

# اثر دما و زمان پخت بر خواص مغناطیسی و کریستالی نانو ذرات YIG ساخته شده با روش سیترات نیترات در PH بهینه

حسینی زاده خضری، ساناز<sup>۱</sup>؛ محسنی، سید مجید<sup>۲</sup>؛ بهبودنیا، مهدی<sup>۱</sup>؛ شیخی، محمد حسین<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup>دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی ارومیه، جاده بند، ارومیه

<sup>۲</sup>دانشکده فیزیک دانشگاه شهید بهشتی، میدان شهید شهریار، ولنجک، تهران

<sup>۳</sup>دانشکده برق و کامپیوتر دانشگاه شیراز، ملاصدرا، شیراز

## چکیده

در این مطالعه نانوذرات گارنت ایتريوم آهن با فرمول شیمیایی  $Y_3Fe_5O_{12}$  (YIG) تحت شرایط محیط به روش سیترات-نیترات (CN) تهیه شدند و جهت بررسی دمایی در گستره دمایی  $800^{\circ}C$  تا  $1000^{\circ}C$  گرمادهی شدند. ویژگی های ساختاری و مغناطیسی توسط  $XRD$ ،  $VSM$  مورد بررسی قرار گرفتند. تحلیل پراش پرتو ایکس ( $XRD$ ) نشان می‌دهد که نمونه های تهیه شده در دمای  $1000^{\circ}C$  تک فاز شده اند. میانگین اندازه نانو بلورک های تحت محیط در بازه  $32$  تا  $53$  نانومتر برآورد شد. ویژگی های مغناطیسی نمونه ها با استفاده از مغناطیس سنج ارتعاشی ( $VSM$ ) مورد بررسی قرار گرفت. این آنالیز نشان داد که مغناطش اشباع به مقدار حداکثر خود برای نمونه پخته شده در دمای  $1000^{\circ}C$  به مدت  $2$  ساعت می رسد و سپس با افزایش زمان پخت تقریباً ثابت میماند.

## Effects of annealing time and temperature on structural and magnetic properties of YIG nanoparticles prepared by citrate-nitrate in optimized PH

Hosseynizadeh Khezri, Sanaz<sup>1</sup>; Mohseni, Seyed Majid<sup>2</sup>; Behboudnia, Mehdi<sup>1</sup>; Sheikhi, Mohammad Hossein<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Physics, Urmia University of technology, Urmia

<sup>2</sup> Department of Physics, University of Shahid Beheshti, Tehran

<sup>3</sup>Department of Computer and Electrical engineering, Shiraz university, Shiraz, Iran

## Abstract

We report synthesis of  $Y_3Fe_5O_{12}$  (YIG) nanoparticles prepared by citrate-nitrate method under atmosphere and annealing temperature of  $800^{\circ}C$   $1000^{\circ}C$ . Structural and magnetic properties of samples were evaluated using X-ray diffraction (XRD) and vibrating sample magnetometer (VSM). Results show that the single phase of samples can be obtained at annealing temperature of  $1000^{\circ}C$ . The mean particle sizes were estimated to be between  $32$  and  $53$  nm. Results show that saturation magnetization increases to the maximum value for sample annealed at  $1000^{\circ}C$  for  $2$  hrs and then remain nearly unchanged by increasing annealing time.

PACS No.

## مقدمه

وسعی در ادوات الکترونیکی با کاربرد میکروویو و حافظه های حباب مغناطیسی نوع دیجیتال استفاده میشود. ۱. معروفترین روش ساخت پودرهای سرامیکی روش ترکیب پودرهای اکسید فلزات به همراه واکنش حالت جامد میباشد. ۲ هر چند دمای بالای واکنش و اندازه بزرگ ذرات و محدودیت در

گارنت ایتريوم آهن (معروفترین ترکیب بین ترکیبات گارنت آهن کمیاب خاکی است. این ساختار فری مغناطیس به طور

به منظور بررسی ساختار کریستالی الگوهای پراش پودرهای تهیه شده با دستگاه STOE-STADI فازبازی شدند. منحنی های پسماند مغناطیسی نمونه ها توسط دستگاه مغناطیس سنج ارتعاشی (VSM) در میدان بیشینه، ۱۰Koe ساخت شرکت مغناطیس دانش پژوه کاشان مورد بررسی قرار گرفتند.

