

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA SỰ PHA TẠP Co LÊN CÁC ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x = 0 - 0.4$)

Lê Thị Phương Thảo^{1*}, Nguyễn Thị Tường Vi², Lê Vũ Trường Sơn¹,
Trịnh Ngọc Đạt¹, Nguyễn Thành Nghiê^{3,4}, Nguyễn Trường Thọ⁴,
Đoàn Phan Thảo Tiên³, Đinh Thanh Khản¹,
Đỗ Danh Bích², Đặng Ngọc Toàn^{5,6*}

¹Khoa Lý - Hóa, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Đà Nẵng

²Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

³Viện Nghiên cứu và Ứng dụng công nghệ Nha Trang -
Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

⁴Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

⁵Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao, Đại học Duy Tân

⁶Khoa Khoa học Tự nhiên, Đại học Duy Tân

*Email: ltpthao@ued.udn.vn; dangngoctoan1@duytan.edu.vn

Ngày nhận bài: 17/9/2025; ngày hoàn thành phản biện: 12/10/2025; ngày duyệt đăng: 16/10/2025

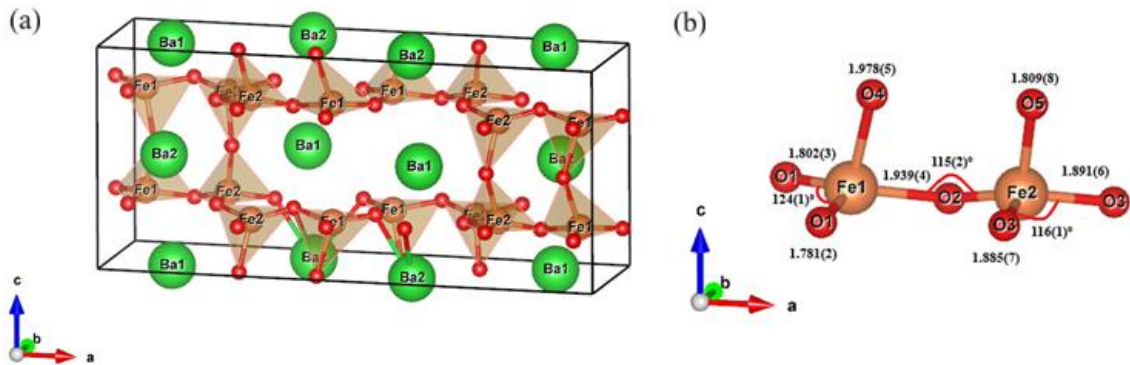
TÓM TẮT

Ảnh hưởng của sự pha tạp Co lên cấu trúc tinh thể, hình thái bề mặt, các mode dao động và tính chất quang của hệ vật liệu $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,4$), được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn, đã được nghiên cứu một cách hệ thống thông qua các phép đo nhiễu xạ tia X (XRD), chụp ảnh bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM), phổ tán xạ Raman và phổ hấp thụ UV-Vis. Các kết quả cho thấy sự pha tạp của Co vào vị trí Fe không thay đổi cấu trúc tinh thể trực thoi thuộc nhóm không gian $\text{Bb2}_1\text{m}$, tuy nhiên tạo ra sự giảm trong các hằng số mạng và thể tích ô cơ sở cũng như ảnh hưởng mạnh đến các chiều dài và góc liên kết giữa các ion Fe^{3+} và O^{2-} . Bề mặt của vật liệu BaFe_2O_4 từ gồ ghề chuyển sang phẳng và kích thước hạt tăng mạnh khi pha tạp Co. Kết quả Raman cho thấy sự tăng cường đáng kể của các mode dao động liên quan đến tứ diện FeO_4 , chứng tỏ sự thay thế của Co vào vị trí của Fe trong vật liệu $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$. Kết quả đo UV-Vis cho thấy độ rộng vùng cấm của hệ vật liệu có xu hướng giảm khi tăng hàm lượng Co. Điều này được cho là do sự hình thành các mức năng lượng trong vùng cấm của vật liệu BaFe_2O_4 , liên quan đến các biến dạng cục bộ khi ion Co thay thế vị trí của ion Fe trong cấu trúc của vật liệu BaFe_2O_4 .

Từ khóa: barium ferrite, pha tạp Co, đa pha điện từ, nhiễu xạ tia X, Raman, UV-Vis.

1. MỞ ĐẦU

Các vật liệu ferrite đã và đang thu hút sự quan tâm nghiên cứu rộng rãi do khả năng ứng dụng của chúng trong các thiết bị điện từ như thiết bị lưu trữ, cảm biến, spintronic, hấp thụ sóng viba và radar..., cũng như các tính chất vật lý thú vị của chúng [1–3]. Phụ thuộc vào cấu trúc, các vật liệu ferrite có thể phân loại thành spinel, hexaferrite, garnet và orthoferrite. Barium ferrite (BaFe_2O_4) thuộc vào nhóm orthoferrite với cấu trúc tinh thể dạng trục thoi (nhóm không gian $\text{Bb2}_1\text{m}$). Cấu trúc tinh thể của BaFe_2O_4 được mô tả trong Hình 1. Mỗi ô cơ sở của BaFe_2O_4 chứa 8 ion Ba^{2+} , 16 ion Fe^{3+} và 32 ion O^{2-} . Các ion Fe^{3+} nằm ở tâm của các tứ diện FeO_4 và được chia thành Fe1 và Fe2 với cấu hình khác nhau như Hình 1(b). Các ion Ba^{2+} cũng nằm ở hai tọa độ khác nhau, Ba1 và Ba2, lần lượt được bao quanh bởi 7 và 11 ion O^{2-} [2]. BaFe_2O_4 lúc đầu được phát hiện như là một pha phụ khi tổng hợp vật liệu barium hexaferrite $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [2]. Gần đây, BaFe_2O_4 đã được quan tâm nghiên cứu nhiều do các đặc tính nổi trội như tồn tại pha sắt từ với nhiệt độ chuyển pha lớn ($T_c \sim 700 \text{ K}$) và lực kháng từ cao ($H_c \sim 4000 \text{ Oe}$) [4], ứng dụng trong các lĩnh vực như lưu trữ từ tính và nam châm vĩnh cửu. Các nghiên cứu cũng cho thấy BaFe_2O_4 có độ từ thẩm và hằng số điện môi và độ rộng vùng cấm phù hợp cho ứng dụng trong hấp thụ sóng vi ba và xúc tác quang [5,6].



Hình 1. (a) Ô đơn vị với cấu trúc tinh thể dạng trục thoi và (b) các tứ diện FeO_4 chứa ion Fe1 và Fe2.

