



بیست و یکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران  
و هفتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران  
۲۳ تا ۲۵ دی ماه ۱۳۹۳، دانشگاه شهید بهشتی



## ساخت و مشخصه‌یابی لایه‌های نازک گارنت مغناطیسی $\text{Bi,Al:YIG}$ آماده شده با روش سل-ژل

زهرا حدادنژاد، مجید قناعت‌شعار

آزمایشگاه نانومغناطیس و نیمرساناهای مغناطیسی، پژوهشکده لیزر و پلاسما، دانشگاه شهید بهشتی، اوین، تهران

چکیده - لایه‌های نازک  $\text{Bi,Al:YIG}$  ( $\text{Bi}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_{12}$ ) با روش سل-ژل ساخته شده و با روش چرخشی لایه‌نشانی می‌شوند. سپس با عملیات حرارتی، فاز گارنت مغناطیسی در دمای  $700^\circ\text{C}$  بدست می‌آید. چرخش فاراده و مغناطش اشباع نمونه‌ها به میزان آلییدگی  $\text{Bi}$  و  $\text{Al}$  وابسته است. به گونه‌ای که با افزایش  $\text{Bi}$  و کاهش  $\text{Al}$ ، مغناطش اشباع نمونه‌ها افزایش می‌یابد. همچنین آلییدگی  $\text{Al}$  در ساختار سبب تغییر جهت ممان‌های مغناطیسی بسوی عمود بر صفحه می‌شود، در حالی که در گارنت مغناطیسی بدون حضور  $\text{Al}$  مغناطش اشباع در جهت موازی با صفحه است. بهترین پاسخ نوری و مغناطیسی برای  $x=2$  و  $y=0.4$  بدست می‌آید.

کلید واژه - چرخش فاراده، سل-ژل، گارنت مغناطیسی، لایه نازک، لایه‌نشانی چرخشی.

## Production and characterization of $\text{Bi,Al:YIG}$ magnetic garnet thin films prepared by sol-gel method

Zahra Haddadnezhad, Majid Ghanaatshoar

Laser and plasma research institute, Shahid Beheshti University, G.C., Evin, 1983969411, Tehran, Iran

Abstract- Substituted yttrium iron garnet ( $\text{Bi,Al:YIG}$ ,  $\text{Bi}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_{12}$ ) thin films were prepared by sol-gel method and deposited by spin coating technique. Then, magnetic garnet phase was achieved by thermal annealing at temperature  $700^\circ\text{C}$ . The Faraday rotation and the saturation magnetization depend on the doping level of  $\text{Bi}$  and  $\text{Al}$ . It is shown that by increasing  $\text{Bi}$  and decreasing  $\text{Al}$ , the saturation magnetization of the samples increases. On the other hand, with increasing  $\text{Al}$  content in the structure, magnetic moments preferentially oriented in the perpendicular to the film plane, while in the absence of  $\text{Al}$ , saturation magnetization of the magnetic garnet is directed parallel to the plane. The best optical and magnetic responses have been achieved for  $x=2$  and  $y=0.4$ .

Keywords: faraday rotation, magnetic garnet, sol-gel, spin coating deposition, thin films.

## ۱- مقدمه

گارنت مغناطیسی YIG به عنوان ماده فریت نرم، کاربردهای گسترده‌ای در وسایل میکروموجی همانند یکسوسازها، چرخاننده‌های فاراده و گرداننده‌ها<sup>۱</sup> دارد [۱]. گارنت‌ها با فرمول شیمیایی به شکل  $\{R_3\} [Fe_2](Fe_3)O_{12}$  نمایش داده می‌شوند که  $\{R\}$ ،  $[ ]$  و  $( )$  به ترتیب بیانگر مکان‌های دودکاهدرال (24c)، اوکتاهدرال (16a) و تتراهدرال (24d) هستند. ممان‌های مغناطیسی در گارنت مغناطیسی، ناشی از یون‌های آهن در مکان تتراهدرال هستند؛ به گونه‌ای که دو یون  $Fe^{+3}$  در مکان a موازی و غیرهم‌جهت با سه یون  $Fe^{+3}$  در مکان d هستند. بنابراین مغناطش اشباع خالص YIG توسط یون مغناطیسی  $Fe^{+3}$  در مکان d بدست می‌آید [۲]. جانشینی یون  $Al^{+3}$  به عنوان یون غیرمغناطیسی در مکان d تتراهدرال آهن سبب کاهش مغناطش اشباع می‌شود [۳].

