

# ẢNH HƯỞNG CỦA SỰ PHA TẠP ION NI LÊN CẤU TRÚC VÀ SỰ PHÂN BỐ CATION TRONG HỆ VẬT LIỆU FERRITE SPINEL $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ( $0 \leq x \leq 0,5$ )

## EFFECT OF DOPING OF ION Ni ON THE STRUCTURAL PROPERTY AND THE CATION DISTRIBUTION IN FERRITE SPINEL $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ( $0 \leq x \leq 0,5$ )

Nguyễn Thành Nghiêm<sup>1</sup>, Đinh Thanh Khấn<sup>2\*</sup>, Lê Vũ Trường Sơn<sup>2</sup>, Trần Thanh Hiếu<sup>2</sup>,  
Đặng Ngọc Toàn<sup>3,4</sup>, Đoàn Phan Thảo Tiên<sup>5</sup>, Nguyễn Trường Thọ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Khoa học – Đại học Huế, Việt Nam

<sup>2</sup>Trường Đại học Sư phạm – Đại học Đà Nẵng, Việt Nam

<sup>3</sup>Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ cao – Đại học Duy Tân, Việt Nam

<sup>4</sup>Khoa Khoa học Tự nhiên – Đại học Duy Tân, Việt Nam

<sup>5</sup>Viện Nghiên cứu và Ứng dụng công nghệ Nha Trang – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Việt Nam

\*Tác giả liên hệ / Corresponding author: dtkhan@ued.udn.vn

(Nhận bài / Received: 30/5/2024; Sửa bài / Revised: 07/7/2024; Chấp nhận đăng / Accepted: 24/9/2024)

**Tóm tắt** - Ảnh hưởng của sự pha tạp Ni lên cấu trúc tinh thể và sự phân bố các cation Co và Fe tại tâm của các tứ diện và bát diện trong hệ vật liệu  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  được nghiên cứu. Các vật liệu ferrite spinel  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) được tổng hợp bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Cấu trúc tinh thể, hình thái bề mặt, thành phần hóa học và sự phân bố cation trong hệ vật liệu được nghiên cứu bởi các phép đo nhiễu xạ tia X, chụp ảnh kính hiển vi điện tử quét, phổ tán sắc năng lượng tia X và phổ tán xạ Raman. Các kết quả cho thấy tất cả các hệ vật liệu đều có cấu trúc lập phương, thuộc nhóm không gian  $Fd\bar{3}m$ . Hằng số mạng và thể tích ô cơ sở giảm khi nồng độ pha tạp Ni tăng. Điều này được giải thích là do bán kính ion pha tạp Ni nhỏ hơn so với bán kính ion Co. Việc pha tạp Ni vào vị trí Co có xu hướng làm dịch chuyển cation Fe từ tâm bát diện sang tâm tứ diện trong vật liệu ferrite spinel.

**Từ khóa** - Ferrite spinel;  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ; phân bố cation; nhiễu xạ tia X; phổ Raman

### 1. Giới thiệu

Ferrite Spinel là các oxit kim loại có cấu trúc spinel với công thức hóa học là  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ , trong đó M là một ion kim loại hóa trị II như Co, Zn, Cr, Ni... Các ferrite spinel có cấu trúc tinh thể lập phương tâm mặt xếp chặt (fcc) và thuộc nhóm không gian  $Fd\bar{3}m$  [1-3]. Cấu trúc này gồm các khối tứ diện và bát diện phân bố đan xen nhau với anion chiếm giữ các vị trí đỉnh của tứ diện và bát diện, trong khi đó tại tâm của các khối này do cation M hoặc Fe chiếm giữ như biểu diễn trong Hình 1. Về mặt cấu trúc, ferrite spinel  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  thường được viết dưới dạng  $(\text{M}_{1-\delta}^{2+}\text{Fe}_\delta^{3+})[\text{M}_\delta^{2+}\text{Fe}_{2-\delta}^{3+}]\text{O}_4$  trong đó, các dấu “( )” và “[ ]” lần lượt thể hiện vị trí tứ diện và bát diện [1]. Dựa vào hệ số  $\delta$ , ferrite spinel được chia làm 3 loại [3]: (i) spinel thuận ( $\delta = 0$ ), (ii) spinel đảo ( $\delta = 1$ ) và (iii) spinel hỗn hợp ( $0 < \delta < 1$ ). Vật liệu ferrite spinel đã và đang thu hút sự quan tâm nghiên cứu lớn từ các nhà khoa

**Abstract** - The effect of Ni-doping on the structural property and Co and Fe-cation distribution at octahedral and tetrahedral sites in ferrite spinel  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Ferrite spinel  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) were synthesized by a solid state reaction method. The structural property, surface morphology, chemical composition and cation distribution in these compounds were clarified through measurements of X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy and Raman spectroscopy. The results showed that the diffraction reflections of the samples are fully indexed in a cubic spinel structure with the  $Fd\bar{3}m$  space group. The lattice constant and unit-cell volume linearly decreases with increasing the doping concentration. The decrease in the lattice parameters is attributed to the smaller size of Ni ion compared with the size of Co ion. The substitution of Ni for Co tends to shift Fe cations from the octahedral sites to the tetrahedral ones in the ferrite spinel.

**Key words** - Ferrite spinel;  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ; cation distribution; X-ray diffraction; Raman spectroscopy

học do đặc tính hóa học ưu việt, tính tương thích sinh học tốt, độ bền cơ học, dễ chế tạo và đặc biệt là từ tính vượt trội [4-8]. Vật liệu này được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khoa học và công nghệ hiện đại như cảm biến khí, xúc tác, có tiềm năng trong ứng dụng y sinh nhờ độ tinh thấp, khả năng tương thích sinh học cao [9-12].

