

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

Ngành đào tạo: Vật liệu và linh kiện nano

Mã số: 9440126.01QTD

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LIỆU VÀ LINH KIỆN NANO

Hà Nội – 2025

Công trình được hoàn thành tại: Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội

Người hướng dẫn khoa học:

(CBHD chính) PGS.TS. Phạm Đức Thắng

(CBHD phụ) TS. Bùi Đình Tú

Phản biện: GS.TS. Nguyễn Huy Dân

Phản biện: GS.TS. Nguyễn Đức Hòa

Phản biện: PGS.TS. Phương Đình Tâm

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng cấp Đại học Quốc gia chấm luận án tiến sĩ họp tại

vào hồi giờ ngày tháng 12 năm 2025

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Quốc gia Việt Nam
- Trung tâm Thông tin - Thư viện, Đại học Quốc gia Hà Nội

MỞ ĐẦU

Cuộc Cách mạng Công nghiệp 4.0 với sự hội tụ của các công nghệ nền tảng như trí tuệ nhân tạo, Internet vạn vật, 6G, điện toán và dữ liệu lớn đã thúc đẩy sự phát triển mạnh mẽ của các thiết bị điện tử thông minh và hạ tầng truyền thông hiện đại. Bên cạnh những lợi ích về hiệu suất sản xuất, chất lượng cuộc sống và phát triển bền vững, xu thế này cũng đặt ra thách thức lớn về nhu cầu tích trữ, chuyển đổi năng lượng hiệu quả và kiểm soát ô nhiễm sóng điện từ.

Trong bối cảnh đó, tụ gốm điện môi nổi lên như linh kiện thiết yếu cho thế hệ thiết bị điện tử mới, đòi hỏi vật liệu có mật độ năng lượng cao, tốc độ nạp–xả nhanh, hiệu suất ổn định trong môi trường khắc nghiệt, đồng thời thân thiện với môi trường và an toàn cho người sử dụng. Song song, vấn đề che chắn và hấp thụ sóng điện từ để bảo vệ thiết bị và sức khỏe con người càng trở nên cấp thiết.

Trong nhóm gốm điện môi không chì, các hệ perovskite oxit như BTO, BNT, BKT và đặc biệt là dung dịch rắn BNT–BKT đã được nghiên cứu rộng rãi nhờ đặc tính điện môi và khả năng hấp thụ sóng điện từ triển vọng. Tuy nhiên, chúng vẫn còn hạn chế về độ từ thẩm và băng thông hấp thụ. Hướng tiếp cận kết hợp pha điện môi với pha từ tính (vật liệu tổ hợp điện môi/từ) đang được chú trọng để khắc phục, nhờ sự cộng hưởng của tổn hao điện môi và tổn hao từ, qua đó nâng cao hiệu quả hấp thụ và mật độ tích trữ năng lượng.

Trong số các vật liệu từ, Fe_3O_4 nổi bật bởi tính chất từ đặc trưng, độ dẫn điện cao, khả năng tương thích sinh học và triển vọng ứng dụng trong hấp thụ sóng điện từ vùng GHz. Khi kết hợp với pha điện môi ở cấp độ micro–nano, sự phân cực liên pha mạnh mẽ giúp cải thiện đáng kể tính chất điện từ tổng thể. Nhờ vậy, các vật liệu tổ hợp điện môi/từ trên cơ sở Fe_3O_4 hứa hẹn đáp ứng tốt yêu cầu của thiết bị điện tử thế hệ mới.

Từ những phân tích trên có thể thấy, nghiên cứu phát triển vật liệu tổ hợp điện môi/ Fe_3O_4 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 một số vật liệu tổ hợp điện môi/từ cấu trúc micro–nano với nền perovskite điện không chứa chì như BTO và $\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2})_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNKT) với ferit spinel Fe_3O_4 , bằng một số phương pháp hóa học và vật lý.
- Thiết kế và thử nghiệm khả năng tích trữ năng lượng và hấp thụ sóng điện từ của vật liệu tổ hợp đã chế tạo.

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: Tổng hợp các oxit đơn (BTO, Fe_3O_4 , BNKT) dạng hạt kích thước micro–nano bằng các phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng, đồng kết tủa, sol–gel, và chế tạo các hệ vật liệu tổ hợp

điện môi/từ cấu trúc micro - nano được chế tạo bằng nghiền bi ướt ($\text{BTO-Fe}_3\text{O}_4$, $\text{BNKT-Fe}_3\text{O}_4$) và đồng kết tủa hai bước ($\text{BNKT@Fe}_3\text{O}_4$).

- Nghiên cứu một số tính chất đặc trưng: Khảo sát cấu trúc tinh thể hình thái học và thành phần, liên kết hóa học bằng các kỹ thuật XRD, Raman, SEM-EDX; và từ tính bằng các kỹ thuật UV-Vis và VSM.

- Nghiên cứu thử nghiệm: Thiết kế, chế tạo tụ gốm điện môi sử dụng các tổ hợp oxit $\text{BTO-Fe}_3\text{O}_4$, $\text{BNKT-Fe}_3\text{O}_4$ và đánh giá đặc trưng điện môi, sắt điện và khả năng tích trữ năng lượng bằng các hệ đo LCR và Sawyer-Tower; chế tạo mẫu hấp thụ sóng điện từ sử dụng tổ hợp oxit $\text{BNKT@Fe}_3\text{O}_4$ và khảo sát đặc tính hấp thụ bằng hệ phân tích mạng vector.

Các đóng góp mới của luận án:

Các đóng góp mới của luận án có thể khái quát như sau:

- Đã chế tạo thành công một số vật liệu tổ hợp điện môi/ Fe_3O_4 cấu trúc micro - nano gồm $(1-x)\text{BTO-xFe}_3\text{O}_4$ ($x = 0; 0,5; 1$ và 3% khối lượng), $(1-y)\text{BNKT-yFe}_3\text{O}_4$ bằng phương pháp nghiền bi ướt trong đó BTO, BNKT và Fe_3O_4 được tổng hợp bằng các phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng, sol-gel và đồng kết tủa; vật liệu tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($m = 10; 20; 30$ và 50% khối lượng) bằng phương pháp hóa học hai bước sol-gel và đồng kết tủa và khảo sát một số tính chất đặc trưng.

- Đã thiết kế, chế tạo và thử nghiệm tụ điện gốm điện môi và mẫu hấp thụ sóng điện từ sử dụng các vật liệu tổ hợp điện môi/ Fe_3O_4 cấu trúc micro - nano, trong đó: tụ gốm (i) $(1-x)\text{BTO-xFe}_3\text{O}_4$ với $x = 0,5\%$ có hằng số điện môi là 1983,17 ở 1 MHz, độ tổn hao điện môi thấp là 0,04 và hiệu suất tích trữ năng lượng là 73%; (ii) $(1-y)\text{BNKT-yFe}_3\text{O}_4$ với $y = 0,5\%$ có hằng số điện môi cao là 793,8 với độ tổn hao điện môi thấp là 0,04 ở 1 MHz và hiệu suất tích trữ năng lượng cao là 86,4%. Mẫu $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ với $m = 50\%$ và độ dày 3,3 mm có khả năng hấp thụ sóng điện từ hiệu quả 99,95% ở 12,24 GHz tương ứng với băng thông hấp thụ rộng 4,77 GHz.

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 4 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

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.

1.1.1.1. Cấu trúc vật liệu điện môi BTO, BNKT

BTO, BNKT thuộc nhóm vật liệu điện môi perovskite oxit không chì (ABO_3).

1.1.1.2. Một số tính chất vật lý và hóa học của BTO, BNKT (điện môi; sắt điện; áp điện và quang);

1.1.1.3. Một số ứng dụng của BTO, BNKT

Tụ điện gốm điện môi; cảm biến hay trong lĩnh vực môi trường.

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 Fe_3O_4 nổi bật nhất.

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.

1.1.2.2. Một số tính chất vật lý và hóa học của nano Fe_3O_4 (từ, quang)

1.1.2.3. Một số ứng dụng của nano Fe_3O_4 .

Ứng dụng y sinh; cảm biến sinh học; trong lĩnh vực môi trường và chuyển đổi và tích trữ năng lượng.

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

Trong phần này, luận án 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 gốm.

1.2.1. Tụ điện gốm điện môi

1.2.2. Đánh giá khả năng tích trữ năng lượng

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. 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).

1.3.1.1. Cơ chế tổn hao điện môi: $\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0 = \epsilon'_r - i\epsilon''_r$

1.3.1.2. Cơ chế tổn hao từ tính: $\mu_r = \mu / \mu_0 = \mu'_r - i\mu''_r$

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

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

Phản ứng điện từ của vật liệu đối với sóng tới thường được mô tả thông qua các tham số tán xạ S : $S_{11}(\omega)$, $S_{21}(\omega)$, $S_{12}(\omega)$ và $S_{22}(\omega)$

- Phương pháp truyền/phản xạ hai cổng:

- Cấu hình đo thực nghiệm:

- Phân tích và tính toán tham số điện từ:

1.3.3. Đánh giá khả năng hấp thụ sóng điện từ

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

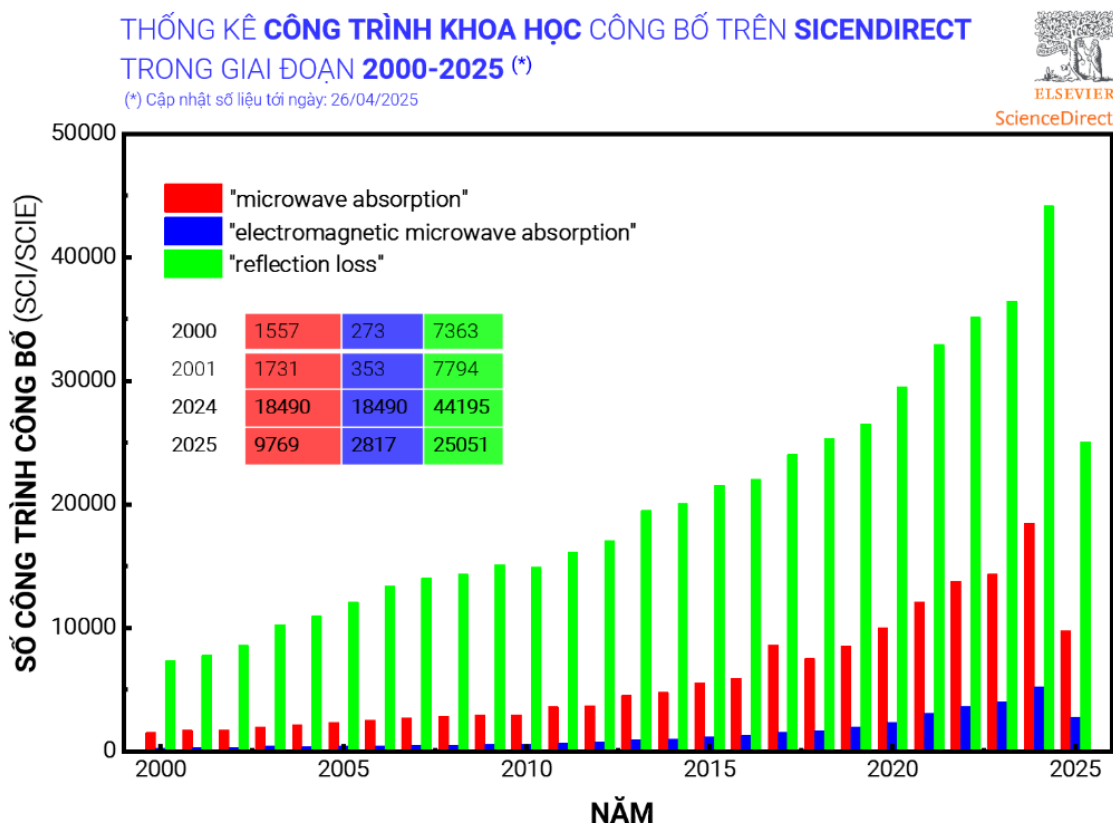
1.4.1. Vật liệu tổ hợp điện môi/từ ứng dụng trong tích trữ năng lượng

Trong nghiên cứu luận án này, quy trình chế tạo tụ điện gốm điện môi từ vật liệu BNKT không chỉ ở 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.

