



## بررسی تجربی اثر اندازه‌ی بلورک بر ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی نانوذرات گارنت ایتريوم آهن ساخته شده به روش سل ژل

محمد نیایی فر\*، مریم درافشانی، احمد حسن پور

گروه فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز، اهواز، ایران  
(دریافت مقاله: ۹۲/۳/۲۹، نسخه نهایی: ۹۲/۶/۲۶)

**چکیده:** در این پژوهش نانوذرات گارنت ایتريوم آهن به روش سل ژل تهیه شد. تشکیل فاز گارنت و ساختار بلورین این نانوذرات با پراش‌سنجی پرتو ایکس (XRD)، بیناب فوریه فروسرخ (FT-IR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد. مغناطش نانوذرات با (VSM) اندازه‌گیری شد. نتایج پراش XRD نشان می‌دهد که اندازه‌ی بلورک‌ها در بازه‌ی ۷۰ تا ۲۵۰ نانومتر است. همچنین ارتباط بین ثابت شبکه و اندازه‌ی بلورک‌ها مورد بررسی قرار گرفت. بررسی خواص مغناطیسی نیز نشان می‌دهد که با افزایش اندازه‌ی ذرات، مغناطش اشباع افزایش می‌یابد. اندازه‌ی بحرانی ذرات در حدود ۲۰۰ نانومتر به دست آمد.

**واژه‌های کلیدی:** گارنت ایتريوم آهن؛ روش سل-ژل؛ اندازه نانوذرات؛ ثابت شبکه؛ مغناطش.

### مقدمه

La<sub>1.85</sub>Sr<sub>15</sub>CuO<sub>4</sub>، Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> نشان داد که ثابت شبکه با اندازه ذرات نسبت معکوس دارد. همچنین سانچز و همکاران (۲۰۰۲) نشان دادند که اندازه‌ی نانو ذرات گارنت ایتريوم آهن به ثابت شبکه وابسته است. نانوذرات گارنت ایتريوم آهن به روش‌های گوناگونی مانند میکرومولسیون [۳]، سرامیکی [۴] و سل ژل [۵] تهیه می‌شود. از میان این روش‌ها سل ژل به دلیل برتری-هایی همچون دمای سنتز و اندازه‌ی ذرات کوچکتر، مورد توجه قرار گرفته است. در این پژوهش نانو ذرات YIG به روش سل ژل تهیه شدند. هدف اصلی بررسی اثر اندازه‌ی ذرات بر ویژگی-های بلورین و مغناطیسی این نانوذرات بود.

### روش بررسی

مواد به کار رفته عبارتند از نیترات آهن Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O، نیترات ایتريوم Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O و اسید سیتریک با کمینه خلوص ۹۹ درصد که از شرکت مرک خریداری شدند. این مواد نخست نسبت ۰/۹۸ از اسید سیتریک به مجموع یون‌های

بر مبنای آنالیزهای ساختاری منزر [۱]، گارنت ایتريوم آهن (YIG) یک فری مغناطیس با ساختار مکعبی است که هر یاخته‌ی قراردادی آن شامل هشت فرمول شیمیایی Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> است. این ماده که به گروه فضایی Ia3d(O<sup>10</sup><sub>h</sub>) تعلق دارد، شناخته شده‌ترین ترکیب میان گارنت‌های آهن است و توزیع کاتیونی آن به صورت O<sub>12</sub>(Fe<sup>+3</sup>)<sub>d</sub>[Fe<sup>+2</sup>]<sub>a</sub>{Y<sup>+3</sup>}<sub>c</sub> نمایش داده می‌شود که در آن برای جایگاه‌های دوازده وجهی به وسیله‌ی یون ایتريوم و جایگاه‌های چاروجهی و هشت وجهی به یون‌های آهن اشغال شده‌اند. این ماده به دلیل داشتن ویژگی-های مغناطیسی و مغناطو اپتیکی، کاربردهای فراوانی در تعدیل کننده‌های مغناطیسی و ابزارهای میکروموجی دارد [۲] کاهش در اندازه ذرات باعث پدید آمدن تغییراتی شگرف در خواص ساختاری و مغناطیسی مواد می‌شود. بررسی‌های جامع پاشا ایوب و همکاران (۱۹۹۴) روی نانو ذرات

قله‌ی پراش ماده‌ی اصلی است که بر آمده از ریز بودن ذرات و واگرایی پرتو ایکس XRD است.  
الگوهای FT-IR در گستره‌ی عدد موج  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  با Perkin Elmer BX II مدل ۱۸۵۲۵۶ به دست آمد. منحنی پسماند مغناطیسی نمونه‌های تک فاز نیز با یک مغناطیس سنج نوسانی (VSM) مدل ۱۴INCH با بیشینه‌ی میدان  $4000\text{ Oe}$  به دست آمد.

