



## تهیه‌ی نانوذرات گارنت ایتريوم آهن (YIG) به روش سل-ژل و بررسی ویژگی‌های مغناطیسی آن

معصومه یارمحمدی سطری<sup>۱\*</sup>، مرتضی مظفری<sup>۲</sup>، جمشید عمیقیان<sup>۱</sup>

۱- گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه اصفهان، اصفهان

۲- گروه فیزیک، دانشگاه رازی، کرمانشاه

(دریافت مقاله: ۸۸/۷/۲۸، نسخه نهایی: ۸۸/۱۲/۱۲)

**چکیده:** در این پژوهش نانوذرات گارنت ایتريوم آهن با فرمول شیمیایی  $Y_3Fe_5O_{12}$  به روش سل-ژل اسید سیتريك تهیه شد. نانوذرات تهیه شده به روش پراش سنجی پرتو ایکس (XRD)، FT-IR و TG-DTA بررسی شد. ویژگی‌های مغناطیسی نانوذرات با دستگاه‌های مغناطیس‌سنج نوسانی (VSM) و ترازوی فارادی (منحنی M-T) اندازه‌گیری شد. نتایج الگوی پراش سنجی پرتو ایکس نشان‌دهنده‌ی کاهش کمینه دمای برشتن نانوذرات گارنت ایتريوم آهن در این روش نسبت به کمینه دمای برشتن در تهیه‌ی همین گارنت به روش متداول سرامیکی است. مغناطش اشباعی و دمای کوری نانوذرات گارنت ایتريوم آهن نسبت به نمونه‌ی کپه‌ای کمتر است که این کاهش‌ها به ترتیب بر اساس مدل پوسته-هسته و کاهش برهم‌کنش‌های ابرتبادلی بحث شده است.

**واژه‌های کلیدی:** گارنت ایتريوم آهن، نانوذرات، روش سل-ژل، ویژگی‌های مغناطیسی.

### مقدمه

است. در ایران نیز توجه فراوانی به تهیه‌ی نانومواد و شناسایی ویژگی‌های آن‌ها شده است. در تهیه‌ی نانوذرات تک-فاز گارنت ایتريوم آهن روش‌های گوناگونی وجود دارد که متداول‌ترین آن‌ها مخلوط کردن اکسیدهای  $Y_2O_3$  و  $Fe_2O_3$  و پخت در دماهای بالاتر از  $1300^\circ C$  است [۳]. سل-ژل یک روش شیمیایی (تر) است که نسبت به روش خشک از برتری‌هایی همچون سادگی، هزینه‌ی پایین و آلاینده‌ی کمتر در محصول نهایی برخوردار است. در این پژوهش نانوذرات گارنت ایتريوم آهن به روش سل-ژل تهیه و پارامترهای مغناطیسی آن اندازه‌گیری و با پارامترهای مغناطیسی YIG کپه‌ای مقایسه شد.

گارنت ایتريوم آهن (YIG)، فری مغناطیس با فرمول شیمیایی  $Y_3Fe_5O_{12}$  است که هشت یکای فرمول شیمیایی آن تشکیل یک ساختار مکعبی مرکز حجمی (bcc) با سه زیرشبکه‌ی چهار وجهی، هشت وجهی و دوازده وجهی را می‌دهد. در این ساختار پنج یون آهن سه ظرفیتی، دو جایگاه هشت وجهی و سه جایگاه چهار وجهی را می‌گیرند و یون‌های ایتريوم سه ظرفیتی در جایگاه دوازده وجهی قرار می‌گیرند [۱]. گارنت‌های ایتريوم آهن و نیز جانثانی شده‌ی آن کاربردهای صنعتی فراوانی در دستگاه‌های میکروموجی و فراصوتی دارند [۲]. ویژگی‌های تازه‌ای که مواد در ابعاد نانو از خود نشان می‌دهند، انقلاب شگرفی را در صنایع گوناگون به وجود آورده

