

کاربرد فرایند مکانوشیمیایی در تهیه پودرهای بس ریز گارنت ایتریوم آهن با جانشانی بیسموت ($\text{BiY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)

احمد حسن پور، جمشید عمیقیان، مرتضی مظفری

دانشگاه اصفهان، دانشکده علوم، گروه فیزیک

پست الکترونیکی: jamighian@sci.ui.ac.ir

(دریافت مقاله ۱۳۸۲/۷/۲۲ ، دریافت نسخه نهایی ۱۳۸۲/۱۱/۱۶)

چکیده: در این پژوهش پودرهای نانومتری گارنت اتریوم- آهن با جانشانی بیسموت به کمک فرایند مکانوشیمیایی تهیه شد. در فرایند یاد شده بخشی از انرژی فعال‌سازی واکنش شیمیایی توسط آسیاب پر انرژی تأمین می‌شود. این امر موجب کاهش دمای تشکیل فاز و دستیابی به یک پودر تک فاز بس ریز می‌شود که مورد اخیر ناشی از محدود شدن رشد ذرات است. در این پژوهش بهترین دمای برشتن پس از ۵ ساعت آسیاب‌کاری در حدود 800°C به دست آمد. این دما در مقایسه با دمای تشکیل فاز مورد نظر در روش متداول سرامیکی، پایین‌تر است. اندازه میانگین ذرات با استفاده از (SEM) و نیز از روی الگوی پراش پرتو ایکس در گستره 50 تا 60 نانومتر تخمین زده شد. مغناطش اشباعی در دمای اتاق نمونه‌ها با یک دستگاه مغناطش‌سنج ارتعاشی (VSM) اندازه‌گیری شد. مقادیر کوچکتر مغناطش اشباعی نمونه‌های تهیه شده نسبت به نمونه‌های ساخته شده به روش متداول سرامیکی بر اساس نظریه هسته-پوسته مورد بحث قرار گرفته است.

واژه‌های کلیدی: فرایند مکانوشیمیایی، ذرات نانومتری، گارنت‌های جانشانی شده، دمای برشتن، مغناطش اشباعی.



The use of mechanochemical processing in preparation of ultrafine Bi-substituted Yttrium Iron Garnet (Bi-YIG)

A. Hasanpour, J. Amighian, M. Mozaffari

Department of Physics, University of Isfahan, Iran 81746-7344.

E-mail: jamighian@sci.ui.ac.ir

(received: 14/10/2003, received in revised form: 5/2/2004)

Abstract: In this work we have prepared nano-sized Bi-YIG powders, using mechanochemical processing. In this process, a part of the activation energy, which is necessary for chemical reactions, is provided by high-energy mills. The as milled powders obtained by this technique need a lower annealing temperature in comparison with those obtained by conventional ceramic technique to become a single phase garnet. The lower temperature itself can produce ultrafine powders by inhibiting grain growth. The optimum calcining temperature was 800 °C for 5 hours milling time, which is much lower than 1000°C needed in conventional ceramic technique. Longer milling times are not recommended, because it produces extra iron into the powders. The average particle size of the powders was in the range 50 to 60 nm, using Scherrer's formula. Room temperature saturation magnetizations of the samples were measured using a vibrating sample magnetometer (VSM). These were 0.022, 6, 17 and 20 emu/g for the samples annealed at 700, 725, 750 and 800 °C, respectively. The lower magnetization values respect to the conventional ceramic technique, are discussed according to core-shell model.