Hơn nữa, các vật liệu tổ hợp điện/từ BTO–Fe₃O₄ và BNKT–Fe₃O₄ 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

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.



Hình 1.1. Số lượng công bố theo năm chứa từ khóa liên quan đến hấp thụ sóng điện từ trên ScienceDirect, giai đoạn 2000–2025.

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 gốm điện môi cùng với những cơ chế chủ yếu trong hấp thụ sóng điện từ và các phương pháp đánh giá hiệu quả hấp thụ.

Chương 2

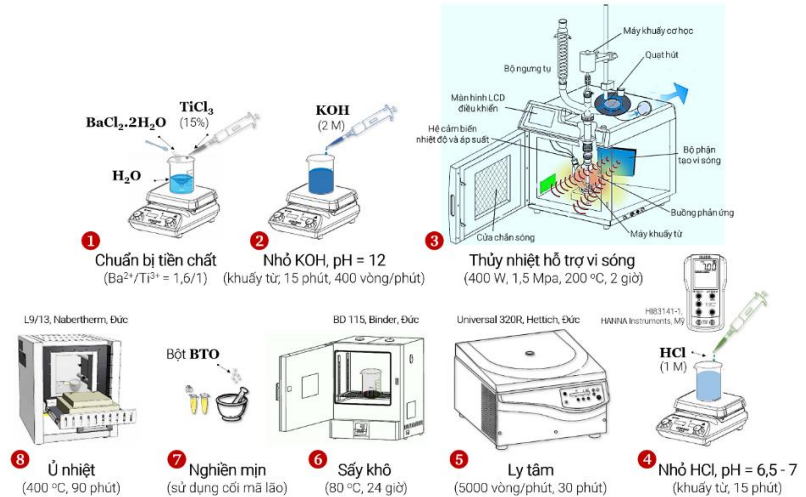
CÁC PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

Chương 2 trình bày các phương pháp thực nghiệm chủ yếu, bao gồm: chế tạo vật liệu cấu trúc micro–nano bằng các phương pháp hóa học (thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng, đồng kết tủa, sol–gel, đồng kết tủa hai bước) và phương pháp vật lý (nghiên bi ướt); quy trình chế tạo tụ gốm điện môi; đo đặc tính nạp–xả bằng mạch RC; và khảo sát tính chất hấp thụ sóng điện từ bằng hệ phân tích trở kháng với kỹ thuật đường truyền đồng trục.

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

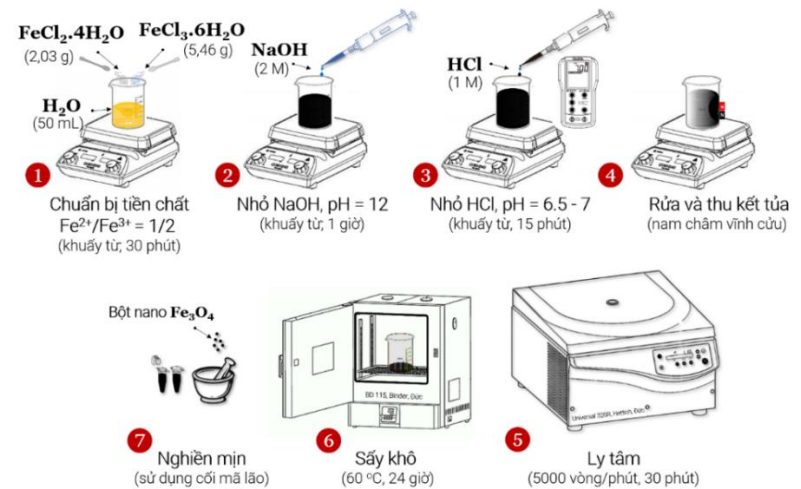
2.1.1. Chế tạo vật liệu BTO bằng phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng

Hình 2.1. Quy trình chế tạo BTO bằng phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng.



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

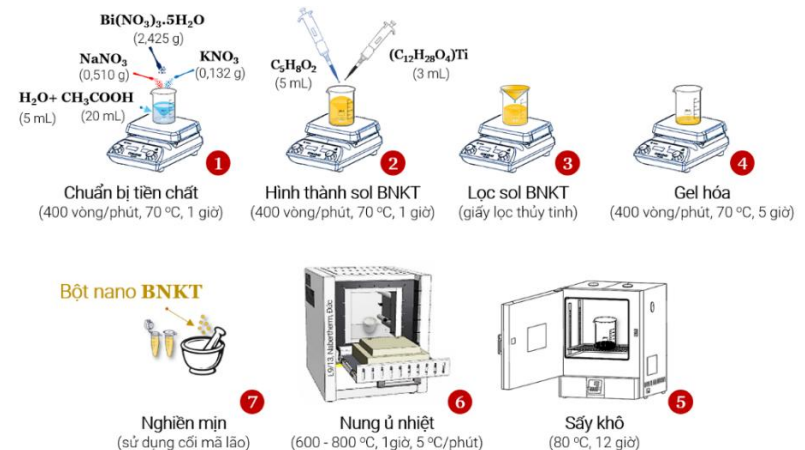
Hình 2.2. Quy trình chế tạo vật liệu Fe_3O_4 bằng phương pháp đồng kết tủa.



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

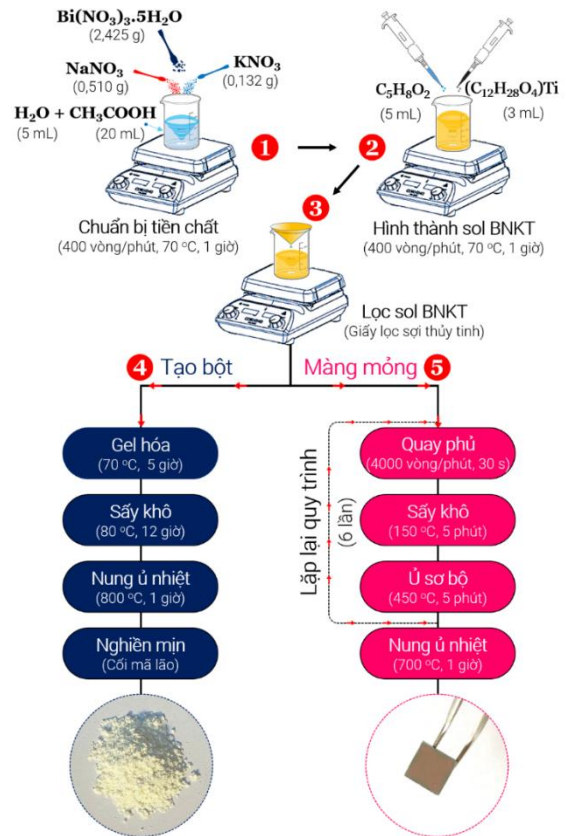
2.1.3.1. Quy trình chế tạo bột BNKT

Hình 2.3. Quy trình chế tạo bột BNKT



2.1.3.2. Quy trình chế tạo màng BNKT

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



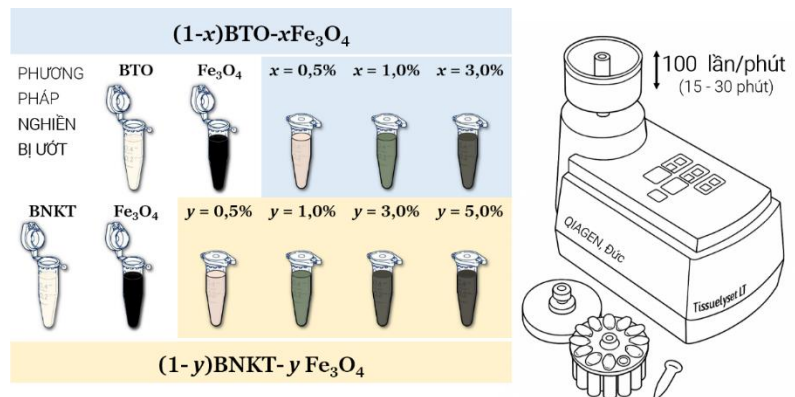
2.1.4. Chế tạo các vật liệu tổ hợp điện môi/ Fe_3O_4 cấu trúc micro-nano

Từ các bột nano đơn đã chế tạo (BTO, Fe_3O_4 , BNKT), các hệ tổ hợp BTO- Fe_3O_4 và BNKT- Fe_3O_4 được tổng hợp bằng phương pháp nghiền bi ướt, trong đó các thành phần được phối trộn trực tiếp. Đồng thời, từ BNKT đơn, việc phân tán vào dung dịch tiền chất chứa ion $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ trong quá trình đồng kết tủa cho phép hình thành hệ tổ hợp BNKT@ Fe_3O_4 . Trong luận án, cả hai phương pháp này được áp dụng song song để chế tạo và nghiên cứu các hệ vật liệu tổ hợp khác nhau.

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

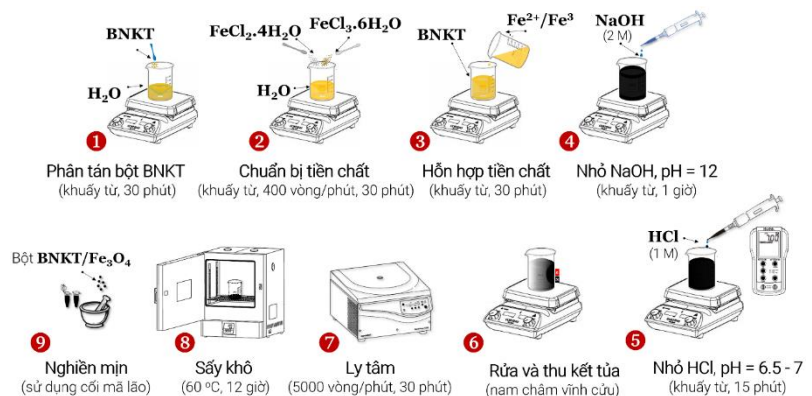
Hình 2.5. Hệ vật liệu tổ hợp chế tạo bằng phương pháp nghiền bi ướt.

Trong luận án này, hai hệ vật liệu tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$ với $x = 0; 0,5; 1; 3\%$ và $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$ với $y = 0; 0,5; 1; 3; 5\%$ (khối lượng).



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 2.6. 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.

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

2.2.1. Các phương pháp phân tích cấu trúc tinh thể:

(XRD, Raman)

2.2.2. Các phương pháp phân tích cấu trúc vi mô:

(SEM, EDX)

2.2.3. Phương pháp khảo sát tính chất quang:

(UV-Vis (UV-Vis DRS))

2.2.4. Phương pháp khảo sát tính chất từ:

(VSM)

2.2.5. Các phương pháp khảo sát tính chất điện:

2.2.1.1. Quy trình chế tạo tụ điện gốm

Hình 2.7. Quy trình chế tạo tụ điện gốm BNKT.