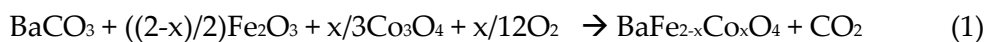
Tương tự như các ferrite khác, các tính chất vật lý của vật liệu BaFe_2O_4 bị ảnh hưởng khi pha tạp vào các vị trí của Ba^{2+} và/hoặc Fe^{3+} [7,8]. Việc pha tạp Sr vào vị trí Ba tạo ra một chuyển pha cấu trúc trong hệ vật liệu $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ từ pha trục thoi của BaFe_2O_4 sang pha hình thoi của $\text{BaSrFe}_3\text{O}_8$ bắt đầu tại $x = 0,3$ và hoàn toàn tại $x = 0,5$ [8]. Dilip và cộng sự chế tạo các vật liệu BaFe_2O_4 pha tạp các ion khác nhau Co, Ni và Mn bằng phương pháp nổ và phát hiện các vật liệu với ion pha tạp khác nhau có hình thái, kích thước hạt và độ từ hóa bão hòa cũng như lực kháng từ khác nhau [7]. Wei Long và cộng sự phát hiện sự giảm của độ từ hóa bão hòa và sự tăng cường tính chất xúc tác trong vật liệu $\text{Ba}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Fe}_2\text{O}_{4+\delta}$ theo nồng độ pha tạp Ti [9]. Shahid Khan và cộng sự đã nghiên cứu ảnh hưởng của sự pha tạp Ag trong các tính chất cấu trúc, điện, từ và quang của hệ vật liệu $\text{Ba}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0-0,5$) và phát hiện cấu trúc trục thoi vẫn bền vững

nhưng có sự chuyển từ nhóm không gian $Pnma-62$ to $Bb2_1m-36$ tại $x = 0,5$ [10]. Độ từ hóa bão hòa tăng mạnh, trong khi lực kháng từ giảm nhẹ theo nồng độ pha tạp Ag [10]. Độ phân cực điện của hệ vật liệu $Ba_{1-x}Ag_xFe_2O_4$ ($x = 0-0,5$) giảm do sự tăng độ dẫn điện theo nồng độ Ag. Sự pha tạp Ag có xu hướng làm tăng độ rộng vùng cấm của hệ vật liệu $Ba_{1-x}Ag_xFe_2O_4$, liên quan đến những biến dạng cấu trúc tinh thể cục bộ do pha tạp. Ngoài ra, sự pha tạp Ag còn làm tăng khả năng hấp thụ ánh sáng mặt trời của hệ vật liệu $Ba_{1-x}Ag_xFe_2O_4$ cho các ứng dụng quang điện [10].

Như phân tích ở trên, việc pha tạp có ảnh hưởng rất lớn đến các tính chất của hệ vật liệu $BaFe_2O_4$. Tuy nhiên, các nghiên cứu trên tập trung vào việc ảnh hưởng của sự pha tạp tại vị trí của Ba^{2+} mà chưa nhiều nghiên cứu thực hiện đối với sự pha tạp tại vị trí Fe^{3+} . Trong nghiên cứu này, chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của sự pha tạp Co lên các đặc trưng cấu trúc và tính chất quang của vật liệu $BaFe_{2-x}Co_xO_4$ ($0 \leq x \leq 0,4$) được chế tạo bằng phương pháp trạng thái rắn thông qua các phép đo nhiễu xạ tia X (XRD), chụp ảnh bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (SEM), tán xạ Raman và phổ hấp thụ UV-Vis.

2. THỰC NGHIỆM

Các vật liệu $BaFe_{2-x}Co_xO_4$ ($0 \leq x \leq 0,4$) được tổng hợp bằng phương pháp phản ứng pha rắn từ ba tiền chất dạng oxit có độ tinh khiết cao ($> 99\%$): $BaCO_3$, Fe_2O_3 và Co_3O_4 . Đầu tiên, các tiền chất trên được cân chính xác theo tỷ lệ mol tương ứng với công thức hoá học:

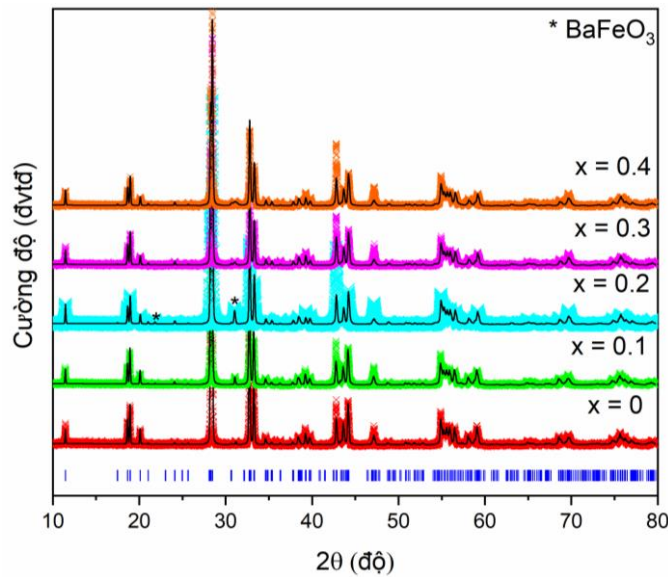


Sau khi cân, các tiền chất được nghiền trộn đều trong cối agate trong thời gian từ 3 giờ, nhằm đảm bảo sự phân bố đồng đều giữa các hạt và tăng hiệu suất phản ứng hóa học. Bột sau khi nghiền được sấy khô ở $100^\circ C$ trong 12 giờ để loại bỏ dung môi và ngăn chặn sự hấp phụ ẩm trước khi ép viên. Tiếp theo, bột khô được ép thành viên nén (pellet) có đường kính khoảng 10 mm và độ dày 1–2 mm bằng máy ép thủy lực dưới áp suất khoảng 5–10 tấn/cm². Các viên nén sau đó được nung thiêu kết ở nhiệt độ $1150^\circ C$ trong 06 giờ với tốc độ gia nhiệt $5^\circ C/phút$. Các mẫu sau khi nung được làm nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng. Các đặc trưng cấu trúc, hình thái hạt, mode dao động Raman và tính chất quang học của hệ vật liệu $BaFe_{2-x}Co_xO_4$ (BFCO) được nghiên cứu thông qua các phép đo XRD, chụp ảnh SEM, tán xạ Raman và phổ hấp thụ UV-Vis.

