

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO HẠT FERIT GARNET $R_3Fe_5O_{12}$ (R=Y, Gd, Dy) CÓ KÍCH THƯỚC NANOMET

Đào Thị Thủy Nguyệt, Nguyễn Phúc Dương, Thân Đức Hiền

Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội

(Bài nhận ngày 21 tháng 03 năm 2011, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 15 tháng 02 năm 2012)

TÓM TẮT: Bài báo trình bày các kết quả nghiên cứu tổng hợp các hạt nano $Y_3Fe_5O_{12}$, $Gd_3Fe_5O_{12}$ và $Dy_3Fe_5O_{12}$ theo phương pháp sol-gel từ các dung dịch muối ban đầu $Y(NO_3)_3$, $Gd(NO_3)_3$, $Dy(NO_3)_3$, $Fe(NO_3)_3$. Các hạt nano ferit garnet được khảo sát bằng số mạng, kích thước tinh thể, hình dạng hạt theo giản đồ nhiễu xạ tia X và ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Quá trình đốt cháy và hình thành pha của vật liệu được nghiên cứu bằng giản đồ phân tích nhiệt TGA-DTA. Các kết quả cho thấy nhiệt độ hình thành tinh thể là $800^\circ C$, thấp hơn nhiều so với nhiệt độ hình thành mẫu garnet khối ($1400^\circ C$). Kích thước hạt trung bình, tính theo công thức Scherrer là 37nm và theo ảnh TEM là khoảng 25-40nm.

Từ khóa: yttrium garnet, gadolinium garnet, dysposium garnet, sol-gel, hạt nano.

MỞ ĐẦU

Ferit garnet có công thức hóa học là $R_3Fe_5O_{12}$ trong đó R là các ion đất hiếm. Các garnet ở thể khối được phát hiện vào năm 1956 và được nghiên cứu mạnh vào những năm 60 của thế kỷ XX. Với điện trở suất của vật liệu cao $\rho = 10^{10} \Omega cm$, ferit garnet được sử dụng làm nguồn siêu cao tần hay dùng trong các linh kiện khuếch đại mà ít vật liệu có thể thay thế được [1]. Các đơn tinh thể ferit garnet có góc quay Faraday lớn được ứng dụng trong các bộ phận truyền quang, bộ phận giảm quang [2]. Ferit garnet còn được dùng trong các linh kiện, thiết bị ghi nhớ sử dụng hiệu ứng quang từ [3, 4]. Vật liệu khối được sử dụng ở dạng màng mỏng trên các đĩa, sản xuất theo phương pháp nuôi cấy ghép trong đó tính chất của vật liệu

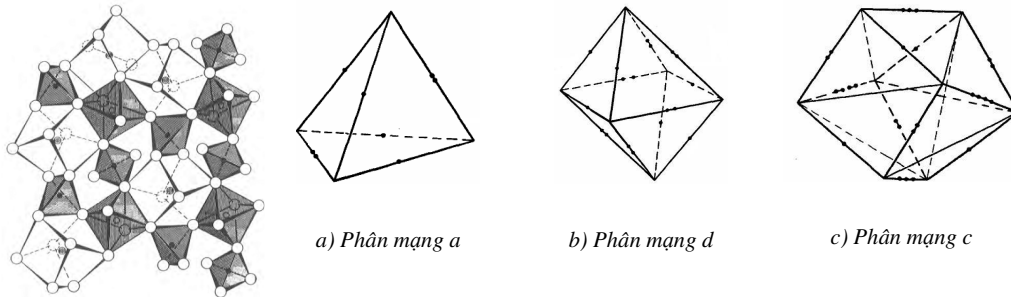
phụ thuộc vào quá trình phát triển tương ứng với từng ứng dụng cụ thể.