Trong số các ferrite spinel, Cobalt ferrite  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (CFO) được quan tâm nghiên cứu rộng rãi do có nhiều ứng dụng như nam châm vĩnh cửu, lưu trữ dữ liệu mật độ cao, pin lithium-ion có thể sạc lại, chất xúc tác, cảm biến nhạy, chất lỏng từ tính, chất hấp thụ vi sóng, máy phát điện từ, siêu tụ điện nước, giám sát môi trường và y sinh [13-16]. Trong cấu trúc spinel, tại mỗi vị trí tứ diện (vị trí A) và bát diện (vị trí B), các moment từ sắp xếp song song với nhau, trong khi các moment từ tại vị trí A và B sắp xếp phản song song với nhau [17]. Do đó, độ từ hóa của CFO tỷ lệ thuận

<sup>1</sup> University of Sciences – Hue University, Vietnam (Nguyen Thanh Nghiem, Nguyen Truong Tho)

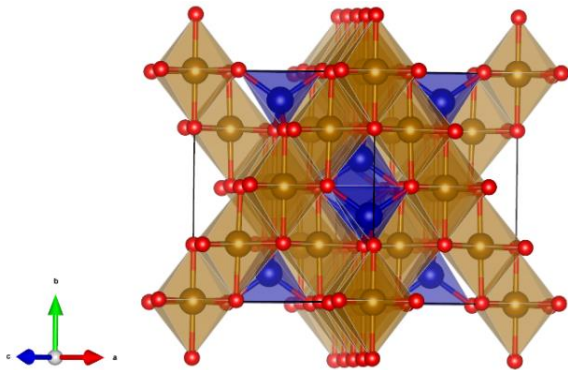
<sup>2</sup> The University of Danang - University of Science and Education, Vietnam (Dinh Thanh Khan, Le Vu Truong Son, Tran Thanh Hieu)

<sup>3</sup> Institute for High Technology Research and Development – Duy Tan University, Vietnam (Dang Ngoc Toan)

<sup>4</sup> Faculty of Sciences – Duy Tan University, Vietnam (Dang Ngoc Toan)

<sup>5</sup> Nha Trang Institute of Technology Research and Application – Vietnam Academy of Science and Technology, Vietnam (Doan Phan Thao Tien)

với hiệu độ từ hóa tại các vị trí A và B. Tính chất từ và điện của vật liệu ferrite spinel phụ thuộc vào sự phân bố của các cation tại vị trí tứ diện (vị trí A) và bát diện (vị trí B) trong cấu trúc spinel. Tính chất từ của CFO được báo cáo là phụ thuộc mạnh vào sự phân bố các ion.



**Hình 1.** Cấu trúc tinh thể của vật liệu ferrite spinel loại thuận với các khối tứ diện (màu xanh) và bát diện (màu cam) phân bố đan xen nhau

Các nghiên cứu trước đây đã chỉ ra rằng khi pha tạp vào vị trí của Co hay Fe của CFO có thể cải thiện nhiều tính chất của hệ vật liệu này. Hemasankari và cộng sự đã pha tạp Nd vào CFO và đã làm tăng hoạt tính quang xúc tác của vật liệu này [18]. Divya và cộng sự đã thay thế Co bằng Zn và đã làm thay đổi tính chất từ của CFO thông qua sự biến đổi trong phân bố cation trong cấu trúc spinel của CFO [19]. Ngoài ra, việc thay thế các ion Fe bằng các ion không từ tính Zn và Ti tại các vị trí tứ diện và bát diện làm thay đổi các tương tác A-A, B-B và A-B đã làm tăng cường điện môi và từ tính của CFO [20]. Tuy nhiên, ảnh hưởng của việc thay thế Co bằng Ni lên cấu trúc tinh thể, phân bố cation trong hệ vật liệu CFO vẫn chưa được làm sáng tỏ.

Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả sử dụng phương pháp phản ứng pha rắn để chế tạo hệ vật liệu CFO pha tạp Ni ( $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ). Cấu trúc tinh thể, sự phân bố cation trong vật liệu được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, và tán xạ Raman. Hình thái và thành phần hóa học của vật liệu được nghiên cứu dựa trên kết quả chụp ảnh kính hiển vi điện tử quét và phổ tán sắc năng lượng tia X.

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Vật liệu và hóa chất

Các hóa chất  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  và NiO với độ tinh khiết cao (> 99%) được sử dụng như các tiền chất để chế tạo vật liệu CFO pha tạp Ni. Ngoài ra, dung dịch methanol được sử dụng trong quá trình nghiền các tiền chất và vệ sinh các dụng cụ thí nghiệm.

### 2.2. Quy trình và phương pháp chế tạo

Hệ vật liệu  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  (CNFO) với  $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$  và  $0,5$  được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Đầu tiên, các tiền chất được cân theo đúng tỉ lệ tính toán dựa trên phương trình cân bằng phản ứng hóa học. Sau đó, các tiền chất được nghiền trộn trong methanol bằng cối chày mã não và tiến hành nung sơ bộ ở nhiệt độ  $1000^\circ\text{C}$  trong 10 giờ với tốc độ gia nhiệt  $300^\circ\text{C}/\text{giờ}$ . Các hỗn hợp thu được sau đó được nghiền trộn, ép viên và nung thiêu kết lần thứ nhất ở nhiệt độ

