tổ hợp. Màu sắc này nhất quán với các mẫu bột tương ứng đã trình bày ở phần trước, qua đó khẳng định sự đồng nhất về thành phần và phân bố pha trong toàn bộ quá trình chế tạo.



Hình 4.16. Ảnh chụp các viên nén từ bột BNKT và tổ hợp $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Hình 4.17 trình bày sự phụ thuộc của ϵ_r và $\tan \delta$ theo tần số (f) và thành phần khối lượng (y) của các tụ gốm BNKT và tổ hợp $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$, được khảo sát ở nhiệt độ phòng trong dải tần từ 700 Hz đến 1 MHz.

Tương tự như hệ vật liệu BTO và tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$ đã phân tích trong Chương 3, kết quả đối với tụ gốm BNKT và tổ hợp $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$ cũng thể hiện hành vi phân cực đặc trưng của vật liệu điện môi cả ϵ_r và $\tan \delta$ đều giảm khi tần số tăng.



Hình 4.17. Sự phụ thuộc tần số, tỉ lệ thành phần Fe_3O_4 của của ϵ_r (a, b), $\tan\delta$ (c, d) của tụ gồm BNKT và tổ hợp $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Kết quả Hình 4.17 (a, c) cho thấy ϵ_r của tụ gồm BNKT đạt ~2840,19 tại 1 kHz, sau đó giảm nhanh và ổn định ~560,51 tại 1 MHz; đồng thời $\tan\delta$ cũng giảm từ ~0,34 xuống còn ~0,15 và duy trì ổn định ở vùng cao tần. So với các nghiên cứu trước đó, mẫu tụ gồm BNKT trong luận án có ϵ_r cải thiện hơn rõ rệt [23, 26, 124, 173, 179]. Hơn nữa, so với mẫu BNKT nung ở 800 °C trong 1 giờ, việc kéo dài thời gian xử lý nhiệt lên 3 giờ đã góp phần hoàn thiện cấu trúc tinh thể, tăng mức độ kết tinh và kích thước hạt, từ đó nâng cao ϵ_r .

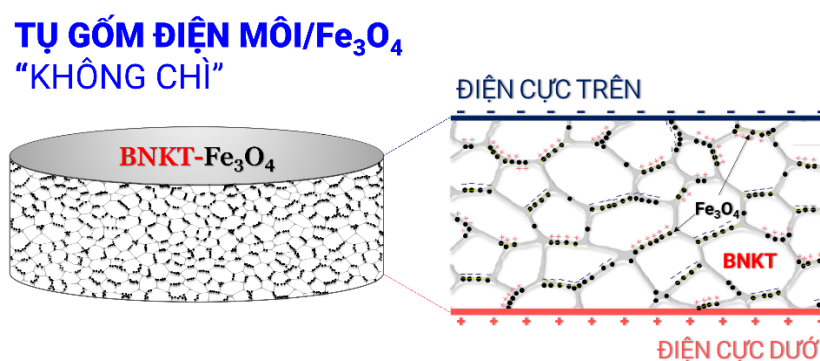
Các mẫu tổ hợp $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$ có ε_r thấp hơn tụ gốm BNKT ở tần số thấp (< 3 kHz), nhưng lại thể hiện độ ổn định điện môi vượt trội trên toàn dải khảo sát, thậm chí duy trì ε_r cao hơn ở vùng tần số 3 kHz–1 MHz, phản ánh khả năng giữ phân cực hiệu quả và ổn định ở tần số cao.

Bảng 4.6. Tính chất điện môi của các tụ gốm BNKT và tổ hợp $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Tên mẫu	Hằng số điện môi - ε_r				Độ tổn hao - $\tan \delta$			
	1 kHz	10 kHz	100 kHz	1 MHz	1 kHz	10 kHz	100 kHz	1 MHz
BNKT	2840,19	866,50	641,55	560,51	0,34	0,38	0,18	0,15
$y = 0,5\%$	1158,96	984,02	875,24	793,80	0,11	0,06	0,05	0,04
$y = 1,0\%$	993,52	863,69	798,01	748,65	0,18	0,11	0,07	0,06
$y = 3,0\%$	880,85	734,84	641,45	567,07	0,24	0,12	0,07	0,05
$y = 5,0\%$	707,95	655,80	574,49	495,53	0,35	0,16	0,08	0,05

Dữ liệu trong Hình 4.17 (b, d), được tóm tắt tại Bảng 4.6, cho thấy các mẫu tổ hợp có mức biến thiên ε_r và $\tan \delta$ nhỏ trong dải tần từ 1 kHz đến 1 MHz. Điều này phản ánh khả năng duy trì phân cực ổn định và tổn hao thấp trong điều kiện điện trường xoay chiều tần số cao, cải thiện hơn so với hệ $80\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3-20\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ và $80\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3-20\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3/\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ đã được báo cáo trước đó [27, 89, 90]. Đặc biệt, mẫu tổ hợp với $y = 0,5\%$ thể hiện tính chất điện môi tối ưu với $\varepsilon_r \sim 1158,96$ và $\tan \delta \sim 0,11$ tại 1 kHz; đồng thời tại 1 MHz, ε_r vẫn duy trì ở mức cao $\sim 793,80$ trong khi $\tan \delta$ giảm xuống chỉ còn $\sim 0,04$. Kết quả này phù hợp với xu hướng đã quan sát ở hệ $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$, qua đó cho thấy tính hệ thống và độ tin cậy của quy trình chế tạo.

Tính chất điện môi ổn định của tổ hợp BNKT–Fe₃O₄ bắt nguồn từ vai trò của pha Fe₃O₄, tương tự như trong hệ BTO–Fe₃O₄. Khi được phân tán đều trong nền BNKT, các hạt Fe₃O₄ hoạt động như vùng dẫn nano cục bộ, hạn chế tích tụ điện tích tại ranh giới hạt, hỗ trợ định hướng dipole và duy trì phân cực ổn định (Hình 4.18). Với hàm lượng thấp, hiệu ứng này chỉ xảy ra cục bộ, trong khi hàm lượng cao có thể tạo kênh dẫn lớn làm suy giảm tính điện môi. Nhờ đó, tổ hợp BNKT–Fe₃O₄ cho thấy khả năng duy trì hằng số điện môi ổn định ở tần số cao và giảm tổn hao, mở ra triển vọng ứng dụng trong các thiết bị điện tử, tụ điện môi hoạt động ở tần số cao cũng như trong tích trữ năng lượng xung.



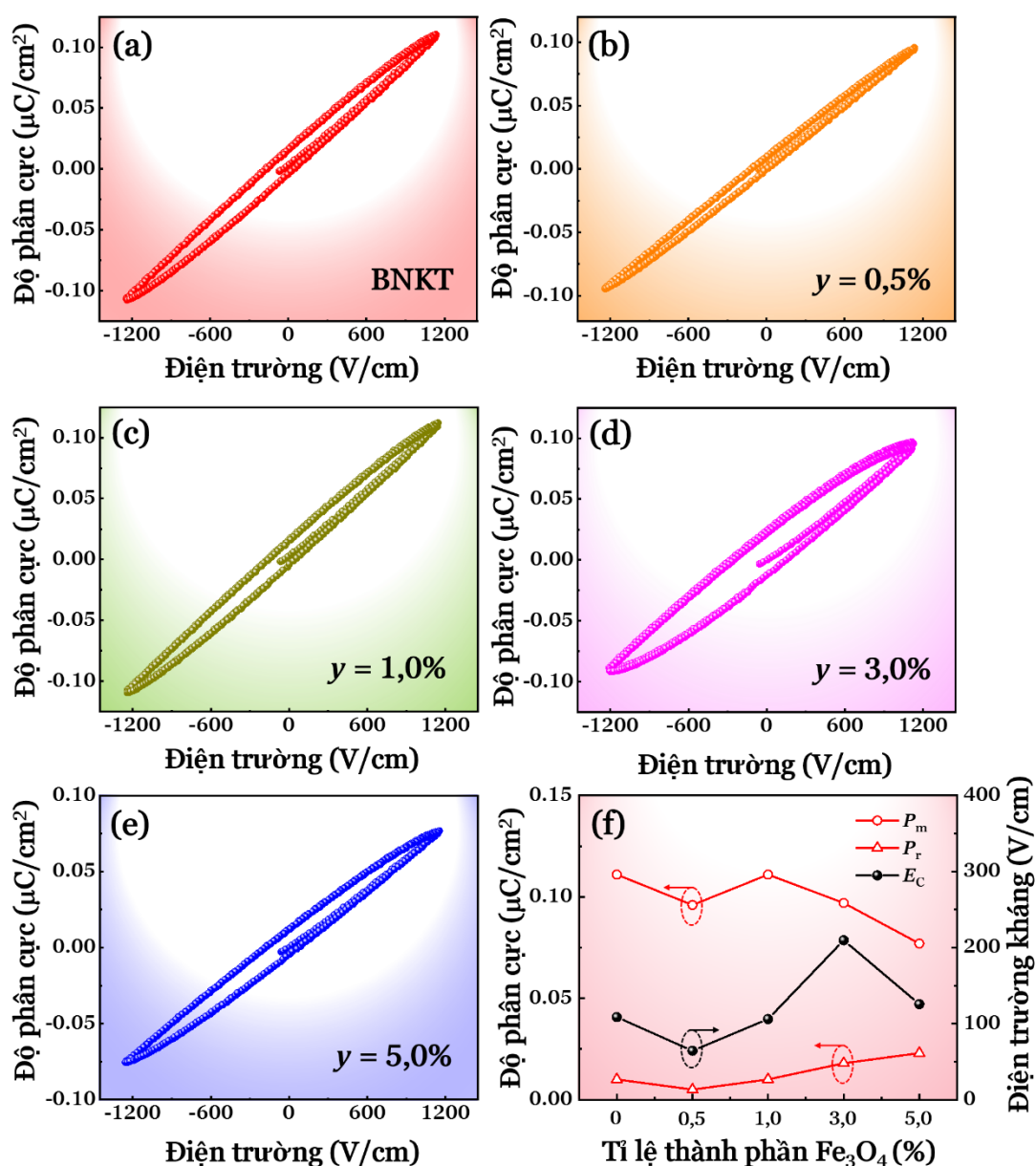
Hình 4.18. Mô hình phân bố các hạt nano Fe₃O₄ trong nền BNKT của vật liệu tổ hợp (1–y)BNKT–yFe₃O₄.

Hành vi sắt điện của hệ vật liệu gồm đơn pha BNKT và tổ hợp (1–y)BNKT–yFe₃O₄ cũng đã được khảo sát thông qua đo đường cong *P–E* tại nhiệt độ phòng dưới điện trường tác dụng 1300 V/cm, như thể hiện trong Hình 4.19(a–e). Kết quả cho thấy hầu hết các mẫu tụ gốm khảo sát đều biểu hiện các đường cong *P–E* có dạng trễ nhỏ đặc trưng của vật liệu sắt điện do hạn chế về điện trường cực đại của thiết bị khảo sát.

Ở tụ gốm BNKT, đường cong trễ mảnh với dạng hình lá, hành vi sắt điện này cũng được quan sát thấy trong các nghiên cứu trước đây trên hệ vật liệu Bi_{0,5}(Na_{0,84}K_{0,16})_{0,5}TiO₃/0,01ZnO [63], Bi_{0,5}(Na_{0,8}K_{0,2})_{0,5}TiO₃ [108], K_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃, Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃ và cả Na_{0,25}K_{0,25}Bi_{0,5}TiO₃ [13].

Trong số các mẫu tổ hợp, mẫu có hàm lượng Fe₃O₄ thấp nhất (*y* = 0,5%) thể hiện đường cong *P–E* tương đối hẹp với *P_r* ~0,005 μC/cm² và *E_c* ~64,39 V/cm. Khi

tăng tỉ lệ Fe_3O_4 lên $y = 5\%$, đường cong P – E có xu hướng giãn rộng theo hướng tăng E_c , hiện tượng thường gặp ở các hệ tổ hợp chứa hàm lượng pha từ cao [27, 89, 90]. Sự thay đổi của các thông số sắt điện theo tỉ lệ thành phần pha Fe_3O_4 được minh họa rõ như Hình 4.19(f) và tóm tắt trong Bảng 4.7. Một số nghiên cứu vật liệu tổ hợp khác NiFe_2O_4 – BaTiO_3 , Fe – BTO hay $\text{BaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ cũng quan sát thấy xu hướng tương tự như vậy [34, 72, 77].



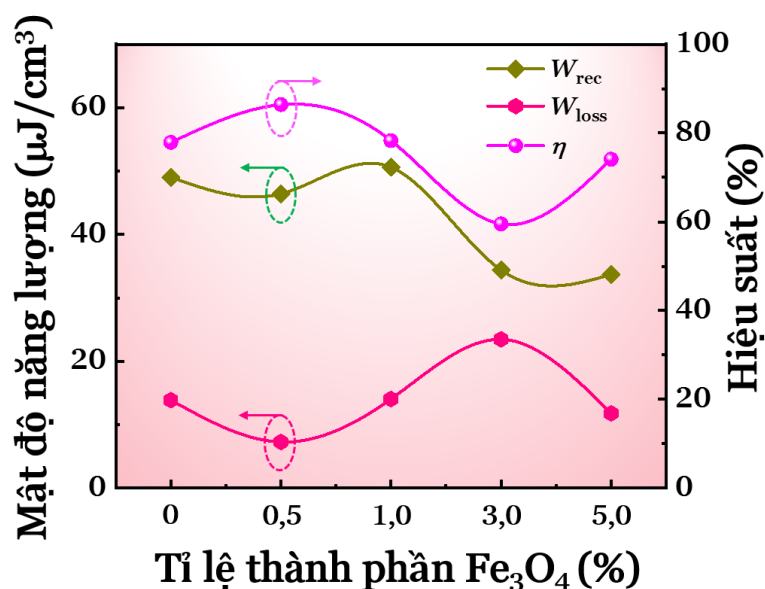
Hình 4.19. Đường cong điện trễ của tụ gốm BNKT (a), tổ hợp $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$ (b–e). Sự phụ thuộc tỉ lệ thành phần Fe_3O_4 của các thông số sắt điện (f).

Từ các đường cong $P-E$ của tụ gốm BNKT và tổ hợp $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$, các giá trị W_{rec} , W_{loss} và η của các mẫu cũng đã được tính toán, thể hiện như trong Hình 4.20 và tổng hợp chi tiết trong Bảng 4.7.

Bảng 4.7. Các thông số sắt điện và khả năng tích trữ năng lượng của các tụ gốm BNKT và tổ hợp $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Tên mẫu	P_m ($\mu\text{C}/\text{cm}^3$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^3$)	E_c (V/cm)	W_{rec} (J/cm^3)	W_{loss} (J/cm^3)	η (%)
BNKT	0,111	0,010	108,55	$49,018 \times 10^{-6}$	$13,873 \times 10^{-6}$	77,9
$y = 0,5\%$	0,096	0,005	64,39	$46,431 \times 10^{-6}$	$7,287 \times 10^{-6}$	86,4
$y = 1,0\%$	0,111	0,010	106,05	$50,604 \times 10^{-6}$	$14,042 \times 10^{-6}$	78,3
$y = 3,0\%$	0,097	0,018	209,66	$34,403 \times 10^{-6}$	$23,462 \times 10^{-6}$	59,5
$y = 5,0\%$	0,077	0,023	125,59	$33,712 \times 10^{-6}$	$11,791 \times 10^{-6}$	74,1

Cụ thể, mẫu tụ gốm BNKT đạt $W_{\text{rec}} \sim 49,018 \text{ mJ}/\text{cm}^3$ với hiệu suất $\eta \sim 77.9\%$. Đây là giá trị hiệu suất tương đối cao so với nhiều hệ vật liệu điện môi truyền thống, thậm chí còn vượt trội hơn so với mẫu gốm BTO đã được trình bày trong Chương 3.



Hình 4.20. Mật độ năng lượng và hiệu suất tích trữ năng lượng theo tỷ lệ thành phần Fe_3O_4 của vật liệu tổ hợp $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Đáng chú ý, khi bổ sung một lượng nhỏ Fe_3O_4 ($y = 0,5\%$ khối lượng), mặc dù giá trị W_{rec} giảm nhẹ xuống $46,431 \mu\text{J}/\text{cm}^3$, η lại tăng lên đến $86,4\%$. Sự gia tăng này chủ yếu do W_{loss} thấp $\sim 7,287 \mu\text{J}/\text{cm}^3$. So với hệ $\text{BTO}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ trước đó, nơi hiệu suất η tối đa chỉ đạt $\sim 73\%$ tại $x = 0,5\%$, kết quả nghiên cứu này với hệ $\text{BNKT}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ cho thấy bước cải thiện rõ rệt với tỉ lệ thành phần tối ưu.

Tuy nhiên, khi hàm lượng Fe_3O_4 vượt quá 1% khối lượng, W_{loss} lại tăng lên đáng kể và chỉ giảm nhẹ ở mức 5% , hiện tượng này được cho là do sự hình thành nhiều biên pha và vùng chuyển tiếp làm tăng tổn hao nội bộ, hạn chế hiệu quả giải phóng năng lượng trong chu trình điện trường.

