

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP, CẤU TRÚC VÀ TÍNH TÍNH CỦA HẠT NANO $Y_{3-x}La_xFe_5O_{12}$

SYNTHESIS, STRUCTURAL CHARACTERIZATION AND MAGNETIC PROPERTIES OF $Y_{3-x}La_xFe_5O_{12}$ NANOPARTICLES

Đinh Văn Tạc

Trường Đại học Sư phạm, Đại học Đà Nẵng

Email: dvt43cb@yahoo.com

TÓM TẮT

Bằng phương pháp đồng kết tủa các hidroxit chúng tôi đã thu được hạt nano $Y_{3-x}La_xFe_5O_{12}$ ($x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6$). Chứng minh được khi tăng thành phần thay thế La (x) từ 0 đến 0,6 thông số mạng tinh thể tăng, kích thước của hạt thu được giảm từ 54 xuống 43 nm, và tại $x = 0,2$ thu được hạt nano có từ độ bão hòa lớn nhất.

Từ khóa: phương pháp đồng kết tủa; hạt nano, ferrite garnet; thay thế Y bởi La, từ độ bão hòa.

ABSTRACT

$Y_{3-x}La_xFe_5O_{12}$ ($x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6$) nanocrystals have been prepared through hydroxide coprecipitation followed by dehydration. Increasing x from 0 to 0,6 reduces the particle size of the solid solution (from 54 to 43 nm), increases its unit cell parameter, and the saturation magnetization has a maximum at $x = 0,2$.

Key words: method of Chemical Vapor Deposition, nanopowders, ferrite garnet, yttrium doped by lanthanum, the saturation magnetization.

1. Đặt vấn đề

Tổng hợp và nghiên cứu vật liệu nano là một bước quan trọng trong việc sáng chế ra các thiết bị kỹ thuật đời mới. Những năm gần đây ferrite với cấu trúc garnet và dung dịch rắn của nó được nhiều người quan tâm do chúng là vật liệu từ tính, được ứng dụng rộng rãi trong các thiết bị vi sóng, gốm, trong các thiết bị lưu trữ và ghi sử dụng hiệu ứng quang từ và nhiều thiết bị quang từ khác [1-3]. Tuy nhiên, chúng chủ yếu được điều chế bằng phương pháp gốm truyền thống dưới dạng vật liệu khối. Nhược điểm của phương pháp này là các hạt thu được có kích thước lớn và không đều nhau, nhiệt độ cần để điều chế thường rất cao (từ 1300°C trở lên), yêu cầu máy móc hiện đại, chi phí lớn, gây khó khăn cho việc điều chế...

Ngày nay, việc sử dụng các phương pháp hóa học để tổng hợp hạt nano ferrite đang là tâm điểm của nhiều đề tài nghiên cứu khoa học vì qui trình của chúng đơn giản, chi phí nhỏ mà sản phẩm thu được có chất lượng tương đối cao. Trong các phương pháp hóa học, phương pháp đồng kết tủa (một dạng của phương pháp sol-gel) được sử dụng nhiều trong các phòng thí nghiệm tổng hợp vật liệu nano thời gian gần đây [4-5]. Ưu điểm của phương pháp này so với phương pháp gốm là: giảm thời gian, nhiệt độ nung

và thu được hạt có kích thước nano tương đối đều nhau. Ngoài ra phương pháp này rất đơn giản, không yêu cầu những máy móc hiện đại.

Qua việc nghiên cứu tài liệu cho thấy, bằng việc thay thế một phần những ion Yttri trong $Y_3Fe_5O_{12}$ bởi những ion khác có thể thay đổi cấu trúc, từ tính của chúng và cho phép thu vật liệu với tính chất như mong muốn [3].

Trong công trình này, chúng tôi trình bày kết quả tổng hợp tinh thể nano $Y_{3-x}La_xFe_5O_{12}$ bằng phương pháp đồng kết tủa, nghiên cứu ảnh hưởng của thành phần thay thế x (La) đến kích thước, thông số cấu trúc mạng tinh thể, và từ tính của những ferrite garnet đó.