2.2.1.2. Phương pháp khảo sát tính chất điện môi:

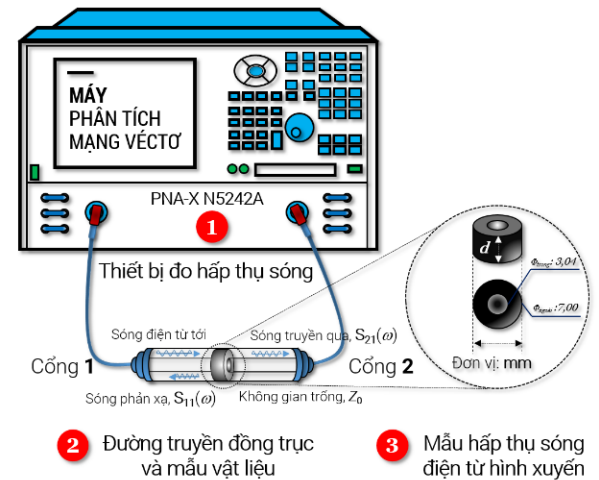
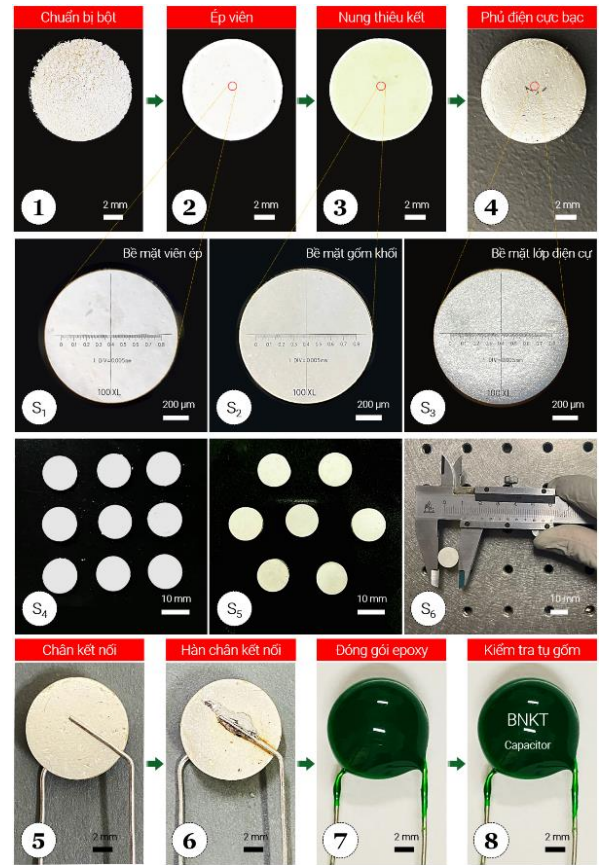
LCR Meter 3550 Tegram.

2.2.1.3. Phương pháp khảo sát tính chất sắt điện và tích trữ năng lượng: $P-E$

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

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.



Hình 2.8. Sơ đồ minh họa thiết bị khảo sát khả năng hấp thụ sóng điện từ của vật liệu tổ hợp $m\text{BNKT}@(1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$.

2.3. Kết luận chương 2

Chương này đã trình bày các phương pháp thực nghiệm được sử dụng trong luận án.

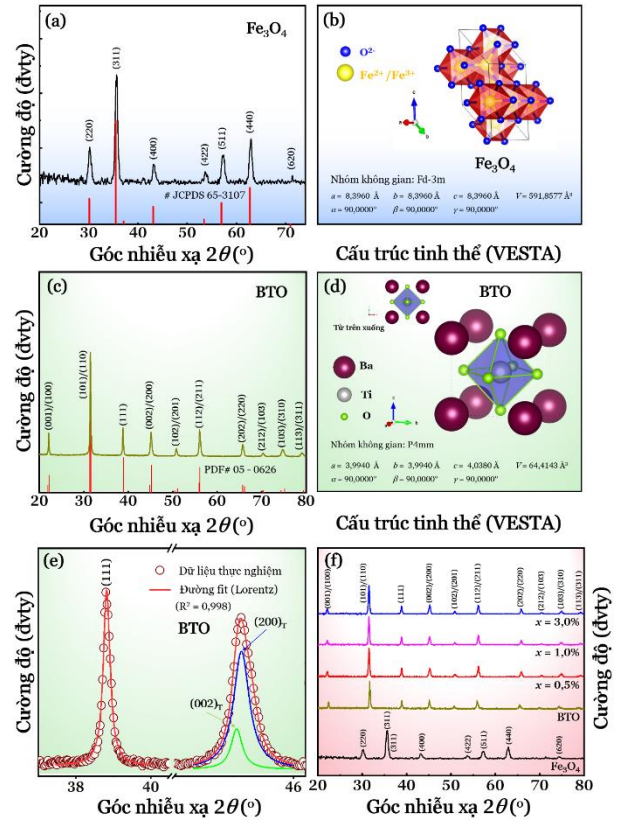
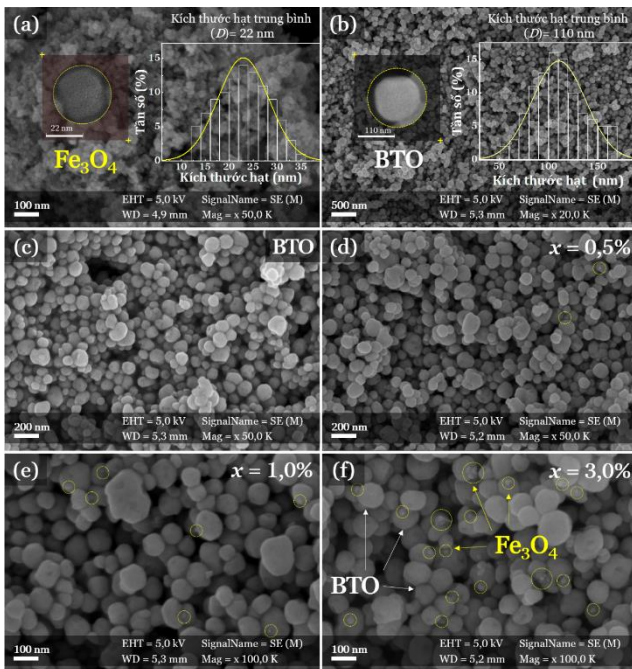
Chương 3.

KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU TỔ HỢP BTO-Fe₃O₄

Trong chương này vật liệu gồm nano BaTiO₃ (BTO) được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt hỗ trợ vi sóng, trong khi vật liệu từ tính nano Fe₃O₄ được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa. Sử dụng các vật liệu này, tổ hợp (1-x)BTO-xFe₃O₄ 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 XRD và phổ Raman; vi cấu trúc bề mặt bằng SEM, EDX. Ngoài ra, các tính chất quang, từ, 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

Hình 3.1. Giản đồ XRD của các mẫu vật liệu Fe₃O₄ (a), BTO (c), tổ hợp (1-x)BTO-xFe₃O₄ (f) và vùng 2θ mở rộng từ 37–46,2° của BTO (e). Cấu trúc tinh thể 3D của mẫu Fe₃O₄ (b) và BTO (d).



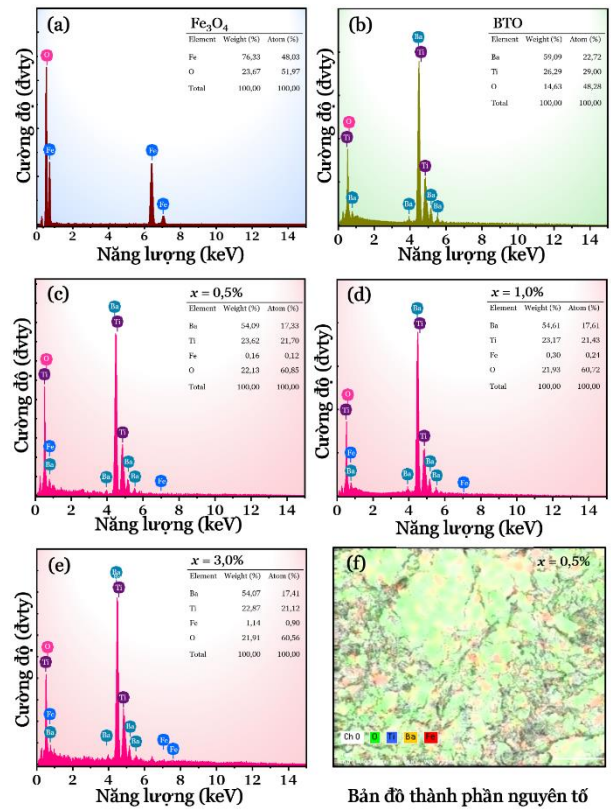
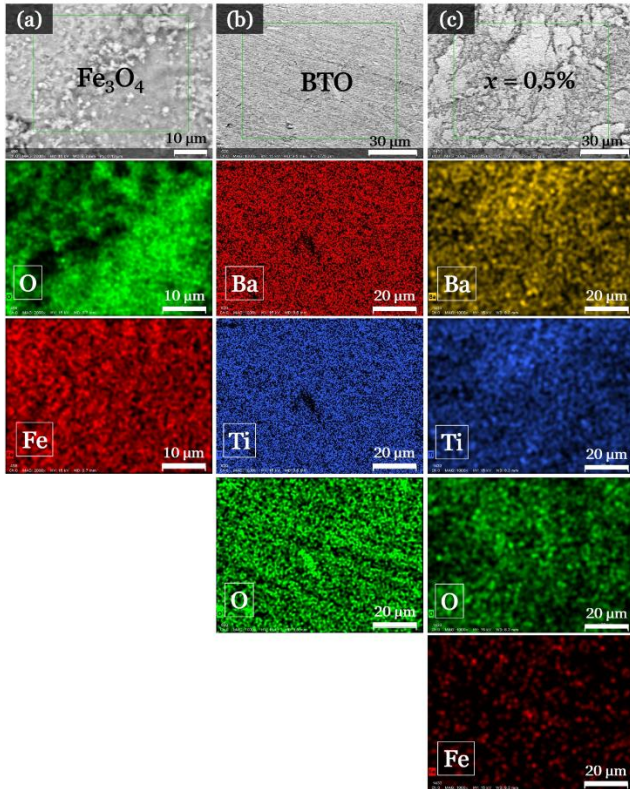
Hình 3.2. Phổ Raman của các mẫu vật liệu đơn Fe₃O₄ (a), BTO (b) và tổ hợp (1-x)BTO-xFe₃O₄ (c, d).

3.2. Cấu trúc vi mô

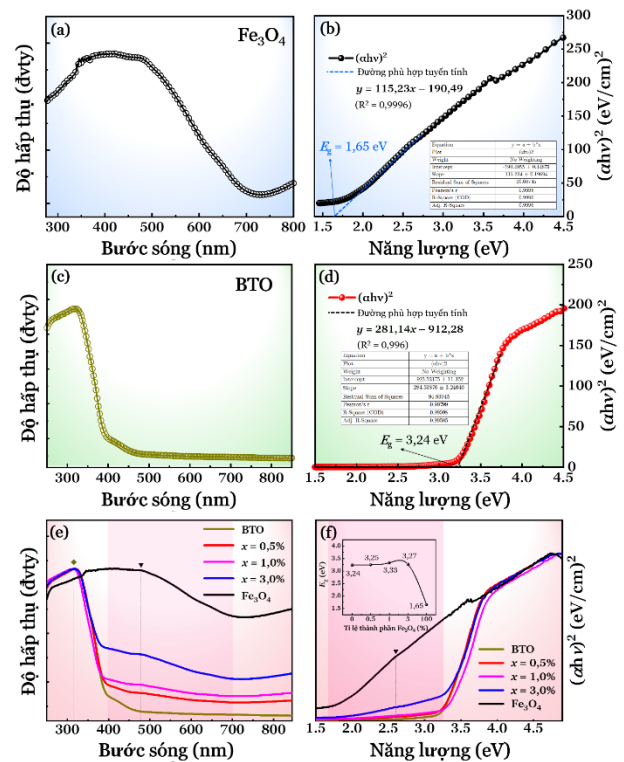
Hình 3.3. Ảnh SEM của các mẫu vật liệu Fe₃O₄ (a), BTO (b, c) và mẫu tổ hợp (1-x)BTO-xFe₃O₄ (d-f). Biểu đồ phân bố kích thước hạt trung bình của các mẫu đơn pha chèn thêm ở (a, b).

