تحضير بودرة وأغشية رقيقة من مادة SOL –GEL بتقانة YIG

شذا مصري $^{(1)}$ و عبد العزيز الزغبى $^{(2)}$ و بسام عباس $^{(3)}$

تاريخ الإيداع 2013/04/16 قبل للنشر في 2013/10/28

الملخص

الكلمات المفتاحية أغشية رقيقة، مادة YIG، تقانة SOL –GE.

(1) طالبة ماجستير، ⁽²⁾ الأستاذ المشرف، قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة دمشق، سورية.
(3) الأستاذ المشرف المشارك، قسم الفيزياء، هيئة الطاقة الذرية، سورية.

Fabricate YIG powder and thin-films via the sol- gel technique

Sh. Masri⁽¹⁾, A. Al-zgbi⁽²⁾ and B. Abbass⁽³⁾

Received 16/04/2013 Accepted 28/10/2013

ABSTRACT

This work aims to prepare YIG thin-films with an effective and low-cost scheme. Yttrium iron garnet powder has been prepared via the sol- gel technique at various annealing temperatures: 800, 1000, 1100, and 1200°C. The best crystal structure was obtained at the annealing temperature of 1200 °C. XRD spectra showed that formed crystals belong to the cubic structure Ia-3d, with a lattice constant of a=12.3760 A° and density 5.17100 g/cm³by Crystal Impact Match! 1.11f system. YIG thin films have been spin-coated on quartz substrates then treated at various annealing temperatures: 700, 800, and 900°C. XRD patterns showed that the optimal temperature is 900°C. Crystal structure of the annealed thin-film similar to that of the powder structure with a lattice constant equals to a=12.3750 A° and density 5.16900 g/cm³by Crystal Impact Match! 1.11f system.

Keywords: Thin-Films, YIG, Sol- Gel technique, XRD.

⁽¹⁾ MSC., Student, ⁽²⁾ Superviser, Department of Physics, University of Damascus, Syria.

⁽³⁾ Associated Superviser, Department of Physics, Atomicenergy commission, Syria.

مقدمة

لم يعد خافياً الدور الذي تؤديه الأغشية الرقيقة في حياتنا اليومية المعاصرة، فلم تعــد المرآة التطبيق الشائع الوحيد للأغشية الرقيقة بل تعداها إلى الأقراص الصلبة وأنـــصاف النواقل والسيراميك و الطلاء البصري وغيرها من التطبيقات المهمة.

الأغشية الرقيقة عبارة عن طبقات رقيقة من مواد تراوح أبعادها من النانومتر (طبقة أحادية) إلى عدة ميكرومترات، تضاف على سطح المواد من أجل إضافة خصائص لم تكن موجودة فيها من قبل تتعلق هذه الخصائص المضافة بالعديد من العوامل، ولعل طريقة تحضير هذه الأغشية تعدُّ من العوامل الرئيسة والمؤثرة بشدة في خصائص الغشاء الناتج وصفاته.

عرفت مؤخراً مادة (ايتيريوم – حديد - غارنت YIG في الأجهزة التي تعمل ضمن مجال ذات مغناطيسية حديدية، إذ استخدمت مادة الــــ YIG في الأجهزة التي تعمل ضمن مجال الأمواج القصيرة، وأجهزة الاتصال البصرية، والعوازل والدارات، والأجهزة المغناطيسية البصرية، فضلاً عن استخدامها كمرشح ضوئي جيد كونها تعدُّ شفافة بالنسبة إلى موجات الأشعة ذات الطول الموجي تتجاوز 600 نانومتر كما امتدت تطبيقاتها إلــى استخدامها كمادة مضيفة في ليزرات الأجسام الصلبة المعروفة بـــــ YVO4 – YAG، وفي تخرين البيانات، والتطبيقات في مختلف البصريات غير الخطية [1,2]