### نتایج و بحث

در شکل ۱ الگوهای پراش پرتو ایکس ذرات گارنت ایتريوم آهن با دماهای پخت ۸۰۰، ۹۰۰، ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد تحت شرایط محیط نشان داده شده است. از آنجایی که دمای پخت ۷۰۰°C برای تشکیل نانوذرات تک فاز کافی نیست و کمینه-ی دمای پخت برای دست یابی به نمونه های تک فاز ۸۰۰°C است ما دمای پخت ۸۰۰ را برای شروع بررسی در نظر گرفتیم و از آوردن نتیجه ایکس آردی دماهای پایتتر صرف نظر کردیم. با توجه به شکل ۱ ساختار مکعبی تک فاز با استفاده از کارت استاندارد (۰۰-۰۴۳-۰۵۰۷) برای هر سه دمای پخت قابل مشاهده است.<sup>۶</sup> همان طور که دیده می شود دو فاز مزاحم اورتو فریت<sup>۲</sup> و اکسید آهن<sup>۳</sup> با شدت کم در نمونه دیده میشود. میانگین اندازه نانوبلورک ها با استفاده از فرمول دبای شرر (رابطه ۱)، ۴۲، ۴۳ نانومتر به ترتیب برای ۸۰۰، ۹۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد دمای پخت تخمین زده شد.

$$\text{Particle Size} = (\lambda / 4 \sin \theta) / (\beta \cos \theta) \quad (1)$$

در این رابطه D بر حسب نانومتر،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس (Cu-K $\alpha$ ) برابر با ۰.۱۵۴۰۶ نانومتر،  $\theta$  زاویه براگ،  $\beta$  پهنای قله درنیم شدت بیشینه (بر حسب رادیان) است. با افزایش دما، میانگین اندازه ی بلورک ها تقریباً به صورت خطی افزایش مییابد. نتایج نشان میدهد که با افزایش دما به دلیل جذب انرژی گرمایی بیشتر، تبلور کاملتر و سایز بلوری افزایش مییابد. شکل ۲ الگوی پراش اشعه X نمونه پخته شده در دمای ۱۰۰۰ درجه به مدت ۲ و ۱۰ ساعت میباشد. به منظور به دست آوردن شرایط بهینه و پایدار،

درجه همگنی از معایب این روش میباشد. ناخالصی حین ساییدن مواد از جمله معایب دیگر این روش است.<sup>۳</sup> در سالهای اخیر روش های سل ژل توجه زیادی را به علت دمای پایین تر ساخت و ذرات کوچکتر و همگن تر به خود جلب کرده است. ۴، ۵ در روش سل ژل، ژلاسیون معمولاً از محلول های نمکهای فلزی معدنی و یک عامل کمپلکس به وجود میآید. غلظت این محلول ها، در صورتی یک ژل یکنواخت را تولید خواهد کرد که بیشتر یون های فلزی به شکل کمپلکس های کلیت شکل بگیرند. در نتیجه، انتخاب یک عامل کلیت مناسب بسیار مهم است و به همین اندازه اثر PH و غلظت ها در محلول مواد اولیه. در این تحقیق، ساخت نانو ذرات ایگ با PH و عامل کلیت بهینه ساخته شده و اثر دما و زمان پخت بر ساختار کریستالی و خاصیت مغناطیسی نانو ذرات بررسی شده است.