\* نویسنده مسئول، تلفن: ۷۹۳۲۴۴۱ (۰۳۱۱)، نامبر: ۷۹۳۲۴۳۵ (۰۳۱۱)، پست الکترونیکی: mahboobeh\_yy@yahoo.com

## فرآیندهای آزمایش

برای تهیهی نانوذرات YIG نخست مواد اولیه شامل نیترات آهن (با خلوص ۹۹٪)، نیترات ایتریوم (با خلوص ۹۹٪) و پودر اسید سیتریک (با خلوص ۹۹/۵٪)، از شرکت مرک آلمان با نسبت‌های استوکیومتری [عنصر سنجی] مخلوط شدند. برای این کار، پودر اسید سیتریک در آب مقطر حل و آن‌گاه نیترات-های آهن، ایتریوم و سپس مقدار کمی اتیلن گلیکول به محلول اضافه شد. این محلول بر روی همزن مغناطیسی در دمای ۸۰°C به ژل تبدیل شد. ژل به دست آمده به مدت ۳۶ ساعت در دمای ۲۰۰°C گرما داده شد تا خشک شود. ژل خشکیده در یک کوره‌ی لوله‌ای در فشار جو در دماهایی از ۶۸۰ تا ۱۰۰۰°C در زمان‌های گوناگون با آهنگ گرمایش ۵°C/min پخت داده شد. پودرهای پخته شده هر بار مورد پراش سنجی پرتو ایکس قرار گرفتند تا کمینه‌ی دمای لازم برای تک‌فاز شدن نمونه در مدت ۲ ساعت با روش آزمون و خطا به دست آمد.

پودرهای پخته شده با یک دستگاه پراش سنج بروکر<sup>۱</sup> مدل D8 ADVANCE با لامپ مس ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , Cu K $\alpha$ ) فاز یابی شدند. میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها از فرمول شرر:

$$D = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta}, \quad \lambda = 1.5406 \text{ \AA}$$

محاسبه شد که در آن B پهنای خط پراش در نیم‌بیشینه‌ی شدت قله‌ی پراش،  $\theta$  زاویه‌برگ،  $\lambda$  طول موج دستگاه پراش پرتو ایکس و D اندازه‌ی میانگین بلورک‌هاست.

منحنی تغییرات مغناطش برحسب دما و منحنی پسماند مغناطیسی نمونه‌ی تک‌فاز به ترتیب با یک دستگاه ترازوی فارادی و مغناطش‌سنج نوسانی (VSM)<sup>۲</sup>، به دست آمد. الگوهای TG<sup>۳</sup> و DTA<sup>۴</sup> نمونه‌ها با دستگاه الگوهای TG/SDTA851e METTIERTOLEDO با آهنگ گرمایش ۵°C/min در فشار هوا و الگوی FT-IR<sup>۵</sup> در گستره‌ی عدد موج ۴۰۰۰-۴۰۰ cm<sup>-1</sup> با دستگاه‌های Nicolet 400 مدل Impact به دست آمدند.

## بحث و برداشت

شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس، ژل خشکیده و ژل‌های پخته شده به مدت ۲ ساعت در دماهای گوناگون تا ۸۸۰°C را نشان می‌دهد. گرچه در الگوی پراش پرتو ایکس ژل خشکیده، برآمدگی در زاویه‌ی پراش ۳۲° دیده می‌شود ولی قله‌ی مشخصی که نشان دهنده‌ی فاز بلورین باشد، دیده نمی‌شود و بیانگر آمورف بودن محصول است. الگوی پراش پرتو ایکس پودر پخته شده در دمای ۷۸۰°C شامل قله‌های مربوط به فاز خواسته‌ی گارنت ایتریوم آهن مکعبی و فاز ناخواسته‌ی چارگوشی آن است.

