

CẤU TRÚC VÀ CÁC TÍNH CHẤT TỪ CỦA FERIT $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ CÓ KÍCH THƯỚC NANO

Nguyễn Thị Lan, Thân Đức Hiền, Nguyễn Phúc Dương

Viện ITIMS, Đại học Bách Khoa Hà Nội; Số 1, Đại Cồ Việt, Hà Nội.

E-mail: lannt@itims.edu.vn

TÓM TẮT

Bài báo này trình bày việc chế tạo các hạt $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ có kích thước nano bằng phương sol-gel. Kết quả phân tích phổ nhiễu xạ tia X cho thấy, các mẫu có cấu trúc spinel với hằng số mạng là $a = 8,324 \text{ \AA}$. Kích thước các hạt được xác định thông qua ảnh FESEM, hạt tăng lên từ 40 đến 120 nm khi tăng nhiệt độ thiêu kết gel từ 500 đến 900°C tương ứng. Phép đo từ độ ở nhiệt độ phòng chứng tỏ rằng các mẫu có tính chất từ với lực kháng từ H_C trong khoảng 80-120 Oe và mômen từ bão hòa đạt giá trị lớn nhất là 61 emu/g.

Từ khoá: Hạt nano, Phương pháp sol-gel, Ferit Li

GIỚI THIỆU

Vật liệu $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ có điện trở suất rất lớn (do không có sự đóng góp của ion Fe^{2+} , loại ion đóng vai trò chính trong quá trình dẫn điện), tổn hao nhỏ nên có thể làm việc ở vùng tần số cao ($\geq 100\text{MHz}$) và nhiệt độ Curie cao (680°C) nên vật liệu này có thể hoạt động ổn định trong khoảng nhiệt độ rộng [1].

Nano ferit lithi, $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ cấu trúc spinel có nhiều đặc tính ưu việt hơn so với vật liệu khối như: tính chất đơn đômen, siêu thuận từ, đặc tính tương tác, dị hướng... Ferit lithi có kích thước nano được sử dụng trong nhiều các lĩnh vực: truyền dẫn vi sóng, làm lõi từ trong phần tử nhớ, trong lĩnh vực siêu cao tần và chất lỏng từ [1].

$\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ có cấu trúc spinel đảo trong đó ion Li^+ và Fe^{3+} cùng phân bố ở vị trí bát diện B trong cấu trúc lớp phương spinel dạng AB_2O_4 . Cấu trúc tinh thể của chúng tùy thuộc vào điều kiện chế tạo và thành phần mà có dạng cấu trúc khác nhau. Dạng α , dạng có trật tự, trong pha này các ion Li^+ và Fe^{3+} sắp xếp trật tự theo tỉ lệ 1:3 trong phân mạng bát diện B. Mỗi ion Li^+ được bao bởi hình khối 8 mặt do 6 ion sắt tạo nên và kéo dài theo trục bậc 3. Mỗi ion Fe^{3+} trong phân mạng B được bao bởi 4 ion Fe^{3+} khác và 2 ion Li^+ . Ngược lại, dạng β là dạng mất trật tự, các ion Li^+ và Fe^{3+} phân bố ngẫu nhiên trong vị trí bát diện. Dạng trật tự α tồn tại khi làm lạnh chậm từ vùng 755°C còn dạng mất trật tự β có được bằng cách tôi vật liệu từ ở nhiệt độ cao. Ở vùng nhiệt độ 735-755°C xảy ra sự chuyển pha trật tự α - mất trật tự β vật liệu Li ferit [2].

Báo cáo này trình bày kết quả nghiên cứu trên vật liệu $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$. Vật liệu được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel [3]. Khác với phương pháp gốm thông

thường, phương pháp sol-gel có nhiệt độ và thời gian nung của mẫu giảm một cách đáng kể. Hơn nữa vật liệu chế tạo bằng phương pháp sol-gel có kích thước hạt nhỏ, tính đồng đều cao và tính chất từ của vật liệu tăng một cách rõ rệt. Những ưu điểm này khiến cho ferit Li trở thành vật liệu được lựa chọn làm nền tảng cho các nghiên cứu tiếp theo của chúng tôi. Việc thay thế các ion kim loại hóa trị II và III vào vật liệu này đã và đang là vấn đề rất được quan tâm.