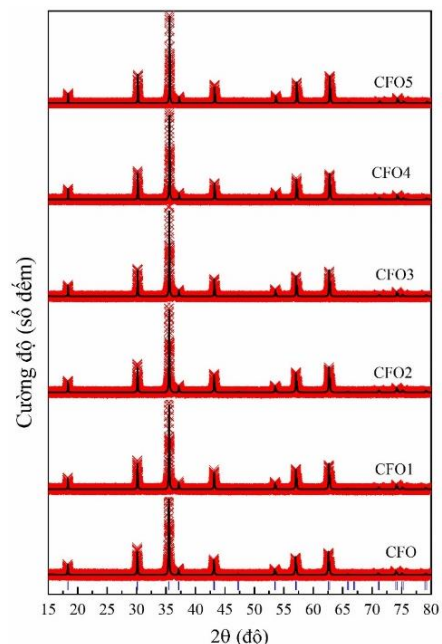
$1200^\circ\text{C}$  trong 24 giờ với tốc độ gia nhiệt  $300^\circ\text{C}/\text{giờ}$ . Các bột thu được cuối cùng được nghiền trộn, ép viên, nung thiêu kết lần thứ hai ở nhiệt độ  $1300^\circ\text{C}$  trong 24 giờ với tốc độ gia nhiệt  $300^\circ\text{C}/\text{giờ}$  và được làm lạnh tự nhiên về nhiệt độ phòng. Các vật liệu  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  với  $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$  và  $0,5$  được kí hiệu lần lượt là CFO; CFO1; CFO2; CFO3; CFO4 và CFO5.

### 2.3. Thiết bị và phương pháp đo đạc

Cấu trúc tinh thể của hệ vật liệu CNFO được nghiên cứu bằng các phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy nhiễu xạ D8-Advance Eco của hãng Bruker – Đức với nguồn phát tia X Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) và phổ tán xạ Raman trên máy XploRA Plus của hãng Horiba – Nhật Bản. Hình thái và thành phần nguyên tố hóa học của vật liệu được nghiên cứu dựa trên phép đo chụp ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS) trên máy SEM của hãng JEOL, Nhật Bản.

## 3. Kết quả và thảo luận

Cấu trúc tinh thể của hệ vật liệu CNFO được nghiên cứu thông qua phương pháp nhiễu xạ tia X. Các giản đồ XRD của hệ vật liệu CNFO được trình bày ở Hình 2. Để làm rõ cấu trúc tinh thể của hệ vật liệu đã được chế tạo, dữ liệu XRD đã được phân tích bằng phương pháp tinh chỉnh Rietveld trên phần mềm FullProf Suite. Kết quả tinh chỉnh cho thấy, các giản đồ XRD của hệ vật liệu CNFO hoàn toàn phù hợp với cấu trúc tinh thể lập phương thuộc nhóm đối xứng  $Fd\bar{3}m$  của Spinel CFO mà không xuất hiện thêm bất kỳ một đỉnh phụ nào. Điều này chứng tỏ các mẫu vật liệu CNFO đã được chế tạo trong nghiên cứu này là hoàn toàn đơn pha và có cấu trúc tinh thể lập phương thuộc nhóm đối xứng  $Fd\bar{3}m$ .



**Hình 2.** Giản đồ XRD tại nhiệt độ phòng của hệ vật liệu CNFO và tinh chỉnh của chúng bằng phương pháp Rietveld trên phần mềm FullProf Suite. Các điểm thực nghiệm (màu đỏ), đường tinh chỉnh (màu đen) và vị trí các đỉnh nhiễu xạ của cấu trúc lập phương thuộc nhóm đối xứng  $Fd\bar{3}m$  của spinel CFO (các vạch thẳng đứng màu xanh) cũng được mô tả

Ngoài ra, từ phương pháp tinh chỉnh Rietveld, các thông số mạng như hằng số mạng, thể tích ô cơ sở của hệ vật liệu CNFO cũng đã được xác định và được mô tả trong Bảng 1 và Hình 3. Các kết quả này cho thấy hằng số mạng và thể tích ô cơ sở của hệ vật liệu CNFO giảm khi tăng sự thay thế của Co bởi Ni. Điều này được giải thích là do bán kính ion của  $Ni^{2+}$  (0,69 Å) nhỏ hơn so với bán kính ion của  $Co^{2+}$  (0,72 Å) [21].

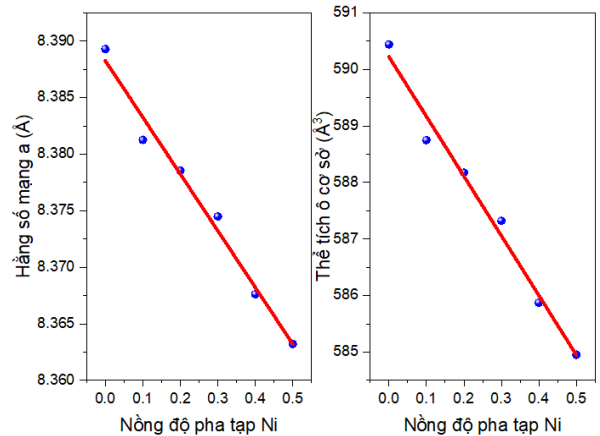
Bên cạnh đó, kích thước tinh thể  $D$  và độ biến dạng vi mô  $\epsilon$  trong hệ vật liệu CNFO cũng được xác định dựa trên phương trình Williamson-Hall (W-H) [22]:

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta \quad (1)$$

Trong đó,  $K$  là hằng số Scherrer (0,9),  $\lambda$  là bước sóng của tia X (0,154056 nm),  $\beta$  là độ bán rộng của đỉnh nhiễu xạ (sau khi trừ đi phần mở rộng đỉnh nhiễu xạ do máy nhiễu xạ) và  $\theta$  biểu thị cho góc nhiễu xạ.