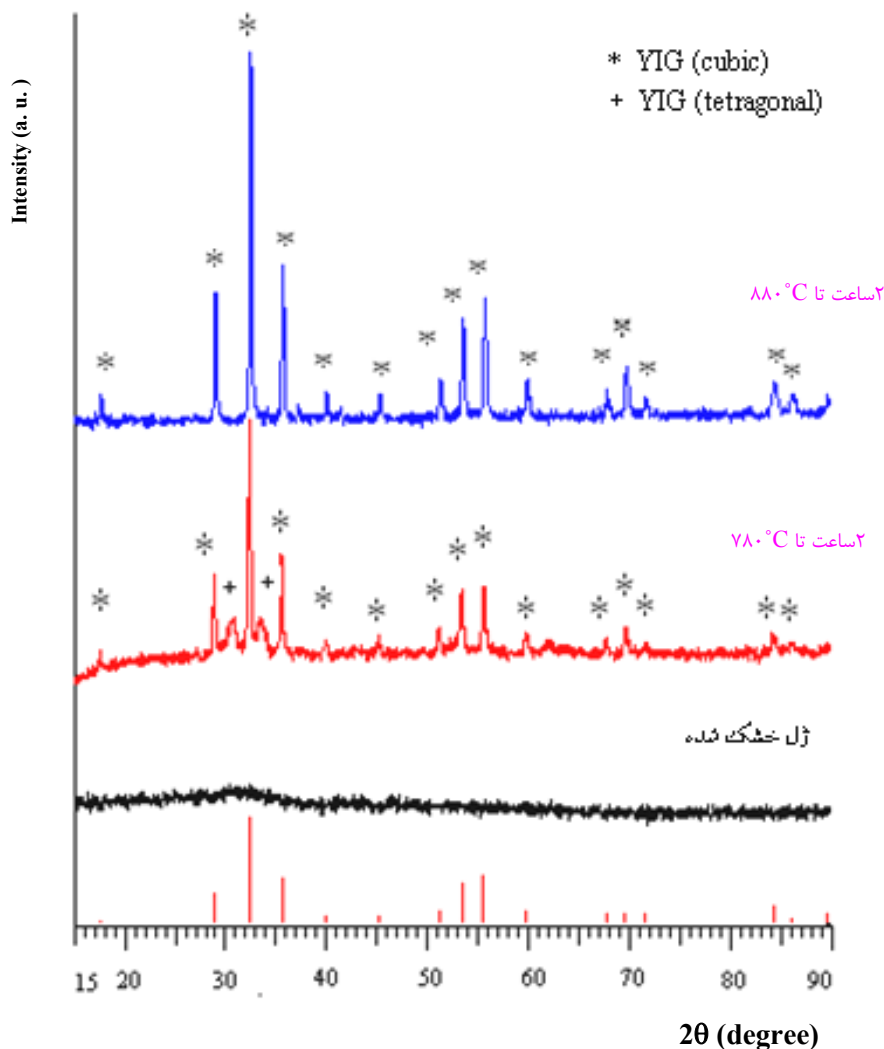
برای دست‌یابی به فاز خواسته‌ی YIG، نمونه در دمای ۸۸۰°C به مدت ۲ ساعت پخته شد. همان‌گونه که در الگوی پراش پرتو ایکس این نمونه دیده می‌شود، فاز مورد نظر (مکعبی YIG) به‌طور کامل تشکیل شده است و فاز چارگوشی آن کاملاً از بین رفته است. میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها با استفاده از رابطه‌ی (۱) و داده‌های مربوط به الگوهای XRD محاسبه و برابر ۳۹nm به دست آمد.

