

Đặc trưng I-V và tính chất từ của các hạt nano $Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$ chế tạo bằng phương pháp sol-gel

Trần Thị Mai Phượng, Đào Thị Thủy Nguyệt*, Nguyễn Phúc Dương, Lương Ngọc Anh

Viện Đào tạo quốc tế về Khoa học vật liệu (ITIMS),

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Ngày nhận bài 26/2/2019; ngày chuyển phản biện 1/3/2019; ngày nhận phản biện 1/4/2019; ngày chấp nhận đăng 5/4/2019

Tóm tắt:

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của điều kiện chế tạo lên sự hình thành pha, một số tính chất từ và đặc trưng I-V của các hạt yttrium sắt ganet pha tạp Sn không hợp thức $Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$ ($x=0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1$). Các mẫu hạt $Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$ được chế tạo bằng phương pháp sol-gel. Các điều kiện công nghệ như nhiệt độ ủ, thời gian ủ và tốc độ gia nhiệt được khảo sát nhằm tìm ra điều kiện tối ưu đối với hệ mẫu. Cấu trúc, kích thước tinh thể trung bình, hình dạng và kích thước hạt được phân tích dựa trên giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) và ảnh hiển vi điện tử quét (SEM). Tính chất từ của mẫu được khảo sát ở vùng nhiệt độ từ 88 đến 560K trên hệ từ kế mẫu rung VSM. Kết quả cho thấy, mômen từ tăng dần, còn nhiệt độ Curie giảm dần khi nồng độ pha tạp tăng. Các đường đặc trưng I-V được đo bằng phương pháp hai mũi dò đối với các mẫu ép ở điều kiện có và không có xử lý với khí H_2 .

Từ khóa: đặc trưng I-V, nhiệt độ Curie, pha tạp Sn, sol-gel, yttrium sắt ganet.

Chỉ số phân loại: 2.9

Đặt vấn đề

$Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) được biết đến là vật liệu từ mềm, có điện trở cao 10^{12} đến $10^{14} \Omega$, được sử dụng trong các lĩnh vực siêu cao tần [1-4]. YIG có cấu trúc lập phương tâm khối tạo bởi các ion O^{2-} , Y^{3+} và Fe^{3+} , trong đó các ion Y^{3+} chiếm vị trí phân mạng 12 mặt (c), các ion Fe^{3+} chiếm vị trí hai phân mạng 8 mặt (a) và 4 mặt (d). Tương tác giữa các ion trong YIG là tương tác siêu trao đổi thông qua ion O^{2-} , trong đó, tương tác giữa hai phân mạng a và d là mạnh nhất, quyết định tính chất từ của vật liệu. Do ion Y^{3+} không có mômen từ nên mômen từ của YIG được xác định bằng hiệu mômen từ của hai phân mạng d và a . Mômen từ của một đơn vị công thức YIG được tính theo công thức $[5(3-2)\mu_B] = 5\mu_B$. Trong các ứng dụng cụ thể, một số ion được pha tạp vào vị trí của phân mạng d và a , nhằm nâng cao các tính chất của vật liệu. Ví dụ, sự có mặt của ion V^{5+} trong phân mạng d làm giảm tổn hao từ trễ [5], hay sự có mặt của các ion không từ trong phân mạng a làm tăng cường giá trị mômen từ của vật liệu [6-8]. YIG còn là vật liệu có tính hấp thụ quang phi tuyến, phù hợp với các ứng dụng quang giới hạn. Ngoài ra, vật liệu này còn được sử dụng trong các đầu ghi, đọc từ và các linh kiện [9]. Thêm vào đó, YIG còn thích hợp để chế tạo các cảm biến vi nhiệt [10]. Để làm giảm điện trở suất của vật liệu YIG về vùng làm việc của cảm biến, một số ion không từ đã được pha tạp không hợp thức vào một trong hai phân mạng của vật liệu YIG. Sự mất cân bằng về điện tích trong vật liệu YIG dẫn đến các điện tử di chuyển giữa các

ion, hình thành các polaron trong mạng tinh thể của vật liệu [8]. Các ion pha tạp vào vật liệu YIG là các ion có số oxy hóa khác 3 như Sn^{4+} , Si^{4+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} ... [7, 8, 11-14]. Gần đây, một số công trình đã nghiên cứu về sự ảnh hưởng của nguyên tố pha tạp Sn lên tính chất từ của vật liệu YIG [7, 8, 15]. Tuy nhiên, phạm vi nghiên cứu về sự ảnh hưởng này còn hạn chế.

Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu ảnh hưởng của điều kiện chế tạo lên cấu trúc, tính chất từ và các đặc trưng I-V của hệ mẫu hạt nano perit ganet $Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$ ($x=0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1$) chế tạo bằng phương pháp sol-gel.

Thực nghiệm

Các mẫu hạt $Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$ ($x=0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1$) kích thước nanomet được chế tạo bằng phương pháp sol-gel. Hỗn hợp dung dịch các muối $Y(NO_3)_3$, $Fe(NO_3)_3$ và $SnCl_4$ được trộn theo đúng tỷ lệ thành phần danh định. Một lượng axit citric (AC) được thêm vào dung dịch sao cho tỷ lệ AC: tổng ion kim loại là 1:1. Hỗn hợp được khuấy trộn với tốc độ 400 vòng/phút ở nhiệt độ $80^\circ C$ để tạo thành gel. Gel này được sấy khô ở $95^\circ C$ trong 24h để hình thành xerogel, sau đó được đốt ở $350^\circ C$ trong 2h. Sản phẩm bột thu được đem ủ nhiệt ở các điều kiện nhiệt độ khác nhau từ 750 đến $1.000^\circ C$ trong 5h.

Các mẫu hạt được phân tích sự hình thành pha, hằng số mạng, kích thước tinh thể qua giản đồ nhiễu xạ tia X và quan sát hình thái học, kích thước hạt qua ảnh hiển vi điện

*Tác giả liên hệ: Email: nguyet.daothithuy@hust.edu.vn

I-V characteristics and magnetic properties of $Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$ nanoparticles prepared by the sol-gel method

Thi Mai Phuong Tran, Thi Thuy Nguyen Dao*,
Phuc Duong Nguyen, Ngoc Anh Luong

International Training Institute for Material Science,
Hanoi University of Science and Technology

Received 26 February 2019; accepted 5 April 2019

Abstract:

This paper presents the effect of fabrication conditions on phase formation, magnetic properties and I-V characteristics of Sn-doped yttrium iron garnet $Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$ ($x=0.02; 0.04; 0.06; 0.08; 0.1$). The particle samples of $Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$ were prepared by the sol-gel method, and the manufacture conditions such as temperature, heating rate and time of heat treatment were investigated in order to find out the optimal conditions. The phase formation, crystal structure, average crystal size, particle shape and size were determined by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM). Magnetic properties of the samples were investigated in the temperature range of 88 to 560K on VSM. The obtained results showed that the magnetic moment of the samples increased with higher doping concentrations and the Curie temperature decreased. The I-V characteristics of the samples that were and were not treated in H_2 gas were measured by the two-probe method.

Keywords: Curie temperature, I-V characteristic, Sn doping, sol-gel, yttrium iron garnet.

Classification number: 2.9

tử quét (SEM). Tính chất từ của các mẫu được khảo sát trên hệ từ kế mẫu rung ở nhiệt độ từ 88 đến 560K. Các đường đặc trưng I-V của mẫu được khảo sát bằng hệ đo hai mũi dò trên các mẫu dạng màng dày, ép từ mẫu hạt nano với áp lực 2 tấn/cm² và xử lý ủ nhiệt ở 600°C trong môi trường 15% H_2 /85% Ar trong 2h.