Hình 3.4. Phổ EDX của các mẫu 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).

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

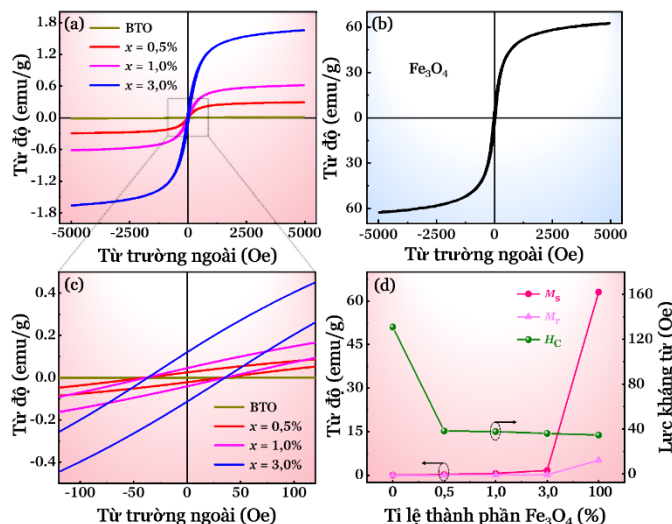


3.3. Tính chất quang



3.4. Tính chất từ

Hình 3.6. 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).

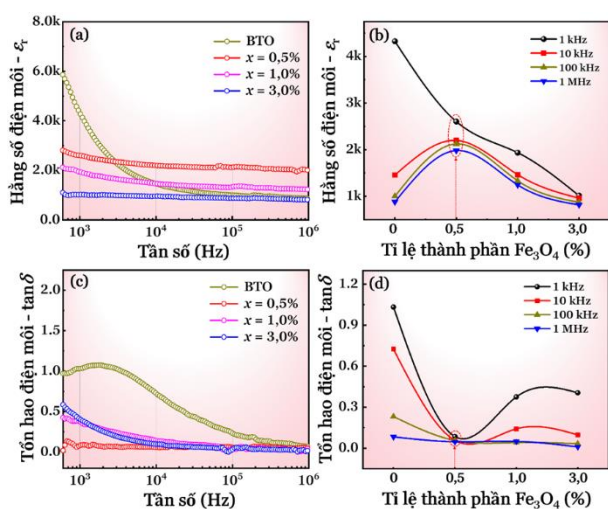


Hình 3.7. Phổ hấp thụ UV-Vis của các mẫu vật liệu Fe_3O_4 (a, b), BTO (c, d) và tổ hợp $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$ (e, f).

Bảng 3.1. Tính chất quang, từ tính của các mẫu bột BTO và $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$, cùng với các giá trị điện môi ở nhiệt độ phòng của các mẫu tụ gốm $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$.

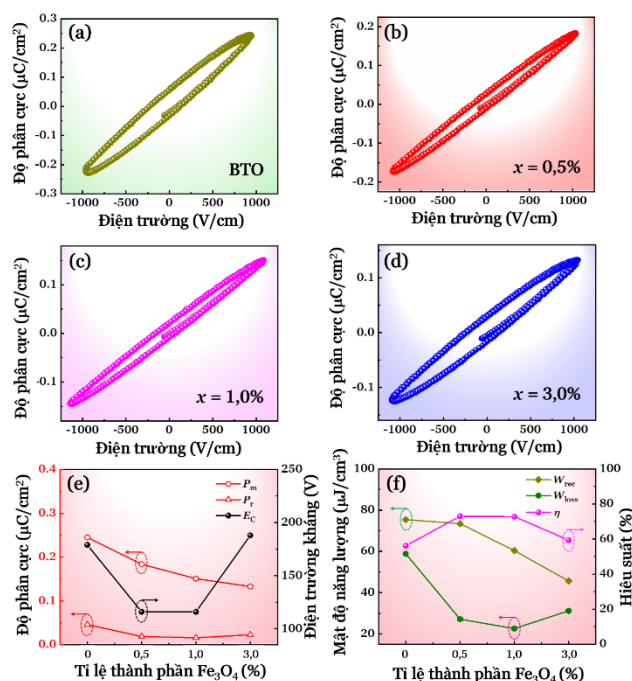
Tên mẫu	E_g (eV)	M_s (emu/g)	H_C (Oe)	M_r (emu/g)	Hằng số điện môi - ϵ_r				Độ tổn hao - $\tan\delta$			
					1 kHz	10 kHz	100 kHz	1 MHz	1 kHz	10 kHz	100 kHz	1 MHz
Fe_3O_4	1,65	63,10	34,70	5,1500	-	-	-	-	-	-	-	-
BTO	3,24	0,01	131,01	0,0006	4325,23	1457,09	1001,66	880,96	1,03	0,72	0,23	0,08
$x = 0,5\%$	3,25	0,29	38,38	0,0250	2603,18	2199,84	2124,51	1983,17	0,08	0,05	0,05	0,04
$x = 1,0\%$	3,33	0,62	37,80	0,0450	1937,31	1465,30	1334,44	1245,73	0,37	0,14	0,04	0,05
$x = 3,0\%$	3,27	1,65	36,17	0,1250	1013,71	960,96	872,93	817,02	0,40	0,09	0,03	0,01

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



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).

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 $(1-x)\text{BTO}-x\text{Fe}_3\text{O}_4$.



3.6. Kết luận chương 3

Chương 3 đã trình bày các nghiên cứu khảo sát về cấu trúc tinh thể và vi mô, tính chất quang, từ và điện của các vật liệu Fe_3O_4 , BaTiO_3 và tổ hợp $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($x = 0,5; 1$ và 3%). Kết quả cho thấy bên cạnh các vật liệu đơn, tổ hợp BTO- Fe_3O_4 đã được chế tạo với các tính chất đặc trưng. 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 thu được 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, cảm biến tần số cao và hệ thống tích trữ năng lượng.

Bảng 3.2. Tính chất sắt điện và giá trị mật độ lưu trữ, mật độ tổn hao và hiệu suất tích trữ năng lượng của các mẫu tụ gốm BTO và (1-x)BTO-xFe₃O₄ đã chế tạo.

Mẫu chế tạo	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

Chương 4.

KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU TỔ HỢP BNKT-Fe₃O₄

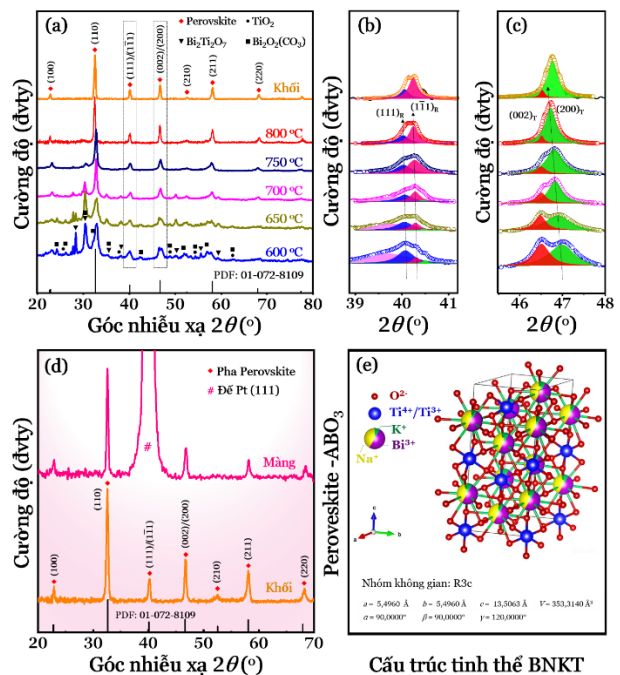
Vật liệu BNKT dạng hạt, khối và màng đã được nghiên cứu chế tạo bằng phương pháp sol-gel và vật liệu tổ hợp trên nền BNKT kết hợp với hạt nano Fe₃O₄ đã được tổng hợp bằng phương pháp nghiền bi ướt và phương pháp đồng kết tủa hai bước như đã trình bày chi tiết trong Chương 2. Chương 4 của luận án trình 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–Fe₃O₄ và BNKT@Fe₃O₄. 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. Kết quả nghiên cứu vật liệu BNKT

4.1.1. Cấu trúc tinh thể của vật liệu

Hình 4.1. Giải 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).

Tại $T_{\text{cal}} = 800^\circ\text{C}$, 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 $a = b = 3,8807 \text{ \AA}$, $c = 3,9223 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$).



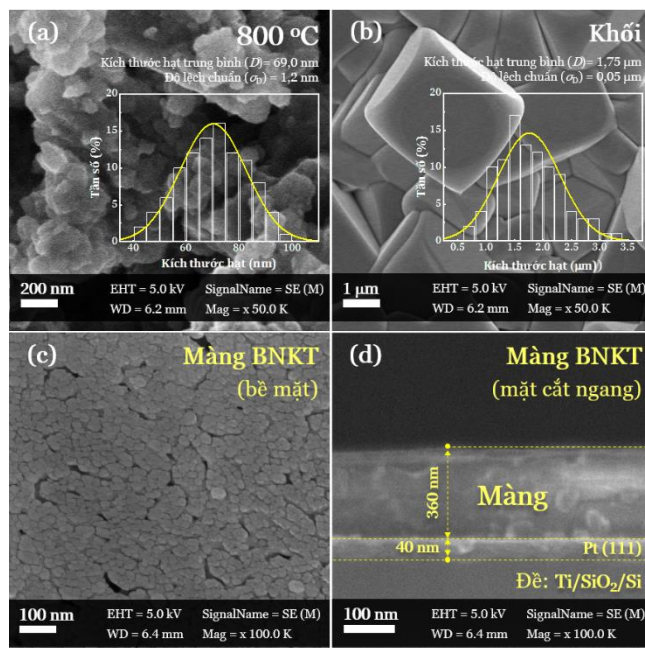
Hình 4.2. Phổ Raman của các mẫu bột BNKT được nung tại các nhiệt độ khác nhau và mẫu khối (a), các mẫu màng, khối và bột BNKT (b).

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).

4.1.2. Cấu trúc vi mô

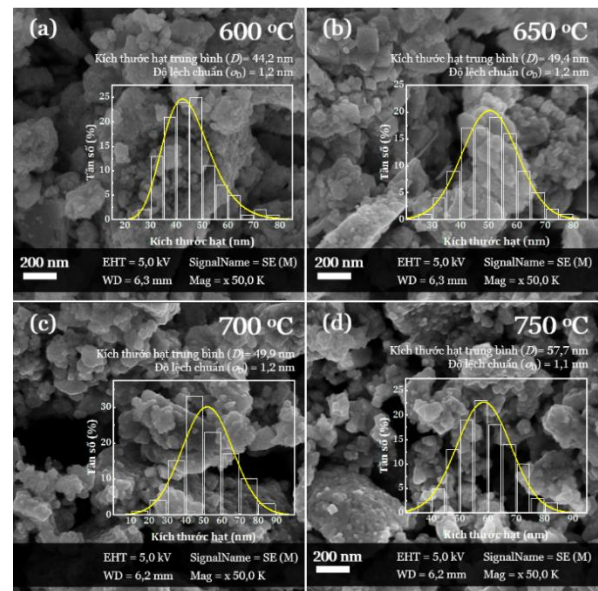
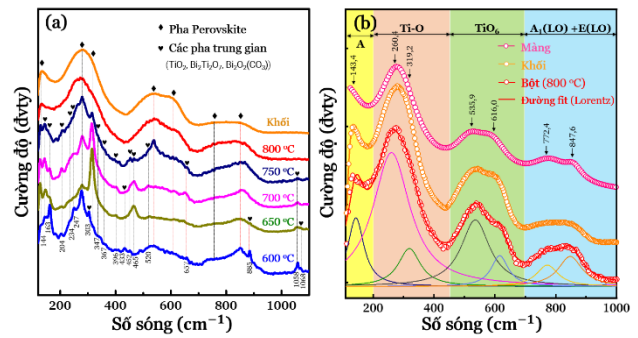
Hình 4.3. Ảnh SEM của các mẫu bột BNKT nung tại các nhiệt độ khác nhau.