Trên thế giới, nguồn đất hiếm chủ yếu tập trung ở Trung Quốc, Ấn Độ, Brazil và hiện nay Trung Quốc đang là nước đứng đầu thế giới về sản lượng đất hiếm sản xuất hàng năm. Việt Nam là đất nước có nguồn tài nguyên đất hiếm với trữ lượng lớn, tập trung ở các tỉnh miền núi phía Bắc như Lai Châu, Lào Cai, Yên Bái và một số tỉnh ven biển miền Trung. Nhật Bản và một số nước khác đang rất quan tâm đến vấn đề đầu tư khai thác nguồn đất hiếm này tại Việt Nam. Tuy nhiên, đất hiếm ở Việt Nam mới chỉ được tinh chế ở quy mô nhỏ và độ sạch không cao, được sử dụng nghiên cứu và ứng dụng trong quy mô phòng thí nghiệm. Vì vậy, việc nghiên cứu tính chất cơ bản cũng như mở rộng

nghiên cứu ứng dụng của các vật liệu chứa đất hiếm là việc làm cần thiết.

Mặc dù đã có những kiến thức hiểu biết khá rộng về garnet và cấu trúc của garnet tự nhiên nhưng mãi đến năm 1956, Bertaut và Forrat

[5], Geller và Gillo [6] mới đưa ra các tính chất của garnet sắt từ thông qua các nghiên cứu về yttrium garnet (YIG) và garnet đất hiếm $R_3Fe_5O_{12}$.



Hình 1. Cấu trúc garnet bao gồm 3 phân mạng: bốn mặt (a), tám mặt (d) và mười hai mặt (c), hình thành bởi liên kết giữa các ion oxi (O) và cation kim loại (●)

Cấu trúc tinh thể của garnet khá phức tạp, với cấu trúc đối xứng lập phương, cấu trúc không gian O_h^{10} -Ia3d. Theo nghiên cứu của Menzer [7] qua giải đồ nhiễu xạ tia X của bột garnet tự nhiên, trong một ô đơn vị có 8 đơn vị công thức $R_3Fe_2Fe_3O_{12}$ với tổng số 160 nguyên tử.

Vật liệu YIG được lựa chọn là đối tượng nghiên cứu cơ bản, từ đó mở rộng nghiên cứu ra các vật liệu khác khi thay thế nguyên tử Y bằng nguyên tử kim loại đất hiếm khác.

Về mặt từ tính, ferit garnet có cấu trúc mạng lập phương với 3 phân mạng từ trong 1 ô cơ bản, chứa 16 ion Fe^{3+} trong phân mạng tám mặt (d), 24 ion Fe^{3+} trong phân mạng bốn mặt (a) và 24 ion kim loại đất hiếm R^{3+} trong phân mạng mười hai mặt (c) (Hình 1). Trong đó momen từ trong hai phân mạng chứa ion Fe^{3+} là đối song và momen từ tổng của hai phân mạng này đối song với momen từ trong phân

mạng chứa kim loại đất hiếm. Momen từ của hệ bằng tổng momen từ của cả ba phân mạng.

$$\vec{M} = \vec{M}_c + \vec{M}_a + \vec{M}_d$$

(1)

Trong đó, $\vec{M}_c, \vec{M}_a, \vec{M}_d$ là mômen từ của các phân mạng c, a, d tương ứng.

Momen từ của hệ ở 0K được xác định bởi momen từ của phân mạng {c} do có momen từ lớn ở nhiệt độ thấp. Ở nhiệt độ cao, momen từ trong phân mạng {c} giảm rất nhanh do liên kết yếu,. Trong khí đó liên kết các ion Fe^{3+} trong phân mạng (a) và (d) mạnh, quyết định nhiệt độ trật tự (Curie) của ferit garnet. Các tính chất từ của vật liệu phụ thuộc mạnh vào điều kiện chế tạo của vật liệu. Hiện nay có nhiều nghiên cứu về vật liệu này ở dạng vật liệu khối hoặc ở dạng màng mỏng. Các phương pháp chế tạo thường được sử dụng là phương pháp gốm thông thường, phương pháp hóa học (như sol-