شکل ۲ الگوهای FT-IR ژل خشکیده و پخته شده‌ی YIG در دماهای ۶۸۰°C و ۸۸۰°C را نشان می‌دهد و بیانگر تغییرات شیمیایی و ساختاری روی داده، به هنگام پخت تا دست‌یابی به یک محصول تک‌فاز است. چنانکه در شکل دیده می‌شود، الگوی FT-IR ژل خشکیده دارای نواری در عدد موج ۳۴۴۰ cm<sup>-1</sup> است و با توجه به آن که در گستره‌ی ۳۴۵۰-۳۴۰۰ cm<sup>-1</sup> قرار دارد، نشانگر وجود پیوند O-H است [۴] و با توجه به وجود اسید سیتریک، آب و اتیلن‌گلیکول در مواد اولیه، وجود نوار وابسته به O-H توجیه‌پذیر است [۵، ۶]، نوارهایی در عدد موج ۳۷۴۰ cm<sup>-1</sup> و ۳۸۵۰ cm<sup>-1</sup> وجود دارد که شناسایی نشد. همچنین نوارهایی با عدد موج ۱۷۸۴ cm<sup>-1</sup> و ۱۷۲۸ cm<sup>-1</sup> وجود دارند که به پیوند C=O وابسته است [۴] که این پیوند در ساختار اسید سیتریک وجود دارد و نیز نوارهایی با عدد موج ۱۵۶۰ cm<sup>-1</sup> و ۱۳۹۹ cm<sup>-1</sup> دیده می‌شود که به گروه نیترو (N=O) در یون NO<sup>3-</sup> وابسته است [۴] که وجود این نوار به دلیل پیوندی است که از ترکیب اسید سیتریک و نیترات‌ها در ساختار ژل به وجود می‌آید [۵]. با پختن نمونه در دمای ۶۸۰°C، شدت این نوارها کاهش می‌یابد و نواری در ۲۳۴۲ cm<sup>-1</sup> پدید می‌آید که مربوط به CO<sub>2</sub> موجود در نمونه

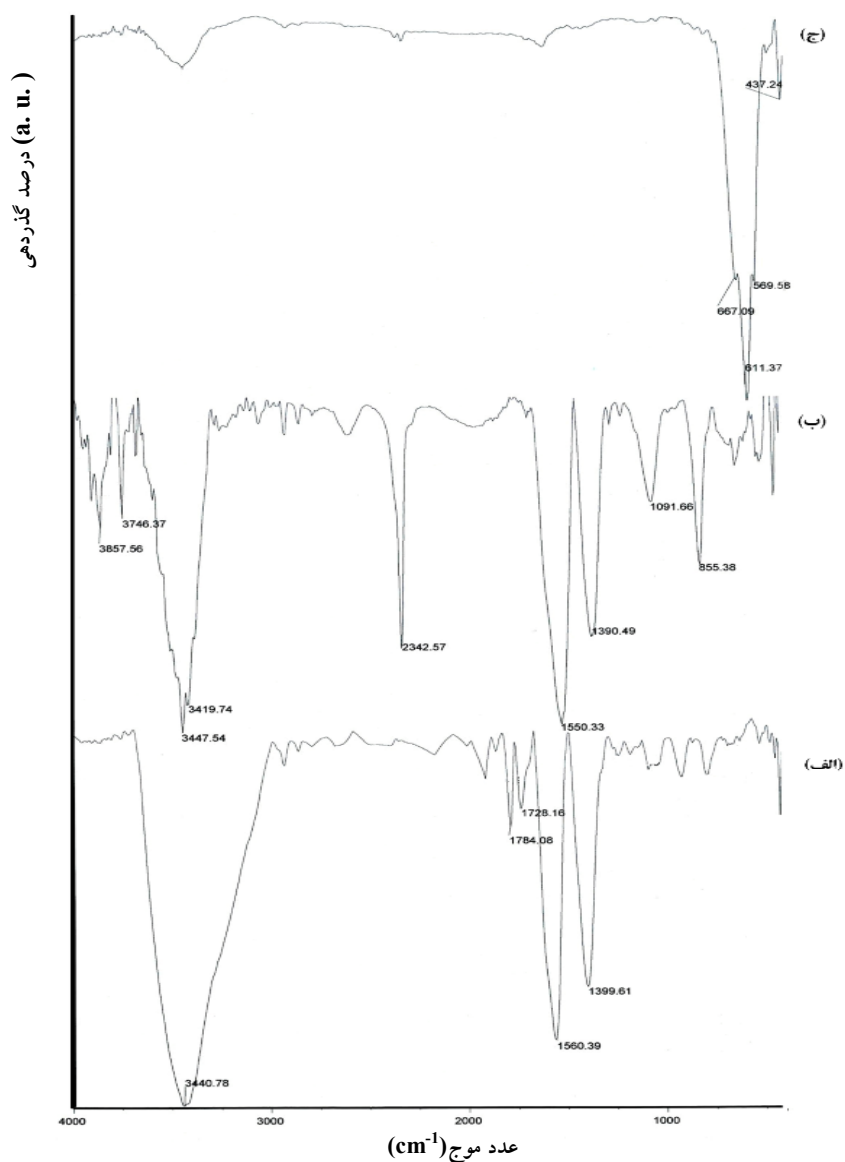
- 1 Bruker
- 2 Vibrating Sample Magnetometer
- 3 Thermal Gravimetry
- 4 Differential Thermal Analysis
- 5 Fourier Transform Infrared Spectroscopy