Keywords: Mechanochemical processing, Nanoparticles, Substituted garnets, Calcining temperature, Saturation Magnetization

مقدمه

امروزه ذرات مغناطیسی نانومتری به خاطر تک حوزه‌ای بودن، در پژوهشهای فیزیک ماده چگال جایگاه ویژه‌ای دارند. اندازه کوچک این ذرات موجب پیدایش اثرهای کوانتومی اندازه، و تونل‌زنی مغناطیسی می‌شود [۱]. از دیدگاه کاربردی نیز این مواد در ذخیره‌سازی اطلاعات به روش مغناطیسی یا مغناطوپتیکی، به منظور افزایش ظرفیت ذخیره‌سازی، اهمیت فراوان دارند [۲ و ۳]. گارنت ایتريوم- آهن (YIG) با فرمول شیمیایی $Y_3Fe_5O_{12}$ دارای ساختار مکعبی است که با کانی گراسولاریت (گارنت طبیعی با فرمول شیمیایی $Ca_3Si_2Al_2O_{12}$) هم ساختار است. هر یاخته مغناطیسی (YIG) شامل هشت فرمول شیمیایی (با ۱۶۰ اتم) است که در آن یونهای اکسیژن جایگاههای بلورین (۹۶h) را اشغال می‌کنند و یک ساختار مکعبی مرکز حجمی (bcc) را تشکیل می‌دهند. یونهای مغناطیسی آهن در بیست و چهار جایگاه چهاروجهی (۲۴d) و شانزده جایگاه هشت وجهی (۱۶a) قرار می‌گیرند و یونهای نامغناطیسی ایتريوم بیست و چهار جایگاه دوازده وجهی (۲۴c) را اشغال می‌کنند. از آنجا که در گارنت ایتريوم- آهن، مغناطش جایگاههای a و d به طور پادفرمغناطیسی جفت می‌شوند، گشتاور برآیند (YIG) در صفر کلون برابر با $5\mu_B$ است. برهم‌کنش آهنهای این دو جایگاه غیرمستقیم بوده و از طریق یونهای اکسیژن (O^{2-}) انجام می‌گیرد که به آن برهم‌کنش ابر تبادلی^۲ گویند.

هنگامی که جایگاههای دوازده وجهی (c) با یونهای مغناطیسی پر شوند، گشتاور مغناطیسی این یونها با برآیند گشتاور جایگاههای a و d نیز پادفرمغناطیسی جفت می‌شوند. در این حالت مغناطش کل گارنت از رابطه $M_s = (M_d - M_a) - M_c$ به دست می‌آید، که در آن M_d ، M_a و M_c به ترتیب مغناطش زیر شبکه‌های چهار وجهی، هشت وجهی و دوازده وجهی است. گیلر و همکارانش نشان دادند که یون نامغناطیسی بیسموت (Bi^{3+}) با پیکربندی الکترونی ($5d^{10} 6s^2$) در ساختار گارنت ایتريوم- آهن، جانشین یون ایتريوم در جایگاههای دوازده وجهی (c) می‌شود [۳]. از این رو، گشتاور مغناطیسی برآیند گارنت ایتريوم- آهن جانشانی شده با بیسموت (Bi-YIG) در صفر کلون همانند ترکیب اصلی (YIG) برابر $5\mu_B$ است. گارنت Bi-YIG یکی از پرکاربردترین مواد مغناطیسی در ساخت دیسکها و دستگاههای نمایشگر مغناطوپتیکی است [۲]. پودرهای نانومتری این ترکیب را می‌توان به روشهای گوناگون شیمیایی، مثل هم‌رسوبی [۴]، پیرولیز [۵]، سل‌زل [۶]، رسوب‌گیری همگن [۷]، آلکوکسید [۸] و گرمایی [۹] تهیه کرد. به تازگی فرآیند مکانوشیمیایی^۳ که در آن بخشی از انرژی

1- Yttrium Iron Garnet

2- Superexchange interaction

3- Mechanochemical Processing (MCP)

فعال‌سازی واکنش به وسیله آسیابهای پر انرژی تأمین می‌شود [۱۰]، کاربرد فراوانی در تولید پودرهای نانومتری پیدا کرده است [۲ و ۱۱]. در این پژوهش با استفاده از فرایند مکانوشیمیایی پودرهای نانومتری تک‌فاز گارنت $\text{BiY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ در دمائی بسیار پایین‌تر از روش متداول سرامیکی تهیه شد.