4.3. Vật liệu tổ hợp $\text{BNKT}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ chế tạo bằng kỹ thuật đồng kết tủa hai bước

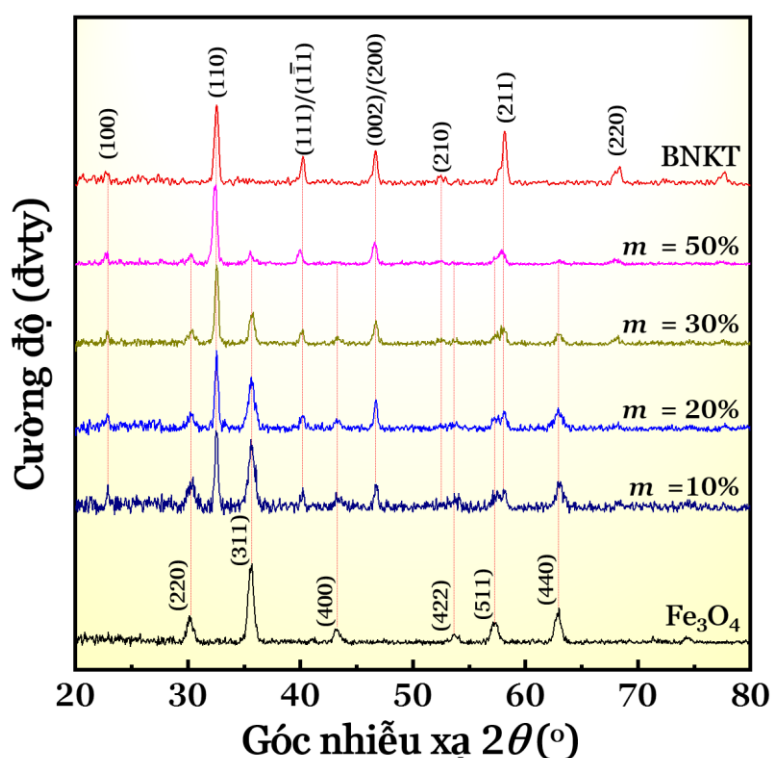
Trong nghiên cứu này, vật liệu từ ferit spinel Fe_3O_4 được kết hợp với vật liệu điện môi perovskite không chì $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2})_{0,5}\text{TiO}_3$ bằng quy trình tổng hợp hai bước, nhằm giảm tổn hao từ, mở rộng băng thông và nâng cao hiệu suất hấp thụ sóng điện từ của hệ tổ hợp $m\text{BNKT}@(1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($m = 10; 20; 30; 50\%$). Các đặc trưng về cấu trúc tinh thể, vi mô, cùng tính chất quang và từ của mẫu đã được khảo sát có hệ thống. Đặc biệt, hiệu suất hấp thụ sóng điện từ trong dải $2-18 \text{ GHz}$ và cơ chế hấp thụ sóng điện từ của vật liệu cũng được phân tích và làm rõ.

4.3.1. Cấu trúc tinh thể

Hình 4.21 trình bày giản đồ XRD của các mẫu bột tổ hợp $m\text{BNKT}@(1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ trong khoảng góc 2θ từ $20-75^\circ$. Để thuận tiện cho việc quan sát và so sánh, giản đồ XRD của các mẫu đơn BNKT và Fe_3O_4 cũng được thêm vào, cho phép đối chiếu trực tiếp giữa đặc trưng cấu trúc của vật liệu tổ hợp với các pha thành phần ban đầu.

Kết quả giản đồ XRD của các mẫu tổ hợp $m\text{BNKT}@(1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ cho thấy sự xuất hiện đồng thời của các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của cả hai pha BNKT và Fe_3O_4 trong cùng một mẫu, mà không ghi nhận bất kỳ pha phụ nào. Điều này thể hiện quá trình tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa hai bước đã tạo thành công vật liệu tổ

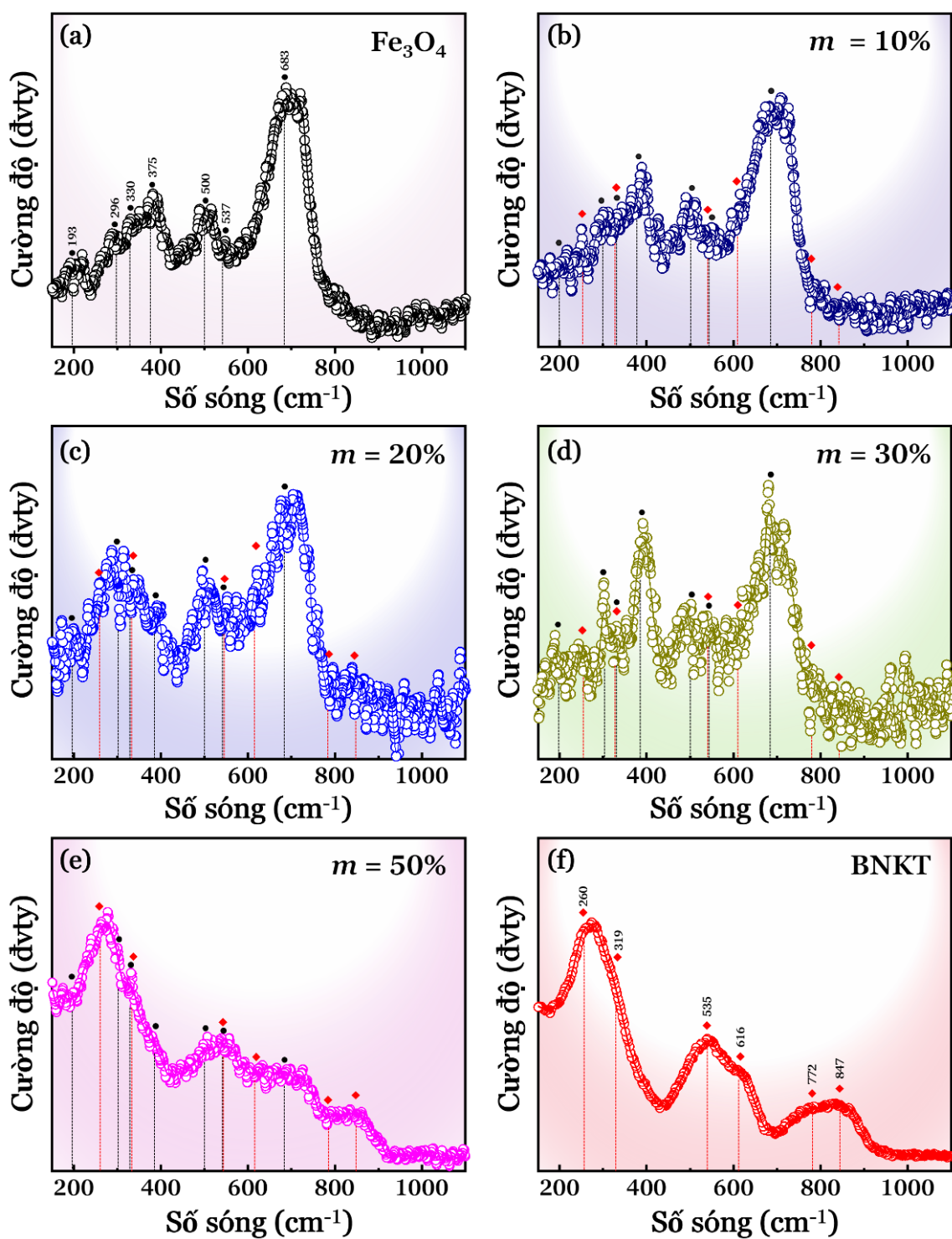
hợp với độ tinh khiết pha cao. Đáng chú ý, phổ nhiễu xạ của BNKT trong mẫu tổ hợp hầu như không khác biệt so với mẫu BNKT đơn pha, cho thấy cấu trúc tinh thể BNKT vẫn được duy trì ổn định trong suốt quá trình chế tạo, đáp ứng đầy đủ các yêu cầu về tính ổn định cấu trúc.



Hình 4.21. Giảm đồ XRD của các mẫu Fe_3O_4 , BNKT và tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Mặt khác, theo tính toán thành phần, khi tỷ lệ BNKT trong hỗn hợp tăng từ 10% đến 50% khối lượng, hàm lượng tương ứng của Fe_3O_4 giảm dần. Kết quả này phù hợp với dữ liệu thể hiện ở Hình 4.21, trong đó cường độ các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của Fe_3O_4 suy giảm khi hàm lượng BNKT tăng. Xu hướng này cũng đã được Lui và cộng sự ghi nhận trong quá trình tổng hợp vật liệu tổ hợp tương tự $(80\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3 - 20\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3) - \text{CoFe}_2\text{O}_4$ [90].

Phổ Raman ở nhiệt độ phòng của các mẫu bột tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ trong khoảng số sóng $120\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ được thể hiện ở Hình 4.22. Các kết quả này phản ánh rõ các đặc trưng dao động riêng của từng pha cấu thành (BNKT và Fe_3O_4), đồng thời cho thấy sự tương tác giữa chúng trong mẫu tổ hợp.



Hình 4.22. Phổ Raman của mẫu bột Fe₃O₄ (a), BNKT (f) và tổ hợp mBNKT@(1-m)Fe₃O₄ (b-e).

Khi thay đổi tỉ lệ khối lượng (Hình 4.22(b–e)), cường độ tương đối của các đỉnh Raman biến đổi đáng kể, phản ánh sự đóng góp khác nhau từ từng pha. Ở mẫu có hàm lượng BNKT thấp ($m = 10\%$), các đỉnh spinel của Fe_3O_4 (●) chiếm ưu thế, trong khi ở mẫu có hàm lượng BNKT cao hơn ($m = 50\%$), tín hiệu BNKT (◆) lại vượt trội dù hai pha có tỉ lệ khối lượng tương đương. Hiện tượng này có thể được giải thích bởi hiệu ứng kích thước hạt, BNKT có kích thước lớn hơn, dẫn đến tán xạ Raman mạnh hơn. Kết quả không chỉ khẳng định sự ổn định cấu trúc của từng pha mà còn nhấn mạnh vai trò của kích thước hạt trong điều chỉnh độ nhạy Raman.

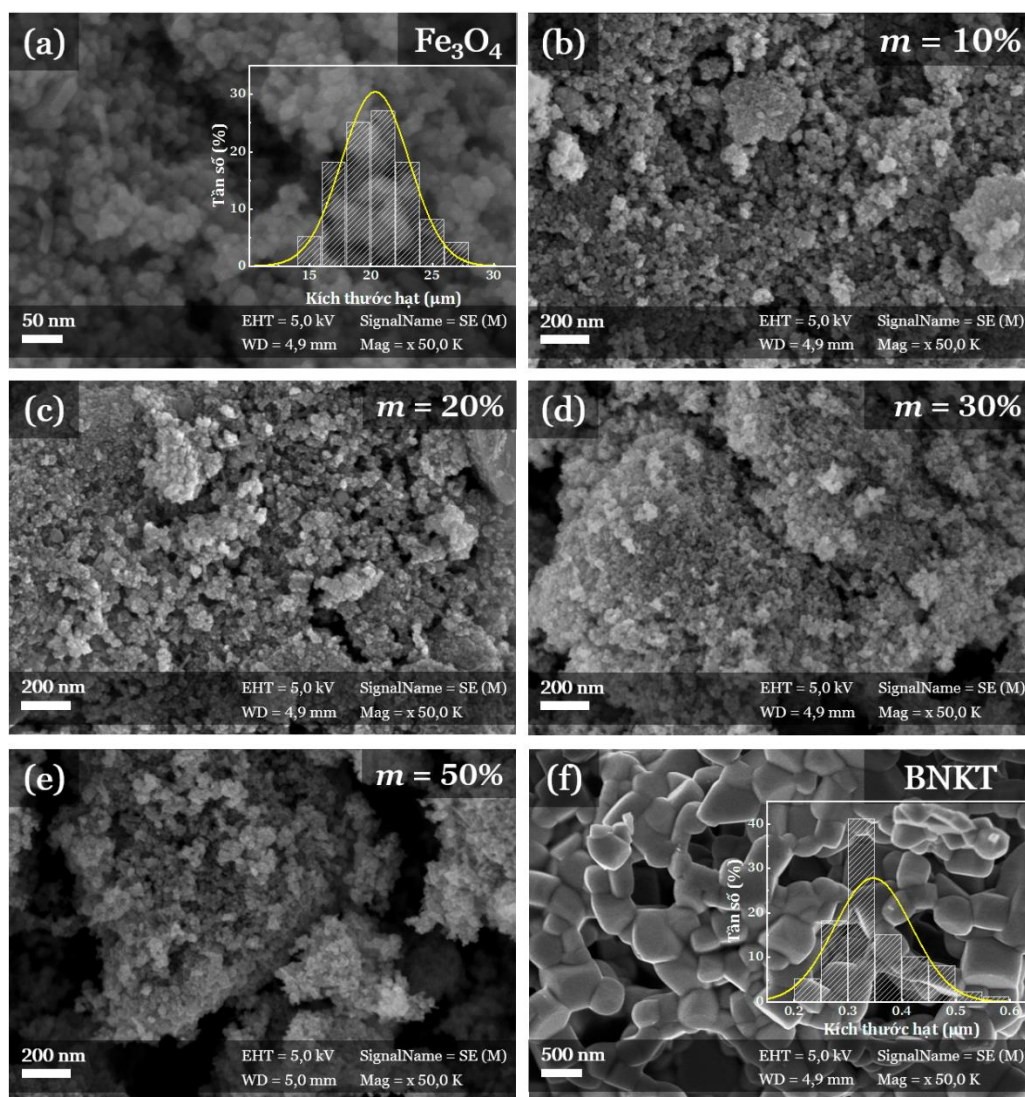
4.3.2. Cấu trúc vi mô

Hình 4.23 trình bày ảnh SEM của các mẫu tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ được tổng hợp theo quy trình hai bước, trong đó bột BNKT đã chuẩn bị được phân tán vào dung dịch muối sắt trước khi tiến hành đồng kết tủa, dẫn đến sự hình thành các hạt Fe_3O_4 và tạo nên vật liệu tổ hợp. Như đã đề cập trong mục 4.2.2, cấu trúc vi mô của các mẫu đơn Fe_3O_4 và BNKT đã được nghiên cứu chi tiết và các kết quả này được bổ sung trong Hình 4.23(a, f) nhằm thuận tiện cho việc so sánh với các mẫu tổ hợp.

Kết quả ảnh SEM của các mẫu tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ cho thấy các hạt nhỏ, được gán cho Fe_3O_4 , phân bố bao quanh hoặc phủ kín bề mặt các hạt BNKT lớn hơn, hình thành cấu trúc phân bố không gian ba chiều.

Ở mẫu có tỉ lệ $m = 50\%$ (Hình 4.23(e)), các hạt Fe_3O_4 bám liên tục trên bề mặt BNKT, phản ánh quá trình kết tủa diễn ra hiệu quả. Ngược lại, ở mẫu $m = 10\%$ (Hình 4.23(b)), các hạt BNKT gần như bị bao phủ hoàn toàn bởi nền Fe_3O_4 , cho thấy sự chiếm ưu thế về thể tích và diện tích bề mặt của pha từ.

Sự hiện diện của BNKT trong quá trình đồng kết tủa đóng vai trò giá đỡ phân tán, hạn chế sự kết tụ của Fe_3O_4 và nâng cao độ phân tán cũng như khả năng tiếp xúc giữa hai pha. Cơ chế này được cho là góp phần tăng cường tổn hao phân cực giao diện, từ đó cải thiện đặc tính hấp thụ sóng điện từ của vật liệu tổ hợp [15].

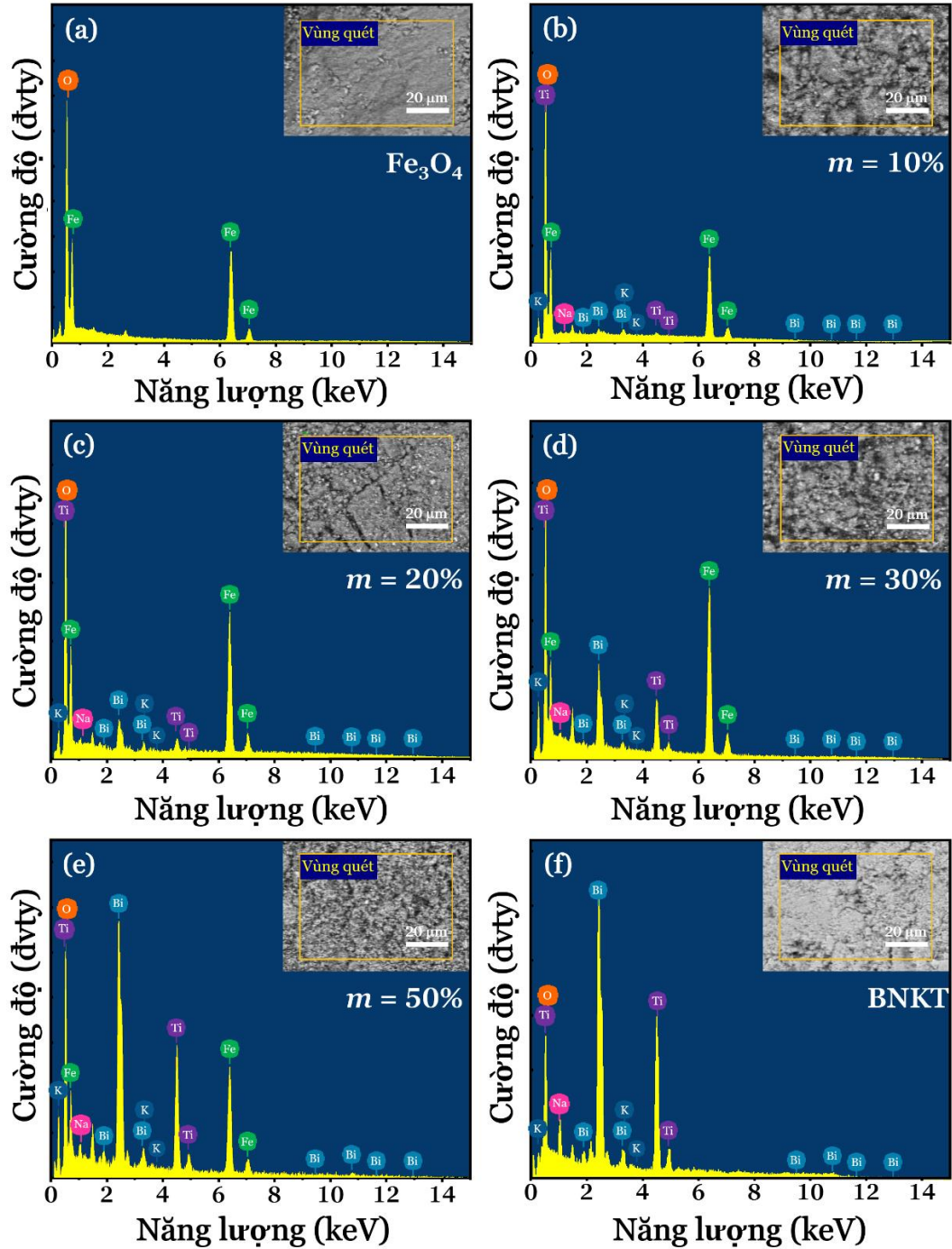


Hình 4.23. Ảnh SEM của các mẫu Fe_3O_4 (a), BNKT (f) và tổ hợp $mBNKT@(1-m)Fe_3O_4$.