THỰC NGHIỆM

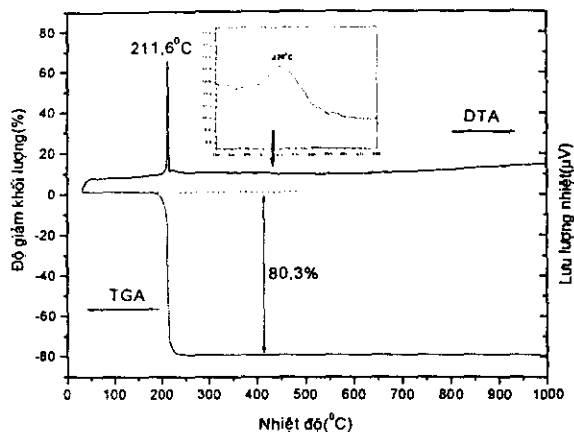
Các muối ban đầu là LiNO_3 và $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ được hoà tan trong axit citric $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1M với tỷ lệ mol giữa các ion (Li^+ , Fe^{3+}) thích hợp. Sau đó dung dịch được đun, khuấy ở 80°C và dùng dung dịch NH_3 điều chỉnh pH = 6-7, sol tạo thành màu vàng nâu và độ nhớt cao. Sấy sol ở 100°C trong 2h thu được gel có độ xốp rất cao. Đốt gel ở 300°C để các chất hữu cơ cháy hoàn toàn. Sau đó thiêu kết bột ở các nhiệt độ khác nhau từ 500°C - 900°C trong 2 giờ trong không khí [3]. Quá trình gia nhiệt của gel được quan sát thông qua phương pháp DTA. Phương pháp phân tích phổ nhiễu xạ tia X (XRD) sử dụng để khảo sát thành phần pha, cấu trúc và kích thước của các mẫu. Ngoài ra, kích thước hạt còn được đánh giá thông qua ảnh FESEM. Tính chất từ của vật liệu bao gồm lực kháng từ, mômen từ bão hòa và nhiệt độ Curie đã được nghiên cứu bằng từ kế mẫu rung (VSM) với từ trường cực đại là 13 kOe.

THẢO LUẬN

Hình 1 là kết quả phân tích DTA-TGA của mẫu gel chưa xử lý nhiệt trong khoảng từ 30 - 1000°C, tốc độ nâng nhiệt 10 độ/phút trong không khí.

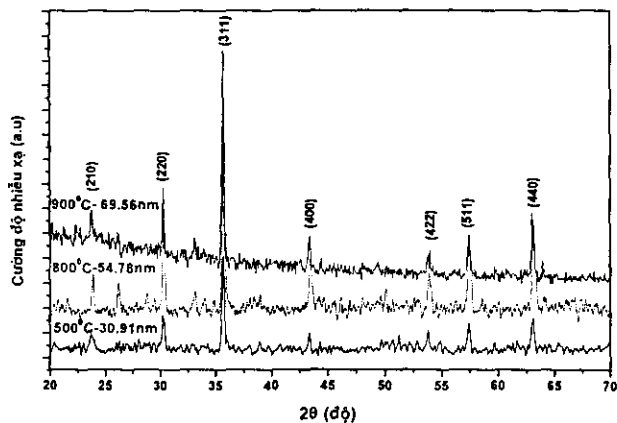
Đường TGA cho thấy trong vùng nhiệt độ từ 200-250°C có sự giảm khối lượng lớn khoảng 80,3%. Nguyên nhân của hiện tượng này là do nước và dung môi hữu cơ bay hơi, đồng thời sự tự oxy hoá của NH_4NO_3 làm cho một số hợp chất hữu cơ bị oxy hoá và bốc cháy rất mạnh. Điều này phù hợp với thực nghiệm, bởi vì khi đốt mẫu ở nhiệt độ 300°C có khí màu nâu bay ra. Kết quả này còn thể hiện trên đường DTA có xuất hiện một cực đại tỏa nhiệt tại nhiệt độ $T = 211,6^\circ\text{C}$ (hình 1). Trong vùng 400°C, có một cực đại nhỏ (Hình nhỏ phía trên đường DTA). Đó có thể là quá trình kết tinh tạo pha của $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ (tuy nhiên đo bước đo 10°C/phút không đủ nhỏ để cực đại chuyển