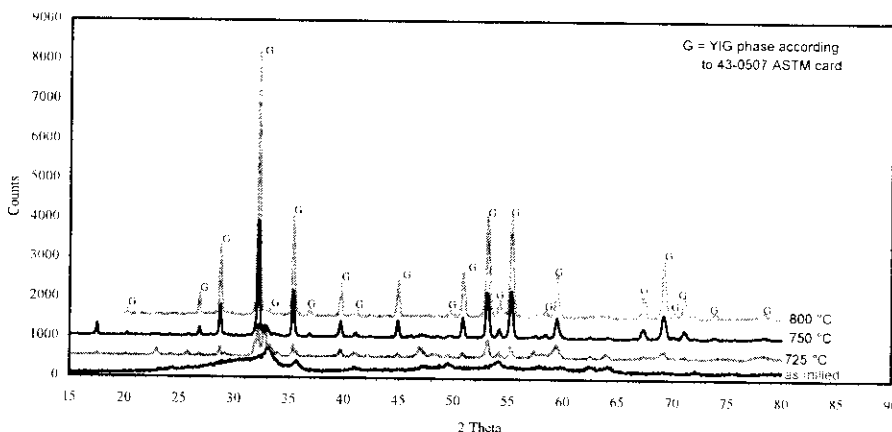
روش آزمایش

برای تهیه نمونه‌ها از مواد اولیه آزمایشگاهی شامل اکسیدهای ایتريوم (Y_2O_3)، آهن (Fe_2O_3) و بیسموت (Bi_2O_3) از محصولات شرکت مرک آلمان با خلوص حداقل ۹۹ درصد استفاده شد. این مواد به ترتیب با نسبت‌های مولی ۲، ۴٫۷۵ و ۱ توزین و سپس با یک دستگاه آسیاب پر انرژی SPEX 8000D در زمانهای گوناگون از ۱ تا ۲۰ ساعت با بسامد ۱۰۰۰ rpm آسیاب شد. دلیل انتخاب نسبت مولی ۴٫۷۵ به جای ۵ برای اکسید آهن، جلوگیری از افزایش نسبت استوکیومتری آن در مخلوط نهایی به خاطر سایش گلوله‌های فولادی در این فرایند است. این نسبت با روش سعی و خطا طوری تعیین شد که به یک ترکیب موازنه شیمیایی تک فاز منجر شود. نسبت جرم مواد به جرم گلوله‌ها ۱ به ۷ انتخاب گردید. حجم ظرف آسیاب ۸۰ میلی لیتر و از ۳ گلوله فولادی به قطر ۱۲٫۸ و ۴ گلوله فولادی به قطر ۵ میلی‌متر استفاده شد. پس از آسیاب، برای به دست آوردن یک نمونه تک فاز پودرهای آسیاب شده تحت عملیات گرمایی قرار گرفتند. به این منظور از یک دستگاه کوره الکتریکی خودکار و قابل برنامه‌ریزی ساخت شرکت Nabertherm آلمان استفاده شد. آهنگ گرمایش برای همه نمونه‌ها $5^\circ\text{C}/\text{min}$ و دمای برشتن در گستره 700°C تا 900°C و زمان برشتن ۳ ساعت انتخاب شد. برای سرد شدن برنامه‌ای در نظر گرفته نشد تا نمونه‌ها همراه با کوره آزادانه تا دمای اتاق سرد شوند. برای شناسایی فازهای بلوری موجود در نمونه‌های آسیاب شده و برشته شده در دماهای مختلف، از یک دستگاه پراش سنج پرتو ایکس (XRD) ساخت شرکت فیلیپس مدل X'Pert استفاده شد. با استفاده از الگوهای پراش پرتو ایکس پهن‌شدگی در نصف شدت بیشینه ($B_{1/2}$) اندازه‌گیری و به کمک رابطه شرر اندازه میانگین ذرات پودری محاسبه گردید. برای این منظور، از یک الگوی کمکی با فرمول شیمیایی همسان ولی کپه‌ای^۴ نیز استفاده شد تا تصحیح لازم در پهن‌شدگی قله‌های پراش، ناشی از نقطه‌ای نبودن چشمه و نیز واگرایی پرتوها و تک فام نبودن آنها انجام شود. به این ترتیب، با استفاده از رابطه شرر $(t = 0.9\lambda / (B \cos\theta))$ ، که در آن θ نیم زاویه پراش، B پهن‌شدگی در نصف شدت بیشینه و λ طول موج پرتو X است) اندازه میانگین ذرات (t) محاسبه شد. در صورتی که اندازه ذرات بیش از ۱۰۰۰ نانومتر باشد، مقدار