### روش انجام آزمایش

برای تهیه نانوذرات ایگ از روش سل ژل استفاده شد. در این روش از مواد اولیه نیترات آهن، نیترات ایتريوم، سیتريک اسید به عنوان عامل کلیت و محلول آمونیوم ۳۳ درصد به عنوان تنظیم کننده PH استفاده گردید. تمام مواد از شرکت مرک و با خلوص حداقل ۹۹ درصد تهیه شد. در ابتدا محلول آبی نیترات آهن و ایتريوم با نسبت استوکیومتری ۳:۵ تهیه کرده و سپس محلول ۲، ۳، ۱ مولار سیتريک اسید تهیه کرده و پس از اضافه کردن و استیرر محلول بهینه ۲ مولار برای اسید سیتريک به علت محصول همگن-تر به عنوان غلظت مورد نظر عامل کلیت انتخاب شد. در این حالت PH نمونه اندازه گیری شده و مقدار ۰.۷۵ را نشان داد. سپس سه ۱، ۲، ۳ PH با اضافه کردن قطره ای محلول آمونیوم بررسی شد که محلول در PH=۲ بهترین همگنی را از خود نشان داد و همچنین رنگ محلول در PH=۲ از قهوه ای روشن به سبز روشن تغییر رنگ داده و در این حالت همراه با استیرر محلول را در دمای ۸۰ درجه گرما میدهم تا به مرحله ژلاسیون برسیم. در این حالت نمونه را برای مدت ۳۶ ساعت در آون با دمای ۱۱۰ درجه قرار میدهم و پس از خشک شدن به منظور بررسی دما و زمان پخت نمونه را در کوره به مدت ۲ ساعت در سه دمای مختلف ۸۰۰، ۹۰۰، و ۱۰۰۰ درجه و دمای ۱۰۰۰ به مدت ۱۰ ساعت قرار دادیم.

نشان میدهد. همان طور که در شکل مشاهده میشود با افزایش دما مغناطش اشباع نانوذررات افزایش پیدا میکند که مغناطش اشباع به ترتیب  $24 \text{ emu/g}$ ،  $27$  و  $27/6$  برای سه دمای  $800$ ،  $900$  و  $1000$  درجه میباشد. که میتوان گفت با افزایش اندازه نانوذررات اشباع مغناطیسی افزایش یافته است. با افزایش دما و زمان پخت، مغناطش اشباع به علت بهبود ساختار کریستالی، افزایش می یابد.<sup>۷</sup>

جدول ۱: خاصیت مغناطیسی و اندازه کریستالی نانوذررات پخته شده در دما و زمان های مختلف

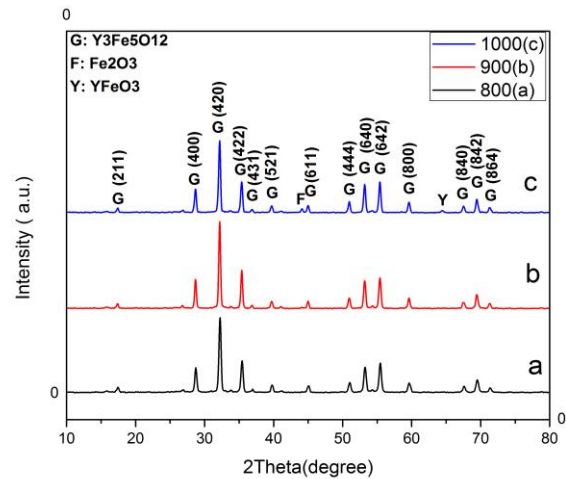
دلیل افزایش مغناطش اشباع، از بین رفتن فازهای مزاحم که مهمترین آن ها اکسید آهن و اورتوفریت است که مقدار مغناطش اشباع آنها از مرتبه  $10^{-1} \text{ emu/g}$  است.<sup>۸</sup> مقدار مغناطش اشباع بالک گارنت ایتريوم آهن تقریباً  $27 \text{ emu/g}$  است ما با افزایش دما به مقدار ماکزیمم  $27/6 \text{ emu/g}$  رسیدیم که با مقدار ماکزیمم مغناطش اشباع در مقالات ساخت با روش شیمیایی هم خوانی دارد.<sup>۹</sup> مقادیر بالاتری در مقالات گزارش شده که با کاهش ثابت شبکه بدست می آید که با اعمال فشار هنگام پخت حاصل می شود و با شرایط اعمالی در این تحقیق متفاوت است.<sup>۸</sup> همچنین میدان وادارندگی با افزایش اندازه ذره افزایش می یابد که به علت افزایش ثابت ناهمسانگردی در ذره تک حوزه می باشد.<sup>۱۱</sup> از آنجایی که در مقالات مختلف به منظور بهبود ساختار کریستالی تک فاز گارنت ایتريوم آهن مدت زمان طولانی حرارت میدهند تا فازهای جانبی