Ngoài ra, thành phần nguyên tố của các mẫu Fe_3O_4 , BNKT và tổ hợp $mBNKT@(1-m)Fe_3O_4$ đã được phân tích bằng phổ EDX, như trong Hình 4.24.

Phổ EDX của mẫu Fe_3O_4 đơn pha (Hình 4.24(a)) xác nhận sự hiện diện đầy đủ của các nguyên tố đặc trưng Fe và O, phù hợp với cấu trúc spinel. Đối với mẫu tổ hợp $m = 10\%$ (Hình 4.24(b)), ngoài Fe và O, còn xuất hiện thêm các nguyên tố đặc trưng của BNKT (Bi, Na, K, Ti). Khi hàm lượng BNKT tăng, cường độ tín hiệu của các

nguyên tố này gia tăng tương ứng, phản ánh sự đóng góp ngày càng rõ nét của BNKT trong hệ vật liệu.

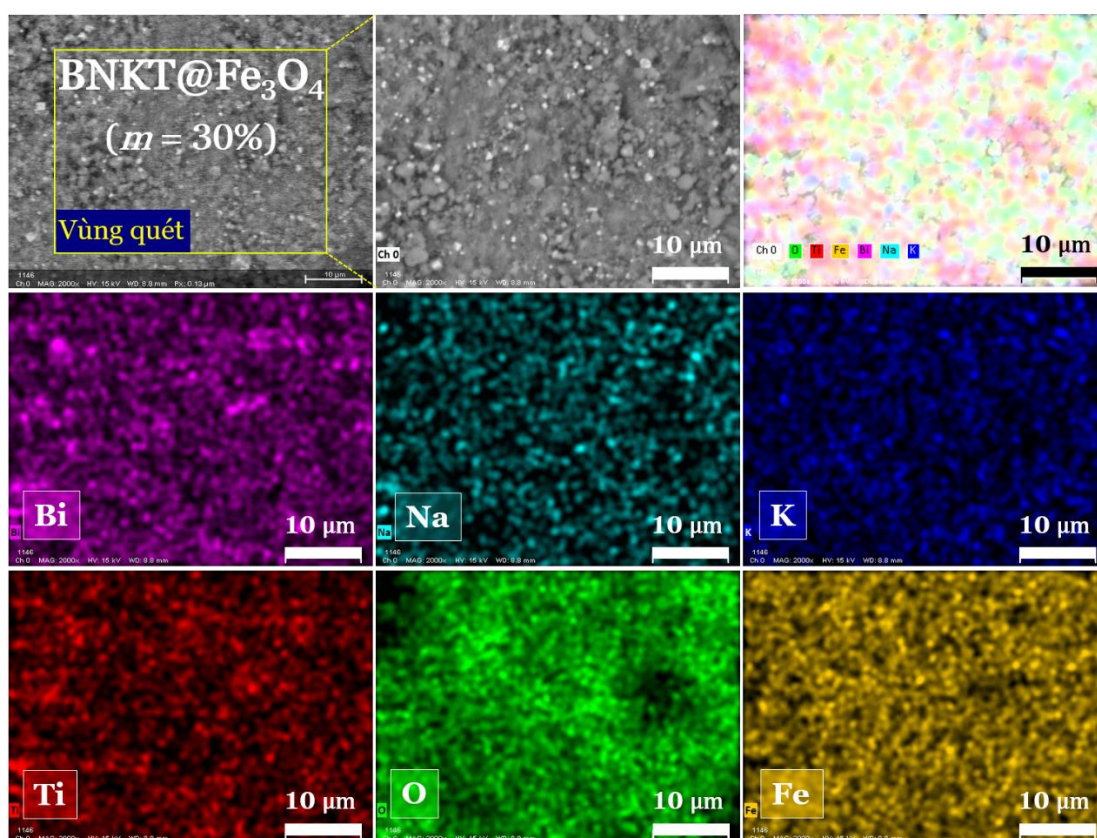


Hình 4.24. Phổ EDX của các mẫu Fe_3O_4 (a), BNKT (f) và tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ (b-e). Ảnh chèn thêm là khu vực được lựa chọn ngẫu nhiên để phân tích.

Phân tích EDX nhất quán với các kết quả XRD, Raman và SEM xác nhận thêm sự hình thành của vật liệu tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Bên cạnh đó, các bản đồ phân bố nguyên tố được thiết lập để xác nhận trực quan sự hiện diện và phân bố không gian của các nguyên tố trong mẫu tổ hợp, với mẫu đại diện $m = 30\%$ được lựa chọn ngẫu nhiên, như thể hiện trong Hình 4.25.

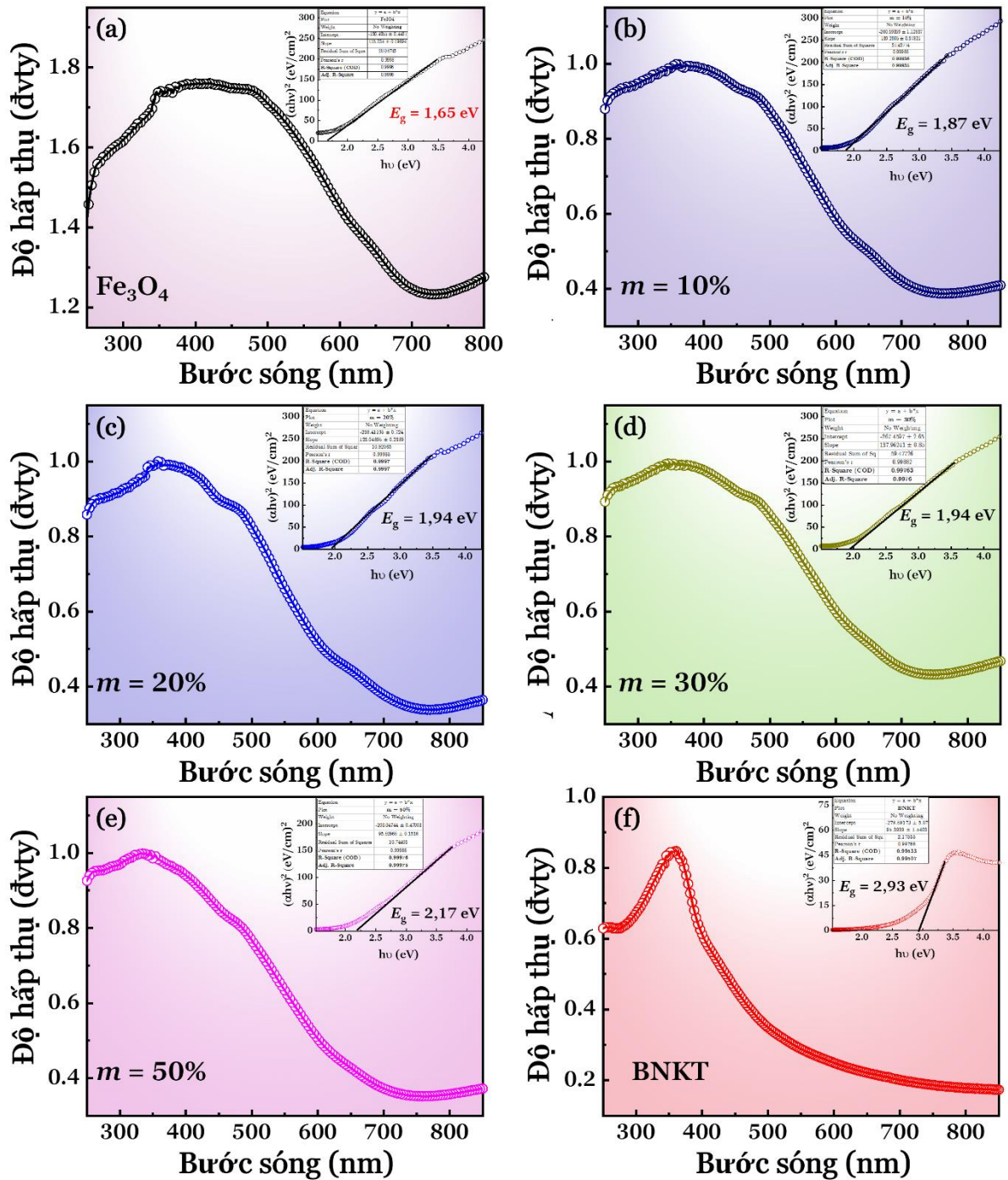
Kết quả cho thấy tất cả các nguyên tố thuộc hai pha thành phần hiện diện rõ ràng và phân bố đồng đều trên toàn bộ bề mặt vùng khảo sát, đồng thời không phát hiện bất kỳ tạp nguyên tố nào khác, phản ánh mức độ đồng nhất cao của hệ vật liệu.



Hình 4.25. Bản đồ phân bố nguyên tố của tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($m = 30\%$).

4.3.3. Tính chất quang

Tính chất quang của các mẫu Fe_3O_4 , BNKT và tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ đã được khảo sát thông qua phổ hấp thụ UV–Vis trong dải bước sóng từ 250 đến 800 nm, như thể hiện trong Hình 4.26



Hình 4.26. Phổ UV-Vis và biểu đồ Tauc của các mẫu Fe_3O_4 (a), BNKT (f) và tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ (b–e).

Nhìn chung, tất cả các mẫu đều hấp thụ mạnh trong vùng tử ngoại so với vùng khả kiến, phù hợp với các báo cáo trước đó [66, 148]. Trong đó, Fe_3O_4 có độ hấp thụ cao nhất, các tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ có độ hấp thụ giảm dần khi tăng hàm

lượng BNKT, còn BNKT cho tín hiệu thấp hơn cả. Kết quả này khẳng định vai trò của pha Fe_3O_4 trong khả năng hấp thụ ánh sáng của vật liệu tổ hợp.

Hơn nữa, E_g của từng mẫu được xác định từ các biểu đồ Tauc, với hình nhỏ chèn thêm và số liệu chi tiết được trình bày trong Bảng 4.8. Sự gia tăng E_g theo hàm lượng BNKT có thể được giải thích bởi bản chất điện môi của BNKT cùng hiệu ứng tương tác pha trong cấu trúc tổ hợp [108].

Bảng 4.8. Tính chất quang và từ của Fe_3O_4 , BNKT và tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$.

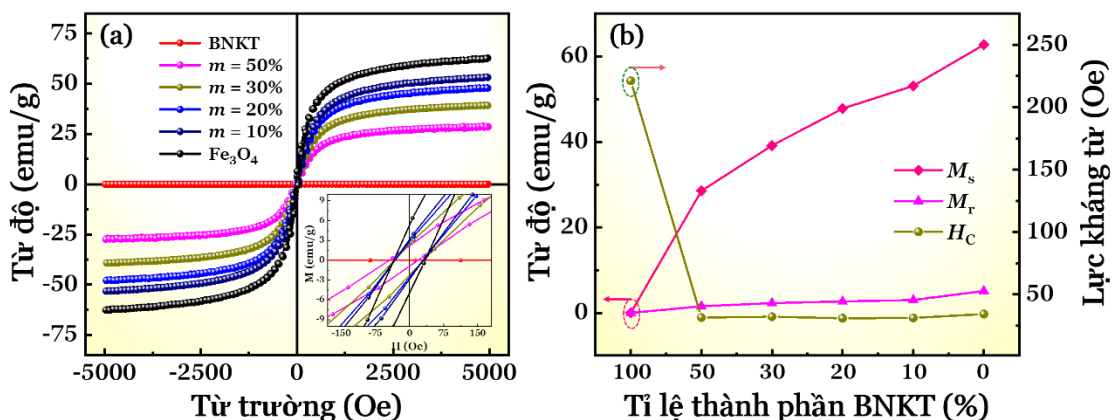
Tên mẫu	E_g (eV)	M_s (emu/g)	H_C (Oe)	M_r (emu/g)
Fe_3O_4	1,65	62,68	34,56	5,15
$m = 10\%$	1,87	53,11	31,20	3,01
$m = 20\%$	1,94	47,78	30,95	2,68
$m = 30\%$	1,94	39,15	32,23	2,29
$m = 50\%$	2,17	28,54	31,55	1,55
BNKT	2,93	0,01	251,1	0,0017

4.3.4. Tính chất từ

Đặc tính từ của các mẫu BNKT, Fe_3O_4 và tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ được đánh giá bằng phép đo VSM tại nhiệt độ phòng dưới từ trường cực đại 5 kOe, như thể hiện trong Hình 4.27(a). Hình nhỏ chèn thêm mô tả vùng từ trường thấp nhằm làm rõ đặc điểm đường cong từ trễ của các vật liệu khảo sát.

Từ các đường cong $M-H$, các giá trị đặc trưng như M_s , M_r và H_C đã được xác định, như thể hiện trên Hình 4.27(c) và tổng hợp trong Bảng 4.5.

Kết quả đo VSM cho thấy mẫu Fe_3O_4 có M_s cao nhất, đạt 62,68 emu/g, phản ánh rõ bản chất siêu thuận từ đặc trưng của ferit spinel [83]. Ngược lại, các mẫu tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ ghi nhận giá trị M_s trong khoảng 53,11–28,54 emu/g, giảm dần theo tỷ lệ BNKT.



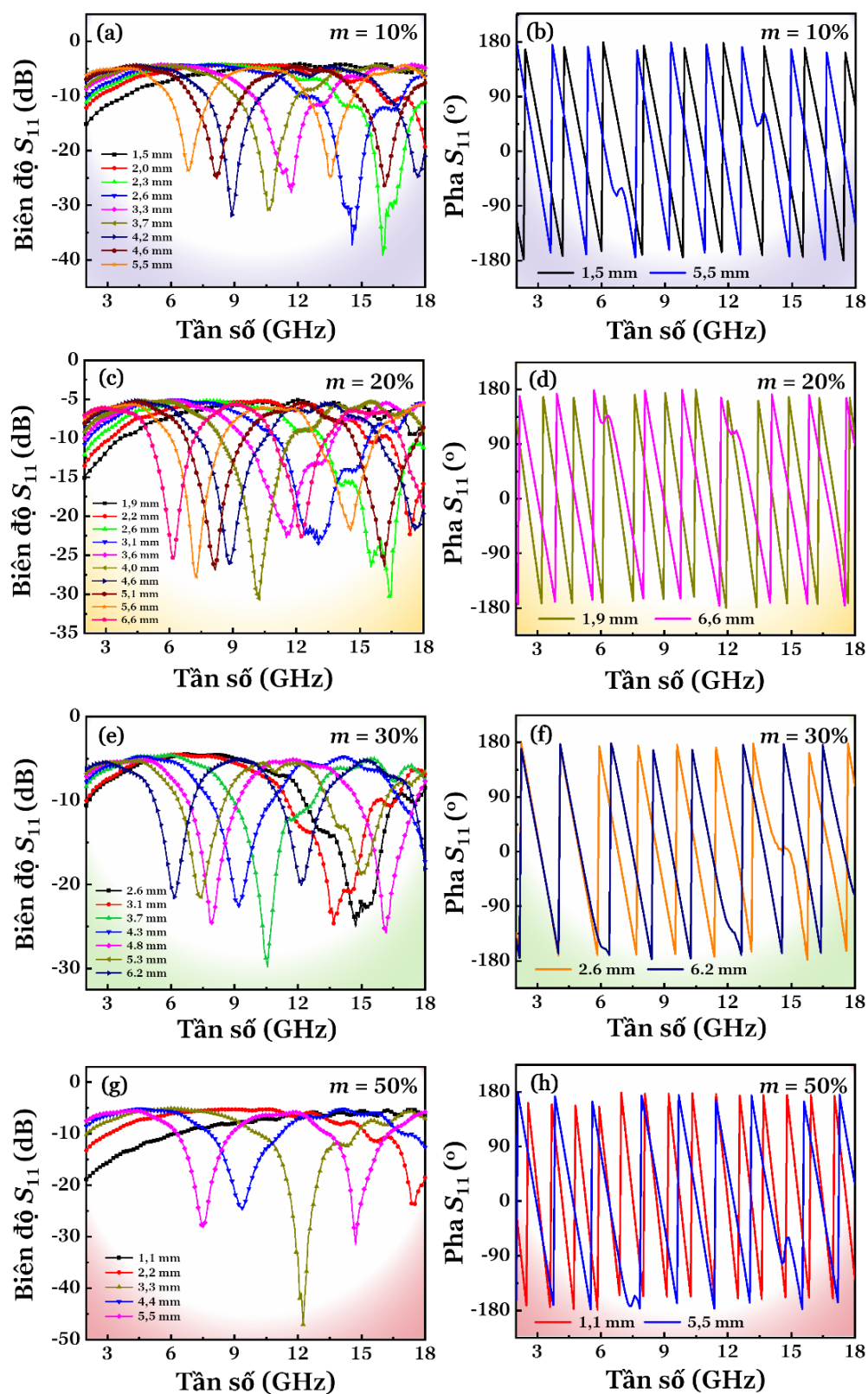
Hình 4.27. Đường cong M - H của các mẫu BNKT, Fe_3O_4 và tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ (a). Các giá trị M_s , M_r và H_c của tất cả các mẫu (b).