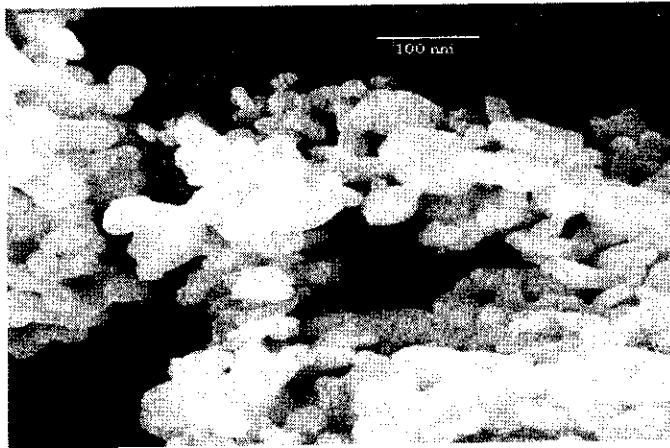
پهن‌شدگی ناشی از اندازه ذره صفر خواهد شد ولی پهن‌شدگی به خاطر سایر عوامل (B_0) بر جای خواهند ماند. در اینجا ما با استفاده از یک نمونه کمی با اندازه میانگین بیش از ۱۰۰۰ نانومتر، B_0 را به دست آورده و سپس با به کارگیری رابطه $B^2 = B_1^2 - B_0^2$ ، مقدار B ناشی از اندازه ذرات نمونه را محاسبه و برای به دست آوردن اندازه ذرات آن را در فرمول شرر قرار دادیم [۱۲]. علاوه بر این، اندازه ذرات با میکروسکوپ الکترونی (SEM) نیز اندازه‌گیری شد. مغناطش اشیاعی در واحد جرم نمونه‌ها در دمای اتاق σ_s به وسیله یک دستگاه مغناطش سنج ارتعاشی^۵ اندازه‌گیری شد.

بحث و برداشت

الگوهای XRDی پودر آسیاب شده و پودرهایی که تا دمای 700°C برشته شده‌اند نشان داد که فاز گارنتی تا این دما تشکیل نشده است. ولی چنانکه در شکل ۱ دیده می‌شود، فاز مذکور در پودرهایی که در دماهای بالاتر برشته شده‌اند شروع به تشکیل شدن کرده و سرانجام در 800°C کامل می‌شود. اندازه میانگین ذرات پودر تک فاز گارنت بیسموتی به دست آمده با استفاده از رابطه شرر تعیین شد که در گستره ۵۰ تا ۶۰ نانومتر بود. این نتیجه با اندازه ذرات در تصاویر SEM، که یک نمونه از آنها در شکل ۲ نشان داده شده است، همخوان است.



شکل ۱ الگوهای پراش پرتو X پودرهای آسیاب شده و برشته شده در دماهای ۷۲۵، ۷۵۰ و 800°C درجه سانتیگراد.