gel, đồng kết tủa, nhiệt phân trong glycol...) hay phương pháp plasma tần số vô tuyến (RF). Đối với vật liệu chế tạo theo phương pháp gốm truyền thống, nhiệt độ tối thiểu cần thiết để hình thành pha garnet là khoảng trên 1300°C. Bài báo này trình bày các kết quả chế tạo ferit garnet đất hiếm yttrium garnet (YIG), gadolinium garnet (GdIG) và dysposium garnet (DyIG) theo phương pháp sol-gel với nhiệt độ tổng hợp thấp hơn so với các phương pháp trên. Với hạt có kích thước nanomet thu được, vật liệu không chỉ ứng dụng như đối với vật liệu khối mà còn tận dụng được tính năng của vật liệu nano là làm giảm kích thước và tăng diện tích bề mặt.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Theo phương pháp chế tạo, hỗn hợp muối Fe^{3+} và R^{3+} ($R=Y, Gd, Dy$) với tỉ lệ mol 5:3 được khuấy trộn đều trong dung dịch axit citric. Tỉ lệ mol axit: kim loại là 2:1. Dung dịch được điều chỉnh pH = 1 và khuấy đều ở 80°C cho đến khi hình thành gel. Sau đó gel được sấy ở 140°C trong 12h, đốt ở 400°C trong 2h và nung ở 700 và 800°C trong 5h. Sản phẩm cuối cùng được rửa bằng axeton và sấy khô.

Các mẫu trên được khảo sát cấu trúc và kích thước tinh thể bằng giản đồ nhiễu xạ tia X với góc quét 2θ từ 20-70°, bước sóng $\lambda = 0,15405$ nm trên hệ máy D8 ADVANCE - Bruker. Kích thước tinh thể được tính theo công thức Debye-Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

(2)

Trong đó, D là kích thước tinh thể trung bình, tính theo nm, k là hệ số hình dạng, β là bề rộng bán vạch nhiễu xạ và θ là góc nhiễu xạ Bragg. Trong bài báo này, kích thước hạt được xác định theo vạch nhiễu xạ có cường độ lớn nhất, tương ứng với vạch nhiễu xạ (420).

Hình dạng và kích thước của các hạt tinh thể được quan sát qua ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Quá trình phân tích nhiệt TGA-DTA được thực hiện trên máy SETARAM Labsys TG với tốc độ tăng nhiệt 10K/ phút và trong môi trường không khí.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Quá trình phân tích nhiệt TGA-DTA được thực hiện trên mẫu $Y_3Fe_5O_{12}$. Kết quả TGA (Hình 2) chỉ ra có 2 khoảng nhiệt độ sụt giảm khối lượng của mẫu trên đường cong TGA. Khoảng nhiệt độ thứ nhất từ 100 đến 175°C và khoảng nhiệt độ thứ hai từ 175 đến 360°C, trong đó, nhiệt tỏa ra lớn nhất tại 169 và 312°C trên đường cong DTA.

Có thể thấy, khoảng nhiệt độ đầu là giai đoạn bay hơi của nước và các hợp chất dễ bay hơi còn khoảng nhiệt độ thứ hai là giai đoạn cháy của các hợp chất hữu cơ. Tại nhiệt độ trên 360°C, các hợp chất hữu cơ đã cháy hoàn toàn, khối lượng mẫu không thay đổi khi tăng nhiệt độ. Do vậy, các mẫu được đốt ở nhiệt độ 400°C để loại bỏ hoàn toàn các hợp chất hữu cơ.