Kết quả và thảo luận

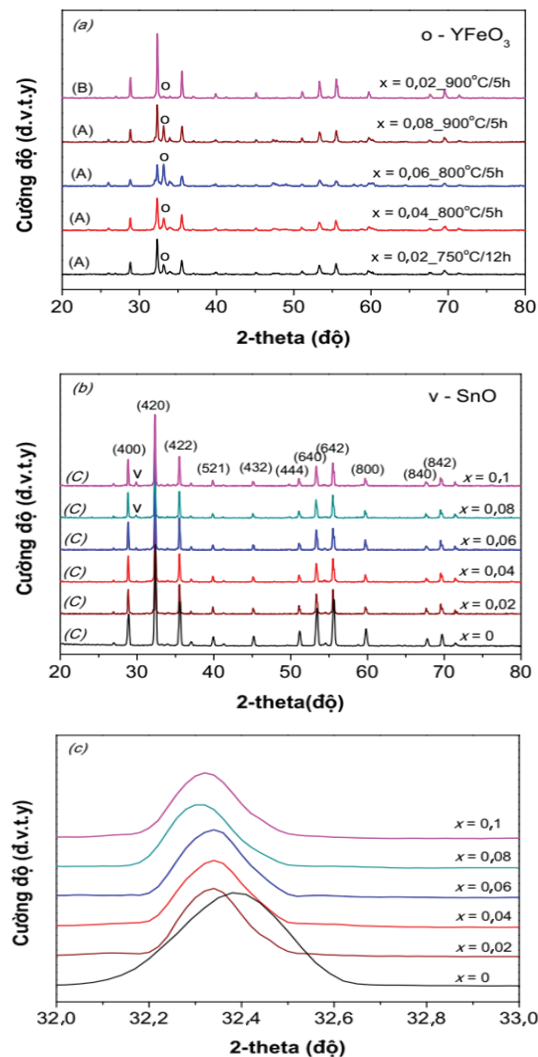
Cấu trúc và hình thái của các mẫu hạt

Các mẫu hạt $Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$ ($x=0.02; 0.04; 0.06; 0.08; 0.1$) được ủ nhiệt ở các nhiệt độ, thời gian và tốc độ gia nhiệt khác nhau như chỉ ra trong bảng 1.

Bảng 1. Các điều kiện khảo sát ủ nhiệt của hệ mẫu $Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$.

Tên hệ	x	Nhiệt độ ủ	Thời gian ủ	Tốc độ gia nhiệt
A	0,02-0,1	750-900°C	5h và 12h	30°C/phút
B	0,02	900 °C	5h	5°C/phút
C	0-0,1	1.000 °C	5h	5°C/phút

Kết quả khảo sát cho thấy, hệ mẫu A (hình 1a) chưa đơn pha, hệ mẫu B vẫn còn một lượng nhỏ pha $YFeO_3$ hình thành. Các mẫu hệ C đơn pha từ nồng độ pha tạp $x=0.02$ đến $x=0.06$. Mẫu $x=0.08$ bắt đầu có sự xuất hiện của pha SnO, hàm lượng pha SnO ở mẫu $x=0.01$ khoảng 2% (hình 1b). Điều này chứng tỏ nhiệt độ và tốc độ gia nhiệt trong quá trình ủ đã ảnh hưởng đến sự hình thành pha và điều kiện ủ thích hợp cho hệ mẫu $Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$ là 1.000°C/5h, tốc độ gia nhiệt là 5°C/phút.

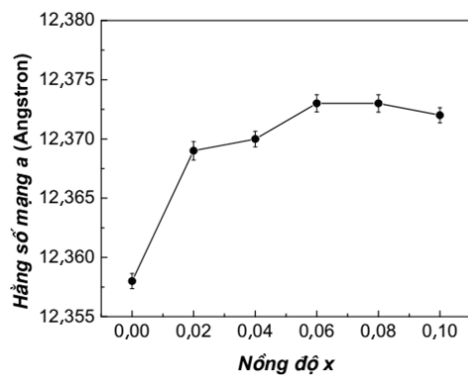


Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của hệ mẫu A và B (a), C (b) và hình phóng đại giản đồ nhiễu xạ tia X tại đỉnh (420) của hệ mẫu C (c).

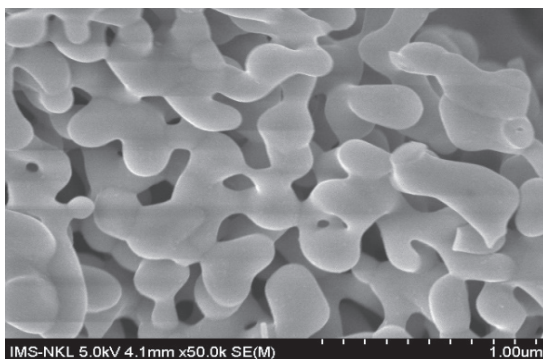
Kết quả phân tích cho thấy, hệ mẫu C có cấu trúc lập phương tâm khối, nhóm không gian $1a-3d$. So sánh đỉnh (420) của các mẫu pha tạp hệ C với mẫu YIG cho thấy, đỉnh nhiễu xạ (420) lệch dần về phía góc nhiễu xạ nhỏ (hình 1c). Điều này chứng tỏ rằng, hằng số mạng a tăng dần theo hàm lượng x pha tạp. Giá trị hằng số mạng a , kích thước tinh thể d_{XRD} được xác định từ giản đồ nhiễu xạ tia X kết hợp với sử dụng phương pháp phân tích Rietveld trên phần mềm FullProf [16-18] đã được chỉ ra trong bảng 2. Hình 2 biểu diễn sự thay đổi của giá trị hằng số mạng a theo nồng độ pha tạp. Sự thay đổi này được giải thích là do Sn^{4+} có bán kính ion ($r=0,69$ Å trong phân mạng octahedral) lớn hơn bán kính của ion Fe^{3+} ($r=0,645$ Å trong phân mạng octahedral) nên khi pha tạp vào YIG làm tăng giá trị hằng số mạng của mẫu pha tạp. Kích thước tinh thể trung bình của các mẫu pha tạp được xác định trong khoảng từ 35-81 nm.