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.



Bảng 4.1. Kích thước hạt trung bình, tính chất quang, từ của các mẫu bột BNKT.

T_{cal} (°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

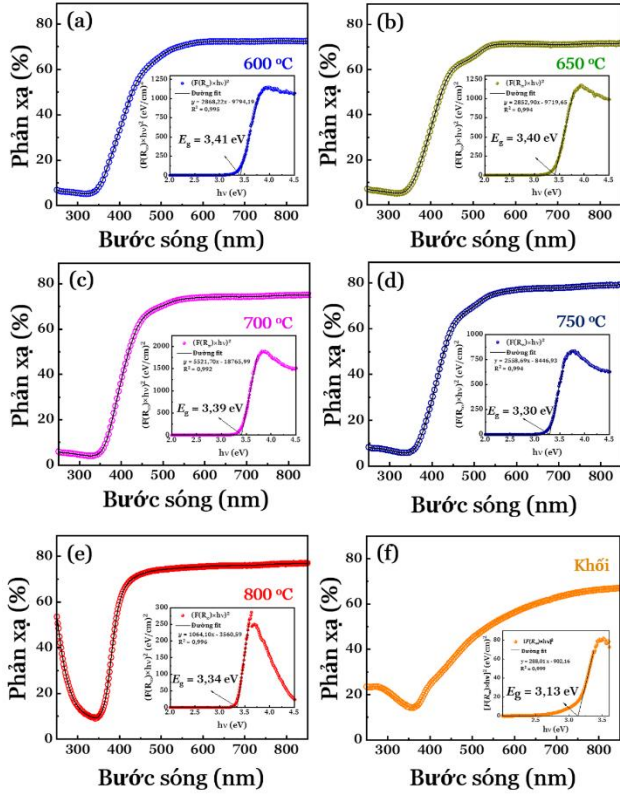


Hình 4.4. Ảnh SEM của các mẫu bột BNKT với $T_{\text{cal}} = 800$ °C (a), mẫu khối (b) và màng BNKT (c, d).

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 °C trong 2 giờ.

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

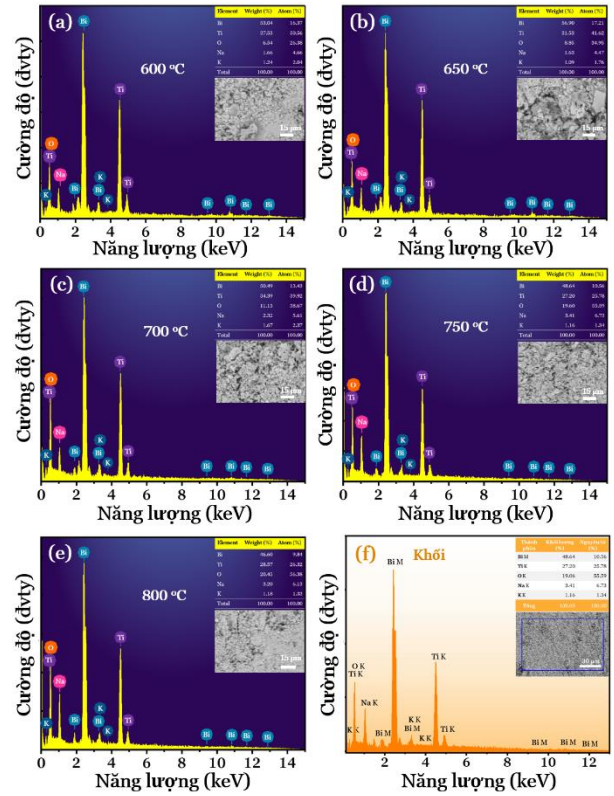


BNKT (a–e) và khối (f). Hình chèn là đồ thị Kubelka–Munk tương ứng của các mẫu.

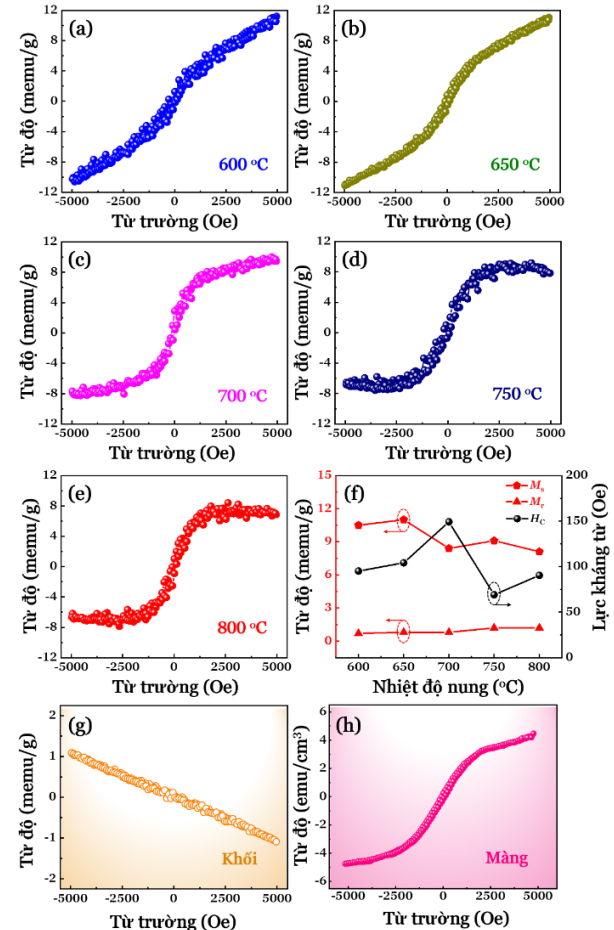
4.1.4. Tính chất từ

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 $T_{\text{cal}} = 800\text{ °C}$, các giá trị H_c và M_r lần lượt là $90,4\text{ Oe}$ và $1,2 \times 10^{-3}\text{ emu/g}$, tương đương với các giá trị 100 Oe và $0,8 \times 10^{-3}\text{ emu/g}$ đối với vật liệu $\text{Bi}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{TiO}_3\text{--BiFeO}_3$ hoặc 90 Oe và $0,3 \times 10^{-3}\text{ emu/g}$ đối với vật liệu $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ pha tạp Ni [38, 162]. 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 $89,5\text{ Oe}$, như Hình 4.7(h).



Hình 4.6. Phổ phản xạ khuếch tán của các mẫu bột



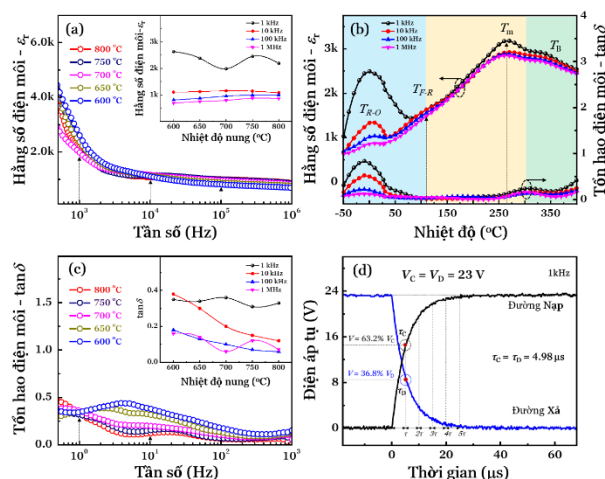
Bảng 4.2. Vi cấu trúc, tính chất quang, từ tính và sắt điện của các mẫu bột BNKT được nung trong 1 giờ tại các nhiệt độ khác nhau (600–800 °C), cùng với các giá trị hằng số điện môi (ϵ_r) và tổn hao điện môi ($\tan\delta$) tại 100 kHz và nhiệt độ phòng của các mẫu gốm tương ứng.

T_{cal} (°C)	$D \pm \sigma_D$ (nm)	E_g (eV)	M_s (memu/g)	H_C (Oe)	M_r (memu/g)	P_m ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_C (kV/cm)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	ϵ_r	$\tan\delta$
600	44,2 $\pm$ 1,2	3,41	10,5	95,1	0,7	4,51	7,73	4,20	809,5	0,18
650	49,4 $\pm$ 1,2	3,40	11,0	104,2	0,8	1,50	5,67	1,06	873,6	0,13
700	49,9 $\pm$ 1,2	3,39	8,4	149,1	0,8	0,76	5,66	0,44	955,2	0,10
750	57,7 $\pm$ 1,1	3,30	9,1	69,1	1,2	1,25	1,88	0,24	991,1	0,07
800	69,0 $\pm$ 1,2	3,34	8,1	90,4	1,2	1,40	1,81	0,23	997,2	0,06

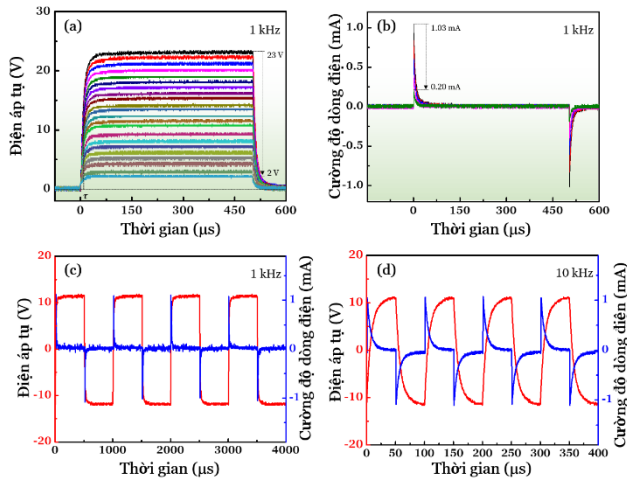
4.1.5. Tính chất điện môi, sắt điện và tích trữ năng lượng

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).