2. Phương pháp nghiên cứu

Tinh thể nano $Y_{3-x}La_xFe_5O_{12}$ được tổng hợp như sau: đun sôi dung dịch có thành phần 0,008M $Fe(NO_3)_3 + 0,008 \cdot (3-x)/5M Y(NO_3)_3 + 0,008 \cdot x/5M La(NO_3)_3$ ($x=0; 0,2; 0,4; 0,6$) trong 5 phút. Dung dịch thu được làm lạnh tới nhiệt độ phòng. Nhỏ từ từ đến dư dung dịch NH_3 0,3M bằng máy nhỏ giọt vào dung dịch trên (dung dịch được khuấy bằng máy khuấy). Sau khi kết tủa hoàn toàn tiếp tục khuấy thêm 15 phút nữa, sau đó kết tủa được lọc và làm khô, nung ở 1000°C trong 4h.

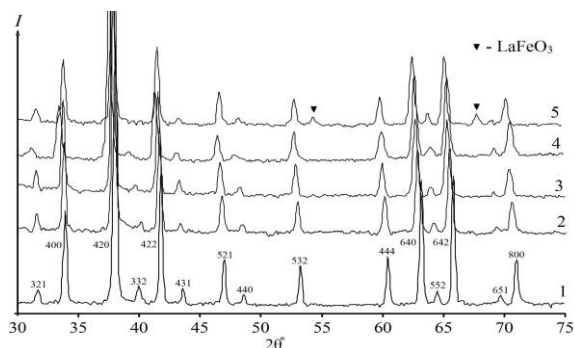
Cấu trúc và kích thước tinh thể các mẫu trên được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X với góc quét 2θ từ 30 - 75, sử dụng bước sóng tia X tới từ bức xạ K_α của Co là $\lambda = 0,17902$ nm trên hệ máy Dron-4. Kích thước tinh thể được tính theo công thức Scherrer [4, 6-8] theo các đỉnh nhiễu xạ 422, 640, và 642. Kích thước hạt là giá trị trung bình tính trên các đỉnh trên theo công thức Scherrer. Hình dạng và kích thước các tinh thể còn được xác định bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) EMV-100BR.

Thông số mạng tinh thể a tính trên các đỉnh có $2\theta > 60$ là 444, 640, 642, và 800 bằng phương pháp bình phương tối thiểu.

Từ tính của tinh thể nano $Y_{3-x}La_xFe_5O_{12}$ được đo trên từ kế mẫu rung ở nhiệt độ phòng.

3. Kết quả và thảo luận

Theo kết quả của phương pháp nhiễu xạ tia X Hình 1, các mẫu ferrite garnet có thành phần $Y_{3-x}La_xFe_5O_{12}$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$), sau khi nung ở $1000^\circ C$ trong 4h, là đơn pha và có cấu trúc lập phương (sp.gr. Ia3d) giống như $Y_3Fe_5O_{12}$. Tất cả các đỉnh trên phổ tia X đều tương ứng với cấu trúc garnet $Y_3Fe_5O_{12}$ (card 043-0507 [9]). Khi $x = 0,8$ trên phổ nhiễu xạ tia X xuất hiện các đỉnh của một pha mới là $LaFeO_3$ (Hình 1, phổ nhiễu xạ tia X, 5). Như vậy, khi $x \geq 0,8$ trong điều kiện tổng hợp trên đã không thu được đơn pha cấu trúc garnet mà có lẫn pha mới với cấu trúc perovskite $LaFeO_3$. Giới hạn thay thế Y bởi La để thu được dung dịch rắn $Y_{3-x}La_xFe_5O_{12}$ (thu được đơn pha) tương ứng với $x = 0,6 \div 0,8$.