در سال ۱۹۷۵ ویته‌کوک و همکارانش [۴] گزارش دادند که جانشینی یون‌های  $Bi^{+3}$  با یون  $Y^{+3}$  در مکان دودکاهدرال ساختار گارنت، سبب افزایش قابل‌توجهی در چرخش فاراده می‌شود. مکانیزم افزایش چرخش فاراده با افزایش یون بیسموت بدین صورت است که اوربیتال 6P یون بیسموت با اوربیتال 2P یون اکسیژن، تشکیل اوربیتال مولکولی داده که سبب شکل گرفتن برهم‌کنش اسپین-مدار بزرگ و در نتیجه بهبود چرخش فاراده می‌شود [۵].

از میان روش‌های گوناگون در ساخت لایه نازک گارنت، می‌توان به روش لایه‌نشانی پالس لیزری (PLD)، کندوپاش رادیویی، کندوپاش باریکه یونی، روش‌های همبافته<sup>۲</sup> و روش شیمیایی سل-ژل اشاره کرد. روش شیمیایی سل-ژل، مزایای قابل توجهی همانند ترکیب بهتر مواد شیمیایی اولیه، ایجاد همگنی شیمیایی خوب در انتهای کار و همچنین دمای تبلور پایین‌تر نسبت به روش‌های دیگر ( $700-1000^{\circ}C$ ) را به همراه دارد [۶].

با اینکه افزایش یون بیسموت در گارنت مغناطیسی آهن سبب بهبود خاصیت مگنتوآپتیکی در نمونه‌های لایه نازک می‌شود، اما مقدار بیش از حد آلییدگی بیسموت در گارنت مغناطیسی آهن به روش سل-ژل، به علت بزرگ

بودن شعاع یونی آن نسبت به یتریوم سبب تغییر در ساختار و از بین رفتن فاز اصلی نمونه خواهد شد. به گونه‌ای که بیشترین میزان آلییدگی بیسموت در نمونه لایه نازک گارنت مغناطیسی  $Bi_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$  به روش سل-ژل، تا  $x=2$  است. البته با آلییدگی یون‌هایی با شعاع یونی کوچکتر، می‌توان آلییدگی یون بیسموت را بیش از پیش افزایش داد. بنابراین در این مقاله در ابتدا لایه‌های نازک  $Bi_{1.5}Y_{1.5}Fe_5O_{12}$  و  $Bi_{1.5}Y_{1.5}Fe_{4.6}Al_{0.4}O_{12}$  با روش سل-ژل ساخته می‌شوند و اثرات مگنتوآپتیکی آنها مورد مطالعه قرار می‌گیرند. در ادامه لایه نازک  $Bi_2Y_1Fe_{4.6}Al_{0.4}O_{12}$  با افزایش میزان بیسموت برای افزایش اثرات مغناطیسی، مورد مطالعه و مقایسه با دو لایه نازک قبلی قرار می‌گیرد. با توجه به توضیحات ارائه شده، انتخاب چنین درصد آلییدگی گارنت مغناطیسی آهن، با توجه به کوچک بودن شعاع یونی آلومینیوم نسبت به آهن، سبب سهولت بیشتری در شکل‌گیری ساختار گارنت تک فاز می‌شود.

## ۲- بخش تجربی

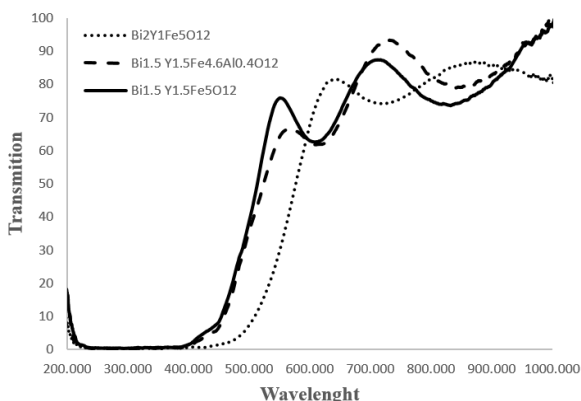
پیش‌ماده‌های مورد استفاده شامل نمک‌های نترات یتریوم ۶-آبه، آهن ۹-آبه، بیسموت ۵-آبه و آلومینیوم ۹-آبه هستند که با نسبت استوکیومتری مناسب برای تهیه محلول  $Bi_xY_{3-x}Fe_{5-y}Al_yO_{12}$  ( $x=1/5$ ،  $y=0/4$ ) پس از حل شدن مواد اولیه در حلال اتیلن‌گلیکول حل می‌شوند. پس از حل شدن مواد اولیه در حلال، محلول بدست آمده به مدت ۴۵ دقیقه در دمای  $70^{\circ}C$  همزده می‌شود. محلول شفاف و همگن بدست آمده پس از پایدار شدن، با روش لایه‌نشانی چرخشی با  $3500$  دور بر دقیقه و زمان ۲ دقیقه روی زیرلایه کوارتز لایه‌نشانی می‌شود. خشک‌سازی نمونه‌ها با توجه به نتایج آنالیز TGA-DTA [۷]، در دمای  $400^{\circ}C$  به مدت ۱۰ دقیقه انجام می‌شود. برای افزایش ضخامت لایه‌های نازک می‌توان عملیات لایه‌نشانی و خشک‌سازی را چندین بار انجام داد. در انتها برای ایجاد فاز بلوری گارنت، هر سه نمونه در کوره هوا تحت دمای  $700^{\circ}C$  به مدت ۱ ساعت قرار می‌گیرند.