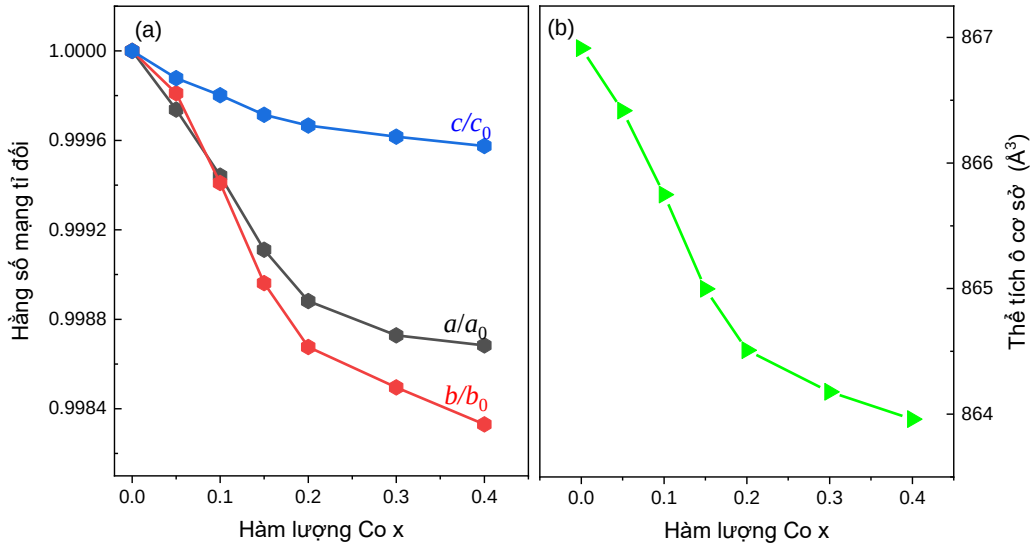
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Giản đồ XRD của các mẫu BFCO với $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3$ và $0,4$ được mô tả trong Hình 2. Có thể quan sát thấy tất cả các mẫu đều xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ rõ nét tại các vị trí $2\theta = 18,86^\circ, 19,16^\circ, 28,47^\circ, 28,67^\circ, 32,97^\circ, 33,50^\circ, 43,04^\circ, 43,86^\circ, 44,41^\circ$ và $55,14^\circ$.

Phân tích dữ liệu XRD bằng phương pháp Rietveld trên phần mềm FullProf Suite cho thấy các đỉnh trên tương ứng với mặt mạng với các chỉ số Miller (210), (111), (402), (212), (610), (020), (004), (802), (422), (614) của cấu trúc trực thoi (orthorhombic) thuộc nhóm đối xứng Bb2_m (phù hợp với giản đồ chuẩn JCPDS số 70-2468). Kết quả này phù hợp với các nghiên cứu đã được công bố đối với vật liệu BaFe₂O₄ [1,6]. Các kết quả nhiễu xạ cho thấy việc pha tạp Co đến nồng độ x = 0,4 không làm thay đổi cấu trúc tinh thể của vật liệu BaFe₂O₄. Tuy nhiên, phân tích dữ liệu XRD còn cho thấy sự xuất hiện của một pha phụ có cấu trúc pervoskite BaFeO₃ như được đánh dấu bằng các ký hiệu "*" trong Hình 2.

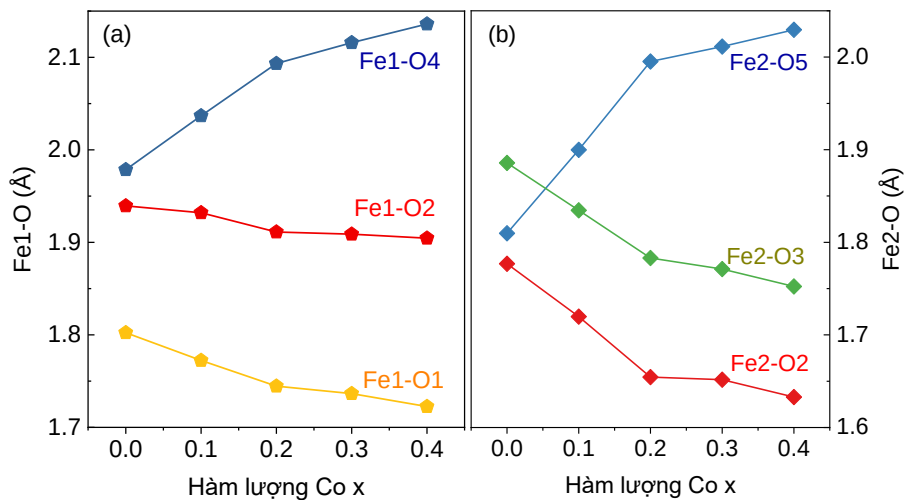


Hình 2. Giản đồ XRD tại nhiệt độ phòng của các mẫu BFCO và tinh chỉnh của chúng bằng phương pháp Rietveld trên phần mềm FullProf Suite. Các điểm thực nghiệm, đường tinh chỉnh (màu đen) và vị trí các đỉnh nhiễu xạ của cấu trúc trực thoi thuộc nhóm đối xứng Bb2_m của BFCO (các vạch thẳng đứng màu xanh) cũng được mô tả. Biểu tượng "*" được đánh dấu trên hình mô tả pha tạp BaFeO₃.

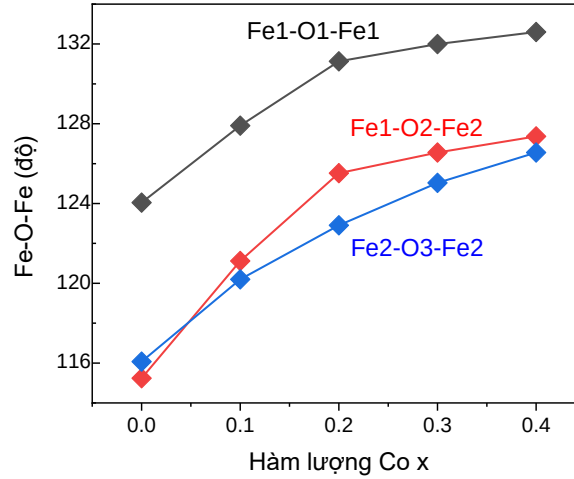


Hình 3. Ảnh hưởng của nồng độ pha tạp Co đến (a) hằng số mạng tỉ đối và (b) thể tích ô cơ sở của hệ vật liệu BCFO. a_0, b_0 và c_0 là các hằng số mạng của vật liệu BFCO với $x = 0$.

Ngoài ra, từ phương pháp tinh chỉnh Rietveld, các thông số mạng như hằng số mạng, thể tích ô cơ sở, chiều dài và góc liên kết giữa các ion Fe và O của hệ vật liệu BCFO cũng đã được xác định và được mô tả trong các Hình 3-5. Từ Hình 3, chúng ta thấy các hằng số mạng và thể tích ô cơ sở của hệ vật liệu BCFO giảm khi tăng sự thay thế của Fe bởi Co. Điều này được giải thích là do khi nung thiêu kết ở nhiệt độ 1150°C, Co^{2+} oxy hóa thành Co^{3+} (0,575 Å) có bán kính nhỏ hơn Fe^{3+} (0,64 Å) [11]. Các Hình 4 và 5 cho thấy sự thay đổi lớn của các chiều dài liên kết cũng như góc liên kết khi tăng nồng độ pha tạp Co, phản ánh sự biến dạng mạng trong hệ vật liệu BCFO khi nồng độ Co tăng lên. Sự thay đổi này ảnh hưởng trực tiếp đến tương tác trao đổi giữa các ion Fe^{3+} và do đó ảnh hưởng đến tính chất từ của hệ vật liệu BCFO.