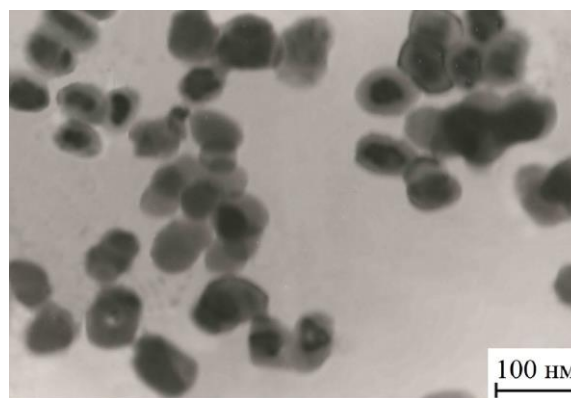


Hình 1. Các phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu $Y_{3-x}La_xFe_5O_{12}$: $Y_3Fe_5O_{12}$ (1), $Y_{2,8}La_{0,2}Fe_5O_{12}$ (2), $Y_{2,6}La_{0,4}Fe_5O_{12}$ (3), $Y_{2,4}La_{0,6}Fe_5O_{12}$ (4), $Y_{2,2}La_{0,8}Fe_5O_{12}$ (5).

Kích thước trung bình các hạt của các mẫu $Y_3Fe_5O_{12}$, $Y_{2,8}La_{0,2}Fe_5O_{12}$, $Y_{2,6}La_{0,4}Fe_5O_{12}$, $Y_{2,4}La_{0,6}Fe_5O_{12}$ tính theo công thức Scherrer lần lượt là 54,4; 49,6; 46,7 và 43,3 nm. Khi tăng độ thay thế Yttri bởi Lantan (x) từ 0 đến 0,6 kích thước hạt ferrite $Y_{3-x}La_xFe_5O_{12}$ giảm dần từ 54,4 xuống 43,3nm. Điều này có thể được giải thích là do khi thay thế Yttri bởi Lantan mạng tinh thể bị biến dạng, kết quả là đã tạo ra một nội lực kim hãm sự lớn lên của tinh thể.

Ảnh TEM của mẫu hạt $Y_{2,4}La_{0,6}Fe_5O_{12}$ trong Hình 2 cho thấy các hạt có dạng gần hình cầu với kích thước dao động trong khoảng 45 - 50 nm. Kích thước này lớn hơn kích thước tính theo công thức Scherrer không nhiều.

Theo tác giả [4], kích thước hạt tính theo



Hình 2. Ảnh TEM của các hạt $Y_{2,4}La_{0,6}Fe_5O_{12}$ nung ở $1000^\circ C$ trong 4h

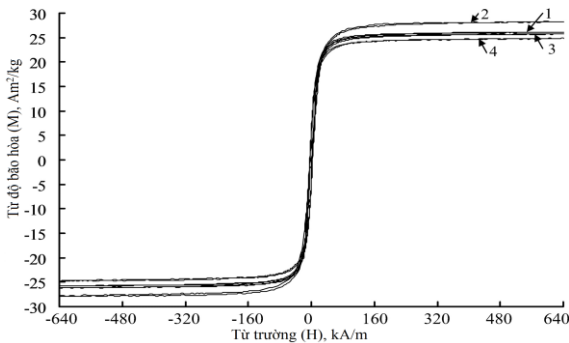
công thức Scherrer là kích thước trung bình của tất cả các hạt trong toàn bộ lượng chất đem đo, nên nó thường nhỏ hơn kích thước đo bằng TEM (phương pháp chỉ xác định kích thước trong một vùng nhỏ mà nó quan sát được). Mặt khác, kích thước tính theo công thức Scherrer là kích thước phía trong của hạt, không tính đến sự biến dạng mạnh của lớp vỏ phía ngoài hạt.