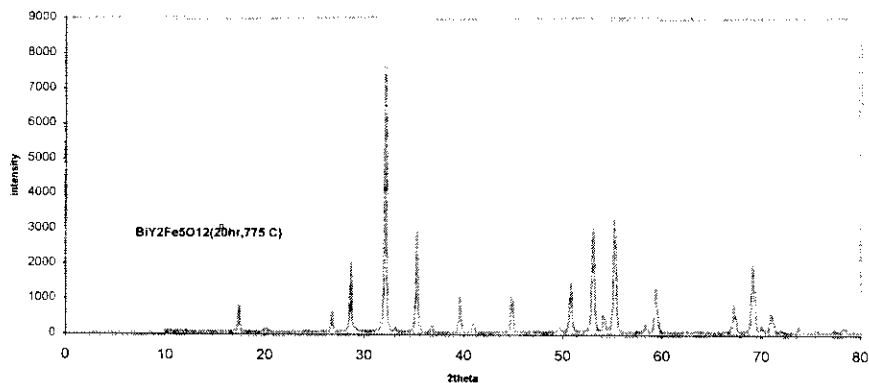
شکل ۲ تصویر میکروسکپ الکترونی از پودر برشته شده در دمای ۸۰۰°C.

الگوی XRDی پودر آسیاب شده به مدت ۲۰ ساعت و برشته شده در دمای ۷۷۵ °C در شکل ۳ نشان می‌دهد که فاز گارنتی به طور کامل تشکیل شده است. با توجه به زمان طولانی آسیاب و ساییش بیش از حد ظرف و گلوله های آسیاب و در نتیجه افزایش آلودگی ناشی از آن، انجام این کار پیشنهاد نمی‌شود. مغناطش اشباعی نمونه‌ها در دمای اتاق برای نمونه‌های برشته شده در دماهای ۷۰۰، ۷۲۵، ۷۵۰ و ۸۰۰°C به ترتیب برابر ۰/۰۲۲، ۰/۰۶، ۱۷ و ۲۰ emu/g به دست آمد (شکل ۴). مقدار ناچیز مغناطش در دمای ۷۰۰°C که با مقیاس شکل قابل نمایش نیست به دلیل عدم تشکیل فاز گارنت است و با نتایج مطالعات پراش پرتو ایکس نیز همخوانی دارد. مغناطش نمونه‌های برشته شده در دماهای ۷۵۰ و ۸۰۰°C به گونه چشمگیری از مغناطش نمونه برشته شده در دمای ۷۰۰°C بزرگتر است. با وجود به اشباع رسیدن منحنیهای مغناطش نمونه‌های برشته شده در دماهای ۷۵۰ و ۸۰۰°C، مقادیر به دست آمده برای این نمونه‌ها، یعنی ۱۷ و ۲۰ emu/g، تا رسیدن به مقدار ۲۵ emu/g مربوط به پودرهای تهیه شده به روش متداول سرامیکی فاصله زیادی دارد. این مقدار کاهش در مغناطش اشباعی می‌تواند ناشی از بی‌نظمی گشتاورها در لایه سطحی ذرات ریز باشد. زیرا در لایه سطحی به خاطر تغییر شرایط محیطی و کرنشهای ناشی از ضربه گلوله‌ها به هنگام آسیاب کردن، نظم موجود در همسایگی هر یک از کاتیونها و نیز فاصله‌های برهمکنشهای ابر تبادلی آنها دچار اختلال می‌شود و در نتیجه گشتاور مغناطیسی بلورکهای روی سطح، نسبت به راستای میدان برابند، زاویه‌های دلخواهی اختیار می‌کنند که منجر به تشکیل یک لایه اسپین-شیشه در اطراف همیشه خواهد شد. با فرض این که پوسته فاقد مغناطش ذاتی و دارای ضخامت ثابت بوده، و