برای بررسی خواص نوری و تعیین پارامترهای نوری نمونه‌ها از طیف‌سنجی ماوراءبنفش-مرئی-مادون قرمز نزدیک (۱۶۷-۱۱۰۰nm) استفاده شده و جهت بررسی خواص مگنتو-آپتیکی نمونه‌ها از چیدمان فاراده نوری بهره

Circulator<sup>۱</sup>Epitaxy<sup>۲</sup>

گرفته شده است.

### ۳- نتایج



شکل ۱: طیف عبوری بدست آمده از نمونه‌های لایه نازک.

رابطه زیر استفاده می‌شود:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T}\right) \quad (۴)$$

همچنین، با توجه به شکل ۱، سه نمونه عبور بالای ۶۰٪ در ناحیه مرئی و مادون قرمز دارند. با استفاده از روابط ۱-۴ ضخامت میانگین لایه‌های نازک برای ۴ بار لایه‌نشانی، ۴۷۲ nm بدست می‌آید. ضریب شکست لایه‌های نازک برای  $x=1/5$  و  $y=0$  مقدار  $2/273$  برای  $x=1/5$  و  $y=0/4$  مقدار  $2/283$  و برای  $x=2$  و  $y=0/4$  مقدار  $2/31$  بدست می‌آید. کمترین ضریب جذب در طول موج  $\lambda=633$  nm برای لایه نازک  $\text{Bi}_2\text{Y}_1\text{Fe}_{4.6}\text{Al}_{0.4}\text{O}_{12}$  برابر با  $0.461 \mu\text{m}^{-1}$  است.

### ۳-۲- ویژگی‌های مغناطیسی

برای اندازه‌گیری چرخش فاراده مگنتوآپتیکی از روش مغناطیس‌سنجی نوری استفاده شده است. این روش برای لایه‌های نازک و شفاف که عبور مناسبی را از خود نشان می‌دهند، مناسب است. در این پیکربندی، نور هم‌دوس لیزر عمود بر سطح نمونه و موازی با جهت میدان مغناطیسی اعمالی، تابانیده می‌شود. به کمک منحنی پسماند بدست آمده از نمونه‌های لایه نازک می‌توان میزان سیگنال فاراده، نیروی وادارندگی ( $H_c$ ) و میدان اشباع ( $H_s$ ) را محاسبه کرد.

شکل ۲ پسماندهای مغناطیسی گرفته شده از نمونه‌های  $\text{Bi}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_{12}$  با ناخالصی‌های مختلف که در دمای  $700^\circ\text{C}$  پخت شده‌اند را نشان می‌دهد. پسماندهای مغناطیسی بدست آمده، نشان می‌دهند که افزایش آلاییدگی  $\text{Al}^{+3}$  در مکان تتراهدرال آهن، سبب تغییر جهت ترجیحی ممان‌های مغناطیسی به سوی عمود بر

آنالیز XRD گرفته شده از نمونه  $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{1.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  در کارهای صورت گرفته در گذشته نشان می‌دهد که در دمای  $700^\circ\text{C}$  فاز خالص گارنت مغناطیسی آهن شکل می‌گیرد [۸]. از طرفی اضافه شدن Al در ساختار گارنت مغناطیسی سبب کاهش دمای بازپخت می‌شود، به طوری که فاز YAG در دمای  $450^\circ\text{C}$  شکل می‌گیرد [۹]. این در حالی است که نمونه لایه نازک YIG بدون آلاییدگی Bi و Al با روش سل-ژل برای بلوری شدن، نیاز به دمای  $900-1000^\circ\text{C}$  دارد [۱۰]. بنابراین به علت آلاییدگی کم یون  $\text{Al}^{+3}$  در ساختار گارنت، می‌توان تشکیل فاز  $\text{Bi}_{1.5}\text{Y}_{1.5}\text{Fe}_{4.6}\text{Al}_{0.4}\text{O}_{12}$  را در این دما حتمی دانست.