Sự suy giảm này chủ yếu do sự giảm hàm lượng pha Fe_3O_4 , thành phần từ chính của hệ, trong khi pha BNKT hầu như không đóng góp từ tính đáng kể ($M_s \sim 0,01$ emu/g) [108]. Tuy vậy, M_s của các tổ hợp vẫn vượt trội so với BNKT, cho thấy việc kết hợp BNKT vào nền Fe_3O_4 không triệt tiêu hoàn toàn đặc tính từ, mà vẫn duy trì trạng thái siêu thuận từ, đáp ứng yêu cầu cho các ứng dụng hấp thụ sóng điện từ [30].

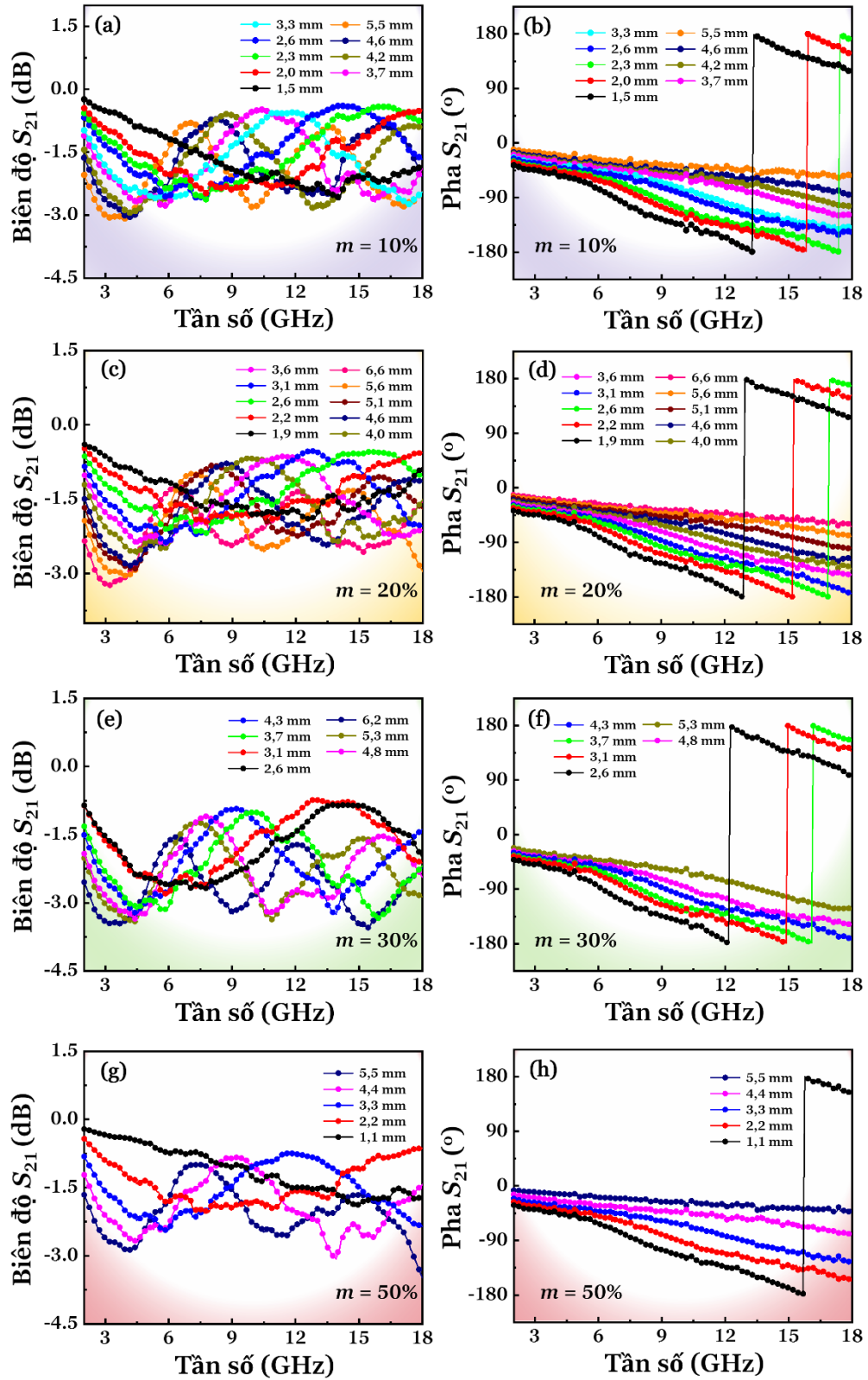
4.3.5. Khả năng hấp thụ sóng điện từ

Các mẫu tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ tiếp tục được khảo sát khả năng hấp thụ sóng điện từ trên cơ sở phương pháp đường truyền đồng trục, như đã trình bày chi tiết trong Chương 2, sử dụng máy phân tích mạng vector (VNA) trong dải tần số vi sóng từ 2 đến 18 GHz. Kết quả của phép đo này là các ma trận tán xạ (S-parameters), được minh họa trong Hình 4.28 và Hình 4.29.

Cụ thể, Hình 4.28 trình bày sự thay đổi của hệ số phản xạ S_{11} đối với các mẫu tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ với tỷ lệ khối lượng và độ dày khác nhau trong dải tần khảo sát. Tương tự, Hình 4.29 thể hiện hệ số truyền qua S_{21} của các mẫu tương ứng. Kết quả cho thấy cả hai tham số S_{11} và S_{21} đều chịu ảnh hưởng đáng kể bởi thành phần pha và đặc biệt là độ dày mẫu. Sự biến thiên này phản ánh mối quan hệ chặt chẽ giữa cấu trúc vi mô, tính chất điện-từ và cơ chế tương tác của sóng điện từ cao tần trong hệ vật liệu tổ hợp.



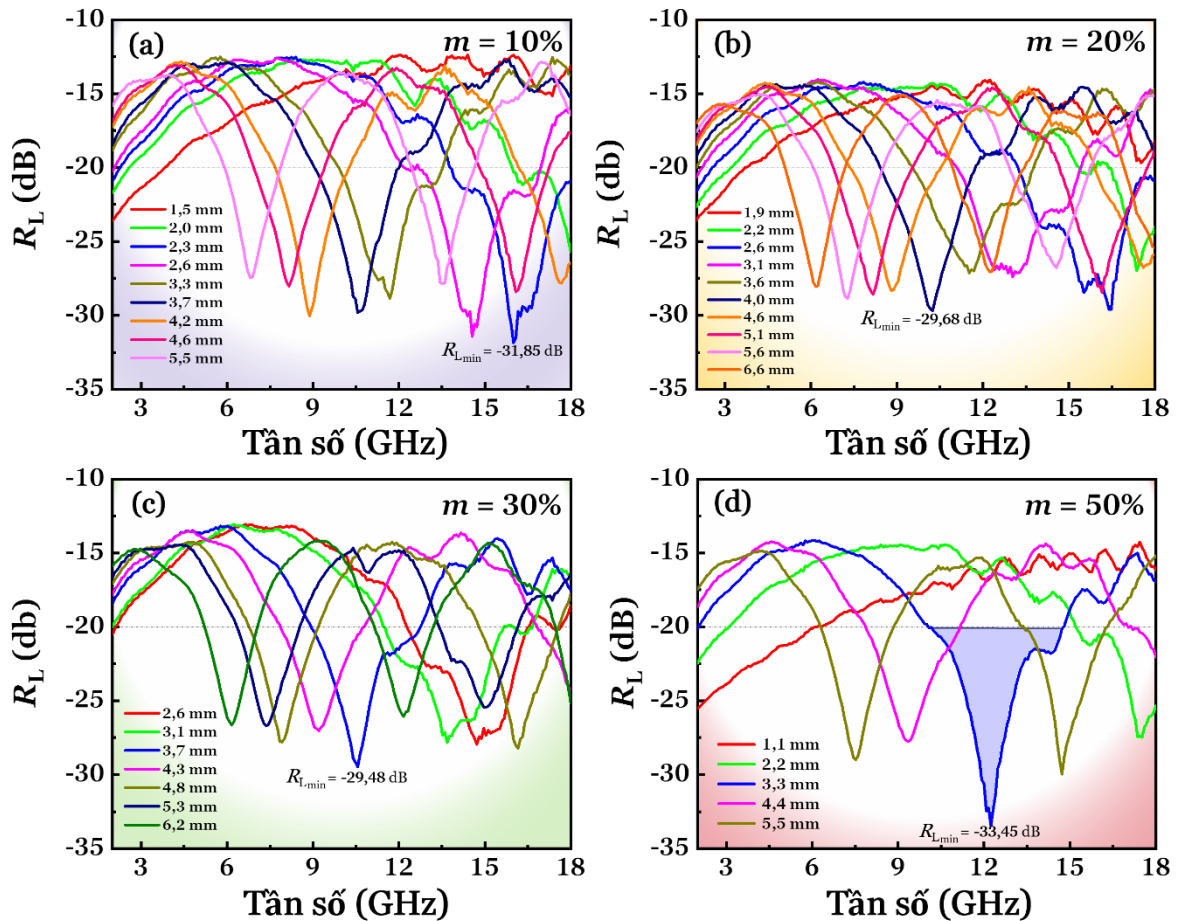
Hình 4.28. Sự thay đổi của biên độ và pha của S_{11} của vật liệu tổ hợp $m\text{BNKT}@(1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ với các độ dày khác nhau theo tần số.



Hình 4.29. Sự thay đổi của biên độ và pha của S_{21} của vật liệu tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ với các độ dày khác nhau theo tần số.

Dựa trên các giá trị thu được của S_{11} và S_{21} , khả năng hấp thụ sóng điện từ của tổ hợp BNKT@Fe₃O₄ được xác định thông qua độ tổn hao phản xạ R_L (theo phương pháp NRW hoặc các công thức trong phần 1.3) và được biểu diễn theo dải tần số từ 2 đến 18 GHz như trong Hình 4.30.

Lưu ý rằng R_L có mối liên hệ trực tiếp với hiệu suất hấp thụ sóng điện từ. Tại mức $R_L = -10$ dB và -20 dB, khả năng hấp thụ sóng điện từ tương ứng lần lượt đạt khoảng 90% và 99%, như đã trình bày trong Hình 1.9. Trong thực tế, các giá trị R_L nhỏ hơn -10 dB thường được xem là ngưỡng tiêu chuẩn để đánh giá khả năng hấp thụ sóng tốt của vật liệu [48]. Đặc biệt, vật liệu đạt giá trị R_L thấp hơn -20 dB đi kèm với băng thông hiệu dụng ($EBA_{(-20)}$, dải hấp thụ hiệu quả) rộng được coi là những ứng viên tiềm năng cho các ứng dụng hấp thụ và che chắn sóng điện từ.



Hình 4.30. Sự thay đổi độ tổn hao phản xạ (R_L) của mẫu vật liệu tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ với độ dày khác nhau theo tần số.

Hình 4.30 trình bày sự phụ thuộc của độ tổn hao phản xạ R_L vào tần số đối với mẫu vật liệu tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ với các tỉ lệ khối lượng và độ dày khác nhau.

Kết quả cho thấy toàn bộ các mẫu khảo sát đều đạt $R_L < -10$ dB trong toàn dải tần, tương ứng với khả năng hấp thụ trên 90%. Đáng chú ý, nhiều mẫu còn đạt $R_L < -20$ dB trong một vùng tần số rộng, phản ánh khả năng hấp thụ vượt trội với hiệu suất trên 99%. Điều này chứng tỏ tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ có khả năng hấp thụ sóng điện từ hiệu quả và băng thông rộng. Trong khoảng tần số 5–18 GHz, khi độ dày mẫu thay đổi từ 1,1–6,6 mm, vật liệu thể hiện nhiều đỉnh hấp thụ mạnh tại các tần số cộng hưởng đặc trưng.

Cụ thể, với mẫu $m = 10\%$ (Hình 4.30(a)), giá trị $R_{L_{\min}}$ đạt $-31,85$ dB tại 16 GHz, tương ứng hiệu suất hấp thụ trên 99,9%, cùng $EBA_{(-20)} \sim 4,3$ GHz (13,7–18 GHz) ở độ dày tối ưu 2,3 mm. Mẫu $m = 20\%$ (Hình 4.30(b)) cho $R_{L_{\min}} = -29,69$ dB tại 10,24 GHz, với $EBA_{(-20)} \sim 3,4$ GHz khi độ dày đạt 4 mm. Tương tự, mẫu $m = 30\%$ (Hình 4.30(c)) ghi nhận $R_{L_{\min}} = -29,49$ dB tại 10,56 GHz, với $EBA_{(-20)} \sim 3,97$ GHz ở độ dày 3,7 mm.

Đặc biệt, mẫu $m = 50\%$ thể hiện hiệu suất hấp thụ vượt trội, với $R_{L_{\min}} = -33,45$ dB tại 12,24 GHz, tương ứng khả năng hấp thụ 99,95%. Mẫu này đồng thời đạt dải $EBA_{(-20)}$ rộng $\sim 4,77$ GHz (10–14,77 GHz), được đánh dấu bằng vùng màu xanh trên Hình 4.30(d), trong khi độ dày chỉ khoảng 3,3 mm.

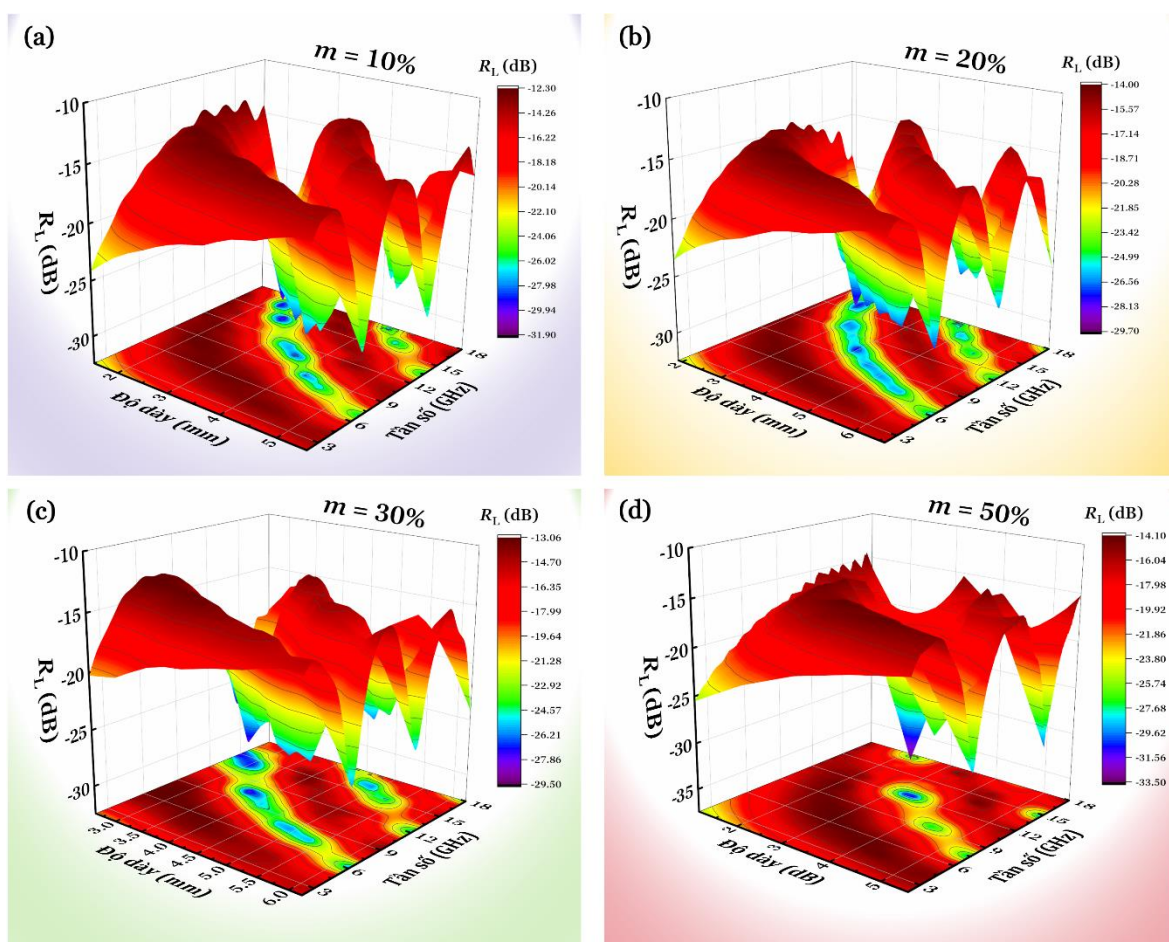
Bên cạnh thành phần vật liệu, độ dày lớp hấp thụ cũng là yếu tố quan trọng quyết định hiệu suất hấp thụ sóng điện từ.

Diễn hình, với mẫu $m = 50\%$, tại độ dày mỏng $\sim 1,1$ mm, vật liệu thể hiện khả năng hấp thụ mạnh trong dải 2–6 GHz, vốn ứng dụng rộng rãi trong radar dân sự – quân sự, mạng Wi-Fi, truyền hình vệ tinh và viễn thông. Khi tăng độ dày lên 2,2 mm, $R_{L_{\min}}$ được cải thiện đáng kể trong dải Ku, và khi tiếp tục tăng độ dày, đỉnh hấp thụ dịch chuyển về tần số thấp hơn. Điều này cho thấy việc điều chỉnh độ dày cho phép

kiểm soát vị trí cộng hưởng và mở rộng vùng tần số hấp thụ mong muốn, đặc biệt hữu ích trong thiết kế vật liệu hấp thụ radar chuyên biệt.