pha rở nét) [3,4].



Hình 1. DTA-TGA của mẫu gel chưa xử lý nhiệt

Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ phụ thuộc vào nhiệt độ thiêu kết được trình bày trong Hình 2. Rõ ràng là các cực đại nhiễu xạ trong phổ XRD đặc trưng cho cấu trúc spinel. Các mẫu tạo thành là đơn pha và hằng số mạng $a = 8,324 \text{ \AA}$ gần với hằng số mạng của vật liệu khối ($8,330 \text{ \AA}$) [2]. Kích thước hạt được xác định theo công thức Scherrer và có giá trị từ 30 - 70 nm tương ứng với sự thay đổi nhiệt độ thiêu kết mẫu ($500 - 900^\circ\text{C}$).

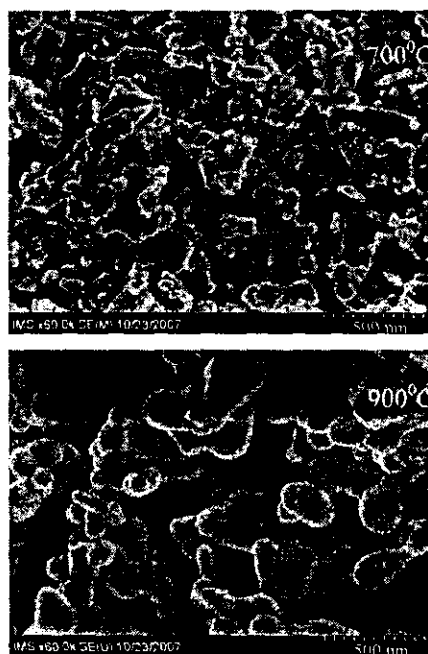


Hình 2. Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ thiêu kết ở 500°C , 800°C và 900°C

Kết quả tính toán kích thước hạt từ ảnh FESEM đối với các mẫu thiêu kết ở nhiệt độ thấp cho giá trị gần với giá trị tính từ phổ XRD. Với mẫu thiêu kết ở 500°C trong 2h, kích thước hạt trung bình tính được là 40 nm. Khi nhiệt độ thiêu kết tăng kích thước hạt của mẫu tăng, tuy nhiên hình dáng của hạt không thay đổi.

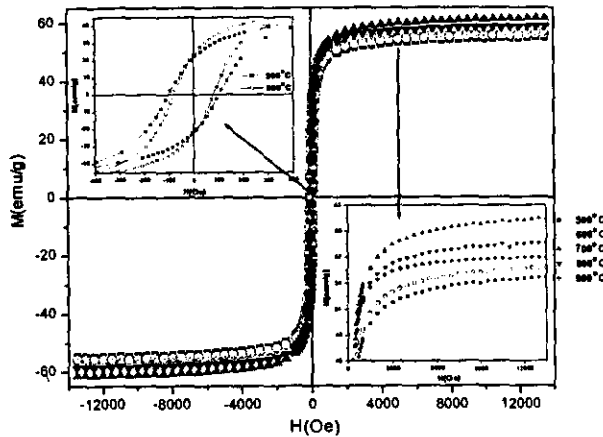
Với cùng thời gian thiêu kết là 2h, khi tăng nhiệt độ thiêu kết, kết quả tính theo công thức Scherrer không còn tương thích với kết quả tính từ ảnh FESEM (Hình