127

تملك مادة YIG شبكة بلورية موشورية سداسية معقدة الصيغة الشكل (1)، و يشار إليها بصيغة مجملة هي Y₃Fe₅O₁₂، إذ تحتل أيونات +Y³⁺ غير المغناطيسية الموقع (c) الاتني عشري، في حين تحتل أيونات +Fe³⁺ المغناطيسية الموقع (a) ثماني الوجوه، والموقع (b) رباعي الوجوه، وبذلك تتشأ خصائصها المغناطيسية من التوازي والتضاد في الاتجاه بين أيونات +Fe³ في الموقع (a) والموقع (b) كنتيجة للتبادل العكسي بين الأيونات [3]

يكسب الموقعان المختلفان لايونات الحديد في الشبكة البلورية كامل البلورة عزماً مغناطيسيا مساوياً للعزم المغناطيسي الذي تمتلكه ذرة الحديد فقط، مما يجعلها تمتلك خصائص مغناطيسية وضوئية فريدة تفسر التطبيقات الواسعة التي ذُكرت آنفاً وتنتمي هذه البلورة المكعبة إلى مجموعة (م¹⁰ مالمينة في الشكل (1)، إذ إنَّ كل خلية من هذه البلورة تحوي ثمانية جزيئات تكتب بالصيغة 20 (Fe₃)[Fe₂](Fe₃) باعتبار أن ()[]{} هي اثني عشرية، ثمانية، رباعية الوجوه على الترتيب[4] إذ إنَّ R هو عنصر من عناصر الأرض النادرة وفي دراستنا هو عنصر الايتيريوم Y

الجدول (1) أهم الخصائص المغناطيسية التي تميز YIG

الخصائص
دوار فاراداي
التشبع المغناطيسى
درجة كوري

نتغيّر الخصائص المغناطيسية للــ YIG بتغير نوع الإشابة المضافة، وتعدُّ هذه الصفة من الصفات النادرة التي تتمتع بها البلورات الأرضية إذ وجد أن إضافة ⁺⁴ Al كشائبة بدلاً من Fe³⁺ لتصبح الصيغة Y₃Fe_{5-x} Al_xO₁₂ ينقص درجة التــشبع المغناطيـسي والقـوة المغناطيسية، في حين إضافة ⁺³, Ce³⁺ بدلاً من ⁺³Y، وإضافة ⁺²O³⁺, Co³⁺ بدلاً من ⁺⁴Fe يغيّر من خصائص البلورة الضوئية والبصرية [5,6]

يمكن تحضير هذه الأغشية بالعديد من التقانات مثل تقانة التذرية بالليزر النبضي (PLD)، وتقانة التنضيد الجزيئي (MBE) Molecular Beam epitaxy، وتقانة الترذيف بالأمواج الراديوية RF-Sputtering، وغير ذلك من التقانات الحديثة. يعتمد البحث الحالي استخدام تقانة السول جيل (Sol-Gel Technique) نظراً إلى ما تتمتع به هذه التقانة من ميزات عديدة، فالمواد المحضرة نقية إذ تقل نسبة تشكل الشوائب غير المرغوب فيها عند التحضير بتلك الطريقة، كما أنها سهلة وغير مكلفة، فهي لا تحتاج إلى تخلية أو درجات حرارة عالية تستخدم هذه التقانة بشكل واسع في التطبيقات العلمية، كتصنيع المرايا الباردة والساخنة والعدسات ومجزئات الحزمة الضوئية إلى غيرها من التطبيقات بشكل أفضل وبسعة أكبر وتكلفة أقل

تعتمد تقانة السول-جل على مفهوم كيمياء المحاليل أو ما يسمى بالكيمياء الرطبة، إذ تجري فيها معالجة الطور السائل المعلق (SOL) وتحويله إلى الطور الصلب (Gel). يمكن ترسيب المحلول على سطح الركازة على شكل غشاء رقيق Thin Film باستخدام تقانات طلاء مختلفة، منها – على سبيل المثال لا الحصر -: تقانة الطلي بالتدوير (spin coating) أو الطلي بالتغطيس (dip coating) أو التغطيس بالطي (Roll Coating) أو الطلى بالرذاذ (Spray Coating). [8,7]

هدف هذا البحث إلى تحضير الـــ YIG كبودرة بطريقة SOL –GEL ثم ترسيبها على شكل أغشية رقيقة، وذلك ضمن شروط بسيطة من درجة حرارة وبعيــداً عــن شــروط التخلية. وبذلك يعدُّ هذا البحث إسهاماً فريداً لتحضير مثــل هــذه المــواد علــى نطــاق الجمهورية العربية السورية.