#### بحث و بررسی

شکل ۱ الگوهای پراش پرتو ایکس ژل‌های پخته شده در دماهای مختلف از  $650^\circ\text{C}$  تا  $1000^\circ\text{C}$  به مدت ۲ ساعت را نشان می‌دهد. چنانکه دیده می‌شود دمای پخت  $650^\circ\text{C}$  برای تشکیل نانوذرات YIG تک فاز کافی نیست و کمینه‌ی دمای پخت برای دستیابی به نمونه‌های تک‌فاز پیرامون  $700^\circ\text{C}$  است. الگوهای پراش نمونه‌های پخته شده در این دما و دماهای بالاتر نشان می‌دهد که همه‌ی نمونه‌ها تک‌فازند و تنها فاز تشکیل شده ساختار گارنت ایتریوم آهن است. میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها با رابطه‌ی ۱ و داده‌های مربوط به الگوهای XRD برآورد شد. اندازه‌ی بلورک‌های نمونه‌ها برای دماهای  $700^\circ\text{C}$  تا  $1000^\circ\text{C}$ ، از ۷۰ تا ۲۵۰ نانومتر به دست آمد.

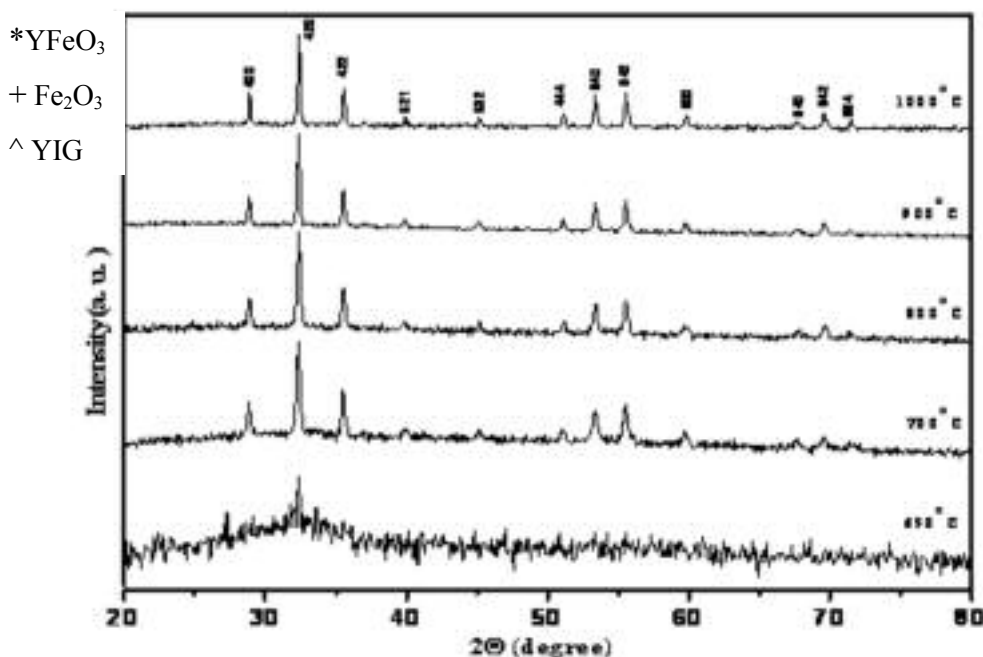
نیترات‌های فلزی رادر ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل کردیم. سپس به این محلول آمونیاک افزوده تا pH آن به ۱ افزایش یابد و روی همزن مغناطیسی در دمای  $80^\circ\text{C}$  به ژل تبدیل شد. این ژل به مدت ۳۶ ساعت در دمای  $110^\circ\text{C}$  گرما داده شد تا کاملاً خشک شود. گرمادهی با آهنگ گرمایش  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  در یک کوره الکتریکی در فشار جو، بر روی ژل خشک شده انجام شد. فازبندی پودرهای به دست آمده با XRD با لامپ مس (Siefert,  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda=1.54056\text{ \AA}$ ) مورد بررسی قرار گرفت. از پهنای قله‌ی (۴۲۲) قله‌های XRD و با فرمول شرر [۶]، اندازه‌ی بلورک‌ها برآورد شد:

$$D = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

در این رابطه  $D$  بر حسب نانومتر،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس  $\text{Cu-K}\alpha$  (برابر با  $0.15406$  نانومتر)،  $\theta$  زاویه براگ،  $\beta$  پهنای قله در نیم شدت بیشینه (برحسب رادیان) است که از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید [۷]:

$$\beta = \sqrt{B_M^2 - B_S^2} \quad (2)$$

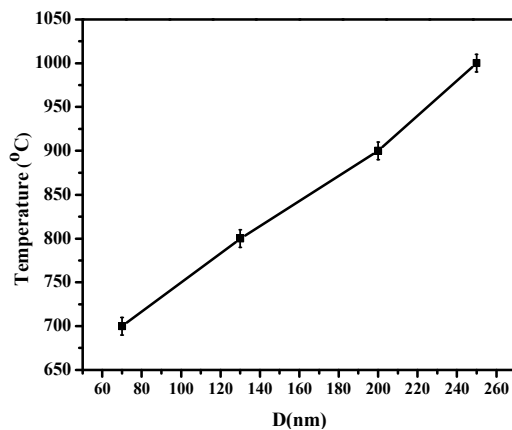
که در آن  $B_S$  پهنای قله‌ی پراش وابسته به نمونه‌ای با اندازه‌ی بلورک‌های بزرگ‌تر از یک میکرون که از واگرایی پرتو ایکس می‌آید که پهن‌شدگی دستگاهی شناخته می‌شود.  $B_M$  نیم



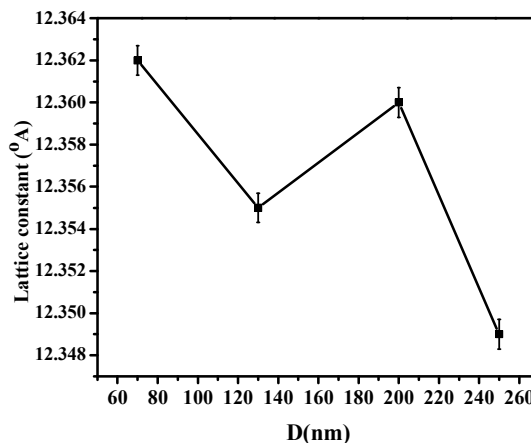
شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های YIG پخته شده در دماهای مختلف.

[۱۱،۸]. توجه به این نکته ضروری است که گسترش گزارش شده در شبکه تنها به اکسیدها محدود می‌شود و در مواد غیر اکسیدی این اثر به صورت انقباض در ثابت شبکه گزارش شده است. بررسیهای ایوب پاشا و همکاران روی اکسیدهایی مانند  $\text{Bi}_2\text{CaSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ ،  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{15}\text{CuO}_4$ ،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  این مواد دارای پیوند یونی و دارای مدارهای الکترونی جفت نشده در سطح ذره هستند. این دوقطبی‌های الکتریکی تقریباً موازی در سطح، یکدیگر را دفع می‌کنند و در نتیجه باعث به-وجود آمدن ثابت شبکه بزرگتری نسبت به نمونه‌ی کپه‌ای خواهند شد [۱۱]. در نمونه‌های تشکیل شده در دماهای متفاوت، گسترش مشاهده شده در ثابت شبکه نمونه‌های تشکیل شده در دماهای پایین را می‌توان به افزایش برهم کنش دوقطبی‌های دافعه در سطح ذرات ناشی از حضور مدارهای الکترونی جفت نشده نسبت داد.