از بین بروند برای این منظور نمونه را به مدت  $10$  ساعت در کوره  $1000$  ساعت  $2$  ساعت  $2$  ساعت  $2$  ساعت پارامترها

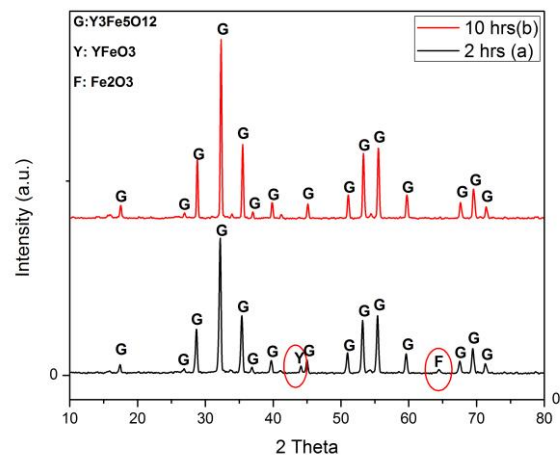
	$1000^\circ\text{C}$	$900^\circ\text{C}$	$1000^\circ\text{C}$	$1000^\circ\text{C}$
$M_s$ (emu/g)	۲۴	۲۷	۲۷/۶	۲۷/۴۸
$H_c$ (Oe)	۳۰/۲۳	۴۴/۸۸	۴۴/۹۷	۳۰/۱
D (nm)	۳۲	۴۲	۴۳	۵۳

نگه داشتیم که همانطور که از شکل ۴ پیداست مقدار اشباع تغییر قابل توجهی نکرد و تنها مقدار چند صدم کاهش یافت. اما اندازه ذره افزایش و میدان وادارندگی کاهش پیدا کرده است که این به علت رفتن ذره به سمت ساختار چند حوزه با افزایش اندازه نانوذررات می باشد. در نتیجه میتوان گفت نمونه ایگ در دمای  $1000$  درجه به مدت  $2$  ساعت به فاز گارنت رسیده و با افزایش

و همچنین حذف فازهای مزاحم، نمونه را به مدت  $10$  ساعت در کوره قرار داده و همانطور که از شکل معلوم است نمونه فاز جدیدی از خود نشان نداده است و دو فاز مزاحم هم حذف شده است. اما میانگین اندازه نانو بلورک به  $53$  نانومتر رسیده است که نشان دهنده این است که افزایش زمان پخت همانند افزایش دما باعث افزایش اندازه نانوذررات میشود.



شکل ۱: الگوهای XRD نمونه های پخته شده در گستره دمایی  $800$  تا  $1000$  درجه سانتیگراد به مدت  $2$  ساعت در شرایط محیط



شکل ۲: الگوهای XRD نمونه های پخته شده در دمای  $1000$  درجه به مدت  $2$  و  $10$  ساعت

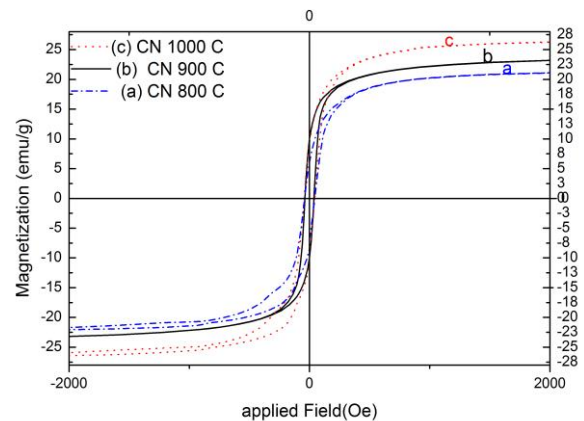
شکل ۳ منحنی پسماند مغناطیسی نانوذررات گارنت ایتريوم آهن در دمای اتاق را در شرایط محیط بر حسب دماهای پخت متفاوت

دمای ۱۰۰۰ درجه به مدت ۲ ساعت بیشترین مغناطش اشباع را از خود نشان می‌دهد.