مواد البحث وطرائقه

1. تحضير YIGبودرة:

تحل 6.2 غ من نترات الإيتيريوم 90.8%, Sigma-Aldrich) Y(NO₃)6.6H₂O). ب 50 مل من الاتيلن غليكول (99.8%, Sigma-Aldrich) مع التحريك ، ثم تحل ب مل من محلول الاتيلن غليكول 9 غ من نترات الحديد 90.2%. (99.8%, Sigma-Aldrich) . $(NO3)_3$ مع التحريك [10,9] يمز ج المحلولان مع بعضهما في درجة حرارة الغرفة، $(NO3)_3$ مع التحريك [10,9] يمز ج المحلولان مع بعضهما في درجة حرارة الغرفة، $(NO3)_3$ مع التحريك [10,9] يمز ج المحلولان مع بعضهما في درجة حرارة الغرفة، $(NO3)_3$ مع التحريك المزيج الناتج مدة ثلاثة أيام مع التحريك بمعزل عن الهواء، إذ يلاحظ تغير لون $(NO3)_3$ المحلول إلى لون آجري يوضع المحلول في فرن تجفيف (Memert) عند درجة الحرارة $(NO3)_1000$ من البورسلان، ثم تعامل البودرة الناتجة حرارياً عند درجات حرارة مختلفة $O^{\circ}(NO3)$ مع المواء، والاترام المورسلان، (1200) مع التحري الماعات، إذ يكون معدل التسخين والتبريد بمعدل O° لكل 1 دقيقة.

2. تحضير غشاء الرقيق من (YIG):

تحل 0.44غ من نترات الإيتيريوم في حمض الخل (0.2M) عند درجة الحرارة 2°65 مع التحريك، ثم تحل 2.5غ من نترات الحديد في الماء المقطر مع التحريك، يمزج المحلولان معاً عند الدرجة 2°65 مع التحريك يترك المحلول حتى يتبخر ببطء شديد عند تلك الدرجة مع التحريك المستمر مدة شهر يكون المحلول النهائي ذا لون آجري بني يصبح كثيفاً تدريجياً ثم هلامياً يرسب المحلول على ركازة نظيفة من الكوارتز (Spin-Coating Technique) عند معدل تدوير 800 دورة/ دقيقة يوضع الغشاء المحضر في الفرن عند درجة الحرارة 200° مدة نصف ساعة لتجفيفه كمرحلة أولية قبل خصوعه للبرنامج الحراري الأساسي حضرت ثلاثة أغشية رقيقة بهذه الطريقة ثم أدخلت إلى الفرن وفق البرنامج

الحراري التالي حيث أجريت مرحلة التسخين بمعدل C°3 لكل [دقيقة، أمَّا التبريد فهــو بمعدل C°2 لكل [دقيقة:

- الغشاء (1) سُخنَ إلى C 700°C مع ثبات مدة 3 ساعة عند تلك الدرجة الحرارية.
- الغشاء (2) سُخُنَ إلى C°800 مع ثبات مدة 3 ساعة عند تلك الدرجة الحرارية.
- الغشاء (3) سُخَّنَ إلى C°900 مع ثبات مدة 3 ساعة عند تلك الدرجة الحرارية.
 - 3 اختبار المنتجات باستخدام الأشعة السينية:

بهدف دراسة البنية البلورية لكل من البودرة والأغشية الرقيقة ومعرفة تأثير المعالجة الحرارية في بنيها البلورية، سجلت طيوف الأشعة الـسينية للبودرة المحضرة قبل خضوعها للبرنامج الحراري وبعد المعالجة الحرارية عند درجات حرارة مختلفة كذلك سجلت طيوف الأشعة السينية للأغشية الرقيقة المرسبة وذلك باستخدام جهاز -XTOE X محو Diffractometer عند جهد عال مساو لـ 40kV، وتيار 50mA، وطول موجي Å 1.5405980

4 حساب الحجم البلوري وثابت الشبكة البلورية :