Từ phương trình (1), kích thước tinh thể  $D$  và độ biến dạng vi mô  $\epsilon$  có thể được xác định thông qua đường thẳng mô tả sự phụ thuộc của  $\beta_{hkl} \cos \theta$  vào  $4 \sin \theta$  như mô tả trong Hình 4. Cụ thể, kích thước tinh thể  $D$  được xác định

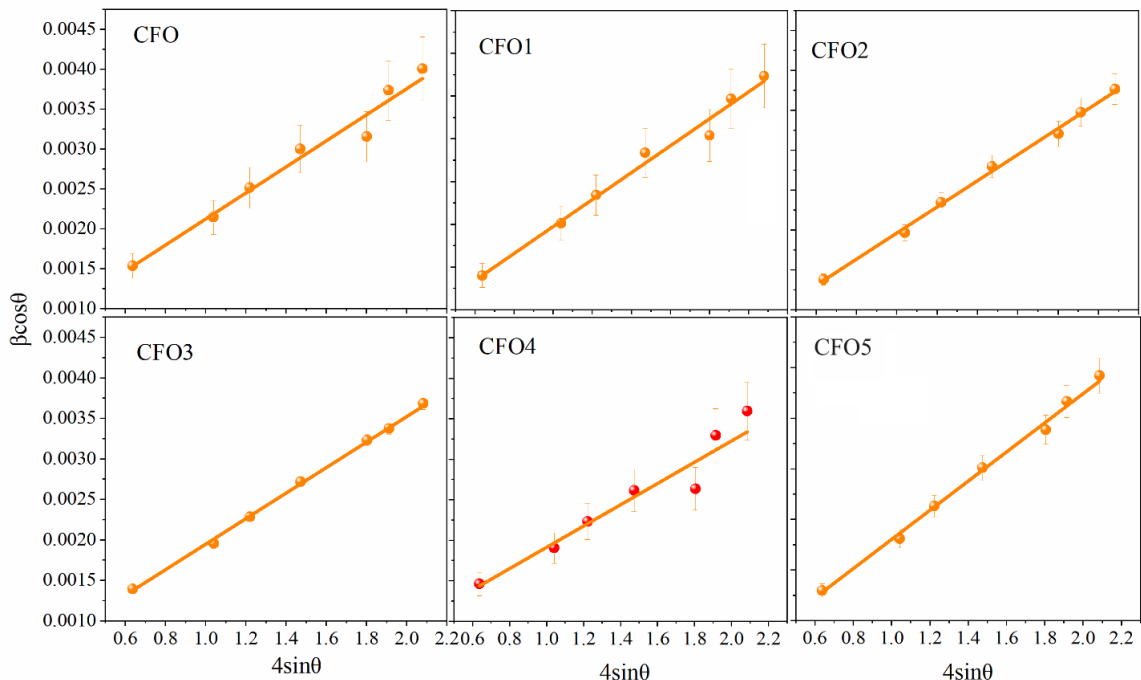
thông qua điểm cắt của đường thẳng này với trục  $\beta_{hkl} \cos \theta$ , trong khi đó, độ biến dạng vi mô  $\epsilon$  chính là hệ số góc của đường thẳng này. Kích thước tinh thể  $D$  và độ biến dạng vi mô  $\epsilon$ , được xác định thông qua phương pháp W-H, được trình bày trong Bảng 1.



Hình 3. Ảnh hưởng của nồng độ pha tạp Ni đến sự thay đổi của (a) hằng số mạng và (b) thể tích ô cơ sở của hệ vật liệu CNFO

Bảng 1. Phân bố cation, hằng số mạng  $a$ , thể tích ô cơ sở  $V$ , kích thước tinh thể  $D$  và độ biến dạng vi mô  $\epsilon$  của các mẫu vật liệu CNFO

Mẫu	Phân bố cation	$a$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$D$ (nm)	$\epsilon$ (10 <sup>-3</sup> )
CFO	(Co <sub>0,273</sub> Fe <sub>0,727</sub> )[Co <sub>0,727</sub> Fe <sub>1,273</sub> ]O <sub>4</sub>	8,3893	590,441	285	1,63
CFO1	(Co <sub>0,196</sub> Ni <sub>0,006</sub> Fe <sub>0,798</sub> )[Co <sub>0,704</sub> Ni <sub>0,094</sub> Fe <sub>1,202</sub> ]O <sub>4</sub>	8,3813	588,747	348	1,57
CFO2	(Co <sub>0,102</sub> Ni <sub>0,093</sub> Fe <sub>0,805</sub> )[Co <sub>0,698</sub> Ni <sub>0,107</sub> Fe <sub>1,195</sub> ]O <sub>4</sub>	8,3786	588,174	433	1,64
CFO3	(Co <sub>0,034</sub> Ni <sub>0,137</sub> Fe <sub>0,829</sub> )[Co <sub>0,666</sub> Ni <sub>0,163</sub> Fe <sub>1,171</sub> ]O <sub>4</sub>	8,3745	587,320	374	1,56
CFO4	(Co <sub>0,022</sub> Ni <sub>0,147</sub> Fe <sub>0,831</sub> )[Co <sub>0,578</sub> Ni <sub>0,253</sub> Fe <sub>1,169</sub> ]O <sub>4</sub>	8,3676	585,873	232	1,31
CFO5	(Co <sub>0,007</sub> Ni <sub>0,154</sub> Fe <sub>0,839</sub> )[Co <sub>0,493</sub> Ni <sub>0,346</sub> Fe <sub>1,161</sub> ]O <sub>4</sub>	8,3632	584,952	383	1,44



Hình 4. Sự phụ thuộc của  $\beta \cos \theta$  vào  $4 \sin \theta$  từ dữ liệu XRD của hệ vật liệu CNFO