همچنین چون با افزایش میزان بیسموت در مکان دودکاهدرال دمای بازپخت نمونه کاهش می‌یابد، بنابراین انتظار می‌رود که دمای بازپخت  $700^\circ\text{C}$  برای شکل‌گیری فاز نمونه  $\text{Bi}_2\text{Y}_1\text{Fe}_{4.6}\text{Al}_{0.4}\text{O}_{12}$  مناسب باشد.

### ۳-۱- ویژگی‌های نوری

به کمک طیف‌سنجی مادون قرمز نزدیک-مرئی-ماوراء بنفش در بازه طول موجی  $1100-167$  nm منحنی عبور سه نمونه لایه‌نازک بر حسب طول موج رسم می‌شود. بر اساس طیف عبوری نمونه و با بکارگیری روابط مقدماتی نورشناخت حاکم بر مواد شفاف و لایه‌های نازک [۱۱]، ثابت نوری ضریب‌شکست و ضخامت از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$n = [N + (N^2 - n_s^2)^2]^{-1/2} \quad (۱)$$

که در آن  $n_s$  ضریب شکست زیرلایه ( $1/54$ ) است و  $N$  از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$N = 2n_s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{n_s^2 + 1}{2} \quad (۲)$$

$T_m$  و  $T_M$  به ترتیب پوش بیشینه و کمینه طیف عبوری در طول موج مشخص است. ضخامت و ضریب جذب از روابط زیر بدست می‌آیند:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (۳)$$

$\lambda_1$  طول موج مربوط به نقطه پوش بیشینه یا کمینه است. برای تعیین ضریب جذب از قانون بیر لامبرت مطابق

نانومتر است ( $\frac{\theta_f}{\alpha}$ )، مقدار  $\frac{6}{5}$  درجه بدست می‌آید.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله ساخت لایه نازک گارنت مغناطیسی با آلیاژ Bi و Al ( $\text{Bi}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_{5-y}\text{Al}_y\text{O}_{12}$ ) با روش سل-ژل مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که همه نمونه‌ها تراگسیل بالا در ناحیه مرئی و مادون قرمز دارند. ورود Al در ساختار گارنت سبب جهت‌گیری ممان‌های مغناطیسی در جهت عمود بر صفحه می‌شود. بهترین پاسخ نوری و مغناطیسی در طول موج ۶۳۳ نانومتر برای لایه نازک  $\text{Bi}_2\text{Y}_1\text{Fe}_{4.6}\text{Al}_{0.4}\text{O}_{12}$  بدست آمد. بهبود اثر مگنتوآپتیکی حاصل شده سبب می‌شود این ماده برای کاربرد در وسایل مگنتوآپتیکی، کاندید مناسبی باشد.