قيس حجم الحبيبات البلورية في العينات المعالجة حراريا [11] باستخدام معادلة شيرر (Scherrer Equation):

$$t = \frac{K * l}{B * \cos q_B}$$

K=0.94 و 1.5405980Å باعتبار أن λ طول موجة الأشعة السينية المستخدمة Δ. و 1.5405980Å و 2.94 معامل شيرر، $θ_{\rm B}$ زاوية الانعراج وتقدر بالدرجة، و B عرض الطيف في المنتصف (full width at half maximum) القمم الموافقة للمستويات البلورية في البلورات المتشكلة في البودرة المعالجة حرارياً ويقدر بالراديان ويشير الدليل B لزاوية الانعراج الى أن الانعراج يحصل وفقاً لقانون براغ الذي يصف البعد البلوري بين المستويات البلورية المستويات البلورية الانعراج وتقدر بالدرجة الروية الروية الانعراج وتقدر بالراديان ويشير الدليل الم المعالجة حرارياً ويقدر بالراديان ويشير الدليل الم الوية الانعراج المستويات البلورية الانعراج وتقدر براغ الذي يصف البعد البلوري بين المستويات البلورية في البلورية المستويات المعالجة الم

$$d = \frac{n l}{2 \sin q}$$

وبمعرفة قرائن ميلر hkl، يحسب ثابت الشبكة البلورية a من أجل البلـورة المكعبـة. باستخدام العلاقة:

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

النتائج والمناقشة

الجدول (2) يوضح حساب ثابت الشبكة البلورية وسماكة البلورة للبودرة المحضرة عند الدرجة 1200.

				. 140
T(°A)	a(°A)	hkl	d(°A)	2 0 (°)
659.1061	12.370637	400	3.092659	28.86
575.9571	12.3775822	420	2.769034	32.32
580.8783	12.3750782	422	2.526557	35.52
464.3032	12.3767232	640	1.716367	53.36
586.162	12.3710735	642	1.653224	55.57
598.8198	12.3285899	800	1.541074	60.01
439.0215	12.0923661	840	1.352009	69.5
447.0733	10.538712	864	1.149887	84.16

كما أظهر طيف الأشعة السينية وفق برنامج الــ Crystal Impact Match! 1.11f أن البلورة المحضرة هــي بلــورة مكعبــة مــن الــنمط (230) Ia-3d وأن كثافــة المــادة 5.17100g/cm³.

وعند إجراء الحسابات نفسها من أجل العينات المحضرة عند الدرجة 1000-1100 وجد أنَّ ثابت الشبكة البلورية ينقص بازدياد درجة الحرارة، وأن عرض القمة يتناسب عكساً مع الحجم البلوري.

كما لوحظ وجود طور ثانوي مرافق للطور الدال على مادة YIG المتبلـورة، وهـو الطور الدال على وجود أكسيد الحديد والإيتريوم YFeO₃ (الشكل 3). وأن وجود الطـور الثانوي يتضاءل بازدياد درجة حرارة التلدين، كما تزداد في الوقت عينه شـدة (كميـة) الطور المتبلور لمادة الــ YIG



STOE X-Ray Diffractometer

ومن الجدير بالذكر أن واحدة الخلية لمادة YFeO₃ تحوي 16 ذرة في حين واحدة الخلية لـــ $Y_3Fe_5O_{12}$ تحوي 160 ذرة، وهذه النتيجة مطابقة لدراسة سابقة قامت بتحضير المادة نفسها بدءاً من 160 g_3, Y_2O_3 بطريقة الطحن بالكرات حيث ظهر المركب YFeO₃ كطور ثانوي في طيف XRD [5]، كذلك الأمر ظهر المركب نفسه في طيف XRD فــي دراسة أخرى مماثلة بطريقة الطحن بشروط مختلفة [14]، ومن المتوقع أن يتكون طـور وحيد YIG إذا حضرت العينة عند درجة حرارة C°1400، غير أن ذلك كان غير متاح بسبب عدم وجود فرن يصل إلى تلك الدرجة ضمن الإمكانيات الحالية.