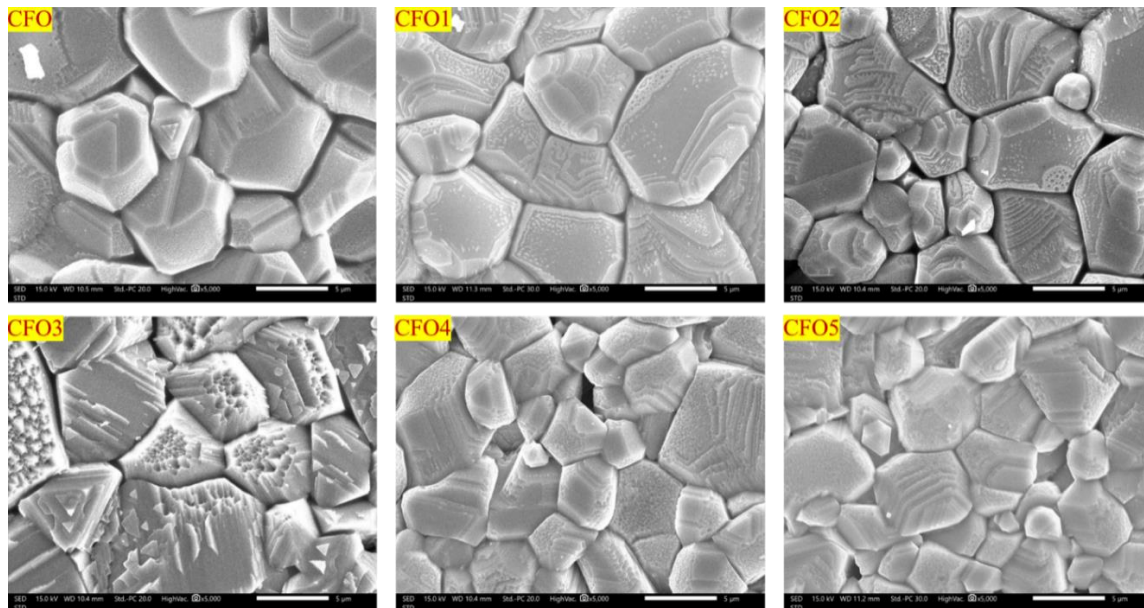
Hơn nữa, từ phương pháp tinh chỉnh Rietveld với dữ liệu XRD, sự phân bố của các cation Co/Ni và Fe đã được xác định và kết quả được trình bày trong Bảng 1. Với vật liệu CFO chưa pha tạp Ni, có thể thấy, các cation Co và Fe phân

bổ trên cả hai vị trí tâm của tứ diện  $MO_6$  và bát diện  $MO_4$ . Kết quả này chứng tỏ, vật liệu CFO chưa pha tạp là một spinel hỗn hợp. Tuy nhiên, như có thể thấy ở Bảng 1, trong vật liệu CFO này phần lớn cation Co phân bố tại tâm của tứ

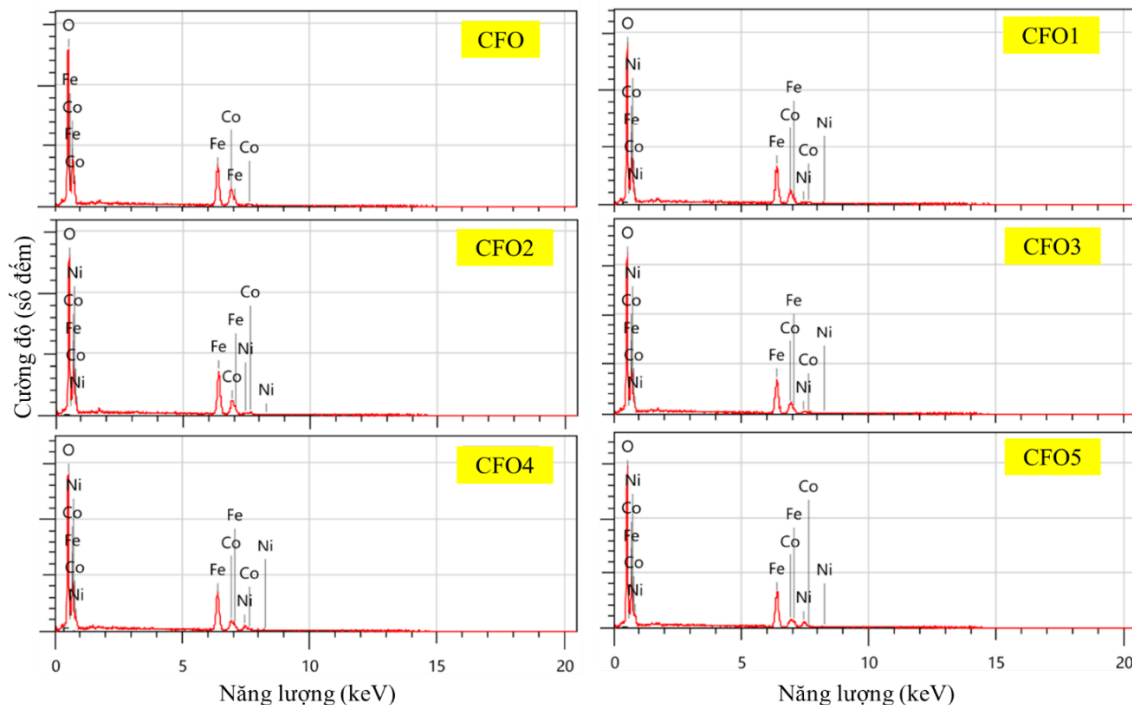
diện trong khi đó cation Fe lại phân bố chủ yếu tại tâm của bát diện. Khi pha tạp ion Ni vào vật liệu CFO, các cation Co/Ni và Fe cũng phân bố ở cả các vị trí tứ diện và bát diện và, do đó, các vật liệu CNFO với các nồng độ pha tạp khác nhau cũng là các spinel hỗn hợp. Tuy nhiên, khi nhìn vào Bảng 1 có thể thấy, khi tăng nồng độ pha tạp Ni thì ion Fe có xu hướng chuyển từ vị trí tâm của bát diện sang vị trí tâm của tứ diện. Điều này cho thấy, hệ vật liệu CNFO có xu hướng chuyển từ cấu trúc spinel hỗn hợp sang cấu trúc spinel đảo khi tăng nồng độ pha tạp Ni.