Tuy nhiên, nếu độ dày vượt quá giới hạn tối ưu, sự phối hợp trở kháng giữa vật liệu và môi trường bị suy giảm, dẫn tới tăng phản xạ, giảm hiệu suất hấp thụ và tiêu tốn vật liệu.

Do đó, độ dày tối ưu cần được xác định sao cho đồng thời thỏa mãn điều kiện pha để tạo cộng hưởng hấp thụ, và hiệu ứng dịch chiều dài đường truyền nhằm triệt tiêu phản xạ bề mặt và tăng cường hấp thụ nội tại.

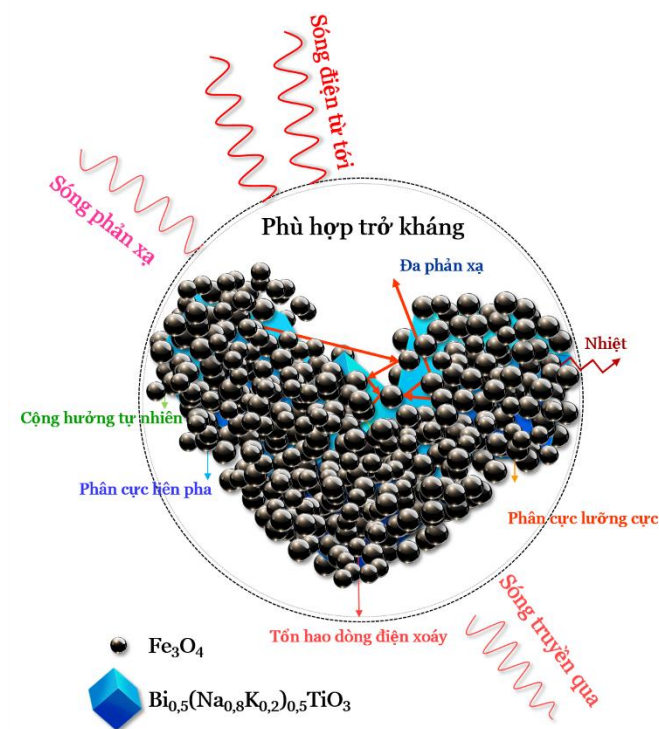


Hình 4.31. Đồ thị 3D và biểu đồ đường đồng mức 2D của R_L đối với các mẫu vật liệu tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ theo tần số.

Hình 4.32 trình bày đồ thị 3D và bản đồ đường đồng mức dạng 2D của độ tổn hao phản xạ R_L đối với các mẫu vật liệu tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ với các tỉ lệ khối lượng và độ dày khác nhau trong dải tần số từ 2 đến 18 GHz.

Các kết quả phân tích cho thấy vật liệu tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ thể hiện khả năng hấp thụ sóng điện từ vượt trội so với nhiều vật liệu điển hình như Fe_3O_4 , $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2})_{0,5}\text{TiO}_3$, BaTiO_3 cũng như các hệ tổ hợp khác như $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{BaTiO}_3/\text{RGO}$ và $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ đã được tổng hợp so sánh trong Bảng 4.9 [31, 41, 57, 67, 73, 87, 123, 147, 148, 157, 170, 172, 174, 176, 177, 194].

Hình 4.33 minh họa cơ chế hấp thụ sóng điện từ của vật liệu tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$. Trước hết, sự cộng hưởng hấp thụ được kích hoạt đồng thời bởi tổn hao điện môi của BNKT và tổn hao từ của Fe_3O_4 , đóng vai trò chính trong việc suy giảm năng lượng sóng tới. Cụ thể, tổn hao từ của hạt nano Fe_3O_4 chủ yếu bắt nguồn từ cộng hưởng từ tự nhiên trong vùng tần số thấp (2–8 GHz), trong khi dòng điện xoáy chiếm ưu thế ở dải tần cao hơn (8–18 GHz). Sự kết hợp này tạo nên phổ hấp thụ rộng và sâu trên toàn dải khảo sát.



Hình 4.32. Cơ chế hấp thụ sóng điện từ của vật liệu tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Bảng 4.9. Khả năng hấp thụ sóng điện từ của một số vật liệu đơn và tổ hợp.

Vật liệu hấp thụ	Chất nền	Tỉ lệ (%)	d_{opt} (mm)	$R_{L_{min}}$ (dB)	$f_{R_{L_{min}}}$ (GHz)	EBA (GHz)	Tài liệu
Fe_3O_4	Parrafin wax	60	6,0	-21,20	5,60	3,30 ₍₋₁₀₎	[170]
p- Fe_3O_4	Parrafin wax	50	5,0	-30,80	3,20	2,35 ₍₋₁₀₎	[176]
$BaTiO_3$	Parrafin wax	60	2,0	-36,90	11,90	1,54 ₍₋₁₀₎	[157]
$Bi_{0,5}(Na_{0,8}K_{0,2})_{0,5}TiO_3$	Parrafin wax	50	3,2	-21,72	13,66	0,13 ₍₋₁₀₎	[31]
$Fe_3O_4@ZnO$	Parrafin wax	50	3,5	-22,96	12,45	5,90 ₍₋₁₀₎	[177]
$Fe_3O_4@BaTiO_3/RGO$	Parrafin wax	50	4,0	-38,20	5,00	13,90 ₍₋₁₀₎	[123]
$Fe_3O_4/SWCNT$	Parrafin wax	30	2,5	-36,90	10,50	5,50 ₍₋₁₀₎	[73]
$Fe_3O_4/BaTiO_3$	Parrafin wax	75	2,2	-47,40	12,26	5,00 ₍₋₁₀₎	[57]
Fe_3O_4/Cu	Parrafin wax	70	1,9	-53,43	16,14	5,84 ₍₋₁₀₎	[41]
e- Fe_3O_4/C	Parrafin	40	2,6	-54,38	12,40	3,15 ₍₋₁₀₎	[194]
RGO/Fe_3O_4	Parrafin wax	30	2,4	-47,20	13,85	6,40 ₍₋₁₀₎	[67]
$BaFe_{12}O_{19}@Fe_3O_4$	Parrafin wax	60	2,5	-36,60	11,60	1,30 ₍₋₁₀₎	[87]
Palygorskite Fe_3O_4	Parrafin wax	50	5,9	-40,41	4,80	2,00 ₍₋₁₀₎	[174]
$C@Fe_3O_4$	Parrafin	-	3,0	-45,00	12,80	5,90 ₍₋₁₀₎	[147]
$mBNKT@(1-m)Fe_3O_4$; $m = 10\%$	Parrafin wax	50	2,3	-31,85	16,05	4,30 ₍₋₂₀₎	Luận án
$mBNKT@(1-m)Fe_3O_4$; $m = 20\%$	Parrafin wax	50	4,0	-29,69	10,24	3,40 ₍₋₂₀₎	Luận án
$mBNKT@(1-m)Fe_3O_4$; $m = 30\%$	Parrafin wax	50	3,7	-29,48	10,56	3,97 ₍₋₂₀₎	Luận án
$mBNKT@(1-m)Fe_3O_4$; $m = 50\%$	Parrafin wax	50	3,3	-33,45	12,24	4,77 ₍₋₂₀₎	Luận án

Bên cạnh đó, cấu trúc vi mô với sự phân bố của hạt nano Fe_3O_4 bao quanh hoặc phủ kín bề mặt các hạt BNKT micro giúp cải thiện phối hợp trở kháng giữa vật liệu và môi trường, qua đó giảm phản xạ bề mặt. Đồng thời, hiện tượng tán xạ đa bậc, phản xạ nội nhiều lần và khúc xạ trong cấu trúc cũng góp phần kéo dài đường truyền sóng, tăng cường hấp thụ. Ngoài ra, tổn hao điện môi còn được thúc đẩy bởi sự hiện diện của khuyết tật biên hạt, sai hỏng mạng tinh thể và vùng tiếp xúc giữa hai pha Fe_3O_4 .

4.4. Kết luận chương 4

Chương 4 đã trình bày kết quả khảo sát các cấu trúc tinh thể, vi mô cùng các tính chất quang, từ và điện của vật liệu BNKT (dạng bột, màng và khối) cũng như các hệ tổ hợp $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$ (với $y = 0,5; 1; 3$ và 5%) và $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ (với $m = 10; 20; 30$ và 50%). Kết quả cho thấy bên cạnh tính chất đặc trưng của các vật liệu đơn, các hệ tổ hợp $\text{BNKT}-\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{BNKT}@ \text{Fe}_3\text{O}_4$ đã được chế tạo, thiết kế và thử nghiệm thành công với những điểm nổi bật. Cụ thể, tổ hợp $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$ tại $y = 0,5\%$ thể hiện hằng số điện môi ổn định $\epsilon_r \sim 793,8$; tổn hao thấp $\tan \delta \sim 0,04$ trong dải tần số cao, cùng hiệu suất tích trữ năng lượng tốt đạt khoảng 86% . Trong khi đó, vật liệu $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ tại $m = 50\%$ cho khả năng hấp thụ sóng điện từ vượt trội đạt $99,95\%$ (với $R_{L_{\min}} = -33,45 \text{ dB}$) tại $12,24 \text{ GHz}$, với băng thông rộng $4,77 \text{ GHz}$ ($|R_L| > 20 \text{ dB}$) và độ dày chỉ $3,3 \text{ mm}$. Các kết quả này, được lý giải trên cơ sở mối liên hệ với vi cấu trúc và cơ chế vật lý đặc trưng và có thể tiếp tục thử nghiệm vật liệu tổ hợp trong các linh kiện điện tử tần số cao và hệ hấp thụ sóng điện từ.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Luận án đã đạt được những kết quả chính sau đây:

- Đã chế tạo thành công một số vật liệu tổ hợp điện môi/ Fe_3O_4 cấu trúc micro–nano gồm: $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$, $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$ và $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ sử dụng các phương pháp hóa học và vật lý.

- Đã thiết kế, chế tạo và thử nghiệm tụ điện gốm điện môi và mẫu vật liệu hấp thụ sóng điện từ sử dụng các vật liệu tổ hợp điện môi/ Fe_3O_4 cấu trúc micro–nano, trong đó

- Tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$ với $x = 0,5\%$ có hằng số điện môi ϵ_r ổn định $\sim 1983,17$ ở dải tần số từ 1 kHz – 1 MHz với tổn hao điện môi $\tan \delta$ thấp khoảng 0,04 và hiệu suất tích trữ năng lượng η tốt $\sim 73\%$.
- Tổ hợp $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$ với $y = 0,5\%$ cũng cho thấy sự ổn định tốt về hằng số điện môi và tổn hao điện môi tương ứng lần lượt là khoảng 793,80 và 0,04 trong dải tần số từ 1 kHz – 1 MHz với hiệu suất tích trữ năng lượng η cao lên tới $\sim 86,4\%$.
- Tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ với $m = 50\%$ có khả năng hấp thụ sóng điện từ hiệu quả $\sim 99,95\%$ (với $R_{L_{\min}} = -33,45$ dB) tại 12,24 GHz tương ứng với băng thông hấp thụ rộng 4,77 GHz ($|R_L| > 20$ dB) ở độ dày $\sim 3,3$ mm.

Kết quả của luận án đã đóng góp vào nghiên cứu cơ bản về vật liệu tổ hợp điện môi/từ oxit cấu trúc micro–nano, đồng thời cung cấp cơ sở khoa học cho các nghiên cứu thử nghiệm ứng dụng trong tích trữ năng lượng và hấp thụ sóng điện từ.

**DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ
LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN**

1. **Nguyen Dang Co**, Nguyen Xuan Duong, Tran Duy Hung, Hoang Van Thanh, Pham Van Thang, Ngo Duc Quan, Nguyen Huy Tiep, Dong Viet Quoc, Nguyen Tran Ha, Nguyen Dinh Lam, Phan The Long, Dang Duc Dung, Bui Dinh Tu, Pham Duc Thang (2025), “Influence of Calcination Temperature on Characteristics of $\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{1/2}\text{TiO}_3$ Powders and Dielectric Properties of Ceramics by Sol-Gel Method”, *Journal of Electroceramics*, <https://doi.org/10.1007/s10832-025-00422-z>
2. **Nguyen Dang Co**, Dong Viet Quoc, Tran Duy Hung, Dinh Quang Vu, Nguyen Thi Lan, Dang Huu Vinh, Nguyen Tuan Canh, Do Thi Huong Giang, Phan The Long, Ngo Duc Quan, Pham Van Thang, Dang Duc Dung, Bui Dinh Tu, Pham Duc Thang (2025), “Fabrication process of ceramic capacitor derived from lead-free $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3$ bulk and powder synthesized via sol-gel method”, *Applied Physic A*, 131 (36). <https://doi.org/10.1007/s00339-024-08162-7>
3. **Nguyen Dang Co**, Bui Dai Phat, Phan Van Khai, Tran Quang Dat, Ho Thi Anh, Nguyen Tran Ha, Le Viet Cuong, Nguyen Huy Tiep, Nguyen Thi Minh Hong, Dang Duc Dung, Ngo Duc Quan, Tran Mau Danh, Phan The Long, Pham Duc Thang and Bui Dinh Tu (2023), “Synthesis and Microwave Absorption Properties of Novel $\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{1/2}\text{TiO}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$ Composite”, *Materials Transactions*, 64 (10), pp. 2450-2456. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MT-MG2022026>
4. **Nguyen Dang Co**, Bui Thi Thu Thuy, Nguyen Thi Luong, Dong Quoc Viet, Le Viet Cuong, Dang Duc Dung, Ngo Duc Quan, Tran Mau Danh, Pham Duc Thang, Bui Dinh Tu (2022), “Synthesis, Characterization and Microwave Absorption Properties of Lead-Free $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.80}\text{K}_{0.20})_{0.5}\text{TiO}_3$ by Sol-Gel Method”, *VNU Journal of Science: Mathematics-Physics*, 38 (1), pp.76-87. <https://doi.org/10.25073/2588-1124/vnumap.4665>

5. **Nguyen Dang Co**, Tran Quang Dat, Nguyen Tran Ha, Dang Duc Dung, Nguyen Thi Lan, Mai Duc Dung, Ngo Duc Quan, Bui Dinh Tu, Pham Duc Thang (2023), “Broadband Microwave Absorption Properties of Fe_3O_4 -BNKT Composites in 2-18 GHz”, *Proceedings of The 4th International Workshop on Advanced Materials and Devices (IWAMD 2023)*, August 10-13, 2023, Thai Nguyen, Vietnam, pp,245-250. ISBN: 978-604-350-270-1.
<https://nec-hus.edu.vn/iwamd2023/docs/Proceedings-IWAMD2023.pdf>
6. **Nguyen Dang Co**, Tran Duy Hung, Bui Dai Phat, Dang Duc Dung, Ngo Duc Quan, Nguyen Hai Binh, Do Thi Huong Giang, Tran Mau Danh, Bui Dinh Tu, Pham Duc Thang (2023), “Magnetic, Ferroelectric and Energy Storage Properties of Bismuth Sodium- Potassium Titanate Lead-Free Ceramic and Thin Film Prepared by Sol-Gel Method”, *Proceedings of The 4th International Workshop on Advanced Materials and Devices (IWAMD 2023)*, August 10-13, 2023, Thai Nguyen, Vietnam, pp. 227-233. ISBN: 978-604-350-270-1.
<https://nec-hus.edu.vn/iwamd2023/docs/Proceedings-IWAMD2023.pdf>
7. Trần Duy Hung, **Nguyễn Đăng Cơ**, Hồ Thị Anh, Đặng Hữu Vinh, Lương Việt Hoàng, Ngô Đức Quân, Đặng Đức Dũng, Nguyễn Thị Lan, Phạm Đức Thắng, Bùi Đình Tú (2024), “Nghiên cứu cải thiện tính chất từ và điện môi của vật liệu tổ hợp $(1-x)\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2})_{0,5}\text{TiO}_3 - x\text{Fe}_3\text{O}_4$ ứng dụng trong tụ điện gốm”, *Proceedings of the 4th Student Forum on Frontiers in Sustainability*, December 17, 2023, Hanoi, Vietnam, pp. 162-167. https://drive.google.com/file/d/1Su-1o5C2qcwmE5VOJzQz1_RDXyjXwuz0/view?usp=drive_link

Danh mục này gồm **07** công trình./.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Tiếng Việt

1. Hồ Thị Anh (2011), "*Nghiên cứu chế tạo vật liệu sắt điện $BaTiO_3$ và tổ hợp $BaTiO_3/Fe_3O_4$ có cấu trúc micro-nano bằng phương pháp thủy phân nhiệt*", Luận văn thạc sĩ, Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội.
2. Trần Đức Huy (2020), "*Nghiên cứu, chế tạo và khảo sát tính chất của một số vật liệu tổ hợp cấu trúc micro-nano hấp thụ dải sóng tần số cao*", Luận văn thạc sĩ, Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội.
3. Ngô Đức Quân (2014), "*Nghiên cứu các tính chất của vật liệu sắt điện không chứa chì nền $Bi_{0.5}(NaK)_{0.5}TiO_3$ (BNKT) pha tạp Li dạng khối và BNKT20 dạng màng*", Luận án Tiến sĩ, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội.