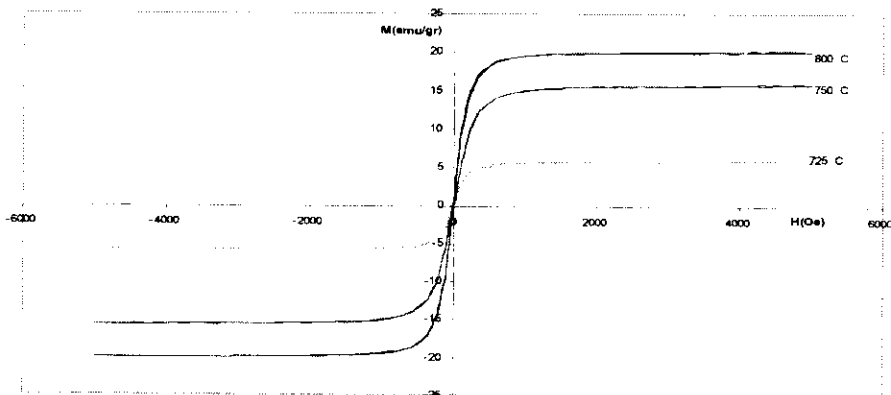
مغناطش هسته آن با مغناطش ماده کپه‌ای برابر باشد، آنگاه مغناطش ذره‌ای کروی با قطر هسته D و ضخامت پوسته t از رابطه زیر به دست می‌آید [۱۱]:

$$M_S = M_{S0} \left\{ \frac{(D-2t)^3}{D^3} \right\} \Rightarrow M_S^{\frac{1}{3}} = M_{S0}^{\frac{1}{3}} \left\{ 1 - \frac{2t}{D} \right\}$$

که در آن M_{S0} مغناطش حالت کپه‌ای است. این رابطه نشان می‌دهد که هر چه D کوچکتر باشد، مقدار مغناطش اشیاعی M_S نیز کاهش می‌یابد که با نتایج به دست آمده در اینجا سازگار است.



شکل ۳ الگوی پراش XRD نمونه‌های که ۲۰ ساعت آسیاب شده و در دمای 775°C برشته شده است.



شکل ۴ چرخه‌های پسماند نمونه‌های برشته شده در دماهای 700 ، 725 ، 750 و 800°C .

سیاسگزاری

نویسندگان وظیفه خود می‌دانند که از زحمات سرکار خانم صرامی از بخش XRD دانشکده مواد دانشگاه صنعتی اصفهان و نیز از پروفسور L. Grace از بخش فیزیک دانشگاه ملی تایوان (National Taiwan University) به خاطر اندازه‌گیریهای XRD و VSM سپاسگزاری نمایند.

مراجع

- [1] Zhang X.X., Ziolo R., Kroll E.C., Bohigas X.J., J. Magn. Mater., 140-144 (1995) 1853. Tejada.
- [2] Kawai N., Komuro E., Namikawa T., Yamazaki Y., IEEE Magn., 30, No.6 (1994) 4446.
- [3] Geller S., Williams H.J., Espinosa G.P., Sherwood R.C., Gilleo M.A., Appl. Phys. Lett., 3 (1963) 21.
- [4] Vaqueiro P., Lopez-Quintela M.A., Rivas G., J. Mater. Chem., 7 (1997) 501.
- [5] Matsumoto K., Yamanobe Y., Sasaki S., Fuji T., J. Appl. Phys., 70 (1999) 5912.
- [6] Vaqueiro P., Crosnier-Lopez M.P., Lopez-Quintela M.A., J. Solid State Chem. 126 (1996) 161.
- [7] Ahn S., Han M.H., J. Mater. Sci. 31 (1996) 433.
- [8] Taketomi S., Kawasaki K., Ozaki Y., Yuasa S., Otan Y., Miyajima H., J. Amer. Ceram. Soc. 77 (1994) 1787.
- [9] Cho Y.S., Butfivk V.L., Amarakoon V.R.W., J. Amer. Ceram. Soc., 80 (1997) 1605.
- [10] Ding J., Maurice D., Miamo W.F., McCormick P.G., Street R., J. Magn. Mater., 150 (1995) 417.
- [11] Muroi M., Street R., McCormick P.G., Amighian J., Phys. Rev. B. 63 (2001) 184414.
- [12] Cullity B.D., "Elements of X-ray Diffraction", John-Wiley&Sons (1974).
- [13] Ichinose N., "Superfine particle technology", Springer (1992).