Hình 4. Sự phụ thuộc và nồng độ pha tạp Co của chiều dài liên kết (a) Fe1-O và (b) Fe2-O của hệ vật liệu BCFO.

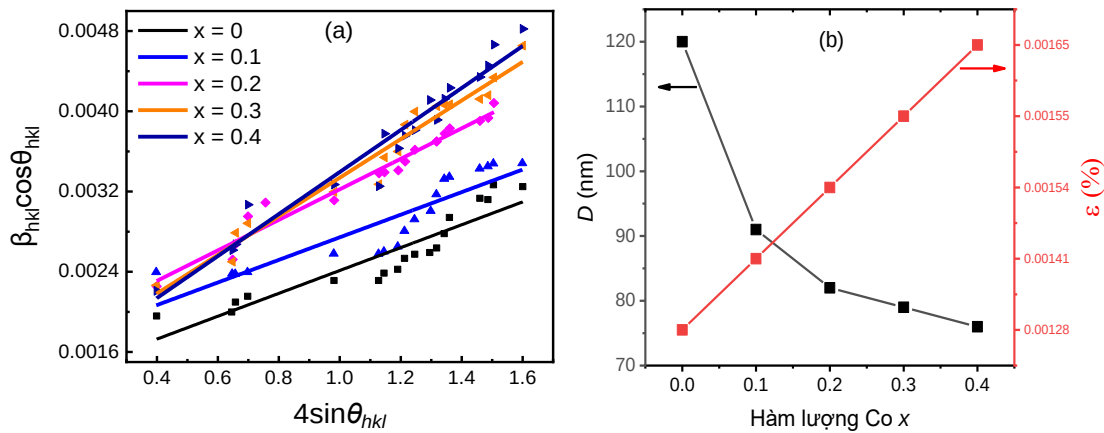


Hình 5. Sự phụ thuộc nồng độ pha tạp Co của các góc liên kết Fe–O–Fe trong hệ vật liệu BFCO.

Bên cạnh đó, kích thước tinh thể D và biến dạng vi mô ε trong các vật liệu BFCO cũng đã được ước tính bằng phương pháp Williamson-Hall (W-H) [12].

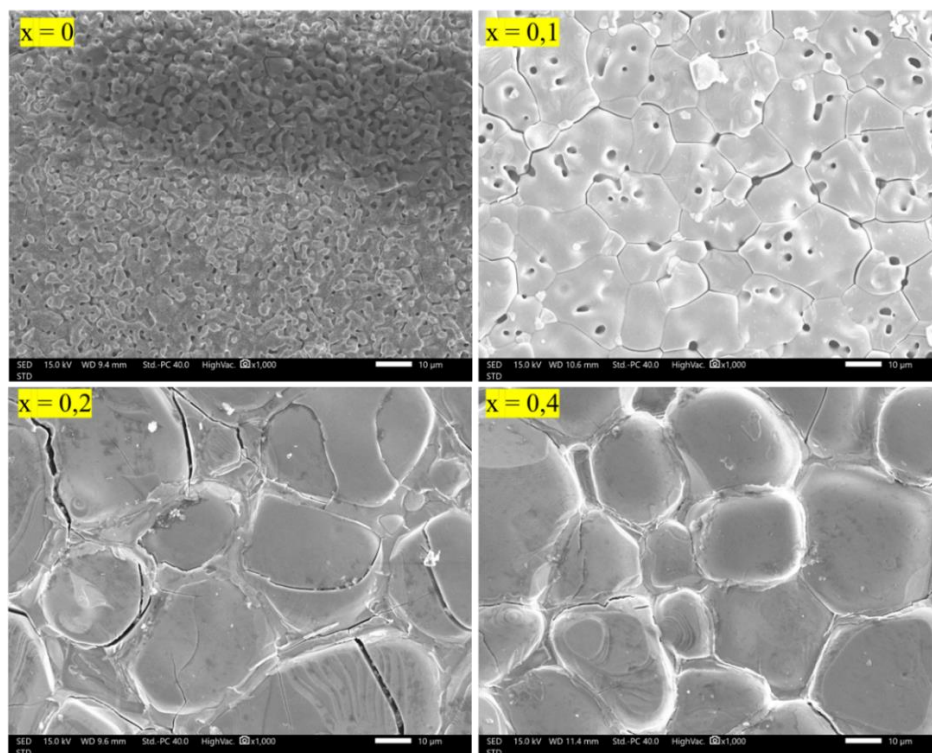
$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (2)$$

trong đó, K là hằng số Scherrer (0,94), $\lambda = 0,154056$ nm là bước sóng của tia X, β là độ bán rộng của đỉnh nhiễu xạ và θ biểu thị cho góc nhiễu xạ. Độ bán rộng β trong công thức (2) được xác định từ giản đồ XRD sau khi đã trừ đi phần mở rộng đỉnh do thiết bị. Từ phương trình (2), kích thước tinh thể D và độ biến dạng vi mô ε có thể được xác định thông qua đường thẳng mô tả sự phụ thuộc của $\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}$ vào $4 \sin \theta_{hkl}$ (Hình 6(a)). Cụ thể, kích thước tinh thể D được xác định thông qua điểm cắt của đường thẳng này với trục $\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}$, trong khi đó, độ biến dạng vi mô ε chính là hệ số góc của đường thẳng này. Kích thước tinh thể D và độ biến dạng vi mô ε , được xác định thông qua phương pháp W-H, được trình bày trong Hình 6(b). Có thể thấy kích thước tinh thể của vật liệu BFCO có xu hướng giảm, trong khi độ biến dạng vi mô có xu hướng tăng nhẹ khi tăng nồng độ pha tạp Co.