3). Ví dụ như, với mẫu $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ - 900°C , nếu tính từ phổ XRD cho kích thước tinh thể là 70 nm nhỏ hơn kích thước hạt trung bình tính từ FESEM là 120 nm. Sự chênh lệch này có thể do hạt tinh thể đã lớn lên dưới sự tác dụng của nhiệt độ, hoặc do hạt đã không còn là đơn tinh thể nữa. Một nguyên nhân nữa dẫn tới sự chênh lệch giữa hai phép đo này là khi tính toán bằng công thức Scherrer chúng ta đã không kể đến đóng góp của hệ số máy, sự đóng góp của các góc khuyết vào mạng hoàn thiện, sự méo mạng... vào công thức này [5].



Hình 3. Ảnh FESEM của mẫu $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ - 700°C và 900°C

Hình 4 là đường cong từ trễ của các mẫu $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ đo bằng máy VSM ở nhiệt độ phòng với từ trường ngoài 13 kOe. Các mẫu thể hiện tính chất feri từ với mômen từ bão hòa cao.

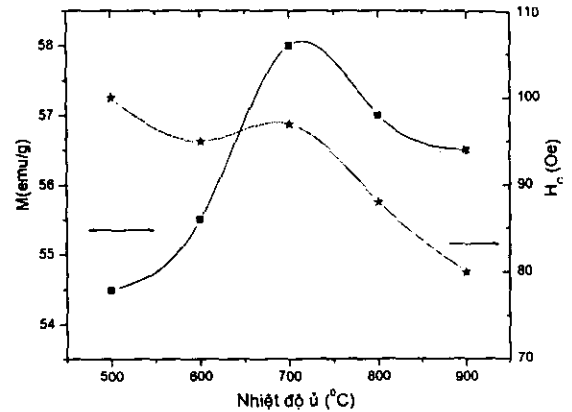


Hình 4. Đường cong từ trễ tại nhiệt độ phòng của các mẫu $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ với nhiệt độ thiêu kết từ 500-900°C

Với hạt thiêu kết ở 500°C, kích thước hạt là 31 nm, mômen từ bão hòa tại nhiệt độ phòng xác định được từ đường cong từ trễ là $M_S = 54 \text{ emu/g}$, $H_C = 120 \text{ Oe}$ kết quả này cao hơn so được với kết quả trong nghiên cứu của S.Verma (hạt 39 nm, $M_S = 44 \text{ emu/g}$, $H_C = 162 \text{ Oe}$, chế tạo bằng phương pháp tự cháy ở nhiệt độ thấp) [2]. Khi tăng nhiệt độ thiêu kết mẫu, kích thước của các hạt tăng lên kéo theo sự tăng của mômen từ bão hòa M_S đồng thời làm giảm giá trị của lực kháng từ H_C từ 120 Oe về 80 Oe. Sự tăng lên của mômen từ bão hòa theo giải thích của Y-P.Fu là do pha $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ có độ tinh khiết cao [6]. Mômen từ đạt giá trị cao nhất 61 emu/g tại nhiệt độ 700°C (nhỏ hơn so với vật liệu khối 65 emu/g [2]).

Tiếp tục tăng nhiệt độ thiêu kết mẫu, mômen từ bão hòa giảm, hiện tượng này có thể giải thích là do có sự chuyển pha (trật tự $\alpha \rightarrow$ mất trật tự β) trong vật liệu $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$. Dưới tác dụng của nhiệt độ sự phân bố của các ion Li^+ và Fe^{3+} trong phân mạng bát diện là ngẫu nhiên, tỉ lệ 1:3 bị phá vỡ, đây có thể là nguyên nhân làm mômen từ bão hòa của vật liệu giảm xuống.