Để khảo sát ảnh hưởng của sự pha tạp Ni lên hình thái của hệ vật liệu CNFO, hình thái bề mặt của hệ vật liệu này

đã được nghiên cứu thông qua ảnh SEM. Kết quả được trình bày trong Hình 5. Như có thể thấy trong Hình 5, vật liệu CFO không pha tạp ( $x = 0$ ) kết tinh thành các hạt với bề mặt có dạng các đa giác với biên hạt được phân định rõ ràng. Kích thước hạt trung bình của mẫu CFO không pha tạp vào khoảng 8,0  $\mu\text{m}$ . Việc pha tạp Ni với các nồng độ khác nhau gần như không làm thay đổi hình thái của các hạt, tuy nhiên có làm giảm kích thước hạt của vật liệu CNFO. Kích thước hạt trung bình của các mẫu CFO1, CFO2, CFO3, CFO4 và CFO5 (với nồng độ pha tạp Ni lần lượt là  $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$  và  $0,5$ ) lần lượt là 7,0; 4,5; 5,0; 4,0 và 3,7  $\mu\text{m}$ .



Hình 5. Ảnh SEM của hệ vật liệu CNFO



Hình 6. Phổ EDS của vật liệu CFO và CFO pha tạp Ni

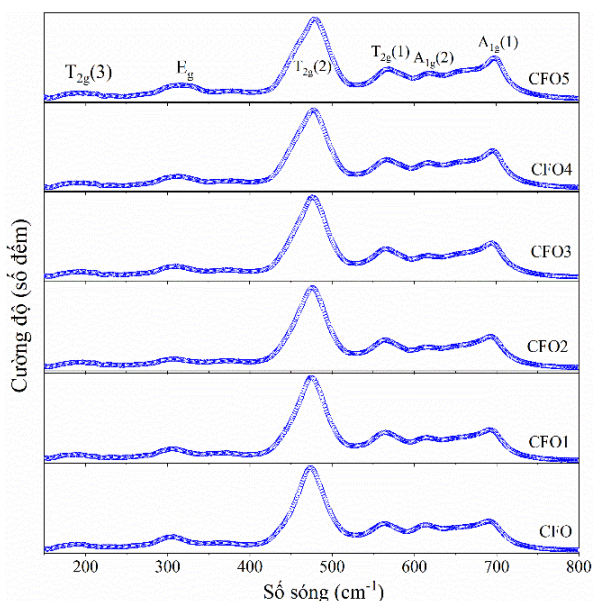
Thành phần hóa học của các vật liệu CNFO cũng đã được xác định thông qua phổ EDS với kết quả được trình

bày ở Hình 6. Từ Hình 6 có thể thấy, phổ EDS của các mẫu vật liệu được chế tạo chỉ bao gồm các đỉnh đặc trưng của

các nguyên tố Co, Fe, O và Ni mà không có sự xuất hiện của các đỉnh của các nguyên tố khác. Điều này chứng tỏ các vật liệu CNFO được chế tạo là tinh khiết. Ngoài ra, thành phần phần trăm nguyên tử của các nguyên tố có trong các mẫu vật liệu CNFO cũng được trình bày trong Bảng 2. Kết quả cho thấy, tỉ lệ phần trăm nguyên tử của các nguyên tố (Co+Ni):Fe:O gần đúng với tỉ lệ 1:2:4 trong hợp chất hóa học của vật liệu  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

**Bảng 2.** Thành phần hóa học của CFO pha tạp Ni

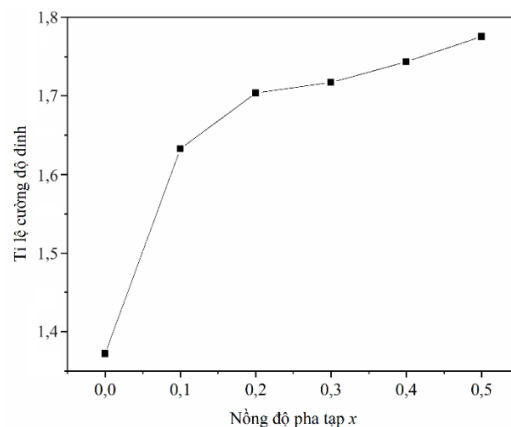
Mẫu	Phần trăm nguyên tử (%)			
	Co	Fe	O	Ni
CFO	13,63±0,44	28,14±0,54	58,23±0,63	
CFO1	11,50±0,40	28,43±0,54	59,23±0,63	0,83±0,16
CFO2	12,04±0,42	29,76±0,56	56,71±0,63	1,49±0,19
CFO3	9,15±0,34	26,48±0,50	61,87±0,61	2,51±0,21
CFO4	7,54±0,33	27,16±0,52	60,60±0,63	4,70±0,29
CFO5	6,21±0,31	28,06±0,53	59,49±0,64	6,24±0,34