منحنی تغییرات میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها بر حسب دما در شکل ۲ آمده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دمای پخت، بلورینیگی افزایش می‌یابد. شکل ۳ تغییرات پارامتر شبکه با میانگین اندازه‌ی بلورک را نشان می‌دهد. چنان که مشاهده می‌شود، نمونه‌های YIG با میانگین اندازه‌ی ذرات کوچک‌تر دارای پارامتر شبکه‌ی بزرگتری هستند که با مشاهدات لوپز و همکاران همخوانی دارد [۸]. افزایش ثابت شبکه برای کاهش اندازه نانوذراتی مانند، مگنتایت [۹] و  $\text{YFeO}_3$  [۱۰] نیز گزارش شده است. به‌طور کلی اندازه‌ی ثابت شبکه تحت تاثیر ترازمندی میان نیروهای رانشی با برد کوتاه و نیروهای کولنی بلند برد کششی است. به دلیل اینکه نیروهای کوتاه برداز برهم‌کنش میان نزدیک‌ترین همسایه‌ها سرچشمه می‌گیرد، می‌توان از تاثیر اثر اندازه‌ی بلورک‌ها بر آن صرف نظر کرد. در صورتی که نیروهای بلند برد کاملاً تحت تاثیر اندازه‌ی بلورک هستند و با کاهش اندازه‌ی بلورک، این نیروها کاهش می‌یابند



شکل ۲ تغییرات میانگین اندازه بلورک‌ها بر حسب دمای پخت

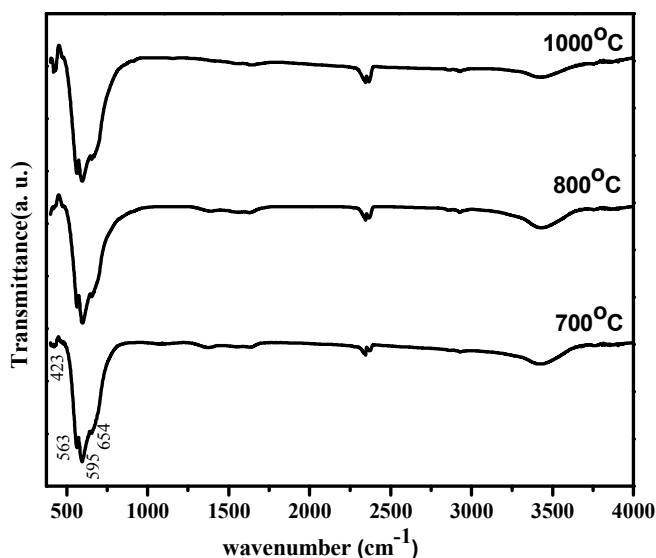


شکل ۳ تغییرات اندازه ثابت شبکه بر حسب اندازه بلورک‌ها.

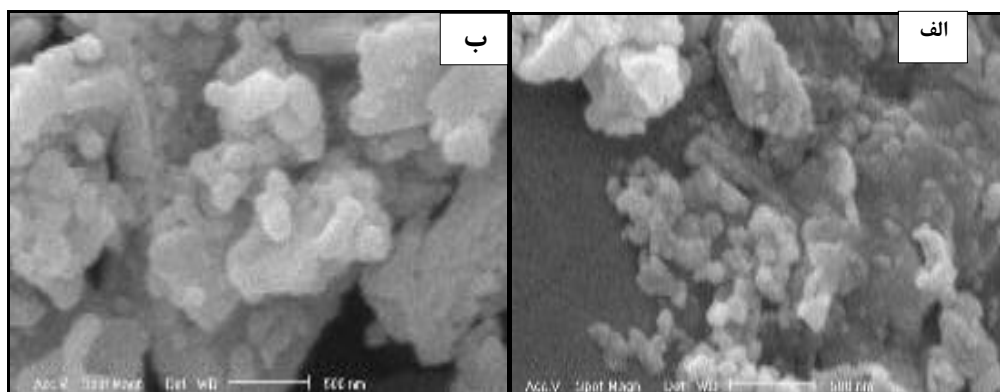
داشته است، بلکه ریخت‌شناسی نمونه‌ها نیز تغییر کرده است. شکل ۶ منحنی‌های پسماند مغناطیسی در دمای اتاق نانو ذرات YIG را برحسب دماهای پخت متفاوت نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که مغناطش اشباع با کاهش اندازه‌ی ذرات، کاهش می‌یابد. این کاهش می‌تواند به افزایش نسبت سطح به حجم (S/V) در ذرات کوچکتر، نسبت داده شود. شکل ۷ نمودار تغییرات مغناطش اشباع را با اندازه‌ی ذرات نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که مغناطش اشباع با افزایش اندازه‌ی ذرات افزایش می‌یابد. تصویر داخلی شکل ۷ مغناطش اشباع بر حسب وارون اندازه‌ی ذرات است. با توجه به اینکه مغناطش اشباع با  $1/D$  کاهش می‌یابد، انتظار می‌رود که نقاط در این نمودار روی یک خط راست قرار گیرند [۱۲]. این وابستگی می‌تواند با رابطه‌ی زیر بیان شود:

شکل ۴ بیناب‌های FT-IR، نمونه‌های پخته شده YIG در دماهای ۷۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ درجه‌ی سلسیوس را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، در بیناب نمونه‌ی پخته شده در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  سه نوار اصلی ارتعاشات چاروجهی با عددهای موج ۶۵۴، ۵۹۵ و ۵۶۳ بر سانتی‌متر و نیز نوار با عدد موج  $423\text{cm}^{-1}$  دیده می‌شود. شدت این نوارها که احتمالاً با گروه‌های Fe-O در شبکه ظاهر می‌شوند [۵]، با افزایش دمای پخت افزایش می‌یابد. این افزایش شدت به دلیل افزایش بلورینگی با افزایش دمای پخت است که کاملاً در توافق با نتایج به دست آمده از الگوهای پراش پرتو ایکس است.

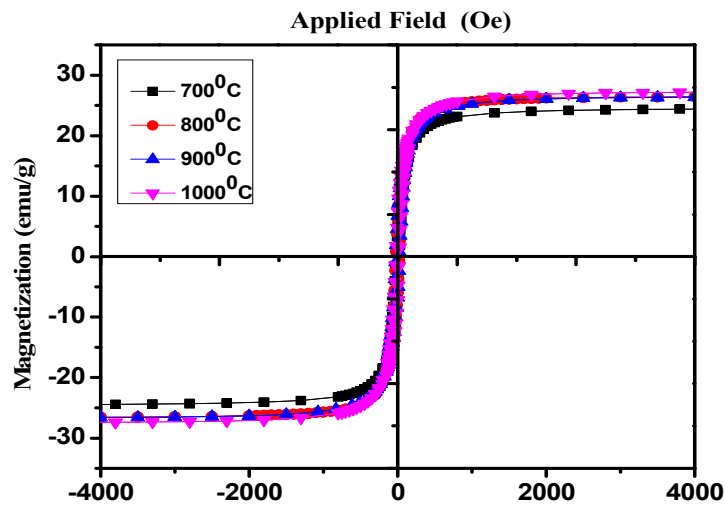
شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های پخته شده در دماهای ۷۰۰ و ۱۰۰۰ درجه‌ی سلسیوس را نشان می‌دهد. این تصاویر نشان می‌دهد که نه تنها اندازه‌ی ذرات افزایش



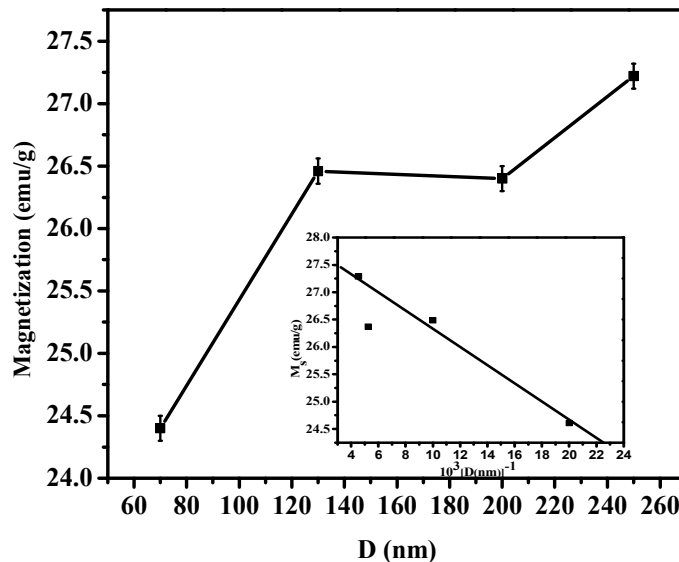
شکل ۴ الگوهای FT-IR مربوط به ژل پخته شده در دماهای  $700^{\circ}\text{C}$ ،  $800^{\circ}\text{C}$  و  $1000^{\circ}\text{C}$ .