در منحنی TG در این بازه‌ی دمایی همخوانی دارد. کاهش وزن زیاد (۶۹٪) به دلیل تجزیه‌ی نیترات‌ها، اتیلن‌گلیکول و خروج آب و مواد آلی از محیط است [۱۰، ۱۱]. بازه‌ی دمایی ۳۰۰ تا  $680^{\circ}\text{C}$  هم‌ارز با کاهش تدریجی ۱۹٪ وزنی است و این کاهش ناشی از خارج شدن گازهای  $\text{CO}$ ،  $\text{CO}_2$  و  $\text{NO}$  به هنگام فرایند شکسته شدن پیوندهای آلی در زمان پخت است [۶]. قله‌ی گرمزای DTA در دمای  $767^{\circ}\text{C}$ ، هم‌ارز با تشکیل فازهای مکعبی و چارگوشی YIG است [۱۲] و از این دما تا دمای  $885^{\circ}\text{C}$  فاز چارگوشی YIG به مکعبی آن تبدیل شده است.

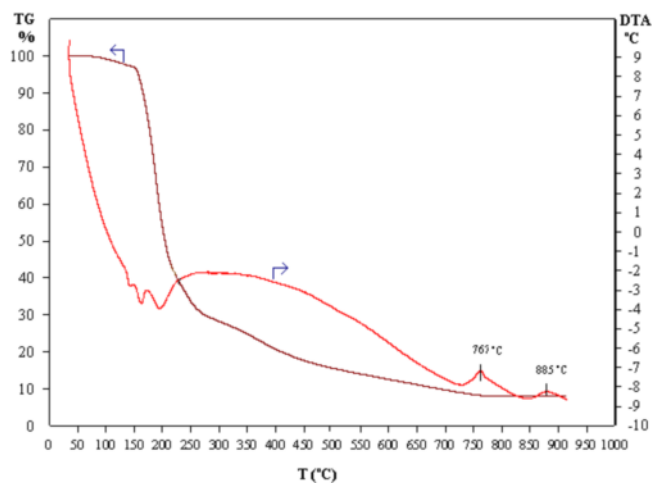
وابسته است [۷]. نواری با عدد موج  $855\text{cm}^{-1}$ ، نشان‌دهنده‌ی پیوند Fe-O-H است [۸]. نوارهایی با عددهای موج  $667\text{cm}^{-1}$ ،  $611\text{cm}^{-1}$ ،  $569\text{cm}^{-1}$  و  $437\text{cm}^{-1}$  نوارهای سرشتی YIG هستند [۹] که با افزایش دما پرشدت‌تر می‌شوند. در دمای  $880^{\circ}\text{C}$  نوارهای موجود در الگوهای ژل خشکیده و  $680^{\circ}\text{C}$  ناپدید شده و نوارهای شاخص YIG به خوبی دیده می‌شود. منحنی‌های TG و DTA ژل خشکیده در شکل ۳ آمده اند. در منحنی DTA، قله‌ها و دره‌هایی در بازه‌ی دمایی ۱۱۰ تا  $300^{\circ}\text{C}$  دیده می‌شود که متناظر با کاهش وزنی در حدود ۶۹٪



شکل ۱ الگوهای پراش پرتو ایکس ژل خشکیده و ژلهایی که به مدت ۲ ساعت در دماهای  $780^{\circ}\text{C}$  و  $880^{\circ}\text{C}$  پخته شده‌اند.