Bảng 2. Các giá trị hằng số mạng a , kích thước tinh thể d_{XRD} xác định từ nhiễu xạ tia X, kích thước hạt D xác định từ ảnh SEM của hệ mẫu C.

x	0	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1
a (Å)	12,357	12,369	12,370	12,373	12,373	12,372
Δa (Å)	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$
d_{XRD} (nm)	35	67	81	68	70	63
D (nm)	-	147	123	104	134	134



Hình 2. Mối liên hệ giữa nồng độ pha tạp x và hằng số mạng a của hệ C.

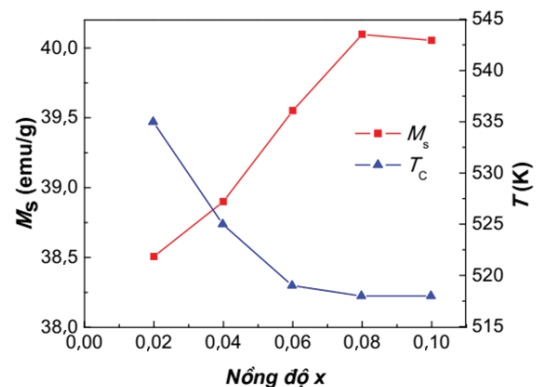


Hình 3. Ảnh SEM của mẫu $x=0,02$

Hình 3 là ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của mẫu $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ ($x=0,02$) trong hệ mẫu C. Theo đó, các hạt dạng hình cầu có xu hướng kết dính lại với nhau, kích thước hạt trung bình D của hệ mẫu C nằm trong khoảng 104-147 nm, như chỉ ra trong bảng 2. Như vậy, giá trị D lớn hơn d_{XRD} ở tất cả các mẫu, chứng tỏ các tinh thể bị kết dính do nhiệt độ ủ cao, mỗi hạt quan sát được trên ảnh SEM gồm 2 hoặc 3 vùng tinh thể đồng nhất như tính toán được từ giản đồ nhiễu xạ tia X.

Momen từ và nhiệt độ Curie của các mẫu hạt

Tính chất từ của các hạt hệ mẫu C được nghiên cứu trên các đường cong từ hóa trong vùng nhiệt độ từ 88 đến 560K ở từ trường cực đại 10 kOe. Các giá trị mômen từ bão hòa ở 0K $M_s(0)$ được xác định bằng cách khớp các giá trị ở vùng nhiệt độ thấp (88-200K) theo hàm Bloch $M_s(T)=M_s(0)*(1-B^{-1}T^3)$, trong đó B là hằng số Bloch và α là hệ số mũ. Sự thay đổi của mômen từ bão hòa $M_s(0)$ theo nồng độ pha tạp được thể hiện trên hình 4. Theo đó, $M_s(0)$ tăng dần theo x đến $x=0,08$, chứng tỏ các ion Sn^{4+} đã chiếm vị trí trong phân mạng a , làm giảm từ độ của phân mạng này, dẫn đến làm tăng từ độ của cả hệ. Ở mẫu $x=0,1$, giá trị M_s giảm thấp hơn so với mẫu $x=0,08$ do đóng góp của pha không từ SnO như đã quan sát thấy trên giản đồ nhiễu xạ tia X. Các giá trị nhiệt độ Curie T_C thu được bằng cách lấy giá trị cực tiểu của đạo hàm giá trị M_s theo T ở vùng nhiệt độ cao. Sự thay đổi của T_C theo nồng độ x được chỉ ra trong hình 4. Kết quả cho thấy, T_C giảm dần khi nồng độ pha tạp tăng, chứng tỏ sự có mặt của ion phi từ Sn^{4+} trong phân mạng của tinh thể YIG làm giảm tương tác giữa các ion trong cùng phân mạng và giữa các phân mạng.