#### مراجع

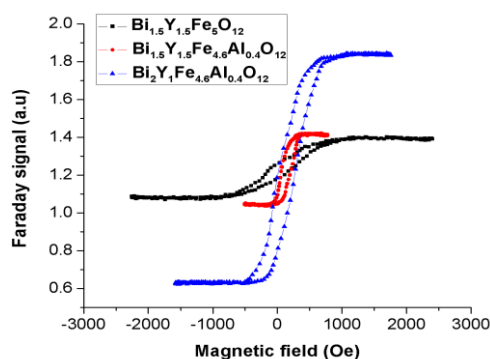
- [1] Kum J.S., Kim S.J., *Magnetic properties of Ce-substituted yttrium iron garnet ferrite powders fabricated using a sol-gel method*, **J. Magn. Magn. Mater.** 272-276 (2004) 2227-2229.
  - [2] Xu H., Yang H., *Effect of Chromium on Magnetic Properties of  $\text{Y}_{2.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{5-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$  Nanoparticles*, **Materials and Manufacturing Processes**. 23 (2008) 10-13.
  - [3] Tsuchiya T., Sei T., Kanda H., *Preparation of bismuth-substituted yttrium iron garnet thin films showing opto-magnetic effect from sol-gel process*, **Sol-Gel Optics II**. 1758 (1992) 304-309.
  - [4] Wittekoek S., Popma T.J.A., Robertson J.M., Bongers P.F., *Magneto-optic spectra and the dielectric tensor elements of bismuth-substituted iron garnets at photon energies between 2.2-5.2 eV*, **Phys. Rev. B**. 12 (1975) 2777-2788.
  - [5] Dong B., Yang H., Cui Y., Yu L., Feng S., *The magnetic properties of  $\text{BiY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  nanoparticles doped with Cr ions*, **J Mater Sci**. 42 (2007) 3167-3171.
  - [6] Kuroda C. S., Taniyama T., Kitamoto Y., Yamazaki Y., *Magneto-optical properties and morphology of particulate film consisting of Bi-YIG coprecipitated particles*, **J. Magn. Magn. Mater.** 241 (2002) 201-206.
  - [7] Xu H., Yang H., Xu W., Yu L., *Magnetic properties of Bi-doped  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  nanoparticles*, **Current Applied Physics**. 8 (2008) 1-5.
- [۸] طاهونی، فرناز، قناعت‌شعار، مجید، مشخصه‌یابی فیلم‌های نازک گارنت مغناطیسی Bi:YIG ساخته شده با روش سل-ژل بیستیمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران به همراه ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران، ۱۳۹۲.
- [9] Kato E., Sei T., Tsuchiya T., *Preparation of Highly Oriented Thin Film Exhibiting a Magneto-Optical Effect in Bi, Al Doped YIG*, **Journal of the Ceramic Society of Japan**. 102 (1994) 818-821.
  - [10] Gatelyste A., Jasaitis D., Beganskiene A., Kareiva A., *Sol-Gel Synthesis and Characterization of Selected Transition Metal Nano-Ferrites*, **MATERIALS SCIENCE**. 17 (2011) 302-307.
  - [11] Manificier J. C., J Gasiot J., Fillard J. P., *A simple method for the determination of the optical constants n, k and the thickness of a weakly absorbing thin film*, **Journal of Physics E**. 9 (1976) 1002-1004.

صفحه می‌شود. این در حالی است که در گارنت مغناطیسی بدون آلیاژ Al بردار میانگین مغناطش تمایل بیشتری در جهت‌گیری بسوی صفحه‌ی لایه نازک دارد.

علت تغییر جهت مغناطش در جهت عمود بر صفحه با افزایش Al، افزایش انرژی مگنتوآستیک است [۹]. بدین صورت که با ورود یون  $\text{Al}^{+3}$  در مکان تتراهدرال یون  $\text{Fe}^{+3}$ ، به علت اختلاف در شعاع یونی  $\text{Al}^{+3}$  ( $a=0.51\text{\AA}$ ) در مقایسه با یون  $\text{Fe}^{+3}$  ( $a=0.66\text{\AA}$ ) در شبکه گارنت مغناطیسی، اعوجاجی در شبکه ایجاد می‌شود. این اعوجاج در شبکه سبب بروز تمایل مغناطش به قرارگیری در جهت عمود بر صفحه بلور می‌شود. بنابراین افزایش Al در مکان تتراهدرال آهن سبب کاهش یافتن ثابت شبکه گارنت و در نتیجه رشد ناهمسانگردی در جهت عمود بر صفحه می‌شود.

همچنین افزایش  $\text{Bi}^{+3}$ ، علاوه بر افزایش مغناطش اشباع، سبب انحراف جهت‌گیری مغناطش از جهت عمود بر صفحه می‌شود. علتی که می‌توان برای این مورد بیان کرد بدین صورت است که با افزایش ناخالصی  $\text{Bi}^{+3}$  در مکان دودکاهدرال  $\text{Y}^{+3}$ ، به علت بیشتر بودن شعاع یونی  $\text{Bi}^{+3}$  ( $a=1.03\text{\AA}$ ) در مقایسه با  $\text{Y}^{+3}$  ( $a=0.95\text{\AA}$ )، اعوجاج شبکه در جهت عکس در مقایسه با گارنت مغناطیسی با حضور آلومینیوم اتفاق می‌افتد. بنابراین افزایش یون بیسموت سبب تغییر جهت ممان‌های مغناطیسی به سوی موازی با صفحه می‌شود.

بیشینه چرخش فاراده ( $\theta_f$ ) برای لایه نازک  $\text{Bi}_2\text{Y}_1\text{Fe}_{4.6}\text{Al}_{0.4}\text{O}_{12}$  و در طول موج ۶۳۳nm، برابر ۳ درجه به ازای ضخامت یک میکرومتر است. بنابراین رقم شایستگی که نسبت چرخش فاراده به ازای ضخامت یک



شکل ۲: پسماند مغناطیسی نمونه‌های لایه نازک پخت شده.

میکرومتر تقسیم بر ضریب جذب نمونه در طول موج ۶۳۳