Bảng 4.3. Kích thước hạt gốm và giá trị hằng số điện môi (ϵ_r) tại 1 kHz và nhiệt độ phòng của mẫu gốm khối BNKT được so sánh với các mẫu gốm BNKT tổng hợp bằng các phương pháp khác nhau,

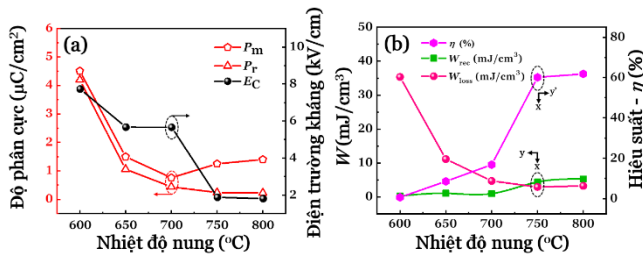


Gốm khối	Phương pháp	Điều kiện nung và thiêu kết		Kích thước hạt	ϵ_r	Tài liệu
$\text{Bi}_{1/2}(\text{Na}_{0,82}\text{K}_{0,18})_{1/2}\text{TiO}_3$	Phản ứng pha rắn	850 °C, 2 h	1175 °C, 2 h	1,1 μm	1899	[124]
$\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,25}\text{K}_{0,25}\text{TiO}_3$	Phản ứng pha rắn	600-1050 °C, 2 h	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

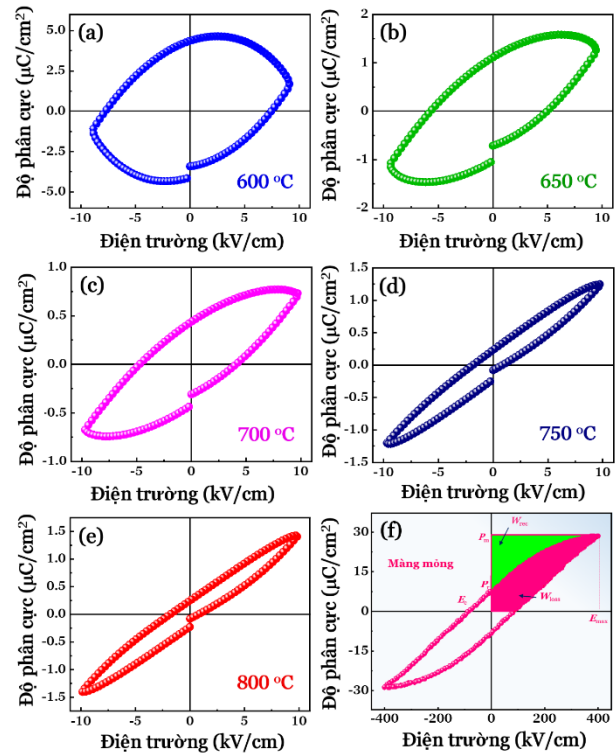


Hình 4.9. Đặc trưng điện áp, cường độ dòng điện và chu kỳ nạp – xả của tụ điện môi BNKT tại 1 kHz (a–c), 10 kHz (d).

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



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



Bảng 4.2. 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	$W_{\text{rec}} \text{ (J/cm}^3\text{)}$	$W_{\text{loss}} \text{ (J/cm}^3\text{)}$	$\eta \text{ (%)}$
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

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 $T_{\text{cal}} = 800 \text{ °C}$, như trong Bảng 4.4.

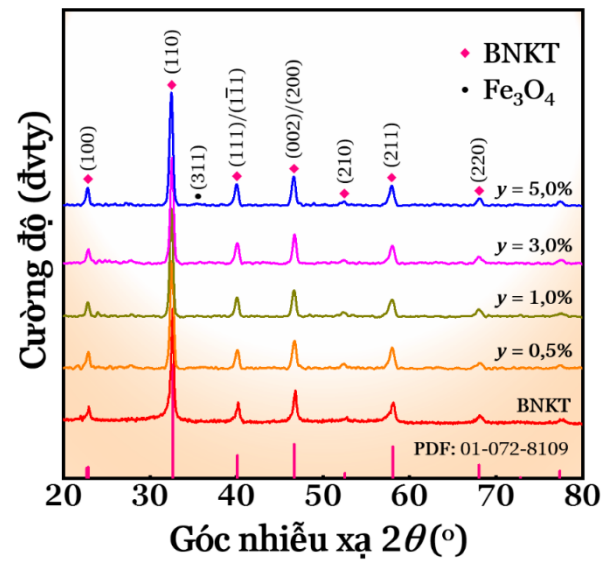
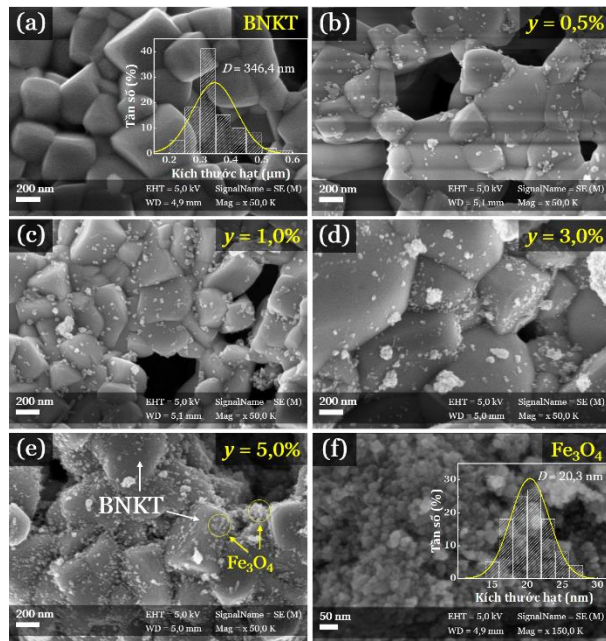
Đường cong điện trễ P – E của màng BNKT gần đạt trạng thái bão hòa ở điện trường 400 kV/cm như Hình 4.10(f). Các giá trị P_m , P_r và E_C cũng tăng lên đáng kể so với mẫu khối, tương ứng lần lượt là 28,59 $\mu\text{C/cm}^2$; 7,89 $\mu\text{C/cm}^2$ và 86,97 kV/cm.

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

4.2.1. Cấu trúc tinh thể

Hình 4.12. Biểu đồ XRD của mẫu bột BNKT và mẫu tổ hợp $(1-y)\text{BNKT}-y\text{Fe}_3\text{O}_4$.

4.2.2. Cấu trúc vi mô



Hình 4.13. Ảnh SEM của bột BNKT (a), Fe₃O₄ (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 Fe₃O₄

4.2.3. Tính chất từ tính

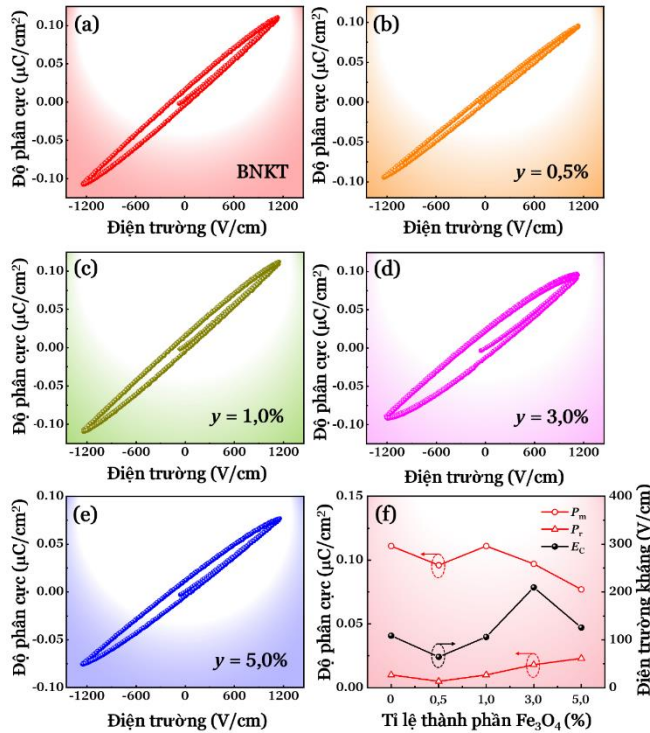
Bảng 4.5. Tính chất từ của các mẫu bột đơn pha và tổ hợp, cùng với các giá trị hằng số điện môi (ϵ_r), tổn hao điện môi ($\tan\delta$) ở nhiệt độ phòng của các mẫu tụ gốm.

Tên mẫu	M_s (emu/g)	H_C (Oe)	M_r (emu/g)	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
Fe ₃ O ₄	62,68	34,56	5,1490	-	-	-	-	-	-	-	-
BNKT	0,01	251,1	0,0017	2840,19	866,50	641,55	560,51	0,34	0,38	0,18	0,15
y = 0,5%	0,31	32,39	0,0105	1158,96	984,02	875,24	793,80	0,11	0,06	0,05	0,04
y = 1,0%	0,62	32,03	0,0260	993,52	863,69	798,01	748,65	0,18	0,11	0,07	0,06
y = 3,0%	1,65	30,45	0,0920	880,85	734,84	641,45	567,07	0,24	0,12	0,07	0,05
y = 5,0%	2,91	31,18	0,145	707,95	655,80	574,49	495,53	0,35	0,16	0,08	0,05

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



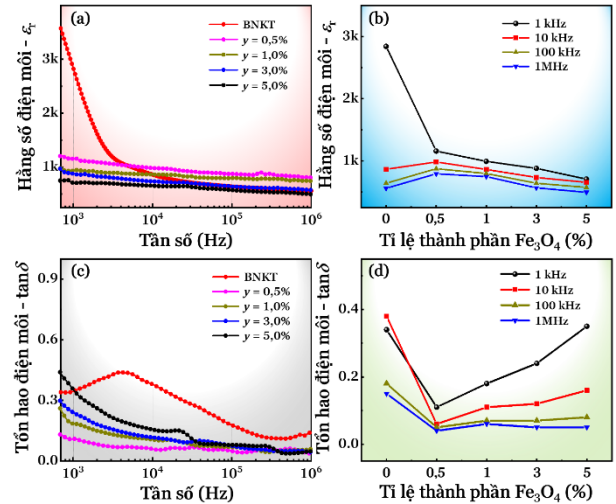
Hình 4.15. Sự phụ thuộc tần số, tỉ lệ thành phần Fe_3O_4 của của ϵ_r (a, b), $\tan\delta$ (c, d) của tụ gốm



Bảng 4.6. Giá trị mật độ lưu trữ, mật độ tổn hao và hiệu suất tích trữ năng lượng của các mẫu gốm và màng mỏng BNKT đã chế tạo.

Mẫu chế tạo	P_m ($\mu C/cm^3$)	P_r ($\mu C/cm^3$)	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

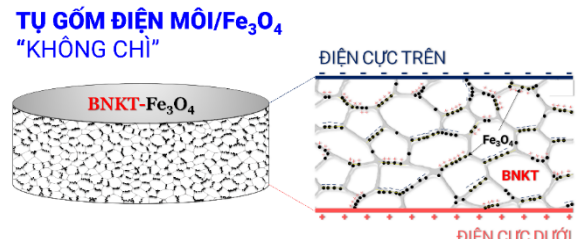
Hình 4.14. Ảnh chụp các viên nén từ bột BNKT và tổ hợp $(1-y)BNKT-yFe_3O_4$.



BNKT và tổ hợp $(1-y)BNKT-yFe_3O_4$.

Hình 4.16. Đường cong điện trễ của tụ gốm BNKT (a), tổ hợp $(1-y)BNKT-yFe_3O_4$ (b-e). Sự phụ thuộc tỉ lệ thành phần Fe_3O_4 của các thông số sắt điện (f).

Hình 4.17. Mô hình phân bố các hạt nano Fe_3O_4



trong nền BNKT của vật liệu tổ hợp $(1-y)BNKT-yFe_3O_4$.