**Hình 7.** Phổ tán xạ Raman của các mẫu

Sự phân bố cation tại các vị trí tứ diện và bát diện trong hệ vật liệu CNFO cũng được nghiên cứu bằng phương pháp quang phổ Raman. Theo lý thuyết nhóm, phổ Raman của hệ vật liệu CFO bao gồm năm mode dao động là  $A_{1g}$ ,  $E_g$  và  $3T_{2g}$  tương ứng với chuyển động của anion O và các cation Co và Fe ở cả vị trí tứ diện và bát diện [23]. Phổ Raman của hệ vật liệu CNFO trong nghiên cứu này được biểu diễn trong Hình 7. Chúng ta có thể thấy phổ Raman của các mẫu vật liệu bao gồm sáu đỉnh tại các vị trí 190, 306, 475, 562, 615 và 695. Bốn đỉnh 190, 306, 475 và 562  $\text{cm}^{-1}$  được kí hiệu lần lượt là  $T_{2g}(3)$ ,  $E_g$ ,  $T_{2g}(2)$  và  $T_{2g}(1)$  liên quan đến sự uốn cong đối xứng và phản đối xứng của anion O trong các liên kết M-O tại vị trí bát diện [1,23]. Đỉnh phổ tại số sóng 475  $\text{cm}^{-1}$  ( $T_{2g}(2)$ ) được cho là liên quan đến sự dao động của cation Co tại tâm của bát diện [24]. Hai đỉnh tại 615 và 695  $\text{cm}^{-1}$  liên quan đến sự kéo dài đối xứng của anion O đối với các cation kim loại trong tứ diện  $\text{CoO}_4$  và  $\text{FeO}_4$  và được gán cho các mode dao động tương ứng là  $A_{1g}(2)$  và  $A_{1g}(1)$  [2]. Vì cường độ

của hai đỉnh Raman  $A_{1g}(2)$  và  $A_{1g}(1)$  tỉ lệ với số tứ diện  $\text{CoO}_4$  và  $\text{FeO}_4$  trong vật liệu CFO nên chúng ta có thể dựa vào tỉ số cường độ của hai đỉnh này để khảo sát về sự phân bố của các cation Co và Fe tại tâm của các tứ diện  $\text{MO}_4$  trong hệ vật liệu này [2].



**Hình 8.** Sự phụ thuộc của tỉ số cường độ đỉnh  $I_{A_{1g}(1)}/I_{A_{1g}(2)}$  theo nồng độ pha tạp x

Hình 8 mô tả sự phụ thuộc vào nồng độ pha tạp Ni (x) của tỉ số giữa cường độ đỉnh  $A_{1g}(1)$  và cường độ đỉnh  $A_{1g}(2)$  ( $I_{A_{1g}(1)}/I_{A_{1g}(2)}$ ). Từ Hình 8, chúng ta có thể thấy tỉ số cường độ  $I_{A_{1g}(1)}/I_{A_{1g}(2)}$  có xu hướng tăng khi tăng nồng độ pha tạp x. Kết quả này phản ánh sự tăng trong sự phân bố của Fe và sự giảm trong sự phân bố của Co tại tâm của tứ diện khi tăng nồng độ pha tạp x. Điều này cũng đồng nghĩa với xu hướng dịch chuyển của cation  $\text{Fe}^{3+}$  từ vị trí bát diện sang tứ diện khi nồng độ pha tạp x tăng. Kết quả này phù hợp với sự phân bố cation được rút ra từ dữ liệu XRD như được trình bày ở Bảng 1.

#### 4. Kết luận

Hệ vật liệu ferrite spinel  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  (CNFO) với  $0 \leq x \leq 0,5$  đã được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Ảnh hưởng của sự thay thế Co bằng Ni lên cấu trúc tinh thể và sự phân bố cation tại các vị trí tứ diện và bát diện trong hệ vật liệu đã được nghiên cứu thông qua các phép đo nhiễu xạ tia X và phổ tán xạ Raman. Hình thái bề mặt và thành phần hóa học của hệ vật liệu đã được nghiên cứu bằng chụp ảnh kính hiển vi điện tử quét và đo phổ tán sắc năng lượng tia X. Kết quả nhiễu xạ tia X cho thấy tất cả các hệ vật liệu được chế tạo đều có cấu trúc lập phương, thuộc nhóm không gian  $Fd\bar{3}m$ . Hằng số mạng và thể tích ô cơ sở giảm khi tăng nồng độ Ni. Việc pha tạp Ni vào vị trí Co có xu hướng làm dịch chuyển cation Fe từ tâm bát diện sang tâm tứ diện trong hệ vật liệu ferrite spinel.

**Lời cảm ơn:** Nghiên cứu này được thực hiện với sự hỗ trợ tài chính của Bộ Giáo dục và Đào tạo thông qua Đề tài cấp Bộ, mã số B2023.DNA.22.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] S. M. Ansari *et al.*, "Eco-Friendly Synthesis, Crystal Chemistry, and Magnetic Properties of Manganese-Substituted  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Nanoparticles", *ACS Omega*, vol. 5, no. 31, pp. 19315–19330, Aug. 2020, doi: 10.1021/acsomega.9b02492.
- [2] R. S. Yadav *et al.*, "Impact of grain size and structural changes on