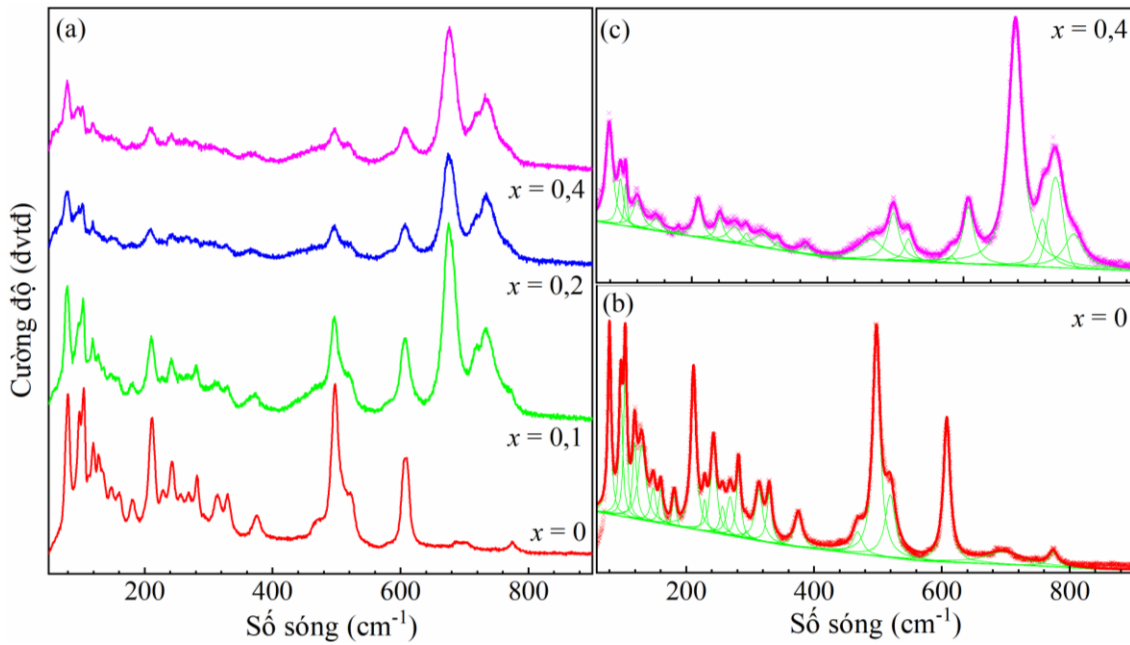


Hình 6. (a) Sự phụ thuộc của $\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}$ vào $4 \sin \theta_{hkl}$ và (b) sự phụ thuộc vào nồng độ pha tạp Co của của kích thước tinh thể D và biến dạng vi mô ε trong hệ vật liệu BFCO.

Hình thái bề mặt của hệ vật liệu BFCO được nghiên cứu thông qua chụp ảnh SEM. Ảnh SEM của hệ vật liệu BFCO được mô tả trong Hình 7. Vật liệu không pha tạp BaFe_2O_4 ($x = 0$) có hình thái bề mặt gồ ghề, bao gồm các hạt không có hình dạng và biên hạt rõ ràng. Từ bề mặt có thể thấy có nhiều khoảng trống và các vết nứt ngắn xuất hiện trong vật liệu BaFe_2O_4 . Việc pha tạp Co làm cho bề mặt của các vật liệu BFCO trở nên phẳng hơn và tạo ra các hạt có biên hạt rõ ràng, cũng như làm giảm đáng kể các khoảng trống, tuy nhiên có xu hướng làm tăng độ nứt trong vật liệu BFCO. Kích thước trung bình của các hạt tăng mạnh khi pha tạp Co vào vật liệu BaFe_2O_4 . Kích thước hạt trung bình của các mẫu pha tạp Co với $x = 0,1$; $0,2$ và $0,4$ lần lượt là $15,8$; $30,7$ và $29,7 \mu\text{m}$.



Hình 7. Ảnh SEM của hệ vật liệu BFCO.

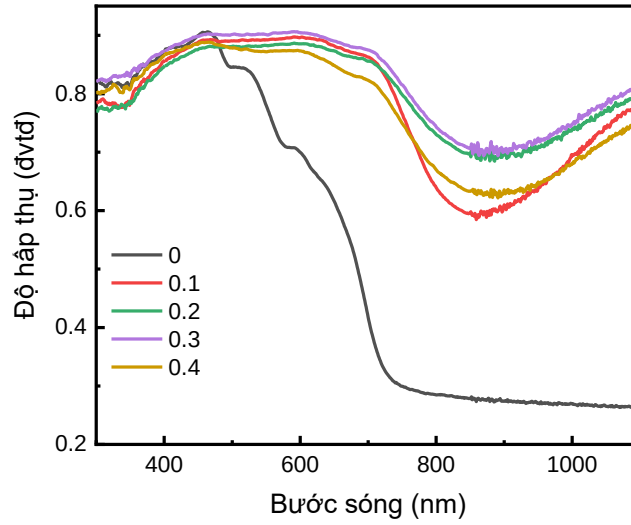


Hình 8. (a) Phổ tán xạ Raman các mẫu BFCO với $x = 0 - 0,4$. (b) và (c) lần lượt là phổ tán xạ Raman của mẫu BFCO với $x = 0$ và $0,4$ được khớp với hàm Lorentzian.

Để tìm hiểu rõ hơn ảnh hưởng của sự pha tạp Co đến cấu trúc cục bộ của hệ vật liệu BFCO, phổ tán xạ Raman của chúng đã được đo và kết quả được thể hiện trong Hình 8. Theo phân tích lý thuyết nhóm, có 63 mode phonon hoạt động Raman tại các điểm Γ trong hệ trục tọa độ của BFO. Các mode phonon hoạt động Raman chi tiết của hệ được dự đoán như sau [2]:

$$\Gamma_{\text{Raman}} = 19A_1 + 13A_2 + 12B_1 + 19B_2 \quad (3)$$

Phổ Raman của vật liệu BaFe_2O_4 (Hình 8(b)) thể hiện 3 đỉnh đặc trưng với cường độ cao tại các vị trí có số sóng 225, 493, 602 cm^{-1} như đã được công bố [2]. Đỉnh có cường độ mạnh nhất tại $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ là sự chồng chập của 3 đỉnh phổ. Tham khảo nghiên cứu trước đây, đỉnh này có liên quan đến dao động của Ba^{2+} và sự kéo dài của ion O^{2-} tại vị trí 4a của BaFe_2O_4 [13]. Sự giảm mạnh trong cường độ của đỉnh này trong các mẫu pha tạp chứng tỏ sự pha tạp Co cũng tạo ra sự thay đổi mạnh xung quanh vị trí 4a này [2]. Các đỉnh phổ tại số sóng $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ liên quan đến dao động kéo căng của liên kết Fe–O trong các khối tứ diện FeO_4 [14]. Từ Hình 8, chúng ta có thể thấy một sự tăng cường mạnh trong cường độ của các đỉnh này khi tăng nồng độ pha tạp Co. Điều này chứng tỏ sự thay thế của Co vào vị trí của Fe trong các khối tứ diện.