شکل ۵ تصاویر SEM نمونه از ژل‌های پخت شده در الف)  $700^{\circ}\text{C}$  و ب)  $1000^{\circ}\text{C}$ .



شکل ۶ منحنی پسماند مغناطیسی برای نمونه‌های پخته شده در دماهای  $700^{\circ}\text{C}$ ،  $800^{\circ}\text{C}$ ،  $900^{\circ}\text{C}$  و  $1000^{\circ}\text{C}$



شکل ۷ تغییرات مغناطش اشباع با اندازه ذرات.

و اداریندگی با اندازه‌ی ذرات را می‌توان بر اساس ساختار حوزه‌ها، اندازه‌ی بحرانی و ناهمسانگردی بلورین توضیح داد. اگر فرض کنیم، بلور تک حوزه باشد، برای کاهش انرژی مغناطش خود، به نواحی مختلف مغناطیسی تقسیم می‌شود. نسبت انرژی بعد به قبل از تقسیم این حوزه‌ها متناسب است با  $\sqrt{D}$ ، که  $D$  میانگین اندازه‌ی ذرات است. بنابراین هرچقدر  $D$  کوچکتر باشد، کاهش انرژی نیز کمتر می‌شود و می‌توان نتیجه گرفت برای مقادیر بسیار کوچک  $D$  بلور تمایل داشته باشد که در حالت تک حوزه باقی بماند. در ناحیه‌ی تک حوزه به دلیل اثرهای گرمایی، کاهش متوسط اندازه ذرات باعث کاهش و اداریندگی می‌شود. و اداریندگی در ناحیه تک حوزه برابر با

$$M_s(D) = M_s(\text{bulk})(1 - \beta/D) \quad (3)$$

که  $M_s(D)$  مغناطش میانگین ذره با اندازه‌ی  $D$  و  $M_s(\text{bulk})$  مغناطش اشباع نمونه کپه‌ای و  $\beta$  یک عدد ثابت است. با استفاده از تحلیل داده‌ها، مغناطش اشباع کپه‌ای  $27.5$  برآورد شد که همخوانی خوبی با همتای کپه‌ای دارد [۱۳].

شکل ۸ نمودار تغییرات و اداریندگی را که از منحنی‌های پسماند مغناطیسی در دمای اتاق به دست آمده‌اند، بر حسب میانگین اندازه ذرات نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش اندازه ذرات و اداریندگی افزایش یافته و در  $200$  نانومتر به مقدار بیشینه‌ی  $27.2$  Oe می‌رسد. افزایش بیشتر در اندازه ذرات باعث کاهش در مقدار و اداریندگی می‌شود. این تغییرات

[3] Teijeiro A. G., Baldomir D., Rivas J., Paz S., Vaqueiro P., "Structural and magnetic characterization of YIG particles prepared using microemulsions", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 140-144(1995) 2129-2130.

[4] Ristic M., Nowik I., "Influence of synthesis procedure on the YIG formation", Journal of Materials Letters 57 (2003) 2584-2590.

[5] Beh H. G., Irmawati R., Noorhana Y., Lim K. P., "Phase evaluation and crystallite size of La substituted YIG at different calcinations temperatures", Journal of Engineering & Technology 9 (2009) 261-265.

[6] Hosseini Vajargah S., Maddah Hosseini H. R., Nemati Z. A., "Synthesis of nanocrystalline Yttrium iron garnets by sol-gel combustion process: The influence of PH of precursor solution", Journal of Materials Science and Engineering B 129 (2006) 211-215.

[7] Cullity B. D., "Elements of X-Ray Diffraction", Addison Wesley publishing company, Inc (1978) 284.