الشكل (a (3) -b ، YFeO البنية البلورية للــــXRD مليف لله الموافق

 $Y_2Fe_3O_{12}$ الشكل – C (3) الشكل

يبيّن الشكل (4) نتائج القياسات الطيفية للانعراج بالأشعة السينية على الأغشية المحضرة بطريقة sol-gel والمرسبة على ركازات من الكوارتز، إذ وجد أن شدة التبلور تزداد بازدياد درجة حرارة التلدين، فالغشاء المحضر عند الدرجة $^{\circ}$ 7000 كان التشويش فيه كبيراً، أمّا الغشاء المحضر عند الدرجة $^{\circ}$ 8000 كان التشويش أقل وظهرت قمم عند الزاوية 200 الموافقة للقيم بين $^{\circ}$ 75- $^{\circ}$ 00 والزاوية $^{\circ}$ 55، وبذلك كان الغشاء المحضر عند التاريخ 2000 كان التشويش الزاوية 200 كان التشويش الزاوية 200 كان التشويش الزاوية 200 كان التشويش أقل وظهرت قمم عند الزاوية 200 كان الغشاء المحضر عند الزاوية 200 كان الغشاء المحضر عند الدرجة ألم الغشاء المحضر عند الدرجة ألم الغشاء المحضر عند الزاوية 200 كان النشويش أقل وظهرت قمم عند الزاوية حواز أوية حواز ألم الغشاء المحضر عند الزاوية 200 كان النشويش أقل وظهرت قم عند الزاوية حواز ألم الغشاء المحضر عند الذولية عنه كان النشويش أقل وظهرت ألم عند الزاوية حواز ألم الغشاء المحضر عند الزاوية (200 كان النشويش أقل وظهرت ألم عند الزاوية حواز ألم الغشاء المحضر عند الزاوية (200 كان الغشاء المحضر عند (200 كان الغشاء المحضر عند معند وي (200 كان الغلوية (200 كان الغلوية (200 كان الغروية (200 كان الغروية (200 كان الغروية (200 كان الغروية (200 كان النطابق بالقم عند قيم 200 كان الخوس للحسين (200 كان الحسين (200 كان الغروية (200 كان الغروية (200 كان للم حسين (200 كان للم حسين (200 كان النطابق بالقم عند قيم 200 كان كان الغروية (200 كان لي كان لي كان الغروية (200 كان للم حسين (200 كان كان للم حسين (200 كان للم حسين (200 كان للم حسين (200 كان للم حسين (200 كان النطابق بالم حسين (200 كان (200

الشكل (4) أطياف الأشعة السينية للاغشية المحضرة بعد المعالجة عند $900^{\circ}\mathrm{C}$ باستخدام جهاز STOE X-Ray Diffractometer

T(°A)	a(°A)	hkl	d(°A)	2 Ө (°)
389.4456	12.37843	400	3.094608	28.83
191.9857	12.37278	420	2.767959	32.32
263.9987	12.38715	422	2.529022	35.47
619.4241	12.34406	640	1.711837	53.49
585.759	12.39708	642	1.6567	55.42
434.7414	12.3894	800	1.548675	59.66
529.9771	12.15813	840	1.359362	69.04
587.792	10.54482	864	1.150553	84.06

الجدول (3) يوضح حساب ثابت الشبكة البلورية وسماكة البلورة للفلم المحضر عند الدرجة 900

كما أظهر برنامج Crystal Impact Match! 1.11f أنّ كثافة مادة الغشاء 5.16900g/cm³

يبين الشكل (5) صورة مجهرية لعينة YIG تحت المجهر الماسح الكتروني (VEGA II XMU) (SEM) (Scanning Electron Microscopic) للبودرة المحضرة عند الدرجة 1200°C و YIG الغشاء المحضر عند الدرجة 200°C.

الشكل (5) a- صورة SEM للبودرة (1200) b، YIG - صورة SEM للغشاء (900) الشكل حيث نظهر الجزيئات مستديرة تميل إلى التجمع على شكل كتل عنقودية تكون عشوائية وغير مرتبة نتنظم بارتفاع درجة حرارة التحضير.