Tiếng Anh

4. Abbas S.M., Dixit A.K., Chatterjee R., Goel T.C. (2005), "Complex permittivity and microwave absorption properties of $BaTiO_3$ -polyaniline composite", *Mater. Sci. Eng. B* 123, pp. 167–171.
5. Acharya S.K., Lee S.-K., Hyung J.-H., Yang Y.-H., Kim B.-H., Ahn B.-G. (2012), "Ferroelectric and piezoelectric properties of lead-free $BaTiO_3$ doped $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ thin films from metal-organic solution deposition", *J. Alloys Compd.* 540, pp. 204–209.
6. Adebayo L.L., Soleimani H., Yahya N., Abbas Z., Wahaab F.A., Ayinla R.T., Ali H. (2020), "Recent advances in the development OF Fe_3O_4 -BASED microwave absorbing materials", *Ceram. Int.* 46, pp. 1249–1268.
7. Adediji Y.B., Adeyinka A.M., Yahya D.I., Mbelu O.V. (2023), "A review of energy storage applications of lead-free $BaTiO_3$ -based dielectric ceramic capacitors", *Energy Ecol. Environ.* 8, pp. 401–419.
8. Afifi M., Turkey A.O., Rasly M., Rashad M.M., Turner J.A. (2020), "Field-induced polarization response and energy storage behavior of lead-free BNT-BKT-SZ films", *Ceram. Int.* 46, pp. 26061–26068.

9. Ahn C.W., Kim H.S., Woo W.S., Won S.S., Seog H.J., Chae S.A., Park B.C., Jang K.B., Ok Y.P., Chong H.H., Kim I.W. (2015), "Low-Temperature Sintering of $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na,K})_{0.5}\text{TiO}_3$ for Multilayer Ceramic Actuators", *J. Am. Ceram. Soc.* 98, pp. 1877–1883.
10. Al-Madhagi H., Yazbik V., Abdelwahed W., Alchab L. (2023), "Magnetite Nanoparticle Co-precipitation Synthesis, Characterization, and Applications: Mini Review", *BioNanoScience* 13, pp. 853–859.
11. Bac L.H., Thanh L.T.H., Van Chinh N., Khoa N.T., Van Thiet D., Van Trung T., Dung D.D. (2016), "Tailoring the structural, optical properties and photocatalytic behavior of ferroelectric $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ nanopowders", *Mater. Lett.* 164, pp. 631–635.
12. Baker-Jarvis J. (1990), "*Transmission/reflection and short-circuit line permittivity measurements*", Technical report.
13. Banerjee K., Asthana S. (2022), "Scaling behavior of different shapes of hysteresis loops and recoverable energy storage density in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, and $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ferroelectrics", *J. Materiomics* 8, pp. 918–927.
14. Battisha I.K., Abou Hamad A.B., Mahani R.M. (2009), "Structure and dielectric studies of nano-composite Fe_2O_3 : BaTiO_3 prepared by sol–gel method", *Phys. B Condens. Matter* 404, pp. 2274–2279.
15. Bi J., Lin C., Lu D., Chen A., Meng X. (2022), "Exchange coupled $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}$ composites for enhanced microwave absorption properties by in-situ hydrothermal reduction", *J. Phys. Chem. Solids* 164, pp. 110624.
16. Butnoi P., Manotham S., Tunkasiri T. (2019), "Effect of Sintering Temperature on Mechanical and Electrical Properties of Lead-Free $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.4}\text{K}_{0.1})\text{Ti}_{0.98}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_3$ Piezoelectric Ceramics", *Key Eng. Mater.* 798, pp. 212–217.
17. Calcabrini C., Mancini U., De Bellis R., Diaz A.R., Martinelli M., Cucchiaroni L., Sestili P., Stocchi V., Potenza L. (2017), "Effect of extremely low-frequency electromagnetic fields on antioxidant activity in the human keratinocyte cell line NCTC 2544", *Biotechnol. Appl. Biochem.* 64, pp. 415–422.

18. Camargo J., Prado Espinosa A., Ramajo L., Castro M. (2018), "Influence of the sintering process on ferroelectric properties of $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics", *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29, pp. 5427–5432.
19. Camargo J., Ramajo L., Rubio-Marcos F., Castro M. (2014), "Ferroelectric Properties of $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3$ Ceramics", *Adv. Mater. Res.* 975, pp. 3–8.
20. Camargo J.E., Parra R., Ramajo L.A., Castro M.S. (2019), "Synthesis and characterization of $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3$ -based ceramics obtained through the sol-gel method", *Ferroelectrics* 545, pp. 62–69.
21. Cao Y., Liu C., Xue Z., Jiang T., Fang G., Peng K., Zhang Y. (2022), "Excellent microwave absorption of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ composites attained by synergy of considerable magnetic loss and dielectric loss", *Ceram. Int.* 48, pp. 5824–5830.
22. Castillo-Rodríguez J.C., Tzompantzi F., Tzompantzi-Flores C., Velásquez-Torres M.E., Gómez R., Santolalla-Vargas C.E., Álvarez Lémus M.A., Ramos-Ramírez E., Del Ángel Montes G. (2023), "High photoactivity of $\text{Zr}_x\text{O}_y\text{-Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ composite materials prepared by one-step synthesis for efficient photodegradation of 4-chlorophenol in water", *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 435, pp. 114285.
23. Chauhan V., Ghosh S.K., Hussain A., Rout S.K. (2016), "Influence of niobium substitution on structural and opto-electrical properties of BNKT piezoelectric ceramics", *J. Alloys Compd.* 674, pp. 413–424.
24. Chen L.F., Ong C.K., Neo C.P., Varadan V.V., Varadan V.K. (2004), *Microwave Electronics: Measurement and Materials Characterization*, John Wiley & Sons.
25. Chen P., Wu S., Li P., Zhai J., Shen B. (2018), "The phase formation process of $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films prepared using the sol-gel method", *Ceram. Int.* 44, pp. 6402–6408.
26. Chen X., Liao Y. (2023), "Piezoelectric and Dielectric Properties in $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na,K})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}x\text{Ag}_2\text{O}$ Lead-Free Piezoceramics", *Materials* 16, pp. 5342.

27. Cheng Y., Liu S., Wei K., Yan S., Huang S., Deng L. (2020), "Tunable Magnetoelectric Response in Cofired $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3\text{-Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3)/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ Laminated Composite", *J. Electron. Mater.* 49, pp. 650–658.
28. Cho S.Y., Kim E.-Y., Kim H., Jeong C.K., Bu S.D. (2022), "Lead-free $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0,5}\text{TiO}_3$ relaxor ferroelectric ceramics for a wearable energy harvester", *Ceram. Int.* 48, pp. 6917–6922.
29. Co N.D., Cuong L.V., Tu B.D., Thang P.D., Dien L.X., Hung V.N., Quan N.D. (2019), "Effect of crystallization temperature on energy-storage density and efficiency of lead-free $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2})_{0,5}\text{TiO}_3$ thin films prepared by sol–gel method", *J. Sci. Adv. Mater. Devices* 4, pp. 370–375.
30. Co N.D., Phat B.D., Van Khai P., Dat T.Q., Anh H.T., Ha N.T., Cuong L.V., Tiep N.H., Hong N.T.M., Dung D.D., Quan N.D., Danh T.M., Long P.T., Thang P.D., Tu B.D. (2023), "Synthesis and Microwave Absorption Properties of Novel $\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2})_{1/2}\text{TiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ Composite", *Mater. Trans.* 64, pp. 2450–2456.
31. Co N.D., Thi Thu Thuy B., Thi Luong N., Quoc Viet D., Viet Cuong L., Duc Dung D., Duc Quan N., Mau Danh T., Duc Thang P., Dinh Tu B. (2022), "Characterization and Microwave Absorption Properties of Lead-Free $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2})_{0,5}\text{TiO}_3$ Synthesized by Sol-Gel Method", *VNU J. Sci. Math - Phys.* 38.
32. Dai Z., Xie J., Liu W., Wang X., Zhang L., Zhou Z., Li J., Ren X. (2020), "Effective Strategy to Achieve Excellent Energy Storage Properties in Lead-Free BaTiO_3 -Based Bulk Ceramics", *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12, pp. 30289–30296.
33. Dang H.L., Nguyen V.C., Le D.H., Nguyen H.T., Tran M.C., Le D.T., Vu D.L. (2017), "Broadband metamaterial perfect absorber obtained by coupling effect", *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.* 26, pp. 1750036.
34. Dang N.V., Dung N.T., Phong P.T., Lee I.-J. (2015), "Effect of Fe^{3+} substitution on structural, optical and magnetic properties of barium titanate ceramics", *Phys. B Condens. Matter* 457, pp. 103–107.

35. Dar M.I., Shivashankar S.A. (2014), "Single crystalline magnetite, maghemite, and hematite nanoparticles with rich coercivity", *RSC Adv.* 4, pp. 4105–4113.
36. Das D., Samal R.R., Dikshit A.P., Parashar K., Parashar S.K.S. (2024), "Design and electromagnetic shielding of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics as meta-surface absorber for high-frequency microwave application", *Ceram. Int.* 50, pp. 46621–46631.
37. Deng C., Zhang Y., Yang D., Zhang H., Zhu M. (2024), "Recent Progress on Barium Titanate-Based Ferroelectrics for Sensor Applications", *Adv. Sens. Res.* 3, pp. 2300168.
38. Dung D.D., Dung N.Q., Doan N.B., Linh N.H., Bac L.H., Trung N.N., Duc N.V., Thanh L.T.H., Cuong L.V., Thiet D.V., Cho S. (2020), "Defect-Mediated Room Temperature Ferromagnetism in Lead-Free Ferroelectric $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Materials", *J. Supercond. Nov. Magn.* 33, pp. 911–920.
39. El-Deen S.S., Hashem A.M., Abdel Ghany A.E., Indris S., Ehrenberg H., Mauger A., Julien C.M. (2018), "Anatase TiO_2 nanoparticles for lithium-ion batteries", *Ionics* 24, pp. 2925–2934.
40. Elmahaishi M.F., Azis R.S., Ismail I., Muhammad F.D. (2022), "A review on electromagnetic microwave absorption properties: their materials and performance", *J. Mater. Res. Technol.* 20, pp. 2188–2220.
41. Fang G., Liu C., Yang Y., Lin Y., Xu M., Peng K., Zhang Y., Cao Y., Liu Z., Zhang Y. (2020), "Enhanced microwave absorption performance of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}$ composites with coexistence of nanospheres and nanorods", *J. Alloys Compd.* 817, pp. 152764.
42. Feng W., Wang X., Cen Z., Luo B., Zhao Q., Shen Z., Li L. (2018), "Enhancement of strain by electrically-induced phase transitions in BNKT-based ceramics", *J. Alloys Compd.* 744, pp. 535–543.
43. Fu S., Man Y., Jia F. (2020), "Photothermal Effect of Superparamagnetic Fe_3O_4 Nanoparticles Irradiated by Near-Infrared Laser", *J. Nanomater.* 2020, pp. 1–8.

44. Ganapathe L.S., Mohamed M.A., Mohamad Yunus R., Berhanuddin D.D. (2020), "Magnetite (Fe_3O_4) Nanoparticles in Biomedical Application: From Synthesis to Surface Functionalisation", *Magnetochemistry* 6, pp. 68.
45. Gandhi O.P., Lazzi G., Furse C.M. (1996), "Electromagnetic absorption in the human head and neck for mobile telephones at 835 and 1900 MHz", *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* 44, pp. 1884–1897.
46. Ghasemian M.B., Rawal A., Liu Y., Wang D. (2018), "Approaching Piezoelectric Response of Pb-Piezoelectrics in Hydrothermally Synthesized $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ Nanotubes", *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10, pp. 20816–20825.
47. Green M., Chen X. (2019), "Recent progress of nanomaterials for microwave absorption", *J. Materiomics* 5, pp. 503–541.
48. Green M., Liu Z., Xiang P., Tan X., Huang F., Liu L., Chen X. (2018), "Ferric metal-organic framework for microwave absorption", *Mater. Today Chem.* 9, pp. 140–148.
49. Griffiths D.J. (2023), *Introduction to Electrodynamics*, Cambridge University Press.
50. Guan G., Gao G., Xiang J., Yang J., Gong L., Chen X., Zhang Y., Zhang K., Meng X. (2020), "CoFe₂/BaTiO₃ Hybrid Nanofibers for Microwave Absorption", *ACS Appl. Nano Mater.* 3, pp. 8424–8437.
51. Guo L., Luo H., Gao J., Guo L., Yang J. (2006), "Microwave hydrothermal synthesis of barium titanate powders", *Mater. Lett.* 60, pp. 3011–3014.
52. Gutiérrez-Pérez A.I., Ayala-Ayala M.T., Mora-García A.G., Hernández-Navarro C., Pérez S., Diaz-Real J.A., González Hernández J., Muñoz-Saldaña J. (2023), "Top-Down Approach for the Deposition of Photoactive ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$)TiO₃-Based Heterojunctions by Flame Spray: Analysis of Deposition Parameters", *J. Therm. Spray Technol.* 32, pp. 1909–1925.
53. Habib M., Munir M., Akram F., Lee S., Song T.-K., Turak A., Kim M.-H., Hussain A. (2021), "Structural evolution and electromechanical properties of SrTiO₃-modified $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -BaTiO₃ ceramics prepared by sol-gel and hydrothermal methods", *Mater. Chem. Phys.* 266, pp. 124529.

54. He K., Ma F.-X., Xu C.-Y., Cumings J. (2013), "Mapping magnetic fields of Fe_3O_4 nanosphere assemblies by electron holography", *J. Appl. Phys.* 113, pp. 17B528.
55. He L., Xu J., Zhang N., Xue S., Wang X., Jin Q. (2023), "Hollow multi-shelled structured $\text{BaTiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ composite: Confined space and interface effect with boosted microwave absorption", *Ceram. Int.* 49, pp. 14255–14265.
56. Hou Y., Hou L., Zhang T., Zhu M., Wang H., Yan H. (2007), " $(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Nanowires: Low-Temperature Sol–Gel–Hydrothermal Synthesis and Densification", *J. Am. Ceram. Soc.* 90, pp. 1738–1743.
57. Huang Y., Ji J., Chen Y., Li X., He J., Cheng X., He S., Liu Y., Liu J. (2019), "Broadband microwave absorption of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{BaTiO}_3$ composites enhanced by interfacial polarization and impedance matching", *Compos. Part B Eng.* 163, pp. 598–605.
58. Hue M.M., Dung N.Q., Trung N.N., Bac L.H., Phuong L.T.K., Duc N.V., Dung D.D. (2018), "Tunable magnetic properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ materials via solid solution of NiTiO_3 ", *Appl. Phys. A* 124, pp. 588.
59. Idris F.Mohd, Hashim M., Abbas Z., Ismail I., Nazlan R., Ibrahim I.R. (2016), "Recent developments of smart electromagnetic absorbers based polymer-composites at gigahertz frequencies", *J. Magn. Magn. Mater.* 405, pp. 197–208.
60. Jaffe B. (1961), "Antiferroelectric Ceramics with Field-Enforced Transitions: A New Nonlinear Circuit Element", *Proc. IRE* 49, pp. 1264–1267.
61. Jain A., Wang Y.G., Shi L.N. (2022), "Recent developments in BaTiO_3 based lead-free materials for energy storage applications", *J. Alloys Compd.* 928, pp. 167066.
62. Jaiswal R., Ranganath K.V.S. (2021), "Carbon Nanoparticles on Magnetite: A New Heterogeneous Catalyst for the Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) to 2,5-Diformoylfuran (DFF)", *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 31, pp. 4504–4511.

63. Jaita P., Saenkam K., Rujijanagul G. (2023), "Improvements in piezoelectric and energy harvesting properties with a slight change in depolarization temperature in modified BNKT ceramics by a simple technique", *RSC Adv.* 13, pp. 3743–3758.
64. Jaita P., Sanjoom R., Lertcumfu N., Rujijanagul G. (2019), "Improvement of electric field-induced strain and energy storage density properties in lead-free BNKT-based ceramics modified by BFT doping", *RSC Adv.* 9, pp. 11922–11931.
65. Jayakrishnan A.R., Anina Anju B., P Nair S.K., Dutta S., Silva J.P.B. (2024), "Recent development of lead-free relaxor ferroelectric and antiferroelectric thin films as energy storage dielectric capacitors", *J. Eur. Ceram. Soc.* 44, pp. 4332–4349.
66. Jeyavenkatesh M., Arunodaya J., Sahoo T. (2022), "ONE POT POLYOL SYNTHESIS OF $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ NANO COMPOSITES AND THEIR STRUCTURAL, OPTICAL, PROPERTY STUDIES", *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 1219, pp. 012043.
67. Jiao S., Wu M., Yu X., Zhang H. (2020), "Enhanced Microwave Absorption: The Composite of Fe_3O_4 Flakes and Reduced Graphene Oxide with Improved Interfacial Polarization", *Adv. Eng. Mater.* 22, pp. 1901299.
68. Jones G.O., Kreisel J., Thomas P.A. (2002), "A structural study of the $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ perovskite series as a function of substitution (x) and temperature", *Powder Diff.* 17, pp. 301–319.
69. Ju L., Shi C., Sun L., Zhang Y., Qin H., Hu J. (2014), "Room-temperature magnetoelectric coupling in nanocrystalline $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ", *J. Appl. Phys.* 116, pp. 083909.
70. Kang R., Wang Z., Yang W., Zhao Y., Zhang L., Lou X. (2023), "Enhanced energy storage performance of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based ceramics via grain tuning and relaxor construction", *Chem. Eng. J.* 455, pp. 140924.
71. Kang R., Wang Z., Zhao Y., Li Y., Hu Y., Hao X., Zhang L., Lou X. (2023), "Enhanced energy storage performance of $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based ceramics via composition modulation", *J. Alloys Compd.* 935, pp. 167999.