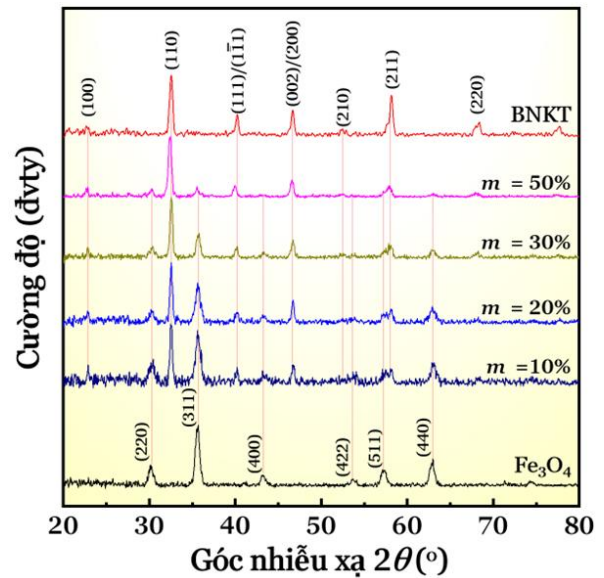
4.3. Kết quả nghiên cứu vật liệu tổ hợp BNKT@Fe₃O₄ chế tạo bằng kỹ thuật đồng kết tủa hai bước

Trong nghiên cứu này, vật liệu từ ferit spinel Fe₃O₄ được kết hợp với vật liệu điện môi perovskite không chì Bi_{0,5}(Na_{0,8}K_{0,2})_{0,5}TiO₃ 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 GHz và cơ chế hấp thụ sóng điện từ của vật liệu cũng được phân tích và làm rõ

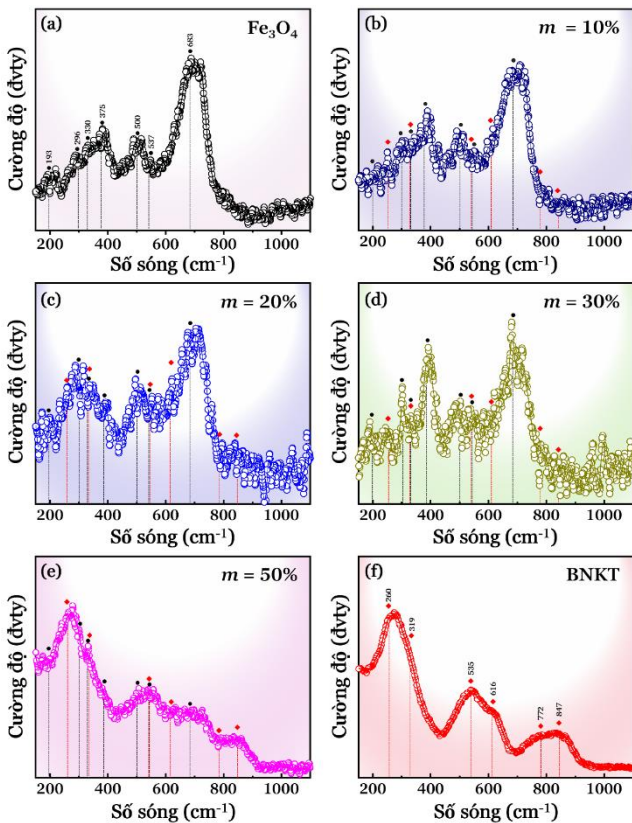
4.3.1. Cấu trúc tinh thể của vật liệu

Hình 4.18. Giảm đồ XRD của các mẫu Fe₃O₄, BNKT và tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Kết quả giảm 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 Fe₃O₄ 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.

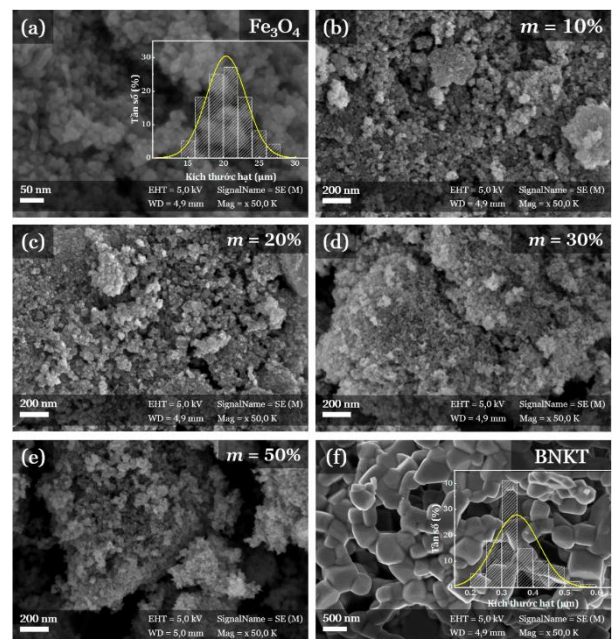


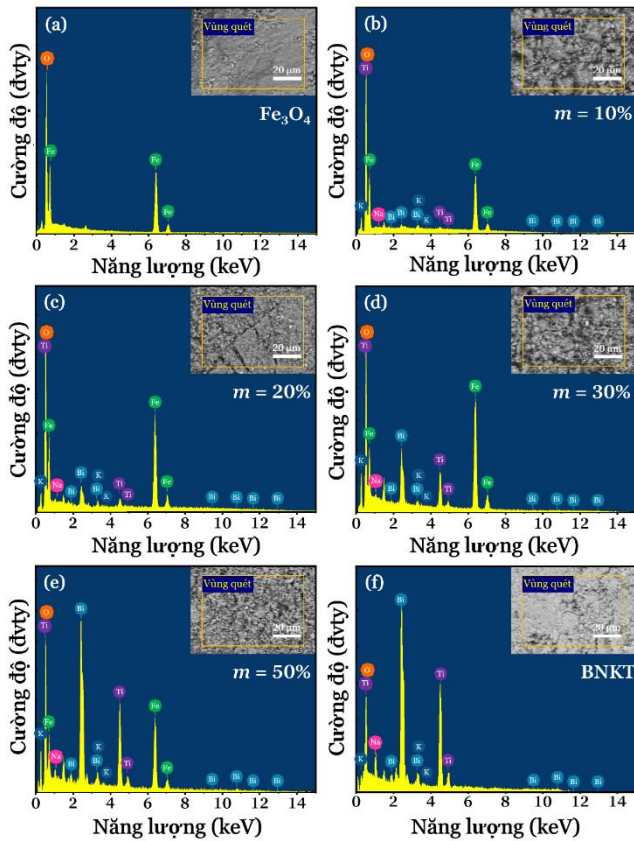
Hình 4.19. Phổ Raman của mẫu bột Fe₃O₄ (a), BNKT (f) và tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ (b–e).



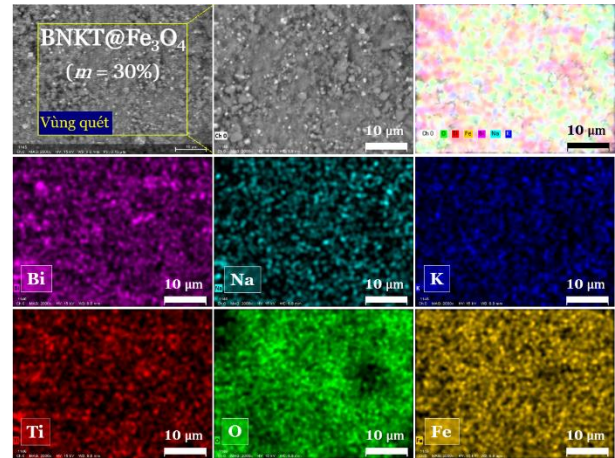
Hình 4.20. Ảnh SEM của các mẫu Fe₃O₄ (a), BNKT (f) và tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$.

4.3.2. Cấu trúc vi mô





Hình 4.21. 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 là khu vực được lựa chọn ngẫu nhiên để phân tích.



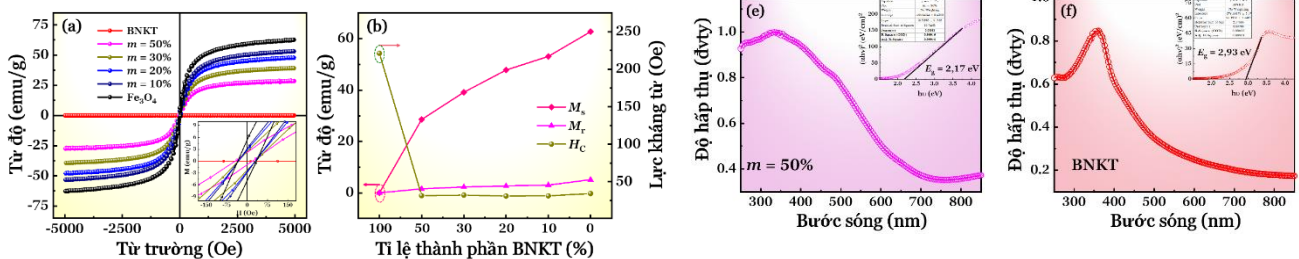
Hình 4.22. Bản đồ phân bố nguyên tố của tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($m = 30\%$).

4.3.3. Tính chất quang

Hình 4.23. Phổ UV-Vis, biểu đồ Tauc của các mẫu Fe_3O_4 (a), BNKT (f) và $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ (b-e).

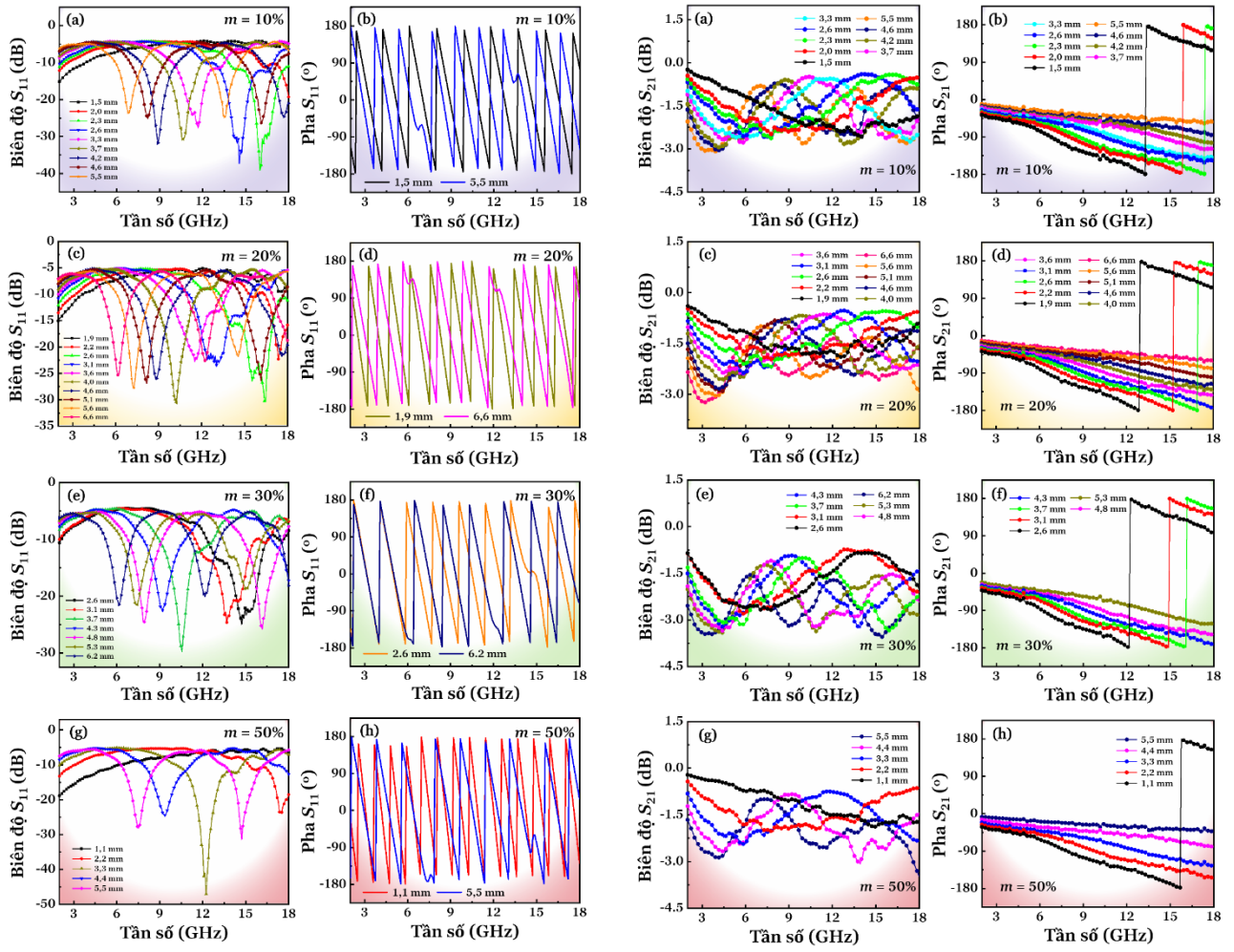
4.3.4. Tính chất từ

Hình 4.24. 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).

