

## CHẾ TẠO, NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT ĐIỆN TỬ CỦA VẬT LIỆU $MgFe_2O_4$

Nguyễn Cao Khang<sup>1\*</sup>, Ngô Thị Liên<sup>2</sup>, Nguyễn Mạnh Hùng<sup>3</sup>, Đào Việt Thắng<sup>3</sup>,  
Đặng Đức Dũng<sup>4</sup>, Nguyễn Hải Yến<sup>5</sup>, Nguyễn Bá Khương<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Trung tâm Khoa học và Công nghệ Nano, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, 136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội;

<sup>2</sup>Khoa Hóa-Lý kỹ thuật, Học viện Kỹ thuật Quân sự, 236 Hoàng Quốc Việt, Cổ Nhuế, Hà Nội;

<sup>3</sup>Khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Mỏ - Địa chất, 18 Phố Viên, Đức Thắng, Bắc Từ Liêm, Hà Nội;

<sup>4</sup>Viện Vật lý kỹ thuật, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, 1 Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội;

<sup>5</sup>Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội;

<sup>6</sup>Trường THPT Hàm Long, Thành phố Bắc Ninh, Bắc Ninh

\*Email: [khangnc@hnue.edu.vn](mailto:khangnc@hnue.edu.vn)

### Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày quy trình công nghệ chế tạo vật liệu  $MgFe_2O_4$  bằng phương pháp sol-gel. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung mẫu lên cấu trúc, kích thước hạt được nghiên cứu thông qua giản đồ nhiễu xạ tia X và kính hiển vi điện tử quét SEM. Sự phụ thuộc của từ độ bão hòa vào từ trường ngoài ở nhiệt độ phòng được khảo sát bằng phép đo từ kế mẫu rung. Tính chất điện của vật liệu được đánh giá thông qua phép đo phổ trở kháng phụ thuộc tần số. Nghiên cứu nhằm tìm ra quy trình ổn định, lặp lại chế tạo vật liệu  $MgFe_2O_4$  tinh khiết và đơn pha.

**Từ khoá:**  $MgFe_2O_4$ , spinel ferit, đơn pha cấu trúc.

### GIỚI THIỆU

Các vật liệu nano từ tính luôn thu hút được nhiều sự quan tâm nghiên cứu bởi những ứng dụng to lớn của chúng trong khoa học và công nghệ. Trong số vật liệu từ, spinel ferit, có công thức hóa học  $MFe_2O_4$  với  $M$  là kim loại hoá trị 2, đóng một vai trò quan trọng trong các thành phần điều khiển vi sóng như bộ tuần hoàn, bộ cách ly và bộ chuyển pha [1-3]. Những vật liệu nền magie ferit ( $MgFe_2O_4$ ) được chú ý đặc biệt vì các ứng dụng rộng lớn của nó trong phương tiện ghi mật độ cao, xúc tác không đồng nhất, hấp phụ, cảm biến và công nghệ từ tính [4-7]. Các hạt nano của  $MgFe_2O_4$  có đặc tính quang điện tốt. Bên cạnh đó, spinel  $MgFe_2O_4$  được nghiên cứu để làm vật liệu anot trong pin Lithium ion [8, 9]. Pin Lithium ion được sử dụng rộng rãi trong các ứng dụng lưu trữ, thiết bị điện tử di động, xe điện và ứng dụng pin mặt trời, do trọng lượng nhẹ, mật độ năng lượng cao, yêu cầu không gian ít hơn. Trên thế giới, các nghiên cứu về vật liệu nano ferit spinel diễn ra rất sôi động tập trung vào các tính chất vật lý cơ bản có liên quan mật thiết với các ứng dụng, đặc biệt là các tính chất điện và từ. Ngoài ra, nghiên cứu sự pha tạp các kim loại (Co, Ni, Ti...) vào các cấu trúc tinh thể nano ferrit cơ bản như  $MFe_2O_4$  cũng đạt được một số kết quả ban đầu [10-12]. Đề tài sẽ góp phần tìm hiểu thêm về ảnh hưởng của sự pha

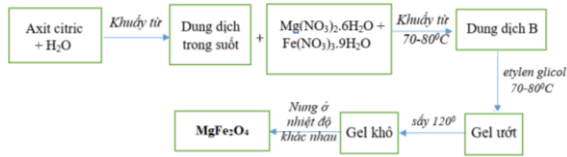
tạp đến các tính chất điện, từ khi pha tạp các ion kim loại vào các tinh thể nano spinel cơ bản.