Kết quả tính thông số mạng a của tinh thể $Y_{3-x}La_xFe_5O_{12}$ được trình bày ở Bảng 1. Nhận thấy rằng, khi tăng độ thay thế Yttri bởi Lantan thông số mạng tinh thể (a) tăng, nhưng không nhiều. Điều này có thể giải thích là do bán kính ion La^{3+} lớn hơn ion Y^{3+} [10].

Bảng 1. Giá trị thông số mạng a của các mẫu $Y_{3-x}La_xFe_5O_{12}$ ($x = 0,0 \div 0,6$)

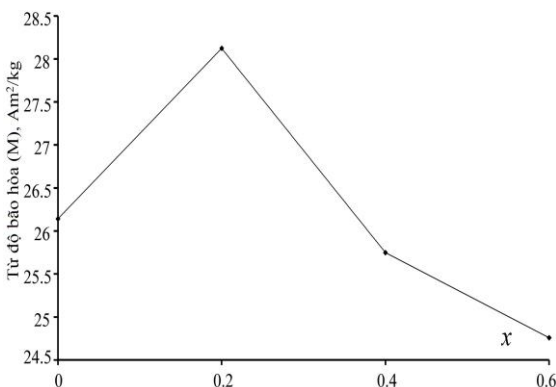
Thành phần	$Y_3Fe_5O_{12}$	$Y_{2,8}La_{0,2}Fe_5O_{12}$	$Y_{2,6}La_{0,4}Fe_5O_{12}$	$Y_{2,4}La_{0,6}Fe_5O_{12}$
$a, \text{Å}$	$12,328 \pm 0,003$	$12,371 \pm 0,008$	$12,404 \pm 0,002$	$12,421 \pm 0,002$

Khi đo từ tính các hạt của các mẫu $Y_{3-x}La_xFe_5O_{12}$ nhận thấy rằng, từ tính phụ thuộc vào độ thay thế x . Từ độ bão hòa đạt được trong từ trường khoảng 480kA/m Hình 3.



Hình 3. Đường cong từ trễ của các mẫu $Y_3Fe_5O_{12}$ (1), $Y_{2,8}La_{0,2}Fe_5O_{12}$ (2), $Y_{2,6}La_{0,4}Fe_5O_{12}$ (3), $Y_{2,4}La_{0,6}Fe_5O_{12}$ (4).

Sự phụ thuộc từ độ bão hòa vào x được trình bày ở Hình 4. Kết quả thu được cho thấy, khi thay thế Y bởi La đầu tiên từ độ bão hòa tăng sau đó giảm. Giá trị cực đại của từ độ bão hòa thu được đối với mẫu $Y_{2,8}La_{0,2}Fe_5O_{12}$ ($x = 0,2$) là 28,12 Am²/kg. Còn đối với các mẫu $Y_{2,6}La_{0,4}Fe_5O_{12}$, $Y_{2,4}La_{0,6}Fe_5O_{12}$ thì từ độ bão hòa lần lượt bằng 25,75 và 24,76 Am²/kg, các giá trị này thấp hơn mẫu không thay thế ($x = 0$) $Y_3Fe_5O_{12}$ (26,14 Am²/kg).



Hình 4. Sự phụ thuộc của từ độ bão hòa của các mẫu $Y_{3-x}La_xFe_5O_{12}$ vào x

Như chúng ta đã biết, $Y_3Fe_5O_{12}$ có cấu trúc mạng lập phương với 3 phân mạng từ một ô cơ sở, phân mạng 8 mặt (d) và phân mạng 4 mặt (a) luôn chứa ion Fe^{3+} , còn phân mạng 12 mặt (c) thì chứa ion Y^{3+} . Khi thay thế Y bởi La trong $Y_3Fe_5O_{12}$ thì công thức phân tử của nó với sự phân chia theo 3 phân mạng sẽ có dạng như sau:

$\{Y_{3-x}La_x\}[Fe_2](Fe_3)O_{12}$ (trong đó, $\{Y_{3-x}La_x\}$ = phân mạng c, $[Fe_2]$ = phân mạng a, (Fe_3) = phân mạng d). Từ độ bão hòa của nó được xác định theo công thức [11]: $M = M_c - (M_a - M_d)$, trong đó M_c, M_a, M_d - tương ứng là các momen từ của các phân mạng c, a, d. $M_c = 0$ vì Y^{3+}, La^{3+} - là các ion không có từ tính. Khi đó $M = M_d - M_a$, như vậy từ độ bão hòa được xác định bởi các momen từ của 2 phân mạng d và a giống như trong $Y_3Fe_5O_{12}$. Khi thay thế Y bởi La đáng lẽ ra từ độ bão hòa sẽ không thay đổi so với ban đầu, nhưng trên thực tế lại thay đổi. Điều này chỉ có thể giải thích do việc thay thế Y bởi La làm cho các phân mạng d và a biến dạng, dẫn đến thay đổi các momen từ (M_d, M_a), và có thể làm thay đổi từ độ bão hòa như trên.

4. Kết luận

Các hạt nano ferrite garnet $Y_{3-x}La_xFe_5O_{12}$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$) đã được điều chế thành công theo phương pháp đồng kết tủa với kích thước từ 54 - 43nm.

Khi tăng độ thay thế x (La) kích thước của hạt tạo thành $Y_{3-x}La_xFe_5O_{12}$ giảm và thông số mạng a tăng. Từ độ bão hòa đầu tiên tăng sau đó giảm và đạt được giá trị cực đại khi $x = 0,2$. Như vậy, bằng cách thay thế một phần Y bởi La trong $Y_3Fe_5O_{12}$ chúng ta có thể thu được các hạt với từ độ bão hòa xác định phù hợp với từng ứng dụng cụ thể.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Guo, X.Z., Ravi, B.G., Yan, Q.Y., and Gambino, R.J. (2006), Phase Evolution and Magnetic Properties of Precursor Plasma Sprayed Yttrium Iron Garnet Coatings, *Ceram. Int.*, 32 (1), 61–66.
- [2] Nazarov, A.V., Menard, D., and Green, J.J. (2003), Near Theoretical Microwave Loss in Hot Isostatic Pressed (Hipped) Polycrystalline Yttrium Iron Garnet, *J. Appl. Phys.*, 94 (11), 7227–7234.
- [3] Haitao Xua and Hua Yanga (2008), Magnetic Properties of $Y_3Fe_5O_{12}$ Nanoparticles Doped Bi and Ce Ions, *Mater. Manuf. Processes*, 23 (1), 1–4.
- [4] Гусев А. И. (2007), *Наноматериалы, наноструктуры*. М.: Физматлит.
- [5] Гусева А.Ф. (2008), *Методы получения наноразмерных материалов*. Екатеринбург.: Изд-во УрГУ.
- [6] W. Jianbo (2002), Synthesis and characterization of $LaFeO_3$ nano particles, *J. Mater. Sci. Lett.*, 21, 1059-1062.
- [7] Ita. Benedict (2003), Magnetic properties of lanthanum orthoferrite fine powders prepared by different chemical routes, *J. Chem. Sci.*, 115 (5), 519-524.
- [8] Pradeep T. (2007), *Nano: The Essentials – Understanding Nanoscience and Nanotechnology*. New Delhi.
- [9] JCPDC PCPDFWIN (1997), A Windows Retrieval/Display program for Accessing the ICDD PDF – 2 Data base, International Centre for Diffraction Data.
- [10] M. Hojamberdiev (2009), La-modification of multiferroic $BiFeO_3$ by hydrothermal method at low temperature, *Inorganic Materials*, 45 (10), 1183-1187.
- [11] Брусенцов Ю.А. (2002), *Основы физики и технологии оксидных полупроводников*. Тамбов.: Изд. Тамб.гос. техн. ун-та.