72. Khirade P.P., Birajdar S.D., Raut A.V., Jadhav K.M. (2016), "Multiferroic iron doped BaTiO₃ nanoceramics synthesized by sol-gel auto combustion: Influence of iron on physical properties", *Ceram. Int.* 42, pp. 12441–12451.
73. Kuchi R., Nguyen H.M., Dongquoc V., Van P.C., Surabhi S., Yoon S., Kim D., Jeong J. (2018), "In-Situ Co-Arc Discharge Synthesis of Fe₃O₄/SWCNT Composites for Highly Effective Microwave Absorption", *Phys. Status Solidi A* 215, pp. 1700989.
74. Kulkarni S.A., Sawadh P.S., Palei P.K., Kokate K.K. (2014), "Effect of synthesis route on the structural, optical and magnetic properties of Fe₃O₄ nanoparticles", *Ceram. Int.* 40, pp. 1945–1949.
75. Kumar Pradhan L., Kar M. (2021), "Relaxor Ferroelectric Oxides: Concept to Applications", in Ranjan Sahu D. (ed.) *Multifunctional Ferroelectric Materials*, IntechOpen.
76. Kushvaha D.K., Rout S.K., Tiwari B. (2019), "Structural, piezoelectric and highdensity energy storage properties of lead-free BNKT-BCZT solid solution", *J. Alloys Compd.* 782, pp. 270–276.
77. Lam D.S., Tung N.N., Dung D.D., Khuyen B.X., Lam V.D., Thanh T.D. (2022), "Electrical, magnetic and microwave absorption properties of multiferroic NiFe₂O₄-BaTiO₃ nanocomposites", *Mater. Res. Express* 9, pp. 075004.
78. Lawar F., Belhadi J., Asbani B., Manoun B., Kaddoussi H., Courty M., Boudaya C., El Marssi M., Khemakhem H., Lahmar A. (2018), "Structural investigation, dielectric, ferroelectric, and electrocaloric properties of lead-free Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-x}(Li_{1/3}Nb_{2/3})_xO_{3-δ} (x = 0.02 and x = 0.07) ceramics", *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29, pp. 18640–18649.
79. Leal-Perez J.E., Florez-Valenzuela J., Almaral-Sanchez J.L., Cortez-Valadez M., Bórquez-Mendivil A., Herrera-Basurto R., Auciello O., Hurtado-Macias A. (2023), "Structural, nanomechanical, and piezoelectric properties of lead-free orthorhombic and tetragonal K_{0.35}Na_{0.65}Nb_{0.97}Sb_{0.03}O₃ piezo-ceramics", *Phys. B Condens. Matter* 669, pp. 415341.

80. Li G., Xie J., Wang J., Xia L., Li Y., Hu W. (2019), "Nanoscale Surface Disorder for Enhanced Solar Absorption and Superior Visible-Light Photocatalytic Property in Ti-Rich BaTiO₃ Nanocrystals", *ACS Omega* 4, pp. 9673–9679.
81. Li J., Yao Y., An L., Wu S., Zhang N., Jin J., Wang R., Xi P. (2023), "Regulation of perovskite oxides composition for the efficient electrocatalytic reactions", *Smart Mol.* 1, pp. e20220005.
82. Li J., Zhou D., Wang P.-J., Du C., Liu W.-F., Su J.-Z., Pang L.-X., Cao M.-S., Kong L.-B. (2021), "Recent progress in two-dimensional materials for microwave absorption applications", *Chem. Eng. J.* 425, pp. 131558.
83. Li Q., Kartikowati C.W., Horie S., Ogi T., Iwaki T., Okuyama K. (2017), "Correlation between particle size/domain structure and magnetic properties of highly crystalline Fe₃O₄ nanoparticles", *Sci. Rep.* 7, pp. 9894.
84. Li W., Xu Z., Chu R., Fu P., Zhang Y. (2011), "Synthesis and characterization of (Na_{0.85}K_{0.15})_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ ceramics by different methods", *Mater. Res. Bull.* 46, pp. 871–874.
85. Lian H., Liang X., Shi M., Liu L., Chen X. (2024), "Improved dielectric temperature stability and energy storage properties of BNT-BKT-based lead-free ceramics", *Ceram. Int.* 50, pp. 5021–5031.
86. Liang J., Jiang Y., Sun Y., Rawal A., Zhang Q., Song Z., Sakamoto Y., Du J., Jiang C., Chang S.L.Y., Fei L., Ke S., Chen Z., Li W., Wang D. (2023), "Efficient piezocatalysis of Bi_{0.5}(Na_{1-x}K_x)_{0.5}TiO₃ nanoparticles: bridging the phase ratio at MPB composition and piezocatalytic activity", *J. Mater. Chem. A* 11, pp. 16093–16103.
87. Lin Y., Liu Y., Dai J., Wang L., Yang H. (2018), "Synthesis and microwave absorption properties of plate-like BaFe₁₂O₁₉@Fe₃O₄ core-shell composite", *J. Alloys Compd.* 739, pp. 202–210.
88. Lin Y.-C., Amesho K.T.T., Chen C.-E., Cheng P.-C., Chou F.-C. (2020), "A cleaner process for green biodiesel synthesis from waste cooking oil using recycled waste oyster shells as a sustainable base heterogeneous catalyst under the microwave heating system", *Sustain. Chem. Pharm.* 17, pp. 100310.

89. Liu S., Deng L., Yan S., Luo H., Yao L., He L., Li Y., Wu M., Huang S. (2017), "Magnetoelectric properties of lead-free $(80\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-20\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3)\text{-Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ particulate composites prepared by in situ sol-gel", *J. Appl. Phys.* 122, pp. 034103.
90. Liu S., Yan S., Yao L., He J., He L., Hu Z., Huang S., Deng L. (2017), "Investigation on magnetoelectric behavior of $(80\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-20\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3)\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ particulate composites", *J. Magn. Magn. Mater.* 444, pp. 284–290.
91. Liu X., Guo H., Xie Q., Luo Q., Wang L.-S., Peng D.-L. (2015), "Enhanced microwave absorption properties in GHz range of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ composite materials", *J. Alloys Compd.* 649, pp. 537–543.
92. Lopes O.F., Carvalho K.T.G., Avansi W., Milori D.M.B., Ribeiro C. (2018), "Insights into the photocatalytic performance of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{BiVO}_4$ heterostructures prepared by one-step hydrothermal method", *RSC Adv.* 8, pp. 10889–10897.
93. Lopez-Juarez R., Gonzalez F., Villafuerte-Castrejo M.-E. (2011), *Lead-Free Ferroelectric Ceramics with Perovskite Structure*, in Lallart M. (ed.) *Ferroelectrics - Material Aspects*, InTech.
94. Lv Z., Yang W., Yao L., Chen X., Zhou J., Li R., Mei H., Cheng L., Zhang L. (2024), "Electromagnetic response mechanism of BaTiO_3 -based metamaterials: Transition between microwave absorption and shielding capacity", *Addit. Manuf.* 95, pp. 104558.
95. Ma Z., Cao C., Yuan J., Liu Q., Wang J. (2012), "Enhanced microwave absorption of BaTiO_3 -based ferroelectric/ferromagnetic nanocomposite", *Appl. Surf. Sci.* 258, pp. 7556–7561.
96. Mabhouti K., Karamirad M., Norouzzadeh P., Golzan M.M., Naderali R. (2020), "Measurement of Electric and Magnetic Properties of ZnO Nanoparticles in the X-Band Using Nicolson–Ross–Weir Analysis", *J. Electron. Mater.* 49, pp. 3668–3676.
97. Mangalam R.V.K., Ray N., Waghmare U.V., Sundaresan A., Rao C.N.R. (2009), "Multiferroic properties of nanocrystalline BaTiO_3 ", *Solid State Commun.* 149, pp. 1–5.

98. Manotham S., Butnoi P., Jaita P., Kumar N., Chokethawai K., Rujijanagul G., Cann D.P. (2018), "Large electric field-induced strain and large improvement in energy density of bismuth sodium potassium titanate-based piezoelectric ceramics", *J. Alloys Compd.* 739, pp. 457–467.
99. Masekela D., Hintsho-Mbita N.C., Sam S., Yusuf T.L., Mabuba N. (2023), "Application of BaTiO₃-based catalysts for piezocatalytic, photocatalytic and piezo-photocatalytic degradation of organic pollutants and bacterial disinfection in wastewater: A comprehensive review", *Arab. J. Chem.* 16, pp. 104473.
100. Meng K., Li W., Tang X.-G., Liu Q.-X., Jiang Y.-P. (2022), "A Review of a Good Binary Ferroelectric Ceramic: BaTiO₃–BiFeO₃", *ACS Appl. Electron. Mater.* 4, pp. 2109–2145.
101. Mewada D. (2022), "Barium titanate (BaTiO₃): A study of Structural, optical and dielectric properties", *Mater. Today Proc.* 54, pp. 923–926.
102. Momma K., Izumi F. (2008), "VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis", *J. Appl. Crystallogr.* 41, pp. 653–658.
103. Munir M., Habib M., Khan S.A., Hussain A., Qazi I., Bin Choi Y., Son J.-H., Malik R.A., Bae D.-S. (2019), "Effect of the processing temperature on the electrical properties of lead-free 0.965Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃–0.035BaTiO₃ piezoelectric ceramics synthesized by sol–gel method", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 90, pp. 643–652.
104. Munir M., Habib M., Khan S.A., Kim M.-H., Lee S., Song T.-K., Baluch A.H., Turak A., Hussain A. (2021), "Energy storage and piezoelectric properties of lead-free SrTiO₃-modified 0.965Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃–0.035BaTiO₃ ceramics", *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 32, pp. 10712–10725.
105. Naito Y., Yin J., Mizumoto T. (1988), "Electromagnetic wave absorbing properties of carbon-rubber doped with ferrite", *Electron. Commun. Jpn. Part II Electron.* 71, pp. 77–83.

106. Newalkar B.L., Komarneni S., Katsuki H. (2001), "Microwave-hydrothermal synthesis and characterization of barium titanate powders", *Mater. Res. Bull.* 36, pp. 2347–2355.
107. Ng Y.T., Kong W., Appadu S., Kong I. (2017), "Microwave Absorption Properties of Fe₃O₄-Graphene Nanohybrids", *Solid State Phenom.* 268, pp. 297–301.
108. Nguyen C.D., Dong V.Q., Tran H.D., Dinh V.Q., Nguyen L.T., Dang V.H., Nguyen C.T., Do G.T.H., Phan L.T., Ngo Q.D., Van Pham T., Dang D.D., Bui T.D., Pham T.D. (2024), "Fabrication process of ceramic capacitor derived from lead-free Bi_{0.5}(Na_{0.8}K_{0.2})_{0.5}TiO₃ bulk and powder synthesized via sol–gel method", *Appl. Phys. A* 131, pp. 36.
109. Nguyen M.D., Tran H.-V., Xu S., Lee T.R. (2021), "Fe₃O₄ Nanoparticles: Structures, Synthesis, Magnetic Properties, Surface Functionalization, and Emerging Applications", *Appl. Sci.* 11, pp. 11301.
110. Nicolson A.M., Ross G.F. (1970), "Measurement of the Intrinsic Properties of Materials by Time-Domain Techniques", *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 19, pp. 377–382.
111. P. Khirade P., V. Raut A. (2022), *Perovskite Structured Materials: Synthesis, Structure, Physical Properties and Applications*, in Sharma P., Kumar A. (eds.) *Recent Advances in Multifunctional Perovskite Materials*, IntechOpen.
112. Pan J., Guo H., Wang M., Yang H., Hu H., Liu P., Zhu H. (2020), "Shape anisotropic Fe₃O₄ nanotubes for efficient microwave absorption", *Nano Res.* 13, pp. 621–629.
113. Panda P.K. (2009), "Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials", *J. Mater. Sci.* 44, pp. 5049–5062.
114. Pandey S., Parkash O., Kumar D. (2018), "Structural, Dielectric and Impedance Spectroscopic Studies on Fe Doped BaTiO₃", *Trans. Indian Ceram. Soc.* 77, pp. 209–218.
115. Pandit V., McDermott R., Lazzi G., Furse C., Gandhi O. (1996), "Electrical energy absorption in the human head from a cellular telephone", in *Proceedings of Seventh Annual IEEE Visualization '96*, pp. 371–374.

116. Panomsuwan G., Manuspiya H. (2019), "Correlation between size and phase structure of crystalline BaTiO₃ particles synthesized by sol-gel method", *Mater. Res. Express* 6, pp. 065062.
117. Park H.K., Choi S.H., Oh J.H., Ko T. (2004), "Preparation and characteristics of a magnetic–dielectric (Fe₃O₄/BaTiO₃) composite by ferrite plating with ultrasound irradiation", *Phys. Status Solidi B* 241, pp. 1693–1696.
118. Paswan S.K., Kumari S., Kar M., Singh A., Pathak H., Borah J.P., Kumar L. (2021), "Optimization of structure-property relationships in nickel ferrite nanoparticles annealed at different temperature", *J. Phys. Chem. Solids* 151, pp. 109928.
119. Pattipaka S., Choi H., Lim Y., Park K.-I., Chung K., Hwang G.-T. (2023), "Enhanced Energy Storage Performance and Efficiency in Bi_{0.5}(Na_{0.8}K_{0.2})_{0.5}TiO₃-Bi_{0.2}Sr_{0.7}TiO₃ Relaxor Ferroelectric Ceramics via Domain Engineering", *Materials* 16, pp. 4912.
120. Pattipaka S., Lim Y., Son Y.H., Bae Y.M., Peddigari M., Hwang G.-T. (2024), "Ceramic-Based Dielectric Materials for Energy Storage Capacitor Applications", *Materials* 17, pp. 2277.
121. Peddigari M., Palneedi H., Hwang G.-T., Ryu J. (2019), "Linear and Nonlinear Dielectric Ceramics for High-Power Energy Storage Capacitor Applications", *J. Korean Ceram. Soc.* 56, pp. 1–23.
122. Peng W., Chang J., Wang B., Liu Z., Wang G., Dong S. (2024), "Ultrahigh piezoelectricity of PNN–PZT ceramics via constructing defect dipoles", *Ceram. Int.* 50, pp. 6598–6605.
123. Peng Z., Jiang W., Wang Y., Zhong S. (2016), "Synthesis and microwave absorption properties of Fe₃O₄@BaTiO₃/reduced graphene oxide nanocomposites", *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27, pp. 1304–1313.
124. Pham K.-N., Lee H.B., Han H.-S., Kang J.K., Lee J.-S., Ullah A., Ahn C.-W., Kim I.W. (2012), "Dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of Nb-substituted Bi_{1/2}(Na_{0.82}K_{0.18})_{1/2}TiO₃ lead-free ceramics", *J. Korean Phys. Soc.* 60, pp. 207–211.

125. Preetha N., Padmavathi S., Mahalakshmi B. (2022), "Dielectric Properties of Barium Titanate Using Different Preparation Techniques", in Geetha K., Gonzalez-Longatt F.M., Wee H.-M. (eds.) *Recent Trends in Materials*, Springer Nature Singapore, Singapore, pp. 463–471.
126. Qiao M., Wei D., He X., Lei X., Wei J., Zhang Q. (2021), "Novel yolk-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{void}@\text{SiO}_2@\text{PPy}$ nanochains toward microwave absorption application", *J. Mater. Sci.* 56, pp. 1312–1327.
127. Qin S., Liu D., Zuo Z., Sang Y., Zhang X., Zheng F., Liu H., Xu X.-G. (2010), "UV-Irradiation-Enhanced Ferromagnetism in BaTiO_3 ", *J. Phys. Chem. Lett.* 1, pp. 238–241.
128. Qin S., Liu D., Zuo Z., Sang Y., Zhang X., Zheng F., Liu H., Xu X.-G. (2010), "UV-Irradiation-Enhanced Ferromagnetism in BaTiO_3 ", *J. Phys. Chem. Lett.* 1, pp. 238–241.
129. Quan N.D., Hung V.N., Dung D.D. (2017), "Effect of Zr Doping on Structural and Ferroelectric Properties of Lead-Free $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.80}\text{K}_{0.20})_{0.5}\text{TiO}_3$ Films", *J. Electron. Mater.* 46, pp. 5814–5819.
130. Quan N.D., Huu Bac L., Thiet D.V., Hung V.N., Dung D.D. (2014), "Current Development in Lead-Free $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na,K})_{0.5}\text{TiO}_3$ -Based Piezoelectric Materials", *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2014, pp. 1–13.
131. Quan N.D., Toan T.Q., Hung V.N. (2019), "Influence of Crystallization Time on Energy-Storage Density and Efficiency of Lead-Free $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3$ Thin Films", *Adv. Condens. Matter Phys.* 2019, pp. 1–8.
132. Quan N.D., Toan T.Q., Hung V.N., Nguyen M.-D. (2019), "Influence of Crystallization Temperature on Structural, Ferroelectric, and Ferromagnetic Properties of Lead-Free $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3$ Multiferroic Films", *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2019, pp. 1–8.
133. Radoń A., Drygała A., Hawelek Ł., Łukowiec D. (2017), "Structure and optical properties of Fe_3O_4 nanoparticles synthesized by co-precipitation method with different organic modifiers", *Mater. Charact.* 131, pp. 148–156.

134. Ramajo L., Camargo J., Rubio-Marcos F., Castro M. (2015), "Influences of secondary phases on ferroelectric properties of Bi(Na,K)TiO₃ ceramics", *Ceram. Int.* 41, pp. 5380–5386.
135. Rawlins C. (2000), *Basic AC Circuits*, Elsevier.
136. Rawlins J.C., Fulton S.R. (2000), *Basic AC circuits*, 2nd ed., Newnes, Boston.
137. Ren H., Li H., Barry P., Wang Z., Campos A.R., Takeuchi E.S., Marschilok A.C., Yan S., Takeuchi K.J., Reichmanis E. (2024), "Recent Advances in the Application of Magnetite (Fe₃O₄) in Lithium-Ion Batteries: Synthesis, Electrochemical Performance, and Characterization Techniques", *Chem. Mater.* 36, pp. 9299–9319.
138. Sá F.G., Silva M.R.F., Sierra D.L.G., Ivanov M., Tkach A., Vilarinho P.M., Ferreira P. (2024), "Comparative microwave- and conventional oven-assisted hydrothermal syntheses of BaTiO₃ nanoparticles for improved electroceramics", *Ceram. Int.* 50, pp. 9096–9104.
139. Salih S.J., Mahmood W.M. (2023), "Review on magnetic spinel ferrite (MFe₂O₄) nanoparticles: From synthesis to application", *Heliyon* 9, pp. e16601.
140. Sasaki A., Chiba T., Mamiya Y., Otsuki E. (1999), "Dielectric and Piezoelectric Properties of (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃–(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃ Systems", *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, pp. 5564.
141. Schneider C.A., Rasband W.S., Eliceiri K.W. (2012), "NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis", *Nat. Methods* 9, pp. 671–675.
142. Shah S.I.A., Ahmad W., Anwar M., Shah R., Khan J.A., Shah N.S., Al-Anazi A., Han C. (2025), "Synthesis, properties, and applications of Fe₃O₄ and Fe₃O₄-based nanocomposites: A review", *Appl. Catal. O Open* 203, pp. 207049.
143. Sharma N., Gaur A., Kr Gaur U. (2014), "Multiferroic behavior of nanocrystalline BaTiO₃ sintered at different temperatures", *Ceram. Int.* 40, pp. 16441–16448.