Mục đích chính của bài báo này là chúng tôi tìm ra quy trình chế tạo  $MgFe_2O_4$  đơn pha bằng phương pháp sol-gel. Nghiên cứu của bài báo tập trung vào khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết lên cấu trúc, tính chất pha của  $MgFe_2O_4$ . Các đặc trưng về dao động mạng tinh thể, tính chất từ, tính chất điện của vật liệu cũng được nghiên cứu chi tiết.

### THỰC NGHIỆM

Vật liệu  $MgFe_2O_4$  được chế tạo bằng phương pháp sol-gel. Các tiền chất được sử dụng là  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ . Citric acid monohydrate  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$  và ethylene glycol  $C_2H_6O_2$  được dùng làm dung môi hòa tan và chất hoạt hóa bề mặt. Đầu tiên, cân 60 g acid citric  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$  đổ vào 240 ml  $H_2O$  và khuấy tan trong 30 phút. Các muối  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$  được cân theo khối lượng xác định. Sau đó, các muối được đổ vào dung dịch trên và khuấy ở nhiệt độ khoảng 70-80 °C. Tiếp tục khuấy hỗn hợp để làm bay hơi nước và thu được gel ướt. Sấy gel ướt ở nhiệt độ 120 °C trong thời gian 3 giờ để thu được gel khô. Gel khô được nung ở nhiệt độ những nhiệt độ khác nhau trong 3 giờ sau đó được nghiền trong cối mã não để thu được sản phẩm cuối cùng dưới dạng bột.

Quy trình chế tạo hệ mẫu  $MgFe_2O_4$  theo phương pháp sol-gel được trình bày trong sơ đồ hình 1.

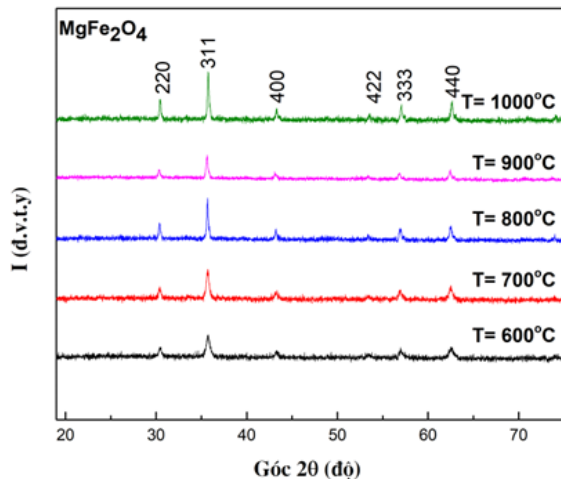


Hình 1: Quy trình chế tạo hệ mẫu  $MgFe_2O_4$  bằng phương pháp sol-gel.

Các tính chất của mẫu được khảo sát bởi các phép đo kính hiển vi điện tử quét (SEM), phép đo giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD), phép đo phổ tán xạ Raman, phép đo đường cong từ hoá (VSM), và phép đo tổng trở. XRD được ghi bởi nguồn bức xạ  $CuK\alpha$  với bước sóng  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , phổ tán xạ Raman thực hiện trên hệ Jobin Yvon T64000. Đường cong từ hoá bằng từ kế mẫu rung được đo bởi hệ VSM 7300.

### KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

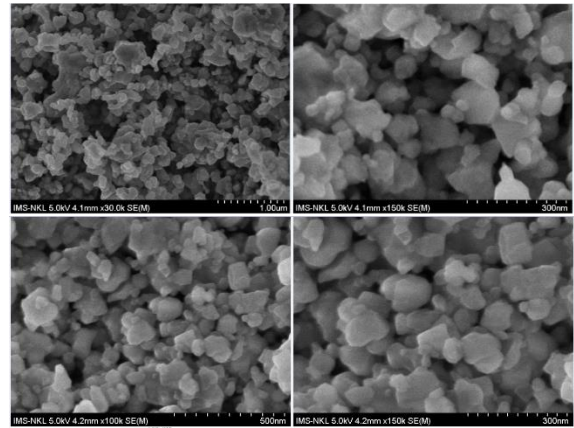
Đặc trưng cấu trúc của vật liệu  $MgFe_2O_4$  ở các nhiệt độ 600, 700, 800, 900 và 1000 °C được khảo sát bằng kỹ thuật nhiễu xạ tia X trên các mẫu bột, với góc nhiễu xạ  $2\theta$  từ 20 đến 70°. Kết quả XRD trong hình 2 cho thấy các cực đại nhiễu xạ tương ứng với các mặt phẳng [220], [311], [400], [422], [333], [440] chứng minh rõ ràng sự hình thành cấu trúc spinel của ferit  $MgFe_2O_4$ . Các mẫu  $MgFe_2O_4$  đều có cấu trúc spinel lập phương một pha và không có sự xuất hiện của bất kỳ pha thứ cấp nào.



Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X của hệ vật liệu  $MgFe_2O_4$  ở các nhiệt độ khác nhau.

Cấu trúc vi mô của các vật liệu nano spinel  $MgFe_2O_4$  được quan sát bằng cách sử dụng ảnh hiển vi SEM. Hình 3 là ảnh SEM của các mẫu

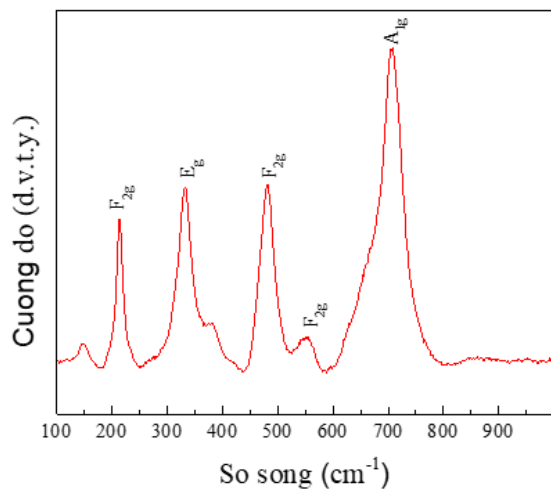
$MgFe_2O_4$  lần lượt nung tại các nhiệt độ 600, 700, 800 và 900 °C. Mẫu nung ở 600 °C có sự phân bố của các hạt khá đồng đều với kích thước khoảng 40 nm, điều này gần giống với kết quả thu được từ giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu. Khi nhiệt độ lớn hơn 600 °C, có sự kết đám của các hạt tinh thể. Kích thước hạt cũng có xu hướng tăng lên và không đồng đều khi nhiệt độ lớn hơn 600 °C. Những mẫu nung ở nhiệt độ 700, 800 và 900 °C, kích thước hạt thay đổi trong khoảng từ 60 đến 200 nm. Kết quả này cùng với kết quả từ giản đồ nhiễu xạ tia X chỉ ra rằng nhiệt độ 600 °C là phù hợp để chế tạo các hạt nano  $MgFe_2O_4$  kết tinh đơn pha, kích thước hạt đồng đều khoảng 80 nm. Chúng tôi cũng sử dụng mẫu nung tại 600 °C này cho những nghiên cứu các tính chất điện, tính chất từ tiếp theo.



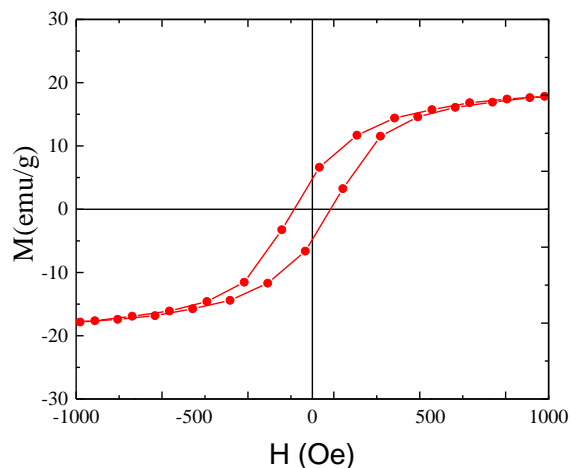
Hình 3: Ảnh SEM của các mẫu  $MgFe_2O_4$  lần lượt nung tại các nhiệt độ 600, 700, 800 và 900 °C.