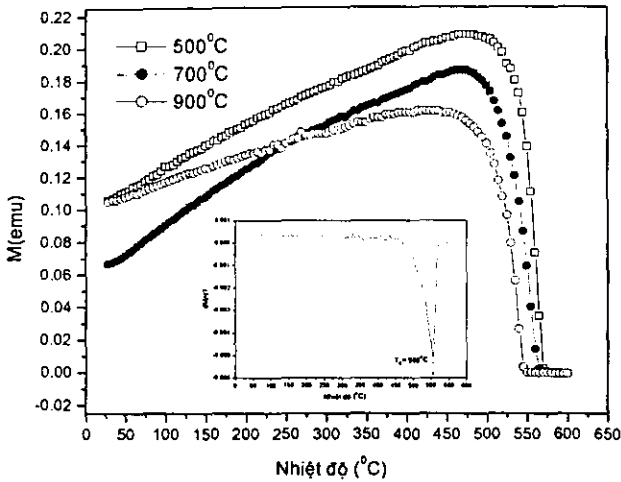
Theo S. Dey [4], sự chuyển pha có thể xảy ra ở dưới 700°C. Sự phân bố của ion Li^+ giữa hai vị trí A và B là 300°C là: $\text{Li}_{0.3603}\text{Fe}_{0.6397}[\text{Li}_{0.1397}\text{Fe}_{1.8603}]\text{O}_4$, ở 500°C là: $\text{Li}_{0.3396}\text{Fe}_{0.6604}[\text{Li}_{0.1604}\text{Fe}_{1.8396}]\text{O}_4$.



Hình 5. Sự phụ thuộc của M_S và H_C vào nhiệt độ thiêu kết của các mẫu $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$

Sự phụ thuộc của M_S và H_C vào nhiệt độ thiêu kết mẫu được biểu diễn trên Hình 5. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với lý thuyết và các nghiên cứu gần đây của nhóm Y. P. Fu, mômen từ bão hòa giảm khi nhiệt độ thiêu kết mẫu tăng trên 700°C [6]. Giá trị của lực kháng từ H_C giảm đều từ 120 - 80 Oe khi tăng nhiệt độ thiêu kết tương ứng từ 500 - 900°C. Hiện tượng này có thể giải thích là do sự phụ thuộc của H_C vào vi cấu trúc và dị hướng. Khi tăng nhiệt độ thiêu kết cấu trúc, kích thước hạt lớn lên, hạt có thể không còn là đơn đômen mà chuyển thành hạt đa đômen, như vậy giá trị H_C sẽ giảm. Sự phụ thuộc của mômen từ vào nhiệt độ ở từ trường 500 Oe của mẫu $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ ở 500°C, 700°C và 900°C trong 2h được biểu diễn trên Hình 6. Giá trị T_C được xác định bằng các lấy vi phân của toàn bộ đường $M(T)$ theo nhiệt độ. Cực tiểu trên đường vi phân tương ứng với vùng có độ dốc lớn nhất trên đường $M(T)$. Cách xác định này và cách lấy tiếp tuyến của đường $M(T)$ tại vùng lân cận T_C cho giá trị tương đương nhau.

Nhận thấy, nhiệt độ Curie của Li ferit cao hơn so với các ferit có cấu trúc spinel cùng loại khác (của MnFe_2O_4 là 300°C, CoFe_2O_4 là 520°C, Fe_3O_4 là 585°C...[7]). Với mẫu thiêu kết ở 500°C, 700°C và 900°C trong 2h, nhiệt độ T_C xác định được lần lượt là 560°C, 555°C và 550°C. Nhiệt độ T_C có xu hướng giảm khi tăng nhiệt độ thiêu kết và các giá trị này thấp hơn so với giá trị T_C của vật liệu khối ($T_C = 680^\circ\text{C}$) [1].