144. Sheoran N., Sharma S., Sheoran M., Kumar V., Kumar A., Thakur O.P. (2024), "Structural, Magnetic, Dielectric, and Ferroelectric Properties of CoFe_2O_4 - BaTiO_3 Nanocomposites", *J. Electron. Mater.* 53, pp. 6650–6660.
145. Shi W., Meng M., Yang Y., Hui J., Shur V., Yan Y., Jin L. (2025), "High-efficiency energy storage in lead-free BNT-based ceramics with enhanced temperature and frequency stability", *Ceram. Int.* 51, pp. 38538–38547.
146. Shi W., Meng M., Zhang L., Chen F., Yang Y., Shur V., Jing R., Liu G., Jin L. (2025), "High-entropy engineering of BNKT-based ceramics enables ultrastable dielectric energy storage", *Chem. Eng. J.* 522, pp. 167352.
147. Shi Y., Yin Y., Zhang Y., Hu Y., Liu W. (2019), "Preparation and Microwave Absorption Properties of $\text{C@Fe}_3\text{O}_4$ Magnetic Composite Microspheres", *Materials* 12, pp. 2404.
148. Shinde R.S., Adole V.A., Khairnar S.D., Koli P.B., Pawar T.B. (2024), "Study of Fe_3O_4 and Cu^{2+} doped modified Fe_3O_4 nano catalyst for photocatalytic degradation of methylene blue and eriochrome black-T dyes: Synthesis, characterization, and antimicrobial assessment", *Inorg. Chem. Commun.* 170, pp. 113206.
149. Singh S., Goswami N. (2021), "Structural, optical, magnetic and dielectric properties of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles prepared by exploding wire technique", *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 32, pp. 26857–26870.
150. Soler M.A.G., Qu F. (2012), "Raman Spectroscopy of Iron Oxide Nanoparticles", in Kumar C.S.S.R. (ed.) *Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 379–416.
151. Sriondee M., Dungsuan W., Thoutom S. (2018), "Synthesis and characterization of $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ powders by sol-gel combustion method with glycine fuel", *Ceram. Int.* 44, pp. S168–S171.
152. Su L., Ma J., Zhang F., Fan Y., Luo W., Wang L., Jiang W., Yang J. (2021), "Achieving effective broadband microwave absorption with Fe_3O_4 @C supraparticles", *J. Materiomics* 7, pp. 80–88.

153. Supriya S. (2022), "A Review on Lead-Free-Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ Based Ceramics and Films: Dielectric, Piezoelectric, Ferroelectric and Energy Storage Performance", *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 32, pp. 3659–3676.
154. Tawee L., Boothrawong N., Thammarong S., Sriprapha P., Boontakam W., Sweatman D.R., Chandet N., Random C., Rujijanagul G. (2024), "Enhanced electrical properties of BNKT–BMN lead-free ceramics by CaSnO₃ doping and their bioactive properties", *RSC Adv.* 14, pp. 23048–23057.
155. Tho P.T., Xuan C.T.A., Tran N., Tuan N.Q., Jeong W.H., Kim S.W., Dat T.Q., Nguyen V.D., Bach T.N., Thanh T.D., Khan D.T., Lee B.W. (2022), "Ultra-wide effective absorption bandwidth of Cu, Co, and Ti co-doped SrFe₁₂O₁₉ hexaferrite", *Ceram. Int.* 48, pp. 27409–27419.
156. Thongtha A., Bongkarn T. (2011), "Optimum Sintering Temperature for Fabrication of 0.8Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-0.2Bi_{0.5}K_{0.5}TiO₃ Lead-Free Ceramics by Combustion Technique", *Key Eng. Mater.* 474–476, pp. 1754–1759.
157. Tian L., Yan X., Xu J., Wallenmeyer P., Murowchick J., Liu L., Chen X. (2015), "Effect of hydrogenation on the microwave absorption properties of BaTiO₃ nanoparticles", *J. Mater. Chem. A* 3, pp. 12550–12556.
158. Touach N., Benzaouak A., Toyir J., El Hamdouni Y., El Mahi M., Lotfi E.M., Labjar N., Kacimi M., Liotta L.F. (2023), "BaTiO₃ Functional Perovskite as Photocathode in Microbial Fuel Cells for Energy Production and Wastewater Treatment", *Molecules* 28, pp. 1894.
159. Truong-Tho N., Le Vuong D. (2021), "Study on the strain behavior and piezoelectric properties of lead-free Bi_{0.5}(Na_{0.8}K_{0.2})_{0.5}TiO₃ ceramics modified with Sn⁴⁺ ions", *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 32, pp. 16601–16611.
160. Truong-Tho N., Vuong L.D. (2020), "Effect of sintering temperature on the dielectric, ferroelectric and energy storage properties of SnO₂-doped Bi_{0.5}(Na_{0.8}K_{0.2})_{0.5}TiO₃ lead-free ceramics", *J. Adv. Dielectr.* 10, pp. 2050011.

161. Tu L.T.U., Vuong L.D., Cuong N.X., Lich N.Q., Nhat N.D., Hieu L.D., Kieu V.T.T., Dat T.N., Wei P.-C. (2024), "Improvement of the electrical properties of textured BNKT-modified (K, Na)NbO₃ lead-free ceramics in the broad operating temperature range", *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 35, pp. 1363.
162. Tuan N.H., Bac L.H., Cuong L.V., Van Thiet D., Van Tam T., Dung D.D. (2017), "Structural, Optical, and Magnetic Properties of Lead-Free Ferroelectric Bi_{0.5}K_{0.5}TiO₃ Solid Solution with BiFeO₃ Materials", *J. Electron. Mater.* 46, pp. 3472–3478.
163. Tuan N.H., Thiet D.V., Odkhuu D., Bac L.H., Binh P.V., Dung D.D. (2018), "Defect induced room temperature ferromagnetism in lead-free ferroelectric Bi_{0.5}K_{0.5}TiO₃ materials", *Phys. B Condens. Matter* 532, pp. 108–114.
164. Turner C., Johns P.M., Thatcher E.M., Tanner D.B., Nino J.C. (2014), "Atomic Displacive Disorder in Bi₂Ti₂O₇", *J. Phys. Chem. C* 118, pp. 28797–28803.
165. Ullah A., Ahn C.W., Hussain A., Kim I.W. (2010), "The effects of sintering temperatures on dielectric, ferroelectric and electric field-induced strain of lead-free Bi_{0.5}(Na_{0.78}K_{0.22})_{0.5}TiO₃ piezoelectric ceramics synthesized by the sol–gel technique", *Curr. Appl. Phys.* 10, pp. 1367–1371.
166. Varade P., Pandey A.H., Sowmya N.S., Gupta S.M., Bhisikar A., Venkataramani N., Kulkarni A.R. (2023), "Excellent Electrocaloric and Energy Storage Capabilities in (Na_{0.8}K_{0.2})_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ Ceramic", *ACS Appl. Electron. Mater.* 5, pp. 5722–5734.
167. Viet Nga T.T., Lan N.T., Loan T.T., Dat T.Q. (2024), "Enhancement of the microwave absorption properties of the SrFe₁₂O₁₉@Fe₃O₄@rGO composite material", *J. Sci. Adv. Mater. Devices* 9, pp. 100758.
168. Vuong L.D., Gio P.D. (2020), "Enhancement in dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of BaTiO₃- modified Bi_{0.5}(Na_{0.4}K_{0.1})TiO₃ lead-free ceramics", *J. Alloys Compd.* 817, pp. 152790.
169. Vuong L.D., Quang D.A., Tung V.T., Chuc N.H., Trac N.N. (2020), "Synthesis of textured Bi_{0.5}(Na_{0.8}K_{0.2})_{0.5}TiO₃–

- $\text{Ba}_{0.844}\text{Ca}_{0.156}(\text{Zr}_{0.096}\text{Ti}_{0.904})\text{O}_3$ lead-free ceramics for improving their electrical and energy storage properties", *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31, pp. 18056–18069.
170. Wang G., Chang Y., Wang L., Liu L., Liu C. (2013), "Facilely preparation and microwave absorption properties of Fe_3O_4 nanoparticles", *Mater. Res. Bull.* 48, pp. 1007–1012.
 171. Wang G., Lu Z., Li Y., Li L., Ji H., Feteira A., Zhou D., Wang D., Zhang S., Reaney I.M. (2021), "Electroceramics for High-Energy Density Capacitors: Current Status and Future Perspectives", *Chem. Rev.* 121, pp. 6124–6172.
 172. Wang L., Li X., Shi X., Huang M., Li X., Zeng Q., Che R. (2021), "Recent progress of microwave absorption microspheres by magnetic–dielectric synergy", *Nanoscale* 13, pp. 2136–2156.
 173. Wang L.G., Jiang C.H., Zhu C.M., Lv Y.Q., Dai H.Z., Yu G.B. (2024), "Tuning the microstructure, morphology, and electrical polarization behavior in BNT-BKT through hydrothermal method", *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 35, pp. 970.
 174. Wang S., Ren H., Lian W., Wang J., Zhao Y., Liu Y., Zhang T., Kong L.B. (2021), "Purification and dissociation of raw palygorskite through wet ball milling as a carrier to enhance the microwave absorption performance of Fe_3O_4 ", *Appl. Clay Sci.* 200, pp. 105915.
 175. Wang T., Chen X., Qiu Y., Lian H., Chen W. (2017), "Microstructure and electrical properties of $(1-x)[0.8\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.2\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3]-x\text{BiCoO}_3$ lead-free ceramics", *Mater. Chem. Phys.* 186, pp. 407–414.
 176. Wang X., Liu Y., Han H., Mølhave K., Sun H. (2017), "Enhanced high-frequency microwave absorption of Fe_3O_4 architectures based on porous nanoflake", *Ceram. Int.* 43, pp. 16013–16017.
 177. Wang Z., Wu L., Zhou J., Shen B., Jiang Z. (2013), "Enhanced microwave absorption of Fe_3O_4 nanocrystals after heterogeneously growing with ZnO nanoshell", *RSC Adv.* 3, pp. 3309.

178. Widanarto W., Ekaputra A.I., Effendi M., Cahyanto W.T., Ghoshal S.K., Kurniawan C., Handoko E., Alaydrus M. (2020), "Neodymium ions activated barium ferrite composites for microwave X-band absorber applications: Synthesis and characterizations", *Compos. Commun.* 19, pp. 51–55.
179. Won S.S., Lee J., Shim I.-B., Kingon A.I., Kim S.-H. (2021), "Domain Dynamics and Local Level Switching Behaviors of Sol–Gel Nanopowder-Derived Lead-Free Piezoelectric $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.78}\text{K}_{0.22})_{0.5}\text{TiO}_3$ Ceramics", *ACS Appl. Electron. Mater.* 3, pp. 5641–5650.
180. Wood D.L., Tauc J. (1972), "Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors", *Phys. Rev. B* 5, pp. 3144–3151.
181. Wu J. (2018), "Advances in Lead-Free Piezoelectric Materials", Springer Singapore, Singapore.
182. Wu N., Liu C., Xu D., Liu J., Liu W., Shao Q., Guo Z. (2018), "Enhanced Electromagnetic Wave Absorption of Three-Dimensional Porous $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ Composite Flowers", *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6, pp. 12471–12480.
183. Xia F., Liu J., Gu D., Zhao P., Zhang J., Che R. (2011), "Microwave absorption enhancement and electron microscopy characterization of BaTiO_3 nano-torus", *Nanoscale* 3, pp. 3860.
184. Xiao A., Xie X., He L., Yang Y., Ji Y. (2022), "Enhanced Piezoelectric Properties in a Single-Phase Region of Sm-Modified Lead-Free $(\text{Ba,Ca})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ Ceramics", *Materials* 15, pp. 7839.
185. Xie H., Zhao Y., Xu J., Yang L., Zhou C., Zhang H., Zhang X., Qiu W., Wang H. (2018), "Structure, dielectric, ferroelectric, and field-induced strain response properties of $(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})^{4+}$ complex-ion modified $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.5}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics", *J. Alloys Compd.* 743, pp. 73–82.
186. Xie X., Wang B., Wang Y., Ni C., Sun X., Du W. (2022), "Spinel structured MFe_2O_4 (M = Fe, Co, Ni, Mn, Zn) and their composites for microwave absorption: A review", *Chem. Eng. J.* 428, pp. 131160.

187. Yan S.J., Zhen L., Xu C.Y., Jiang J.T., Shao W.Z., Tang J.K. (2011), "Synthesis, characterization and electromagnetic properties of $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ alloy flower-like microparticles", *J. Magn. Magn. Mater.* 323, pp. 515–520.
188. Yan Y., Xia H., Fu Y., Xu Z., Ni Q.-Q. (2020), "Controlled hydrothermal synthesis of different sizes of BaTiO_3 nano-particles for microwave absorption", *Mater. Res. Express* 6, pp. 1250i3.
189. Yang D., Han J., Yin J., Xue H., Wu J. (2022), "Tailoring depolarization temperature by phase transition causing properties evolution in $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics", *J. Mater. Sci. Technol.* 114, pp. 111–119.
190. Yang J., Bai W., Zhang Y., Duan C., Chu J., Tang X. (2023), "Dielectric phenomena of multiferroic oxides at acoustic- and radio-frequency", *J. Phys. Condens. Matter* 35, pp. 463001.
191. Yang Y., Li M., Wu Y., Zong B., Ding J. (2016), "Size-dependent microwave absorption properties of Fe_3O_4 nanodiscs", *RSC Adv.* 6, pp. 25444–25448.
192. Yang Z., Du H., Jin L., Poelman D. (2021), "High-performance lead-free bulk ceramics for electrical energy storage applications: design strategies and challenges", *J. Mater. Chem. A* 9, pp. 18026–18085.
193. Yasemian A.R., Almasi Kashi M., Ramazani A. (2019), "Surfactant-free synthesis and magnetic hyperthermia investigation of iron oxide (Fe_3O_4) nanoparticles at different reaction temperatures", *Mater. Chem. Phys.* 230, pp. 9–16.
194. Yun X., Wu Q., Feng L., Shen J., Chen J., Chu P.K., Liu L., Wu X. (2020), "Microwave absorption enhancement of e- Fe_3O_4 @C microspheres by core surface modification", *J. Alloys Compd.* 835, pp. 155307.
195. Zainal Y.B., Dedi, Manaf A. (2020), "Microstructure and Microwave Absorption Characteristics of BaTiO_3 - CoFe_2O_4 Composites", *Key Eng. Mater.* 855, pp. 322–329.
196. Zeng X., Cheng X., Yu R., Stucky G.D. (2020), "Electromagnetic microwave absorption theory and recent achievements in microwave absorbers", *Carbon* 168, pp. 606–623.

197. Zhang M., Zhu M., Chang Z., Li Y., Zheng M., Hou Y., Zhou Q., Chao X., Yang Z. (2023), "Achieving excellent energy storage performance of $K_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$ -based ceramics via multi-phase boundary and bandgap engineering", *Chem. Eng. J.* 473, pp. 145314.
198. Zhang X., Liu L., Zhao L., Wang Y., Cui B. (2022), "Controllable preparation of $Na_{0.4}K_{0.1}Bi_{0.5}TiO_3$ – $CaZrO_3$ – $NaNbO_3$ nanoceramics with excellent temperature-stable energy storage performance by combining sol-gel synthesis and two-step sintering", *Ceram. Int.* 48, pp. 31138–31147.
199. Zhang X., Ren X., Wang C., Chen N., Song N. (2021), "Synthesis of layered Fe_3O_4 nanodisk and nanostructure dependent microwave absorption property", *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 32, pp. 4404–4415.
200. Zheng L., Niu Z., Zheng P., Zhang K., Luo C., Zhang J., Wang N., Bai W., Zhang Y. (2022), "Simultaneously achieving high energy storage performance and remarkable thermal stability in $Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3$ -based ceramics", *Mater. Today Energy* 28, pp. 101078.
201. Zhou D., Yang H., Tu Y., Tian Y., Cai Y., Hu Z., Zhu X. (2016), "In Situ Fabrication of $Bi_2Ti_2O_7/TiO_2$ Heterostructure Submicron Fibers for Enhanced Photocatalytic Activity", *Nanoscale Res. Lett.* 11, pp. 193.
202. Zhu W., Shen Z.-Y., Deng W., Li K., Luo W., Song F., Zeng X., Wang Z., Li Y. (2024), "A review: $(Bi,Na)TiO_3$ (BNT)-based energy storage ceramics", *J. Materiomics* 10, pp. 86–123.
203. Zhu Y.-F., Zhang L., Natsuki T., Fu Y.-Q., Ni Q.-Q. (2012), "Facile Synthesis of $BaTiO_3$ Nanotubes and Their Microwave Absorption Properties", *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4, pp. 2101–2106.