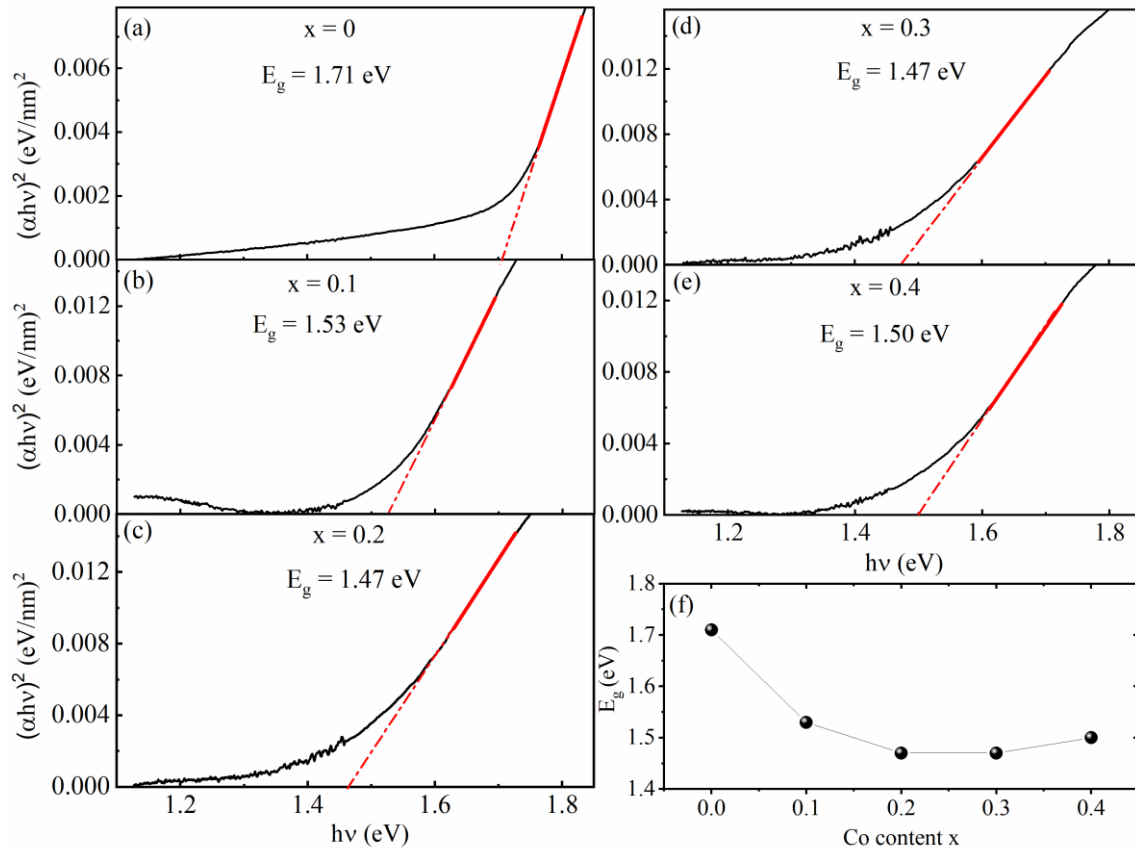


Hình 9. Phổ hấp thụ UV-Vis các mẫu $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ với các nồng độ Co pha tạp khác nhau.

Tính chất quang của hệ vật liệu BFCO được nghiên cứu thông qua các phép đo phổ hấp thụ UV-Vis. Phổ hấp thụ UV-Vis của các mẫu BFCO được thể hiện trong Hình 9. Kết quả đo cho thấy dải hấp thụ của mẫu không pha tạp BaFe_2O_4 nằm trong khoảng từ 350 nm đến 740 nm. Bờ hấp thụ tăng lên khi nồng độ pha tạp Co tăng. Từ phổ hấp thụ UV-Vis, độ rộng vùng cấm E_g của các vật liệu BFCO được xác định bằng phương pháp đồ thị Tauc:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (4)$$

trong đó, α là hệ số hấp thụ, $h\nu$ là năng lượng photon tới, A là hằng số tỷ lệ và n là số mũ chuyển tiếp. Giá trị n biểu thị bản chất của chuyển tiếp điện tử: $n = 1/2$ đối với chuyển tiếp trực tiếp được phép, $n = 2$ đối với chuyển tiếp gián tiếp được phép, $n = 3/2$ đối với chuyển tiếp trực tiếp bị cấm và $n = 3$ đối với chuyển tiếp gián tiếp bị cấm. Với vật liệu BaFe_2O_4 , các nghiên cứu đã chỉ ra rằng vật liệu này có vùng cấm thẳng với $n = 1/2$ [14]. Sử dụng giá trị $n = 1/2$, giá trị của E_g được xác định thông qua việc vẽ đồ thị sự phụ thuộc của $(\alpha h\nu)^2$ vào $h\nu$ như mô tả trong Hình 10(a)–(e). Giá trị của E_g là giao tuyến giữa đường kéo dài của phần tuyến tuyến trên đồ thị $(\alpha h\nu)^2$ theo $h\nu$ với trục nằm ngang như mô tả bằng các mũi tên màu đỏ trong Hình 10(a)–(e). Sự thay đổi của E_g theo nồng độ pha tạp Co được trình bày trong Hình 10(f).



Hình 10. Đường cong $(\alpha h\nu)^2$ theo $h\nu$ của các mẫu $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ với $x = 0$ (a); 0,1 (b); 0,2 (c); 0,3 (d); 0,4 (e) và sự phụ thuộc của E_g vào nồng độ pha tạp Co (f).

Độ rộng vùng cấm của vật liệu không pha tạp BaFe_2O_4 được xác định từ phương pháp Tauc là 1,71 eV. Giá trị này phù hợp với kết quả đã được công bố cho vật liệu BaFe_2O_4 [14]. Như có thể thấy trong Hình 10(f), giá trị của E_g có xu hướng giảm khi mức độ pha tạp Co tăng lên. Sự giảm của E_g khi tăng nồng độ pha tạp Co có thể được giải thích là do sự hình thành các mức năng lượng trong vùng cấm của vật liệu BaFe_2O_4 , liên quan đến sự biến dạng cục bộ trong hệ vật liệu BFCO khi ion Co thay thế vị trí của ion Fe trong cấu trúc của vật liệu BaFe_2O_4 pha tạp [15]. Giá trị vùng cấm năng lượng thấp này của hệ vật liệu BFCO giúp hệ vật liệu này có thể được sử dụng trong các ứng dụng xúc tác quang.