Hình 6. Đường từ nhiệt của mẫu $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ thiêu kết ở $500^{\circ}C$, $700^{\circ}C$ và $900^{\circ}C$ trong 2h.

(Hình bên trong là đường lấy vi phân của M theo T)

So sánh với một số nghiên cứu khác thấy rằng nhiệt độ T_C trong hệ mẫu của chúng tôi chế tạo được thấp hơn. Ví dụ như: Với nhóm nghiên cứu của Y. P. Fu (sử dụng phương pháp đốt cháy bằng vi sóng để tạo mẫu) nhiệt độ T_C của $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ xác định được là $653^{\circ}C$, còn trong nghiên cứu của S. Verma nhiệt độ T_C của mẫu có kích thước 51 nm là $620^{\circ}C$, vẫn thấp hơn so với nhiệt độ T_C của vật liệu khối. Sự khác nhau của T_C có lẽ liên quan đến kích thước hạt của mẫu. Nói chung, khi kích thước hạt giảm, số nguyên tử trên bề mặt hạt tăng lên làm giảm tương tác trao đổi giữa các cặp spin trong hạt ferit.

KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu chế tạo thành công vật liệu $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ bằng phương pháp sol- gel. Các mẫu được nung thiêu kết ở các nhiệt độ khác nhau ($500 - 900^{\circ}C$) trong thời gian 2h. Bằng phương pháp này chúng tôi đã chế tạo được hạt ferit Li có kích thước nanomet (40-120 nm) với nhiệt độ tạo pha thấp hơn so với mẫu khối chế tạo bằng phương pháp gốm. Các hạt chế tạo được tương đối đồng đều. Khi nhiệt độ thiêu kết tăng lên thì các hạt lớn lên nhưng hình dạng hạt không bị thay đổi. Tinh thể $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ có cấu trúc spinel dạng mất trật tự với sự phân bố ngẫu nhiên của ion Li^+ giữa hai phân mạng tứ diện và bát diện. Khi nhiệt độ thiêu kết mẫu tăng lên thì giá trị lực kháng từ giảm đồng thời từ độ bão hòa tăng sau đó giảm. Giá trị mômen từ bão hòa đạt cực đại 61 emu/g tại nhiệt độ thiêu kết $700^{\circ}C$.

Lời cảm ơn

Công trình này được hỗ trợ về kinh phí từ đề tài cấp Bộ mã số B2007-01-104 và đề tài nghiên cứu cơ bản cấp Nhà Nước mã số 4.049. 06.

Tài liệu tham khảo

- [1] V. K. Sankaranarayanan, Om Prakash, R. P. Pant, Mohammad Islam, *Lithium ferrite nanoparticles for ferrofluid application*, Journal of Magnetism and Magnetic Material, **252** (2002) 7-9.
- [2] Seema Verma, P. A. Joy, *Magnetic properties of superparamagnetic lithium ferrite nanoparticles*, Journal of Applied Physics, **98** (2005) 124312
- [3] Sung Yong An, In-Bo Shim, Chul Sung Kim, *Synthesis and magnetic properties of $LiFe_3O_8$ powders by a sol - gel process*, Journal of Magnetism and Magnetic Material, **290 - 291** (2005) 1551- 1554
- [4] S. Dey, A. Roy, D. Das, J. Ghose, *Preparation and characterization of nanocrystalline disordered lithium ferrite by citrate precursor method*, Journal of Magnetism and Magnetic Material, **270** (2004) 224-229.
- [5] http://en.wikipedia.org/wiki/Powder_diffraction#Size_and_Strain_Broadening.
- [6] Yen- Pei Fu, Cheng- Hsiung Lin, Chung- Wen Liu, Yeong- Der Yao, *Microwave-induced combustion synthesis of $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ powder and their characterization*, Journal of Alloys and Compounds, **395** (2005) 247-251.
- [7] B. D. Cullity, *Introduction to magnetic material*, Addison-Wesley, Reading, MA, (1972), 192