الاستنتاجات و التوصيات

حُضِّرت في هذا البحث مادة YIG المتبلورة وفقا لتقنية sol-gel على شكل بودرة وأغشية رقيقة بنجاح وبتطابق مع النتائج المنشورة في الأدبيات العلمية العالمية، كما حُلّات ودرست المواد المحضرة باستخدام طيوف الأشعة السينية وفق شروط قياس عالية الدقة، إذ أوضحت أن درجة حرارة التلدين 2000 كانت الفُضلى لتشكل بلورات كبيرة ذات تركيز كبير في البودرة، ودرجة حرارة التلدين 2000 كانت الفُضلى لت سُكل بلورات كبيرة ذات تركيز كبير في الأغشية الرقيقة.

سوف نقوم في بحث لاحق بدراسة الخــصائص المغناطيــسية والــضوئية للبــودرة والأغشية الرقيقة، ولاسيما دراسة مفعول فاراداي في تدوير مستوي الاستقطاب الضوئي للأشعة الليزرية بوجود الحقل المغناطيسي.

من ناحية أخرى، سوف نقوم في عمل مستقبلي بإضافة بعض المعادن أوالمعادن الترابية كالبزموث واللانثانيوم كشائبة إلى العينات في أثناء التحضير، ودراسة تأثير تلك الإشابة في درجة حرارة تحضير العينة وفي بنيتها البلورية وخصائصها المغناطيسية والضوئية.

شکر و امتنان

يشكر المؤلفون السيدة الدكتورة بيداء الأشقر رئيس قسم الفيزياء والأستاذ الدكتور ابراهيم عثمان (المدير العام لهيئة الطاقة الذرية) لمساعدته وتشجيعه المستمرين لإنجاز هذا البحث.

المراجع REFERENCES

- 1- Antti Hakola. (2006). Yttrium Iron Garnet, Helsinki University of technology, Advanced Energy system.
- 2- Pati, R. K. Ehman, Sh. H and Takeuchi, I. (2005). Flame synthesis of Yttrium Iron Garnet, Chemical Engineering, University of Maryland.
- 3- Öztürk, Y. Avgin, I. Erol, M. and Çelik, E. (2009). Cerium-deped YIG thin films prepared by Sol-Gel process, Advances in Nanoscale Magnetism, Springer Proceedings in Physics, Volume 122, pp 113-129.
- 4- Niratisairak, S. Amks seminar Uio Norway. (2006). Iron-Substituted Garnet films, Universuty of oslo.
- 5- Sanchez-De Jesus, F. Cortes, C. A and Bolarin-Miro M. A. (2012). Synthesis of YIG assisted by high-energy ball milling, Ceramics International, 5160, p5257-5263.
- 6- Cheng, Z. Yang, H. and Feng, Sh. (2007). Synthesis and magnetic of YDyFeO nanoparticles, Journal of magnetism and magnetic material, 308,p5-9.
- 7- L. C. Klein. (1988). Sol- Gel Technology For Thin Film, fiber, preforms, electronics, and specicalty shapes, chapter, 4 p50-79.
- 8- Brinker, C. J. and Scherer, G. W. San Diego. (1990). Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press Inc, ch1 & ch13.
- 9- Kim, Ch. S. R Uhm, Y. and Lee, J. (2000), Magnetic properties of La-YIG thin film grown by a sol-gel method, Journal of magnetism and magnetic material 215-216, p551-553.
- 10-Rehspringer, J-L. Bursik, J. and Klarikova, A. (2000). Charactersaion of Bi doped YIG layers prepared by sol-gel process, Journal of magnetism and magnetic material, 211, p291-295.
- 11-A-Speakman, S. Ph. D. 13-4009A Estimating crystallite size using XRD, center for materials science and engineering.
- 12-Kato, T. Tsunashima, S. and Hayashi, Sh. fujii, M. Hayashi, Sh. (2006). Magneto-Optical Kerreffects of magnetic garnet thinfilms incorporating gold nanoparticles, Physcal review letters, 167402, p1-5.
- 13-Yang, Q. Zhang, H. Liu, Y. Wen, Q. and Jia, L. (2008). The magnetic and dielectric properties of microwave sintered YIG, Materials letters, 09287, p2647-2650.
- 14-Mergen, A. Qureshi, a. (2009). Characteriztion of YIG nanopowders by mechanochmical synthesis, Journal of alloys and compounds, 478, p741-744.