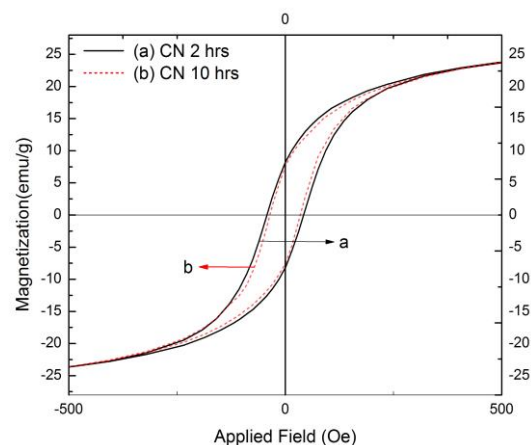
### مرجع‌ها

- [۱] Mallmann, E., Sombra, A., Goes, J. & Fechine, P. in Solid State Phenomena. 65-96 (Trans Tech Publ).
- [۲] Yu, H., Zeng, L., Lu, C., Zhang, W. & Xu, G. Synthesis of nanocrystalline yttrium iron garnet by low temperature solid state reaction. *Materials Characterization* 62, 378-381, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2011.02.002 (2011).
- [۳] Vaqueiro, P. & Lopez-Quintela, M. Influence of complexing agents and pH on yttrium-iron garnet synthesized by the sol-gel method. *Chemistry of Materials* 9, 2836-2841 (1997)
- [۴] Vajargah, S. H., Hosseini, H. M. & Nemati, Z. Preparation and characterization of yttrium iron garnet (YIG) nanocrystalline powders by auto-combustion of nitrate-citrate gel. *Journal of Alloys and Compounds* 430, 339-343 (2007).
- [۵] Stashko, N., Fedoriv, V., Yaremiy, I. & Mokhnatskyi, M. Microstructure and magnetic properties of yttrium-iron garnet prepared by a sol-gel method.
- [۶] Kuchi, R. et al. Annealing Effect on Ferromagnetic Resonance and Magnetic Properties of YIG Nanocrystals Prepared by Citrate Precursor Sol-Gel Method. *Nanoscience and Nanotechnology Letters* 7, 738-742 (2015).
- [۷] Guo, X. et al. Improved Performance of YIG (Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) Films Grown on Pt-buffered Si Substrates by Chemical Solution Deposition Technique. *Journal of the American Ceramic Society* (2016).
- [۸] Shimada, M., Kume, S. & Koizumi, M. Possible existence of dense ferrimagnetic perovskite allotropic form of yttrium iron garnet. *Journal of the American Ceramic Society* 51, 713-715 (1968).
- [۹] Niyafar, M., Radhakrishna, M., Mozaffari, M., Hasapour, A. & Amighian, J. Magnetic studies of Bi<sub>x</sub>Y<sub>3-x</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> fabricated using conventional method. *Hyperfine Interactions* 187, 137-141 (2008).
- [۱۰] Yarici, I., Erol, M., Celik, E. & Ozturk, Y. Effect of pH and annealing temperature on the structural and magnetic properties of cerium-substituted yttrium iron garnet powders produced by the sol-gel method. *Materials Science-Poland* 34, 362-367 (2016).
- [۱۱] Roy, S., Dubenko, I., Ederh, D. D. & Ali, N. Size induced variations in structural and magnetic properties of double exchange La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3-δ</sub> nano-ferromagnet. *Journal of applied physics* 96, 1202-1208 (2004).

زمان پخت فازهای جانبی حذف شده و میدان وادارندگی کاهش می‌یابد. نتایج خاصیت مغناطیسی در جدول ۱ خلاصه شده است.



شکل ۳: منحنی‌های پسماند مغناطیسی نمونه پخته شده در گستره دمایی ۸۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت



شکل ۴: منحنی‌های پسماند مغناطیسی نمونه پخته شده در دمای ۱۰۰۰ به مدت ۲ و ۱۰ ساعت

### نتیجه گیری

در این تحقیق نانوذرات گارنت ایتريوم آهن تحت اتمسفر محیط به روش سیترات- نیترات ساخته شد. نمودار پراش پرتو ایکس نشان داد که کمترین دمای تشکیل فاز گارنت ۸۰۰°C است. میانگین اندازه نانو بلورک ها ۳۲ تا ۵۳ نانومتر برآورد شد و مغناطش اشباع با افزایش اندازه ی ریز بلورک، افزایش مییابد و در