شکل ۲ الگوهای FT-IR مربوط به (الف) ژل خشکیده، (ب) ژل پخته شده در دمای  $680^{\circ}\text{C}$ ، (ج) ژل پخته شده در دمای  $880^{\circ}\text{C}$ .



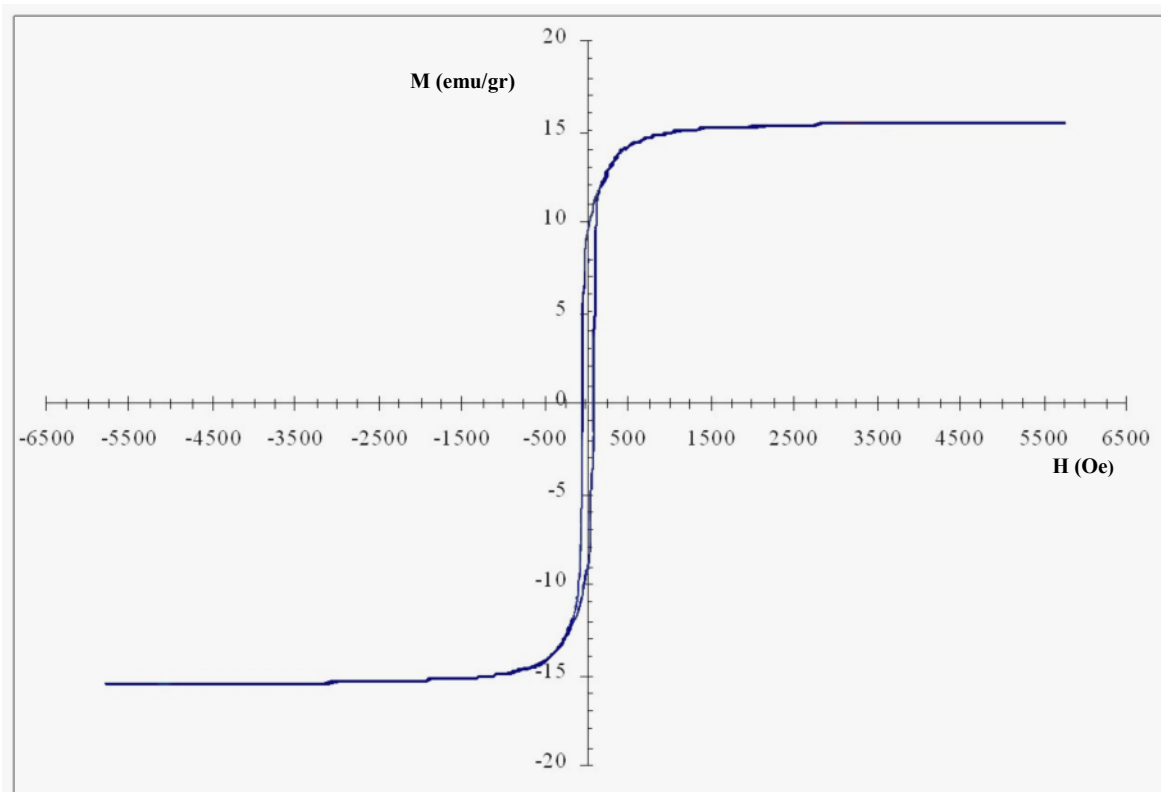
شکل ۳ منحنی TG و DTA ژل خشکیده YIG.

$$M_S = M_{SO} \left\{ \frac{(D-2t)^3}{D^3} \right\} \Rightarrow M_S^{\frac{1}{3}} = M_{SO}^{\frac{1}{3}} \left\{ 1 - \frac{2t}{D} \right\}$$