[8] Vaqueiro P., Lopez-Quintela M. A., "Influence of Complexing Agents and pH on yttrium-Iron Garnet Synthesized by the Sol-Gel Method", Journal of Chem. Mater 9(1997) 2836-2841.

[9] Ayyub P., Multani M., Barma M., Palkar V. R., Vijayaraghavan R., "Size-induced structural phase transitions and hyperfine properties of microcrystalline  $Fe_2O_3$ ", Journal of Physics C: Solid State Physics 21 (1988) 2229.

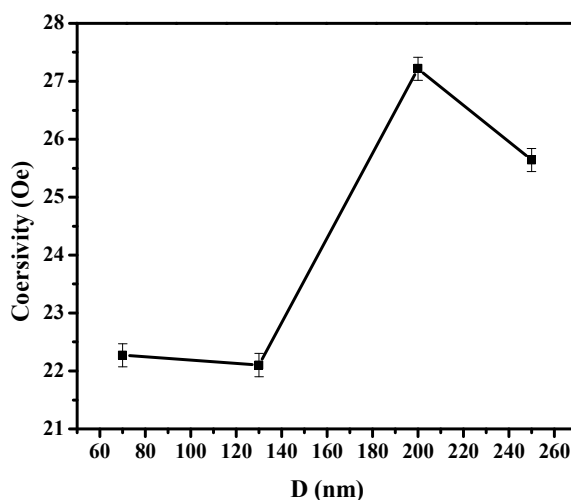
[10] Ayyub P., Multani M. S., Vijayaraghavan R., "Anomalous behaviour of the magnetic hyperfine field in microcrystalline  $YFeO_3-Fe_2O_3$  mixed phase system", Journal of Physics Letters A 119 (1986) 95.

[11] Ayyub P., Palkar V. R., Chattopadhyay S., Multani M., "Effect of crystal size reduction on lattice symmetry and cooperative properties", Journal of Phys Rev B 51 (1994) 6135-6138.

[12] Rajendran M., Deka S., Joy P. A., Bhattacharya A. K., "Size-dependent magnetic properties of nanocrystalline yttrium iron garnet powders", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 301 (2006) 212-219.

[13] Sanchez R. D., Rivas J., Vaqueiro P., Lopez-Quintela M. A., Caeiro D., "Particle size effects on magnetic properties of Yttrium iron garnets prepared by sol-gel method", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 247 (2002) 92-98.

[14] Cullity B. D., "Introduction to Magnetic Materials", Addison-Wesely publishing company. Inc, (1972) 666.



شکل ۸ تغییرات وادارندگی با اندازه ذرات.

$$H_c = e - (f/D^2) \quad (۴)$$

است که  $e$  و  $f$  مقادیر ثابت هستند. در ناحیه چند حوزه تغییرات وادارندگی با اندازه‌ی ذرات را می‌توان به صورت زیر بیان کرد [۱۴].

$$H_c = a + (b/D)$$

که در این رابطه  $a$  و  $b$  مقادیر ثابت هستند. بنابراین در ناحیه چند حوزه، وادارندگی با افزایش اندازه ذرات کاهش می‌یابد.

#### برداشت

نانو ذرات گارنت ایتريوم آهن با اندازه‌های ۷۰ تا ۲۵۰ نانومتر ساخته شد. ثابت شبکه با کاهش اندازه‌ی بلورک‌ها افزایش یافت. این افزایش به کاهش اثر نیروهای کولنی بلند برد و بهم خوردگی نظم دوقطبی‌ها در سطح ذرات نسبت داده شد. همچنین مغناطش اشباع با کاهش اندازه‌ی ذرات کاهش یافت. این کاهش به افزایش نسبت سطح به حجم ( $S/V$ ) در ذرات کوچکتر، نسبت داده شد.

#### قدردانی

با تشکر از مسئولان آزمایشگاه مرکزی دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات خوزستان.

#### مراجع

- [1] Menzer G "Die kristall structure der granate , z. kristallogr " , 69 (1928) 300.
- [2] Kim Dong Y., " YIG magnetic ceramic composition for microwave application and preparation method thereof", Electronics and Telecommunications Research Institute(2005) 1-6