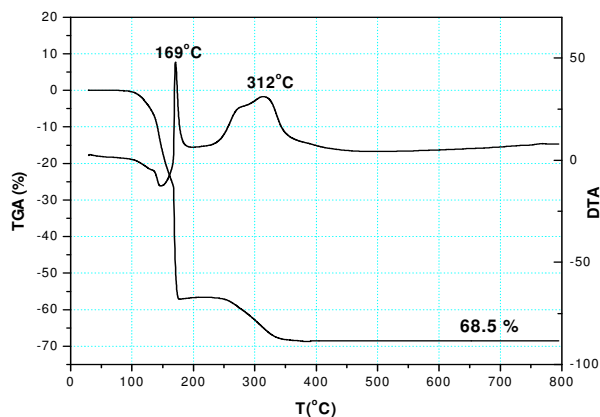
Mặc dù các hợp chất hữu cơ đã cháy hết ở 400°C nhưng giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy ở nhiệt độ này vật liệu chưa hình thành tinh thể ferit garnet (Hình 3). Kết quả khảo sát cho thấy vật liệu là đơn pha garnet ở nhiệt độ ở 800°C/5h, đối với cả ba mẫu vật liệu. Kết quả

này cũng phù hợp với kết quả nghiên cứu của M.Pal, D. Chakravorty [8]. Phương pháp chế tạo vật liệu theo phương pháp sol gel là phương pháp có nhiệt độ hình thành pha nhỏ nhất so với 1200°C theo phương pháp đồng kết tủa [9], 1000°C theo phương pháp nóng chảy ammonium nitrat [10] hay 1400°C theo phương pháp gốm truyền thống [11].

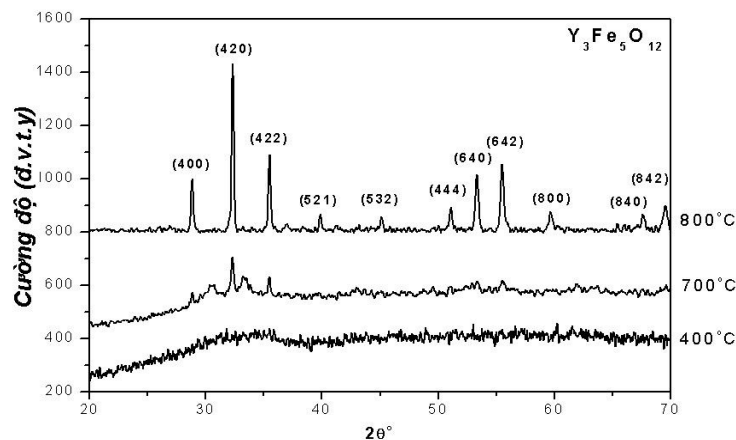
Hằng số mạng a của tinh thể ferit garnet mẫu khối và của mẫu kích thước nanomet chế tạo bằng phương pháp sol-gel tính trung bình trên các đỉnh nhiễu xạ (400), (420), (422), (521), (532), (444), (640), (642), (800), (840), (842) của các mẫu được thể hiện trong bảng 1 dưới đây. Giá trị hằng số mạng của ferit garnet ở kích thước nanomet phù hợp với giá trị của mẫu khối đã được nghiên cứu trước đó.

Bảng 1. Thông số mạng của $R_3Fe_5O_{12}$ (R = Y, Gd, Dy)