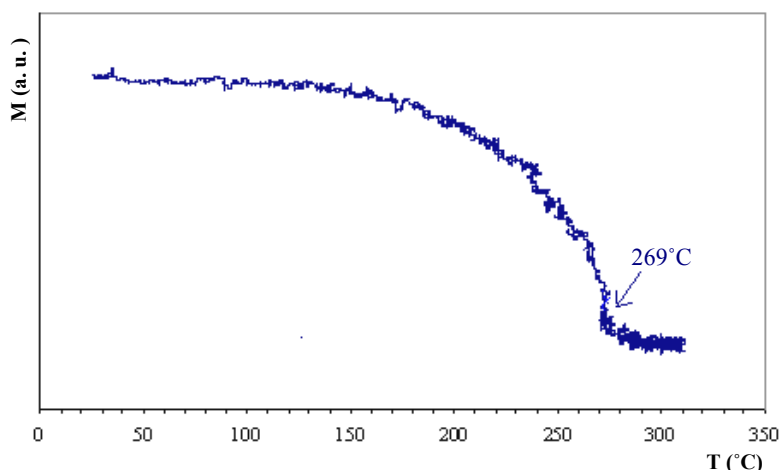
که در آن  $M_{SO}$  مغناطش حالت کپه‌ای است. این رابطه نشان می‌دهد که هر چه  $D$  کوچک‌تر باشد، مقدار مغناطش اشباعی  $M_S$  نیز کاهش می‌یابد که با نتیجه‌ی به دست آمده سازگار است.

تغییرات دمایی مغناطش ( $M$ ) نانوذرات تک‌فاز YIG در شکل ۵ آمده است. بنابر این اندازه‌گیری، دمای کوری نمونه‌ی نانو  $269^\circ\text{C}$  به دست آمد که در مقایسه با نمونه‌ی کپه‌ای YIG ( $286^\circ\text{C}$ )، پایین‌تر است [۱]. در مقیاس نانو نسبت سطح به حجم افزایش می‌یابد و با توجه به این که گشتاورهای اسپینی جایگاه‌های  $a$  و  $d$  در لایه‌ی سطحی کاملاً پادموازی نیستند، در نتیجه گشتاورهای سطحی نسبت به گشتاورهای حجمی از نظم کمتری برخوردارند یعنی در لایه‌ی سطحی برخی از اسپین‌ها می‌شوند. بدین ترتیب این کج‌شدگی اسپینی باعث کاهش شدت برهم‌کنش ابرتبادلی و در نتیجه کاهش دمای کوری می‌شود [۱۶].

منحنی پسماند مغناطیسی نانوذرات  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  در دمای اتاق در شکل ۴ رسم شده است. با توجه به این منحنی میدان وادارندگی ذاتی نمونه ( $H_{ci}$ ) برابر با  $60\text{Oe}$  و مغناطش اشباعی نمونه ( $M_S$ )،  $15\text{emu/gr}$  به دست آمد. مغناطش اشباعی همتای کپه‌ای این نمونه  $27\text{emu/gr}$  گزارش شده است [۲، ۱۳، ۱۴]. این کاهش را می‌توان ناشی از بی‌نظمی گشتاورها در لایه‌ی سطحی نانوذرات دانست، زیرا در این لایه به دلیل تغییر شرایط محیطی، نظم موجود در همسایگی کاتیون‌ها دستخوش اختلال شده و در نتیجه گشتاورهای مغناطیسی روی سطح نسبت به راستای مغناطش برآیند ذره، زاویه‌های دلخواهی اختیار می‌کنند که منجر به تشکیل لایه‌ی اسپین-شیشه پیرامون هسته خواهد شد. با فرض این که پوسته فاقد مغناطش ذاتی و دارای ضخامت ثابت بوده و مغناطش هسته‌ی آن با مغناطش ماده‌ی کپه‌ای برابر باشد، آن‌گاه مغناطش ذره‌ای کروی با قطر هسته‌ی  $D$  و ضخامت  $t$  از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید [۱۵]:



شکل ۴ منحنی پسماند مغناطیسی نانو ذرات گارنت ایتريوم آهن در دمای اتاق.