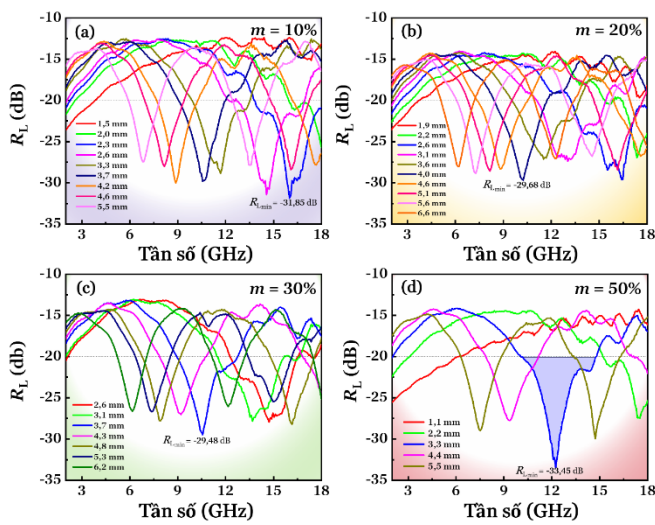


Tên mẫu	E_g (eV)	M_s (emu/g)	H_C (Oe)	M_r (emu/g)
Fe_3O_4	1,65	62,68	34,56	5,15
$m = 10\%$	1,87	53,11	31,20	3,01
$m = 20\%$	1,94	47,78	30,95	2,68
$m = 30\%$	1,94	39,15	32,23	2,29
$m = 50\%$	2,17	28,54	31,55	1,55
BNKT	2,93	0,01	251,1	0,0017

4.3.5. Khả năng hấp thụ sóng điện từ của vật liệu

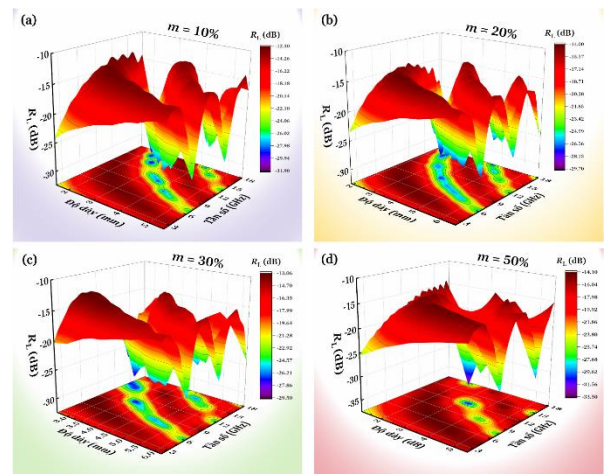


Hình 4.25. Sự thay đổi của biên độ và pha của S_{11} , S_{21} của vật liệu tổ hợp $m\text{BNKT}@(1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ với các độ dày khác nhau theo tần số.



Hình 4.27. 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 4.26. 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.

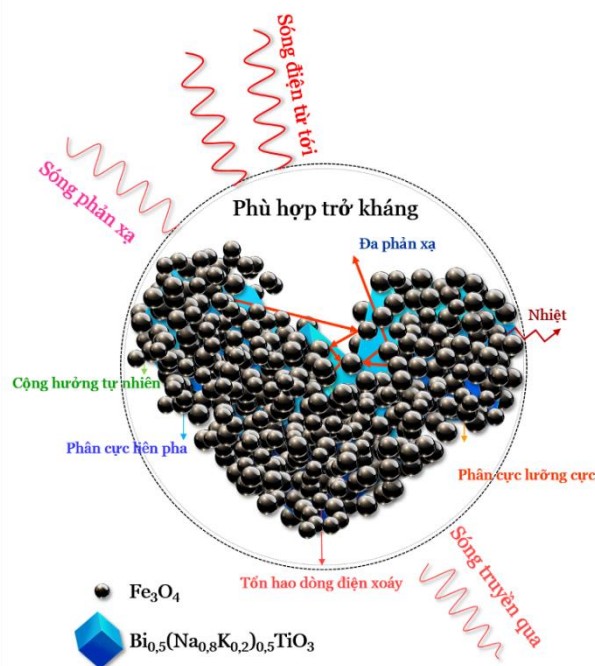


Đặc biệt, mẫu $m = 50\%$ thể hiện hiệu suất hấp thụ vượt trội, với $R_{L(\min)} = -33,45$ dB tại 12,24 GHz, tương ứng khả năng hấp thụ 99,95%. Mẫu này đồng thời đạt dải $EBA_{(-20)}$ rộng $\sim 4,77$ GHz (10–14,77 GHz), được đánh dấu bằng vùng màu xanh trên Hình 4.30(d), trong khi độ dày chỉ khoảng 3,3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

Điện 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.

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 điện 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 4.28. Cơ chế hấp thụ sóng điện từ của vật liệu tổ hợp $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$.

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 .

Bảng 4.8. Khả năng hấp thụ vi sóng của một số vật liệu đơn và vật liệu 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 ₃ O ₄	Parrafin wax	60	6,0	-21,20	5,60	3,30 ₍₋₁₀₎	[170]
p-Fe ₃ O 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 ₃ O ₄ @ZnO	Parrafin wax	50	3,5	-22,96	12,45	5,90 ₍₋₁₀₎	[177]
Fe ₃ O ₄ @BaTiO ₃ /RGO	Parrafin wax	50	4,0	-38,20	5,00	13,90 ₍₋₁₀₎	[123]
Fe ₃ O ₄ /SWCNT	Parrafin wax	30	2,5	-36,90	10,50	5,50 ₍₋₁₀₎	[73]
Fe ₃ O ₄ /BaTiO ₃	Parrafin wax	75	2,2	-47,40	12,26	5,00 ₍₋₁₀₎	[57]
Fe ₃ O ₄ /Cu	Parrafin wax	70	1,9	-53,43	16,14	5,84 ₍₋₁₀₎	[41]
e-Fe ₃ O ₄ /C	Parrafin	40	2,6	-54,38	12,40	3,15 ₍₋₁₀₎	[194]
RGO/Fe ₃ O ₄	Parrafin wax	30	2,4	-47,20	13,85	6,40 ₍₋₁₀₎	[67]
BaFe ₁₂ O ₁₉ @Fe ₃ O ₄	Parrafin wax	60	2,5	-36,60	11,60	1,30 ₍₋₁₀₎	[87]
PalygorskiteFe ₃ O ₄	Parrafin wax	50	5,9	-40,41	4,80	2,00 ₍₋₁₀₎	[174]
C@Fe ₃ O ₄	Parrafin	-	3,0	-45,00	12,80	5,90 ₍₋₁₀₎	[147]
$m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$; $m = 10\%$	Parrafin wax	50	2,3	-31,85	16,05	4,30 ₍₋₂₀₎	Luận án
$m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$; $m = 20\%$	Parrafin wax	50	4,0	-29,69	10,24	3,40 ₍₋₂₀₎	Luận án
$m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$; $m = 30\%$	Parrafin wax	50	3,7	-29,48	10,56	3,97 ₍₋₂₀₎	Luận án
$m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$; $m = 50\%$	Parrafin wax	50	3,3	-33,45	12,24	4,77 ₍₋₂₀₎	Luận án

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 BNKT-Fe₃O₄, BNKT@Fe₃O₄ 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 $R_{L(\min)} = -33,45$ dB) tại 12,24 GHz, với băng thông rộng 4,77 GHz ($|R_L| > 20$ dB) và độ dày chỉ 3,3 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 $m\text{BNKT}@ (1-m)\text{Fe}_3\text{O}_4$ bằng 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 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 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]. **Co Dang Nguyen**, Duong Xuan Nguyen, Hung Duy Tran, Thanh Van Hoang, Thang Van Pham, Quan Duc Ngo, Tiep Huy Nguyen, Viet Quoc Dong, Ha Tran Nguyen, Lam Dinh Nguyen, Long The Phan, Dung Duc Dang, Tu Dinh Bui, Thang Duc Pham, “*Influence of Calcination Temperature on Characteristics of $Bi_{1/2}(Na_{0.8}K_{0.2})_{1/2}TiO_3$ Powders and Dielectric Properties of Ceramics by Sol-Gel Method*”, (2025), Journal of Electroceramics. Doi: 10.1007/s10832-025-00422-z.
- [2]. **Co Dang Nguyen**, Viet Quoc Dong, Hung Duy Tran, Vu Quang Dinh, Lan Thi Nguyen, Vinh Huu Dang, Canh Tuan Nguyen, Giang Thi Huong Do, Long The Phan, Quan Duc Ngo, Thang Van Phang, Dung Duc Dang, Tu Dinh Bui, Thang Duc Pham, “*Fabrication process of ceramic capacitor derived from lead-free $Bi_{0.5}(Na_{0.8}K_{0.2})_{0.5}TiO_3$ bulk and powder synthesized via sol-gel method*”, (2025), Applied Physic A, V 131 (36). Doi: 10.1007/s00339-024-08162-7.
- [3]. Trần Duy Hưng, **Nguyễn Đăng Co***, Hồ Thị Anh, Đặng Hữu Vinh, Lương Việt Hoàng, Ngô Đức Quân, Đặng Đức Dũng, Nguyễn Thị Lan, Phạm Đức Thắng, Bùi Đình Tú, “*Nghiên cứu cải thiện tính chất từ và điện môi của vật liệu tổ hợp $(1-x)Bi_{0.5}(Na_{0.8}K_{0.2})_{0.5}TiO_3 - xFe_3O_4$ ứng dụng trong tụ điện gốm*”, (2024), Proceedings of the 4th Student Forum on Frontiers in Sustainability, December 17, 2023, Hanoi, Vietnam, pp. 162-167.
- [4]. **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, “*Synthesis and Microwave Absorption Properties of Novel $Bi_{1/2}(Na_{0.8}K_{0.2})_{1/2}TiO_3 - Fe_3O_4$ Composite*”, (2023), Materials Transactions, V. 64, 10, pp. 2450-2456. Doi:10.2320/matertrans.MT-MG2022026.
- [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, “*Broadband Microwave Absorption Properties of Fe_3O_4 -BNKT Composites in 2-18 GHz*”, (2023), 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.
- [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, “*Magnetic, Ferroelectric and Energy Storage Properties of Bismuth Sodium- Potassium Titanate Lead-Free Ceramic and Thin Film Prepared by Sol-Gel Method*”, (2023), 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.
- [7]. **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, “*Synthesis, Characterization and Microwave Absorption Properties of Lead-Free $Bi_{0.5}(Na_{0.80}K_{0.20})_{0.5}TiO_3$ by Sol-Gel Method*”, (2022), VNU Journal of Science: Mathematics – Physics, Vol. 38, No. 1, pp.76-87. Doi:10.25073/25881124/vnumap.4665.

Danh mục này gồm **07** công trình./.