4. KẾT LUẬN

Các vật liệu barium ferrite pha tạp ion Co ($\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$) với $0 \leq x \leq 0,4$ đã được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Các đặc trưng cấu trúc, hình thái và tính chất quang của hệ vật liệu đã được nghiên cứu thông qua các phép đo nhiễu xạ tia X (XRD), chụp ảnh bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM), phổ tán xạ

Raman và phổ hấp thụ UV-Vis. Các kết quả XRD cho thấy sự pha tạp của Co vào vị trí Fe không thay đổi cấu trúc tinh thể trực thoi thuộc nhóm không gian $Bb2_1m$, tuy nhiên tạo ra sự giảm trong các hằng số mạng và thể tích ô cơ sở cũng như ảnh hưởng đến chiều dài và góc liên kết giữa các ion Fe^{3+} và O^{2-} . Ảnh SEM cho thấy sự pha tạp Co tạo ra sự thay đổi lớn trong hình thái và sự tăng mạnh trong kích thước hạt của hệ vật liệu $BaFe_{2-x}Co_xO_4$. Kết quả Raman cho thấy sự tăng cường đáng kể của các mode dao động liên quan đến tứ diện FeO_4 , chứng tỏ sự thay thế của Co vào vị trí của Fe trong vật liệu $BaFe_{2-x}Co_xO_4$. Độ rộng vùng cấm của hệ vật liệu giảm khi tăng hàm lượng pha tạp Co. Sự giảm của E_g khi tăng nồng độ pha tạp Co có thể được giải thích là do sự hình thành các mức năng lượng trong vùng cấm của vật liệu $BaFe_2O_4$, liên quan đến sự biến dạng cục bộ khi ion Co thay thế vị trí của ion Fe trong cấu trúc của vật liệu $BaFe_2O_4$ pha tạp.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo trong đề tài mã số B2024.DNA.05.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] S.M.H.-M. Abdollah Javidan, Majid Ramezani, Ali Sobhani-Nasab, Synthesis, characterization, and magnetic property of monoferrite $BaFe_2O_4$ nanoparticles with aid of a novel precursor, *J Mater Sci Mater Electron* 26 (2015) 3813–3818.
- [2] W.A.A. Ade Mulyawan, Salim Mustofa, Deswita, Raden Andhika Ajiesastra, The Effect of Mn^{4+} and Ni^{2+} Co-substitution Barium Monoferrite: Phase Formation, Raman Analysis, Magnetic Properties, and Microwave Absorbing Property Studies, *J. Supercond. Nov. Magn.* 34 (2021) 2415–2429.
- [3] P.T. Tho, N. Tran, C.T.A. Xuan, T.Q. Dat, T.N. Bach, T.A. Ho, N.Q. Tuan, D.T. Khan, N.L. Tuyen, N. V. Khiem, Microwave absorption performance of $La_{1.5}Sr_{0.5}NiO_4/SrFe_{12}O_{19}$ composites with thin matching thickness, *Ceram. Int.* 50 (2024) 46683–46694. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.09.020>.
- [4] R.S. Mukesh C. Dimri, H. Khanduri, P. Agarwal, J. Pahapill, Structural, magnetic, microwave permittivity and permeability studies of barium monoferrite ($BaFe_2O_4$), *J. Magn. Magn. Mater.* 486 (2019) 165278.
- [5] M. Ahmad, J. Shaheen, W.A. Hashmi, M.N. Akhtar, M. Asif, Structural, magnetic and high frequency (1-6 GHz) parameters of Sr-substituted $BaFe_2O_4$ monoferrites synthesized by sol-gel method, *Mod. Phys. Lett. B* 33 (2019). <https://doi.org/10.1142/S0217984919502191>.
- [6] A.A. T. Vijayaraghavan, S.P. Suriyaraj, R. Selvakumar, R. Venkateswarana, Rapid and efficient visible light photocatalytic dye degradation using AFe_2O_4 ($A = Ba, Ca$ and Sr) complex oxides, *Mater. Sci. Eng. B* 210 (2016) 43–50.

- [7] R.J. R. Dilip, Supremacy of Magnetic Behaviour in n-Heptane Based M Doped Barium Ferrite (BaFe_2O_4) Nanoparticles (M: Co, Ni and Mn), *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 31 (2021) 3154–3163.
- [8] and A.F. A Mulyawan, W A Adi, S Mustofa, The Phase Transformation and Crystal Structure Studies of Strontium Substituted Barium Monoferrite, *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 58 (2017) 012070.
- [9] A.F. Wei Long, Mohammed Ubaid Hamza, Marwa N. Abdul-Fattah, Ahmed Mahdi Rheima, Yehya M. Ahmed, Fatima Safaa Fahim, Usama S. Altimari, Ahmed Kareem Obaid Aldulaim, Baadal Jushi Janani, Preparation, photocatalytic and antibacterial studies on novel doped ferrite nanoparticles: Characterization and mechanism evaluation, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 650 (2022) 129468.
- [10] I.H.G. Irum Shahid Khan, Tunable properties of silver (Ag) substituted BaFe_2O_4 nanoparticles for photovoltaic (PV) applications, *Discov. Nano* 20 (2025) 80.
- [11] B.E.M.M. Samar I. Abdelsalam, Adel Maher Wahba, M. A. Amer, A. S. Doma, Structural, Magnetic and Electrical Properties of Co-Doped Barium Monoferrite BaFe_2O_4 , *J. Eng. Res.* Vol. 3 (2019) 59–66.
- [12] G.K. Williamsont, W.H. Hallt, X-RAY LINE BROADENING FROM FILED ALUMINIUM AND WOLFRAM*, *ACTA Metall.* 1 (1953) 22–31.
- [13] Mulyawan A, Wisnu A.A, Raman spectroscopy study, magnetic and microwave absorbing properties of modified barium strontium monoferrite $\text{Ba}(1-x)\text{Sr}(x)\text{Fe}_2\text{O}_4$, *Malaysian J. Fundam. Appl. Sci.* 14 (2018) 73–77.
- [14] I.H.G. Irum Shahid Khan, Comparative investigation of magnetic, di-electric, optical, and electrical properties of mono- BaFe_2O_4 and hexa- $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ nano-ferrites for photovoltaic (PV) applications, *Appl. Phys. A* 128 (2022) 1109.
- [15] I. Yadav, D.S. Ahlawat, Effect of dopant concentration on structural and optical properties of $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}$ semiconducting nanocrystals, *Mater. Sci. Eng. B* 252 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.114450>.