- magnetic, dielectric, electrical, impedance and modulus spectroscopic characteristics of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by honey mediated sol-gel combustion method”, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 4, p. 045002, Aug. 2017, doi: 10.1088/2043-6254/aa853a.
- [3] T. Thi Ngoc Nha, D. N. Toan, P. H. Nam, D. H. Manh, D. T. Khan, and P. T. Phong, “Determine elastic parameters and nanocrystalline size of spinel ferrites MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Co, Fe, Mn, Zn) through X-ray diffraction and infrared spectrum: Comparative approach”, *J. Alloys Compd.*, vol. 996, p. 174773, Aug. 2024, doi: 10.1016/j.jallcom.2024.174773.
- [4] M. A. Islam *et al.*, “Structural characteristics, cation distribution, and elastic properties of Cr<sup>3+</sup> substituted stoichiometric and non-stoichiometric cobalt ferrites”, *RSC Adv.*, vol. 12, no. 14, pp. 8502–8519, Mar. 2022, doi: 10.1039/D1RA09090A.
- [5] V. F. Cardoso, A. Francesco, C. Ribeiro, M. Bañobre-López, P. Martins, and S. Lanceros-Mendez, “Advances in Magnetic Nanoparticles for Biomedical Applications”, *Adv. Healthc. Mater.*, vol. 7, no. 5, p. 1700845, 2018, doi: 10.1002/adhm.201700845.
- [6] S. Nasrin, F.-U.-Z. Chowdhury, and S. M. Hoque, “Study of hyperthermia temperature of manganese-substituted cobalt nano ferrites prepared by chemical co-precipitation method for biomedical application”, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 479, pp. 126–134, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.jmmm.2019.02.010.
- [7] K. R. Sanchez-Lievanos, J. L. Stair, and K. E. Knowles, “Cation Distribution in Spinel Ferrite Nanocrystals: Characterization, Impact on their Physical Properties, and Opportunities for Synthetic Control”, *Inorg. Chem.*, vol. 60, no. 7, pp. 4291–4305, Apr. 2021, doi: 10.1021/acs.inorgchem.1c00040.
- [8] S. K. Paswan *et al.*, “Optimization of structure-property relationships in nickel ferrite nanoparticles annealed at different temperature”, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 151, p. 109928, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.jpcs.2020.109928.
- [9] K. K. Kefeni, T. A. M. Msagati, T. TI. Nkambule, and B. B. Mamba, “Spinel ferrite nanoparticles and nanocomposites for biomedical applications and their toxicity”, *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 107, p. 110314, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.msec.2019.110314.
- [10] M. Kurian and S. Thankachan, “Structural diversity and applications of spinel ferrite core - Shell nanostructures- A review”, *Open Ceram.*, vol. 8, p. 100179, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.oceram.2021.100179.
- [11] H. Qin *et al.*, “Spinel ferrites (MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>): Synthesis, improvement and catalytic application in environment and energy field”, *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 294, p. 102486, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.cis.2021.102486.
- [12] C. R. Kalaiselvan, S. S. Laha, S. B. Somvanshi, T. A. Tabish, N. D. Thorat, and N. K. Sahu, “Manganese ferrite (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanostructures for cancer theranostics”, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 473, p. 214809, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.ccr.2022.214809.
- [13] Y. Oh, M. Sahu, S. Hajra, A. M. Padhan, S. Panda, and H. J. Kim, “Spinel Ferrites (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>): Synthesis, Magnetic Properties, and Electromagnetic Generator for Vibration Energy Harvesting”, *J. Electron. Mater.*, vol. 51, no. 5, pp. 1933–1939, May 2022, doi: 10.1007/s11664-022-09551-5.
- [14] V. Tsurkan, H.-A. Krug von Nidda, J. Deisenhofer, P. Lunkenheimer, and A. Loidl, “On the complexity of spinels: Magnetic, electronic, and polar ground states”, *Phys. Rep.*, vol. 926, pp. 1–86, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.physrep.2021.04.002.
- [15] K. Malaie and M. R. Ganjali, “Spinel nano-ferrites for aqueous supercapacitors; linking abundant resources and low-cost processes for sustainable energy storage”, *J. Energy Storage*, vol. 33, p. 102097, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.est.2020.102097.
- [16] T. N. Pham, T. Q. Huy, and A.-T. Le, “Spinel ferrite (AF<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)-based heterostructured designs for lithium-ion battery, environmental monitoring, and biomedical applications”, *RSC Adv.*, vol. 10, no. 52, pp. 31622–31661, Aug. 2020, doi: 10.1039/D0RA05133K.
- [17] J. Sanchez-Marcos, E. Mazario, J. A. Rodriguez-Velamazán, E. Salas, P. Herrasti, and N. Menendez, “Cation distribution of cobalt ferrite electrosynthesized nanoparticles. A methodological comparison”, *J. Alloys Compd.*, vol. 739, pp. 909–917, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.12.342.
- [18] S. Hemasankari, S. Priyadarshini, D. Thangaraju, V. Sathiyarayananmoorthi, N. Al Sdran, and M. Shkir, “Effect of neodymium (Nd) doping on the photocatalytic organic dye degradation performance of sol-gel synthesized CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> self-assembled microstructures”, *Phys. B Condens. Matter*, vol. 660, p. 414870, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.physb.2023.414870.
- [19] Divya S *et al.*, “Impact of Zn doping on the dielectric and magnetic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles”, *Ceram. Int.*, vol. 48, no. 22, pp. 33208–33218, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.07.263.
- [20] S. M. Patange, S. S. Desai, S. S. Meena, S. M. Yusuf, and S. E. Shirsath, “Random site occupancy induced disordered Néel-type collinear spin alignment in heterovalent Zn<sup>2+</sup>-Ti<sup>4+</sup> ion substituted CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>”, *RSC Adv.*, vol. 5, no. 111, pp. 91482–91492, Oct. 2015, doi: 10.1039/C5RA21522F.
- [21] M. A. Amer, A. Tawfik, A. G. Mostafa, A. F. El-Shora, and S. M. Zaki, “Spectral studies of Co substituted Ni-Zn ferrites”, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 323, no. 11, pp. 1445–1452, Jun. 2011, doi: 10.1016/j.jmmm.2010.12.036.
- [22] G. K. Williamson and W. H. Hall, “X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram”, *Acta Metall.*, vol. 1, no. 1, pp. 22–31, Jan. 1953, doi: 10.1016/0001-6160(53)90006-6.
- [23] P. Chandramohan, M. P. Srinivasan, S. Velmurugan, and S. V. Narasimhan, “Cation distribution and particle size effect on Raman spectrum of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>”, *J. Solid State Chem.*, vol. 184, no. 1, pp. 89–96, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.jssc.2010.10.019.
- [24] S. Singh and N. Khare, “Low field magneto-tunable photocurrent in CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanostructure films for enhanced photoelectrochemical properties”, *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, p. 6522, Apr. 2018, doi: 10.1038/s41598-018-24947-2.