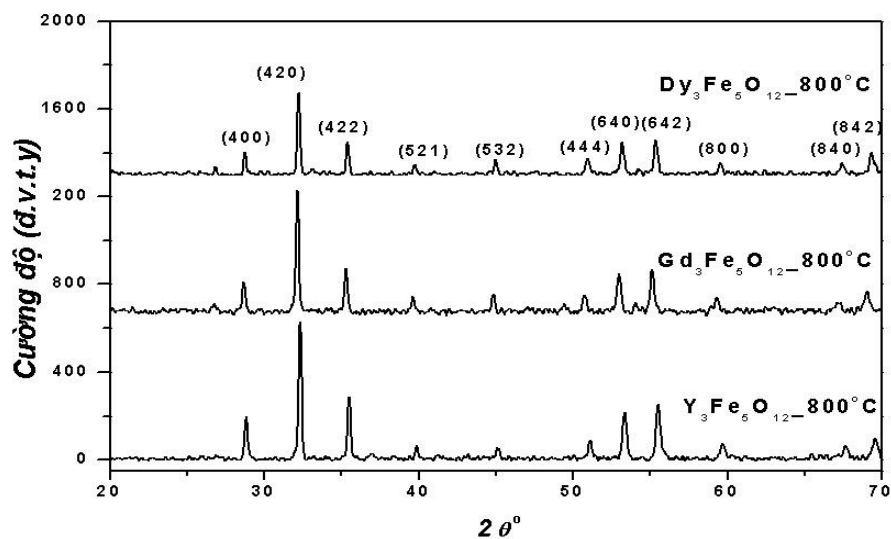
Ferit garnet	$Y_3Fe_5O_{12}$	$Gd_3Fe_5O_{12}$	$Dy_3Fe_5O_{12}$
Mẫu khối (Å)	12,3452 [12] 12,376 [16]	12,4445 [12] 12,445 [13] 12,463 [14]	12,405 [15] 12,414 [16]
Mẫu có kích thước nanomet chế tạo bằng phương pháp sol-gel (Å)	12,349	12,458	12,416



Hình 2. Đường cong TGA-DTA của gel $Y_3Fe_5O_{12}$



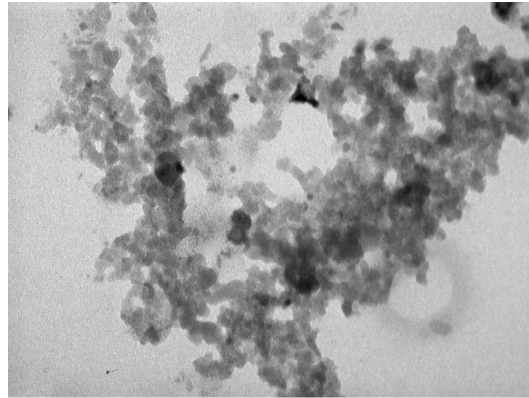
Hình 3. Giản đồ nhiễu xạ tia X của gel $Y_3Fe_5O_{12}$ ủ ở 400, 700 và 800 °C



Hình 4. Giản đồ nhiễu xạ tia X của $R_3Fe_5O_{12}$ (R = Y, Gd và Dy) ủ ở 800°C trong 5h

Kích thước trung bình các hạt ferit theo công thức Scherrer xác định tại đỉnh nhiễu xạ (420) là 29, 37 và 38 nm tương ứng với R = Y, Gd và Dy. Ảnh TEM của $Y_3Fe_5O_{12}$ trong Hình 5 cho

thấy các hạt này có dạng gần hình cầu, có xu hướng kết tụ lại với nhau với kích thước hạt từ 25-40nm, phù hợp với kết quả tính từ giản đồ nhiễu xạ tia X.



Y3Fe5O12.001
Print Mag: 80400x @ 51 mm
4:04:51 p 06/24/10
TEM Mode: Imaging
100 nm
HV=80.0kV
Direct Mag: 40000x
EMLab-NIHE

Hình 5. Ảnh TEM của vật liệu $Y_3Fe_5O_{12}$ ủ ở $800^\circ C$ trong 5h

Cũng bằng phương pháp sol-gel, R.D. Sanchez et. al [17] đã chế tạo được các hạt nano YIG có kích thước từ 45-120 nm, còn bằng phương pháp đồng kết tủa M. Jafellicci Jr et.al [9] đã chế tạo được YIG có kích thước từ 0,5-1 μm tùy vào các hợp chất hoạt động. Như vậy, có thể thấy, phương pháp chế tạo và điều kiện chế tạo ở mỗi phương pháp sẽ quyết định kích thước hạt tinh thể.