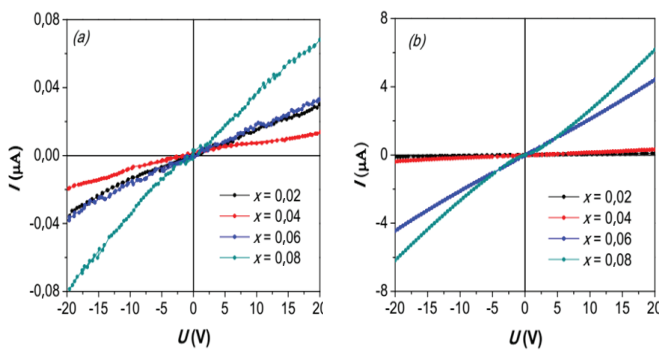


Hình 4. Sự biến đổi của giá trị mômen từ bão hòa ở 0K và nhiệt độ Curie theo nồng độ pha tạp x .

Đặc trưng I-V của các mẫu ép

Các đường đặc trưng I-V được khảo sát bằng phương pháp đo hai mũi dò của một số mẫu hệ C ($x=0,02$; 0,06; 0,08) trong điều kiện trước và sau khi xử lý ủ nhiệt ở 600°C trong môi trường 15% khí H_2 trong 2h được chỉ ra trên hình 5. Kết quả cho thấy, các mẫu pha tạp Sn đều có điện trở nhỏ hơn so với mẫu YIG chưa pha tạp. Các mẫu pha tạp có đáp ứng của dòng điện khi đặt vào điện áp 0-20 V trong khi mẫu YIG hoàn toàn không có tín hiệu của dòng điện trong phạm vi điện áp khảo sát

này. Các mẫu trước khi xử lý trong môi trường khí H_2 có độ dẫn điện thấp hơn, ở điện áp đặt vào 20 V với dòng điện đạt cực đại ở mẫu pha tạp lớn nhất $x=0,08$ là $0,06 \mu A$. Giá trị này ở mẫu sau xử lý H_2 đạt $6 \mu A$, lớn gấp 100 lần. Trước và sau khi xử lý trong H_2 , giá trị cường độ dòng điện đều tăng dần theo nồng độ pha tạp x nhưng đối với các mẫu sau xử lý, ở nồng độ pha tạp cao ($x=0,06; 0,08$), sự tăng của cường độ dòng điện mạnh hơn so với các mẫu pha tạp thấp. Các kết quả này cho thấy trong tinh thể các mẫu pha tạp Sn có tồn tại các polaron hình thành do điện tử nhảy liên tục từ các ion Fe^{2+} sang Fe^{3+} như mô hình của Jonker [19]: $Fe^{2+} + Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Fe^{2+} + DE$ với DE là năng lượng kích hoạt. Trong đó, các ion Fe^{2+} hình thành để đảm bảo cân bằng hóa trị khi có mặt các ion Sn^{4+} trong tinh thể YIG [20].



Hình 5. Một số đường đặc trưng I-V của hệ mẫu C ở nhiệt độ phòng trong môi trường không khí khi chưa xử lý H_2 (a) và khi đã xử lý H_2 (b).

Kết luận

Các mẫu hạt perit ganet $Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$ ($x=0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1$) đã được chế tạo bằng phương pháp sol-gel. Điều kiện tối ưu để xử lý nhiệt các mẫu pha tạp là nhiệt độ ủ $1.000^\circ C$ trong 5h, tốc độ gia nhiệt chậm, $5^\circ C/phút$. Các ion Sn^{4+} tham gia vào tinh thể YIG đến nồng độ $x=0,08$. Ở nồng độ $x=0,1$ cho thấy có sự hình thành pha phụ SnO . Giá trị mômen từ bão hòa tăng theo nồng độ pha tạp chứng tỏ các ion Sn^{4+} tham gia vào vị trí phân mạng a trong tinh thể YIG. Sự có mặt của Sn^{4+} không từ tính là nguyên nhân làm giảm nhiệt độ Curie do tương tác trong hai phân mạng của ion Fe^{3+} giảm đi. Các đường đặc trưng I-V cho thấy, sự tồn tại của hạt mạng điện trong mẫu pha tạp, hàm lượng pha tạp càng lớn thì điện trở của mẫu càng giảm.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ quốc gia (NAFOSTED) thông qua đề tài mã số 103.02-2016.05. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] S.A. Nikitov (1999), "Nonlinearity: magneto-optic-microwave interactions. Towards new devices", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **196-197**, pp.400-403.
- [2] Chen S. Tsai (2000), "Wideband tunable microwave devices using

ferromagnetic film gallium arsenide material structures", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **209**, pp.10-14.