THE EFFECT OF Co-DOPING ON STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ COMPOUNDS ($x = 0 - 0.4$)

Le Thi Phuong Thao^{1*}, Nguyen Thi Tuong Vi², , Le Vu Truong Son¹,
Trinh Ngoc Dat¹, Nguyen Thanh Nghiem^{3,4}, Nguyen Truong Tho⁴,
Doan Phan Thao Tien³, Dinh Thanh Khan¹,
Do Danh Bich², Dang Ngoc Toan^{5,6*}

¹University of Science and Education, The University of Danang

²Faculty of Physics, Hanoi National University of Education

³Institute of Oceanography, Vietnam Academy of Science and Technology

⁴University of Sciences, Hue University

⁵Institute of Research and Development, Duy Tan University

⁶Faculty of Environmental and Natural Sciences, Duy Tan University

*Email: ltpthao@ued.udn.vn; dangngoctoan1@duytan.edu.vn

ABSTRACT

The effects of Co-doping on the crystal structure, surface morphology, vibrational modes, and optical properties of $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ compounds ($0 \leq x \leq 0.4$), synthesized by the solid-state reaction method, were systematically studied through X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy, and UV-Vis absorption spectroscopy measurements. The results showed that the substitution of Co for Fe does not alter the orthorhombic crystal structure with the space group $\text{Bb2}_1\text{m}$, but leads to a decrease in the lattice constants and unit cell volume, as well as significantly affects the bond lengths and angles between Fe^{3+} and O^{2-} ions. The surface of BaFe_2O_4 changes from rough to flat, and the grain size increases sharply as the Co-doping level increases. Raman results show a significant enhancement of vibrational modes related to the FeO_4 tetrahedra, demonstrating the substitution of Co for Fe in the $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ materials. UV-Vis measurements indicate that the band gap of the material system decreases with increasing Co content. This is believed to be due to the formation of energy levels within the band gap of the BaFe_2O_4 material, which is related to local distortions resulting from the replacement of Fe ions by Co ions in the BaFe_2O_4 structure.

Keywords: barium ferrite, Co doping, multiferroics, X-ray diffraction, Raman, UV-Vis.



Lê Thị Phương Thảo sinh ngày 10/01/1988 tại Quảng Nam. Bà tốt nghiệp Thạc sĩ Vật lý tại Trường ĐH Tổng hợp Quốc gia Tula, Liên bang Nga vào năm 2013, tốt nghiệp Tiến sĩ ngành Vật lý chất rắn tại Trường ĐH Khoa học, ĐH Huế vào năm 2024. Hiện nay, bà là giảng viên Khoa Lý - Hóa, Trường ĐH Sư phạm - ĐH Đà Nẵng.

Lĩnh vực nghiên cứu: Khoa học Vật liệu.



Nguyễn Thị Tường Vi sinh ngày 17/09/2000 tại Bắc Ninh. Bà tốt nghiệp cử nhân ngành Vật lý năm 2022 và thạc sĩ chuyên ngành Vật lý chất rắn năm 2025 tại Trường Đại học Sư phạm Hà Nội. Bà công tác tại Trung tâm GDNN-GDTX Gia Bình, Bắc Ninh từ năm 2024.

Lĩnh vực nghiên cứu: Vật lý chất rắn.



Lê Vũ Trường Sơn Sinh ngày 31/12/1994 tại Quảng Nam. Ông tốt nghiệp Cử nhân Vật lý tại trường Đại học Sư phạm – Đại học Đà Nẵng năm 2016. Năm 2019, ông tốt nghiệp thạc sĩ chuyên ngành Lý luận và phương pháp dạy bộ môn Vật lý tại trường Đại học Sư phạm – Đại học Đà Nẵng. Hiện nay, ông là giảng viên Khoa Vật lý, trường Đại học Sư phạm - Đại học Đà Nẵng.

Lĩnh vực nghiên cứu: Khoa học Vật liệu.



Trịnh Ngọc Đạt Sinh ngày 03/11/1990 tại Đà Nẵng. Ông tốt nghiệp kỹ sư ngành Điện tử - Viễn thông năm 2013 và thạc sĩ chuyên ngành Kỹ thuật điện tử năm 2022 tại Trường Đại học Bách khoa – Đại học Đà Nẵng. Hiện nay, ông công tác tại Khoa Lý - Hóa, trường Đại học Sư phạm, ĐH Đà Nẵng.

Lĩnh vực nghiên cứu: Vật liệu phát quang.



Nguyễn Thành Nghiêm sinh ngày 29/10/1997 tại Khánh Hòa. Ông tốt nghiệp cử nhân ngành Sư phạm Vật lý tại trường Đại học Sư phạm, ĐH Huế năm 2021 và thạc sĩ chuyên ngành Vật lý nguyên tử và hạt nhân năm 2023 tại Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Hiện nay, ông công tác tại phòng Vật liệu biến và Công nghệ ứng dụng tại Viện Hải Dương học – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Lĩnh vực nghiên cứu: Vật liệu từ, Vật liệu đa chức năng, Vật lý chất rắn.



Nguyễn Trường Thọ sinh ngày 26/08/1976 tại Thừa Thiên Huế. Ông tốt nghiệp cử nhân ngành Vật lý năm 1999 và thạc sĩ chuyên ngành Vật lý Chất rắn tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế vào năm 2003. Ông nhận học vị tiến sĩ năm 2010 tại Đại học Osaka, Nhật Bản và được bổ nhiệm Phó giáo sư năm 2021. Hiện nay, ông công tác tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Vật liệu sắt điện, vật liệu đa pha điện từ.



Đoàn Phan Thảo Tiên sinh ngày 21/09/1984 tại Thừa Thiên Huế. Bà tốt nghiệp cử nhân ngành Vật lý - Điện tử năm 2006 tại trường Đại học Đà Lạt; tốt nghiệp thạc sĩ chuyên ngành Vật lý kỹ thuật năm 2014 tại Trường Sư phạm Hà Nội; nhận học vị tiến sĩ năm 2023 tại Trường Đại học Đà Lạt. Bà công tác tại Phòng Vật Lý ứng dụng – Viện Nghiên cứu và Ứng dụng công nghệ Nha Trang từ 2008 đến 2024 và Phòng Vật liệu biển và Công nghệ ứng dụng Viện Hải dương học – Viện Hàn lâm khoa học và công nghệ Việt Nam từ năm 2025.

Lĩnh vực nghiên cứu: Khoa học vật liệu, Vật lý ứng dụng.



Đinh Thanh khải sinh ngày 10/03/1986 tại Quảng Nam. Ông nhận học vị Tiến sĩ ngành Vật lý tại Đại học Osaka - Nhật Bản năm 2014 và được bổ nhiệm PGS vào năm 2025. Hiện ông là giảng viên tại Trường Đại học Sư phạm – Đại học Đà Nẵng.

Lĩnh vực nghiên cứu: Khoa học Vật liệu.



Đỗ Danh Bích nhận học vị Tiến sĩ ngành Vật lý tại Đại học quốc gia Chung Cheng – Đài Loan vào năm 2011. Hiện ông là Trưởng Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

Lĩnh vực nghiên cứu: Vật lý chất rắn



Đặng Ngọc Toàn sinh ngày 21/07/1985 tại Phú Yên. Ông nhận học vị Tiến sĩ ngành Vật lý chất rắn tại Liên bang Nga năm 2013 và được bổ nhiệm PGS vào năm 2018. Hiện nay, ông là giảng viên, nghiên cứu viên tại trường Đại học Duy Tân, Đà Nẵng.

Lĩnh vực nghiên cứu: Vật liệu từ, Vật liệu đa chức năng, Vật lý chất rắn trong điều kiện áp suất cao.