KẾT LUẬN

Các hạt ferrite garnet $Y_3Fe_5O_{12}$ và $Gd_3Fe_5O_{12}$ đã được chế tạo thành công theo phương pháp

sol-gel. Các hạt có dạng hình cầu với kích thước từ 25-40nm. Với phương pháp này có thể sử dụng để chế tạo dạng hạt hoặc màng mỏng, phù hợp với từng ứng dụng cụ thể với nhiệt độ chế tạo thấp hơn nhiều so với phương pháp gốm truyền thống và một số phương pháp khác. Những kết quả nghiên cứu ban đầu này sẽ là tiền đề để nghiên cứu sâu hơn về các tính chất từ và các tính chất vật lý khác của vật liệu ở kích thước nanomet.

**PREPARATION AND STUDY OF FERRITE GARNET $R_3Fe_5O_{12}$ (R=Y, Gd, Dy)
NANOPARTICLES**

Dao Thi Thuy Nguyet, Nguyen Phuc Duong, Than Duc Hien

Ha Noi University of Science and Technology

ABSTRACT: This paper presents the synthesis and characterization of $Y_3Fe_5O_{12}$, $Gd_3Fe_5O_{12}$ and $Dy_3Fe_5O_{12}$ nanoparticles by sol-gel method using initial salts solution of $Y(NO_3)_3$, $Gd(NO_3)_3$, $Dy(NO_3)_3$, $Fe(NO_3)_3$. The lattice constant, crystallite size and particle morphology of these ferrite garnet nanoparticles were studied by using X-ray diffraction and transmission electron microscopy (TEM). The results showed that the garnet samples prepared by this method were formed at $800^\circ C$, which is lower than the sintering temperature for ceramic bulk samples ($1400^\circ C$). The particle size is in the range 25-40 nm as observed via TEM image and the average particle size was found to be 37nm using Debye-Scherrer formula.

Key words: yttrium garnet, gadolinium garnet, dysposium garnet, sol-gel, nanoparticles.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. T. Đ. Hiên, L. T. Tài, *Từ học và vật liệu từ*, Chương 12. Vật liệu từ mềm, NXB ĐHBKHN, Hà Nội (2008).
- [2]. A. Ooido, K. Yamasawa, United States Patent US 6641751B1 (2003).
- [3]. S. L. Blank, Roy C. LeCraw, Raymond Wolfe, United States Patent US 4139905 (1979).
- [4]. T. Aichele, A. Lorenz, R. Hergt, P. Görnert, *Cryst. Res. Technol*, 38, 575-587 (2003).
- [5]. F. Bertaut, F. Forrat, *Compt. Rend*, 242, 382-388 (1956).
- [6]. S. Geller, M. A. Gilleo, *J. Phys. Chem. Solids* 3, 33-36 (1957).
- [7]. S. Z. Menzer, *Kristallogr*, 69, 300-307 (1929).
- [8]. M. Pal, D. Chakravorty, *Physica E* 5, 200-203 (2000).
- [9]. M. Jafellicci Jr., R.H.M. Godoi, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 226-230, 1421-1423 (2001).
- [10]. H. Sözeri, N. Ghazanfari, *Materials Chemistry and Physics* 113, 977-981, (2009).
- [11]. P. Vaqueir, M. A. Lopez-Quintela, J. Rivas, J. M. Greneche, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 169, 56-68, (1997).
- [12]. R.V. Telesnin, A. M. Efimova, R. A. Yus'kaev, *Sov. Phys. Solid State* 4, 259-265 (1962).
- [13]. W. P. Wolf, G.P. Rodrigue, *J. Appl. Phys* 29, 105-108 (1958).
- [14]. E. E. Anderson, J. R. Cunningham Jr., *J. Appl. Phys* 31, 1687-1687 (1960).

- [15]. G. P. Espinosa, *J. Chem. Phys* 37, 2344– 2347 (1962).
- [16]. F. Bertaut, F. Forrat, *Compt. Rend*, 244, 96– 100 (1957).

- [17]. R. D. Sanchez, J. Rivas, P. Vaquero, M.A. Lopez-Quintelad, D. Caeiro, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 247, 92–98, (2002).