Tính chất dao động của hệ vật liệu  $MgFe_2O_4$  được xác định qua phổ tán xạ Raman, sử dụng ánh sáng kích thích 532 nm.  $MgFe_2O_4$  spinel có cấu tạo lập phương thuộc nhóm không gian  $Fd3m$ . Mặc dù đầy đủ ô đơn vị chứa 56 nguyên tử ( $Z = 8$ ), nhưng ô Bravais nhỏ nhất chỉ chứa 14 nguyên tử ( $Z = 2$ ). Phân tích nhóm không gian của spinel  $MgFe_2O_4$  tại  $k=0$  cho kết quả với 42 mode dao động trong đó có 3 mode âm học và 39 mode quang học:  $A_{1g}(R) + E_g(R) + F_{1g} + 3F_{2g}(R) + 2A_{2u} + 2E_u + 4F_{1u}(IR) + 2F_{2u}$ . Trong đó, có 5 mode dao động tích cực Raman ( $A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$ ), bao gồm dao động của các ion O ở cả vị trí ion A và B [13, 14]. Mode  $A_{1g}$  là do sự kéo dài đối xứng của oxy dọc theo liên kết kim loại-oxy trong phối trí tứ diện.  $E_g$  là do sự uốn cong đối xứng của oxy với đối với ion kim loại trong cấu trúc  $AO_4$ , trong khi mode  $F_{2g}(3)$  gây ra bởi sự uốn cong không đối xứng của oxy.  $F_{2g}(2)$  là do kim loại và oxi kéo dài không đối xứng,  $F_{2g}(2)$  và  $F_{2g}(3)$  ứng với các dao động của nhóm bát diện, và  $F_{2g}(1)$  là do chuyển động tịnh tiến của tứ diện

tạo bởi ion kim loại tại vị trí tứ diện cùng với bốn nguyên tử oxy. Nói chung, trong ferrites, các dao động với số sóng lớn hơn  $600\text{ cm}^{-1}$  thuộc về dao động của các nguyên tử oxy trong tứ diện  $\text{AO}_4$  nhóm và các dao động với số sóng nhỏ hơn  $600\text{ cm}^{-1}$  thuộc về dao động của các nguyên tử oxy trong bát diện  $\text{BO}_6$  [15]. Hình 4 cho thấy phổ Raman ở nhiệt độ phòng của  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ . Quang phổ bao gồm tất cả năm mode dao động Raman tại các vị trí số sóng lần lượt là 217, 329, 480, 548 và  $704\text{ cm}^{-1}$ . Những kết quả này hoàn toàn phù hợp với những nghiên cứu trước đó về phổ tán xạ Raman của vật liệu  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ .



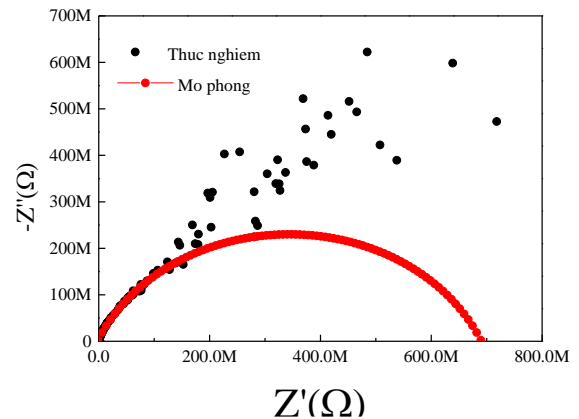
Hình 4: Phổ tán xạ Raman của mẫu  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  nung ở  $600^\circ\text{C}$ .



Hình 5: Chu trình từ trễ của vật liệu  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ .

$\text{MgFe}_2\text{O}_4$  là một ferit spinel hỗn hợp với các ion kim loại  $\text{Mg}^{2+}$  và  $\text{Fe}^{3+}$  phân bố trên các vị trí tứ diện và bát diện. Trong  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , đóng góp vào tính chất từ chủ yếu bắt nguồn từ mômen từ của các cation Fe, nhưng cũng có thể có những đóng góp yếu là hơn do các ion kim loại  $\text{Mg}^{2+}$  không từ

tính. Để khảo sát tính chất sắt từ của hệ vật liệu  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , chúng tôi đã tiến hành đo sự phụ thuộc của từ độ vào từ trường ngoài ở nhiệt độ phòng với cường độ từ trường cực đại là 2 kOe của tất cả các mẫu. Từ dữ liệu đo chu trình từ trễ, chúng tôi xác định các đặc trưng từ của các mẫu. Các giá trị từ độ bão hòa  $M_s = 20\text{ emu/g}$ . Kết quả cho thấy mẫu  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  thể hiện tính sắt từ.



Hình 6: Phổ trở kháng, đường làm khớp của vật liệu  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ .

Tính chất điện của vật liệu được đánh giá thông qua phép đo phổ trở kháng phụ thuộc tần số. Hình 6 trình bày phổ trở kháng của hệ mẫu  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  được đo trong dải tần số 10 Hz đến 5,3 MHz. Đóng góp vào trở kháng của vật liệu được xác định gồm các phần nội hạt, biên hạt và điện cực tiếp xúc. Phổ trở kháng của các mẫu  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  được làm khớp bằng một cung tròn đi qua gốc tọa độ, điều này chứng tỏ đóng góp vào trở kháng của vật liệu chủ yếu là các thành phần nội hạt mà ít có sự đóng góp của biên hạt. Các mẫu không cho thấy sự đóng góp của điện cực hoặc sự đóng góp của điện cực rất nhỏ mà thiết bị đo không phát hiện được và có thể bỏ qua.

## KẾT LUẬN

Chúng tôi đã chế tạo thành công các mẫu  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  bằng phương pháp sol-gel. Các mẫu  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  đều kết tinh tốt khi nhiệt độ nung mẫu trong khoảng từ 600 đến  $1000^\circ\text{C}$ . Mẫu nung ở  $600^\circ\text{C}$  có kích thước hạt đồng đều từ 40 đến 50 nm, trong khi những mẫu nung ở nhiệt độ cao hơn có sự kết đám hạt với kích thước thay đổi từ 70 đến 200 nm. Vật liệu  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  thể hiện tính sắt từ với từ độ bão hòa là 20 emu/g, trong khi đóng góp chủ yếu vào tổng trở của vật liệu này là các thành phần nội hạt và gần như không có sự đóng góp của biên hạt.

**TÀI LIỆU THAM KHẢO**

1. Belhadj, H., et al., International Journal of Hydrogen Energy, 47, 46, p. 20129-20137 (2022).
2. Xie, X., et al., Chemical Engineering Journal, 428, (2022).
3. Manuel, M.-M., et al., Journal of Photochemistry and Photobiology, 9 (2022).
4. Srivastava, V., Y.C. Sharma, and M. Sillanpää, . Applied Surface Science, 338 (2015).
5. Yaseen, A., T.H. Mubarak, and S.M.A. Ridha, J. Biochem Tech, 9, 4 (2018).
6. Ghelev, C., et al., Journal of Physics: Conference Series, 356 (2012);
7. Pradeep, A., P. Priyadharsini, and G. Chandrasekaran, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 320, 21 (2018).
8. Daulatabad, N., et al., Ceramics International, 4 (2016).
9. Rashid, A.u., A. Humayun, and S. Manzoor, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 428 (2017).
10. Wang, X., et al., Materials Today Communications, 25 (2020)
11. Manohar, A., et al., Journal of Alloys and Compounds, 879 (2021).
12. Thinh, D.B., et al., Synthetic Metals, 270 (2020).
13. Gupta, R., et al., Physical Review B, 65,10 (2002).
14. Gasparov, L.V., et al., Physical Review B, 62, 12 (2000).
15. Naaz, F., et al., SN Applied Sciences, 2,5 (2020).