شکل ۵ منحنی تغییرات مغناطش برحسب دما مربوط به نمونه‌ی تک‌فاز نانومتری YIG در  $۸۸۰^{\circ}\text{C}$

#### قدردانی

نویسندگان این مقاله از اداره‌ی تحصیلات تکمیلی دانشگاه اصفهان برای حمایت‌های مالی از این پژوهش سپاسگزارند.

#### مراجع

- applications", J. Magn. Magn. Mater. 234 (2001) 409-418.
- [8] Giri J., Sriharsha T., Bahadur D., "Optimization of parameters for the synthesis of nano-sized  $\text{Co}_{1-2x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , ( $0 \leq x \leq 0.8$ ) by microwave refluxing", J. Mater. Chem. 14 (2004) 875-880.
- [9] Hofmeister A.M., Campbell K.R., "Infrared spectroscopy of yttrium aluminum, yttrium gallium, and yttrium iron garnets", J. Appl. Phys. 72 (1992) 638-648.
- [10] Zhanxing S., Minghao F., Dehua C., Lixian W., Yangai L., Zhaohui H., "Synthesis of YIG nanopowders by sol-gel method", Key Engin. Mater. 368 (2008) 582-584.
- [11] Xu H., Yang H., Xu W., Yu L., "Magnetic properties of Bi-doped  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  nanoparticles", Curr. Appl. Phys. 8 (2008) 1-5.
- [12] Fu H.P., Hong R.Y., Wu Y.J., Di G.Q., Xu B., Zheng Y., Wei D. G., "Preparation and Faraday rotation of Bi-YIG/PMMA nanocomposite", J. Magn. Magn. Mater. 320 (2008) 2584-2590.
- [13] Matsumoto K., Yamaguchi K., Fuji T., Ueno A., "Preparation of bismuth-substituted yttrium iron garnet powders by the citrate process", J. Appl. Phys. 69 (1991) 5918-5920.
- [14] Anderson E. E., "Molecular field model and the magnetization of YIG", Phys. Rev. 134 (1964) 1581-1585.
- [15] Muroi M., street R., McCormick P.G., Amighian J., "Magnetic properties of ultrafine  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  powder prepared by mechanochemical processing", Phys. Rev. 63 (2001) 184414 (1-7).
- [16] Kodama R.H., "Magnetic nanoparticles", J. Magn. Magn. Mater. 200 (1999) 359-372.
- [1] Morrish A.H., "The physical principles of magnetism", John Wiley & Sons (1965) 511-516.
- [2] Jafelicci Jr M., Godoi R.H.M., "Preparation and characterization of spherical yttrium iron garnet via coprecipitation", J. Magn. Magn. Mater. 226 (2001) 1421-1423.
- [3] Vaqueiro P., Crosnier-Lopez M.P., Lopez-Quintela M.A., "Synthesis and characterization of yttrium iron garnet nanoparticles", J. Solid State Chem. 126 (1996) 161-168.
- [4] Lampman G.M., Pavia D.L., Kriz G.S., "Introduction to spectroscopy: A guide for students of organic chemistry", Harcourt Brace College Publishers (1996) 110-115.
- [5] Giri J., Sriharsha T., Asthana S., Gundu Rao T.K., Nigam A.K., Bahadur D., "Synthesis of capped nanosized  $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ ) by microwave refluxing for bio-medical applications", J. Magn. Magn. Mater. 293 (2005) 55-61.
- [6] Hosseini Vajargah S., Madaah Hosseini H.R., Nemati Z.A., "Synthesis of nanocrystalline yttrium iron garnets by sol-gel combustion process: The influence of pH of precursor solution", Mater. Sci. Engin. 129 (2006) 211-215.
- [7] Grasset F., Morent S., Demourgues A., Protier J., Bonnet J., Vekris A., Duguet E., "Synthesis, magnetic properties, surface modification and cytotoxicity evaluation of  $\text{Y}_3\text{Fe}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) garnet submicron particles for biomedical