- [3] D. Cruickshank (2003), "1-2 GHz dielectrics and ferrites: overview and perspectives", *Journal of the European Ceramic Society*, **23(14)**, pp.2721-2726.
- [4] P.K. Larsen, R. Metselaar (1975), "Defects and the electronic properties of $Y_3Fe_5O_{12}$ ", *Journal of Solid State Chemistry*, **12**, pp.253-258.
- [5] T. Shinohara, S. Takeda, Y. Matsumoto, Y. Noro (1975), "Magnetic Properties of Polycrystalline Gadolinium Calcium Vanadium and Indium Substituted YIG", *IEEE Transactions on Magnetics*, **11(6)**, pp.1676-1679.
- [6] A.V. Anupama, Rajeev Kumar, Harish Kumar Choudhary, Balaram Sahoo (2018), "Synthesis of coral-shaped yttrium-aluminium-iron garnets by solution-combustion method", *Ceramics International*, **44(3)**, pp.3024-3031.
- [7] Carlos Torres, Pablo Hernández-Gómez, José María Muñoz, Carlos De Francisco, Oscar Alejos, Keizo hisatake, and Ikuya Matsubara (2003), "Effect of Sn addition on the magnetic aftereffects of yttrium iron garnets", *IEEE Transactions on Magnetics*, **39(5)**, pp.315-317.
- [8] Zhizhi Zhang, Fu Chen, Junnan Li, Zekun Feng, and Yan Nie (2015), "Effect of Sn doping on the room temperature magnetodielectric properties of yttrium iron garnet", *Journal of Applied Physics*, **118**, p.154102.
- [9] T. Aichele, A. Lorenz, R. Hergt, P. Görnert (2003), "Garnet layers prepared by liquid phase epitaxy for microwave and magneto-optical applications - a review", *Crystal Research and Technology*, **38(7-8)**, pp.575-587.
- [10] A. D'Amico, A. Grilli, A. Paoletti, P. Paroli, A. Tucciarone (1984), "Doped yttrium iron garnet for thermistor-bolometers", *Materials Research Bulletin*, **19**, pp.347-354.
- [11] B. Antonini, S. Geller, A. Paoletti, P. Paroli, A. Tucciarone (1981), "Site occupancy of ferrous ions in iron garnets", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **22**, pp.203-206.
- [12] J.F.B. Hawkes, R.W. Teale (1972), "Spontaneous and photoinduced linear dichroism in silicon doped yttrium iron garnet", *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **5**, pp.481-492.
- [13] D.L. Wood, J.P. Remeika (1966), "Optical Transparency of RareEarth Iron Garnets", *Journal of Applied Physics*, **37(3)**, pp.1232-1233.
- [14] R. Pena-Garcia, A. Delgado, Y. Guerra, B.V.M. Farias, D. Martinez, E. Skovroinski, A. Galembeck, E. Padron-Hernandez (2016), "Magnetic and structural properties of Zn-doped yttrium iron garnet nanoparticles", *Phys. Status Solidi A*, **213(9)**, pp.2485-2491.
- [15] F. Lucari, E. Terrenzio, G. Tomassetti (1981), "Magnetic linear dichroism in Sn doped YIG", *Journal of Applied Physics*, **52**, pp.2301-2303.
- [16] Juan Rodriguez-Carvajal (1993), "Recent advances in magnetic structure determination neutron powder diffraction", *Physica B*, **192**, pp.55-69.
- [17] Wantana Klysubun, Panidtha Sombunchoo, Weeraya Deenan and Chanapa Kongmark (2012), "Performance and status of beamline BL8 at SLRI, for X-ray absorption spectroscopy", *Journal of Synchrotron Radiation*, **19**, pp.930-936.
- [18] B. Ravela, M. Newville (2005), "ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT", *Journal of Synchrotron Radiation*, **12**, pp.537-541.
- [19] G.H. Jonker (1959), "Analysis of the semiconducting properties of cobalt ferrite", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **9**, pp.165-175.
- [20] Q.M. Xu, N. Li, W.B. Liu, X.G. Lu, C.J. Gao, Y.A. Wang (2011), "Effects of Sn-substitution on the microstructure and magnetic properties of Bi-CVG ferrite with low temperature sintering", *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, pp.4617-4621.